

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750062

研究課題名(和文) 時間分解XAFSを用いたRu錯体の光励起状態の解明

研究課題名(英文) Elucidation of photo excited state of Ru complex by time-resolved XAFS

研究代表者

佐藤 篤志 (Sato, Tokushi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究員

研究者番号：70553981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：[RuII(bpy)₃]²⁺の3MLCT状態の電子状態、構造を観測した。現在までの報告例では、その物性の起源である電子状態と分子構造の詳細が明らかになっていなかった。この3MLCT状態の詳細を明らかにするために時間分解XAFS測定を行った。この手法では、Ruの価数の時間変化を直接観測することが可能であり、更にEXAFS解析から、第一近接原子であるNとRuの距離の時間変化も10pmオーダーで追うことができるため、従来の分光学的な研究では得られない電子状態、分子構造の情報を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Time-resolved X-ray absorption fine structure (XAFS) was conducted to investigate transient structure change in the triplet metal-to-ligand charge transfer (3MLCT) state of [RuII(bpy)₃]²⁺. Previous studies of the 3MLCT state have mainly been performed using optical spectroscopic methods, from which it is difficult to estimate the molecular structure with atomic resolution. XAFS reveals the atomic distance between the absorbing atom and coordinated atoms via extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). XAFS gives also the valence of absorbing atom by X-ray near edge structure (XANES). The results show the detailed information about the transient electronic state and local structure that is difficult to track by conventional spectroscopy.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学 無機化学

キーワード：金属錯体科学 放射光科学 時間分解X線測定 XAFS

1. 研究開始当初の背景

金属錯体の光化学反応の研究は、基礎科学的な面からのみならず、OLED、光触媒、色素増感太陽電池などの応用材料の開発のため注目されている。この光化学反応の中心的な役割を果たしている光励起状態の詳細な情報を得るためには、電子状態と構造を独立かつ直接的に求める必要がある。この二つの情報を同時にかつ時間分解的に得ることが出来、試料の状態を固体、液体、気体を問わず測定できる手段は、パルス X 線を用いた時間分解 X-ray absorption fine structure(XAFS)のみである。よって、励起状態のダイナミクスを解明するために、この手法を用いた研究を遂行した。

2. 研究の目的

Ru 錯体の triplet metal to charge transfer(³MLCT)状態では、共鳴ラマン散乱、超高速レーザー分光の結果から、光励起により電子が Ru から一個抜けて、配位している 3 つのピピリジンの内一つに電子が局在化している事が示唆されている。だが、Ru-N 結合の振動による吸収がおよそ 300cm⁻¹ である事から、共鳴ラマン散乱では十分な S/N で測定できていない。また、超高速レーザー分光の結果では、励起直後から ³MLCT 状態への項間交差速度は 300fs と報告されているが、過渡吸収信号からは、電子の局在化に関する情報は明らかになっていない。一方、ポンプ光とプローブ光の偏光角度依存性の時間変化(アニソトロピー)を調べた結果では、励起直後に非局在化していた電子が、特定の配位子に局在化するとされていたが、励起直後より電子が局在化している [Ru(bpy)(py)₄]²⁺ でも、アニソトロピーが大きく変化することが報告されていることから、[Ru(bpy)₃]²⁺ の電子の局在化のダイナミクスは未知である。従って、この電子の局在化を明らかにするために、時間分解 XAFS を測定する。X-ray absorption near edge structure (XANES) スペクトル結果からは、Ru 原子と配位子との結合状態が明らかになるため、³MLCT 状態での Ru とピピリジンの結合状態を観測できる。そして、中心金属と配位子の原子間距離を直接観測できる extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) から電子の局在化による分子構造の局所的な構造歪みを 10pm オーダーで明らかにすることができ、局在化のダイナミクスに関する包括的な情報を得ることができる。そこで、本研究では、放射光のパルス特性を生かした時間分解 XAFS 法を用いて、サブナノ秒の時間分解能で、直接的に 10pm オーダーで励起状態の化学種の構造、電子状態を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

まず、時間分解測定の予備測定として、Ruthenium (II)-tris-2,2'-bipyridine([Ru^{II}(bpy)₃]²⁺) 水溶液の定常状態における XAFS 測定を行い、基底状態の電子状態を確認した。EXAFS 構造から、X 線

回折の結果と同じであるか確認できた。その後、時間分解測定に発展させた。実験を行った PF-AR は常時単バンチ運転されるため、794kHz のパルス状の X 線が得られる。この白色 X 線は、S(111)結晶を用いた二結晶分光器によって単色化され、弯曲したシリンドリカルミラーによって集光した。外部同期した 945kHz の再生増幅されたフェムト秒チタンサファイアレーザーを励起光として用いた。外部同期は、リングの RF マスタークロックである 508MHz を基準信号として行う。レーザー光は BBO 結晶にて、SHG(400nm)に変換し、[Ru^{II}(bpy)₃]²⁺の ³MLCT 状態へ励起した。試料からの蛍光 X 線の検出は、高速シンチレーションカウンターによって行う。この高速検出器は応答速度が数ナノ秒であるため、794kHz の蛍光 X 線を 1 パルスずつ分けて検出できる。信号は二つの BOXCAR 積分器によって、レーザーの 945Hz に対応した励起後の X 線パルス信号と、参照信号として励起直前の X 線パルス信号とに分けてゲートを掛けることにより検出した。また、高速検出器は弾性散乱を最小限にするために X 線の偏光と同一平面上に 90° 方向に設置し、金属フィルターとソーラスリットを用いた。試料は X 線とレーザーによる損傷を防ぐために、試料をポンプによって循環させた。

時間分解測定では、光励起による信号成分を検出する。そのため、基本的にはレーザーと同期した 945Hz の成分を検出することになり、励起直前、直後の二つのパルス信号を測定する本研究でも 2kHz 程度の繰り返し数でしか正味で検出できない。そのため、PF-AR からの 794kHz の全ての X 線を使用することはできず、X 線の検出効率としては、この時点で 1/400 となる。また、光励起による成分は、定常状態の信号に比べ数%しか期待できないため、通常の測定に比べ、およそ 1/10000 の信号を測定していることになる。そのため、S/N 比を改善し、弱い信号を測定するため長時間安定して測定し、積算する必要がある。以上の理由から、X 線の位置の安定化、励起光と X 線位置の最適化、レーザーや検出器の外部同期の調整などを慎重に行った。

4. 研究成果

図 1 は XANES の結果である。400nm、267nm の両方の励起でも同様の変化を示すことから、広い吸収帯においても ³MLCT 状態は生成されることが分かった。この XANES 領域の変化は、吸収端が高エネルギー側にシフトしたことから、Ru(II)から Ru(III)に変化したことに対応する。また、図 2 で示したように、22125eV の時間変化を測定した結果、寿命もほぼ同じであり、大気中でのレーザー分光の結果と良い一致を示した。この結果より、サブナノ秒後には、267nm の励起でも主に ³MLCT 状態が生成されることが分かった。

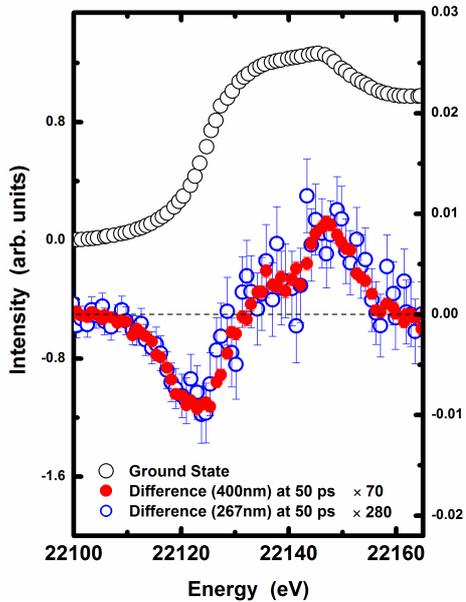


図 1. Ru K 吸収端での XANES スペクトル。黒線は基底状態、赤丸は 400nm、青丸は 267nm を使用した励起後 50ps の差分スペクトル。点線は 0 レベルを示している。

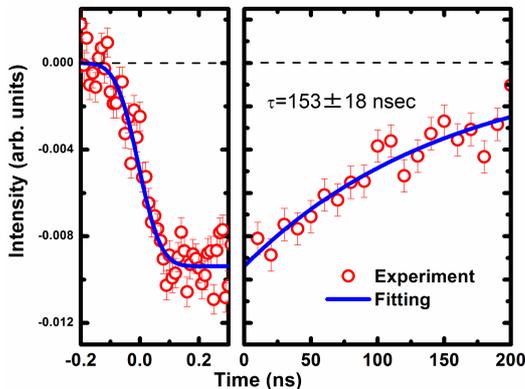


図 2. 400nm 励起による 22125eV の強度の時間発展

図 3 は 400nm で光励起後 50ps ($^3\text{MLCT}$ 状態) の EXAFS の結果である。この解析から励起効率とエネルギーシフトをそれぞれ、3%、2 eV と決定した。その後、Ru-N の結合長を変化させながら、フィッティングを行った結果より、 0.01 \AA 以内の精度で、R-N の結合距離をもとめることができた。この解析結果より、 $^3\text{MLCT}$ 状態では、Ru-N の結合距離が 0.04 \AA 収縮することが明らかとなった。また、わずかではあるが、DW 因子が増加したことから、歪んだ構造変化の存在を示唆しており、電子の局在化は ps 以下で起こる非常に早い現象のため、X 線パルス (= 60 ps) では平均化されていると考えられる。 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ の結晶構造解析の結果では、Ru-N の結合長に有意義な変化は観測されおらず (Ru(II) = $2.053(2) \text{ \AA}$, Ru(III) = $2.057(3) \text{ \AA}$)、Ru の価数変化は、Ru-N 結合長の変化の主な理由とはならないといえる。しかし、 $^3\text{MLCT}$ 状態では明らかに Ru-N 結合長の

減少が観測されたことから、Ru(III)と Ru から電子が一つ移動した bpy⁻ の静電相互作用が構造変化の原因となっている事が明らかになった。

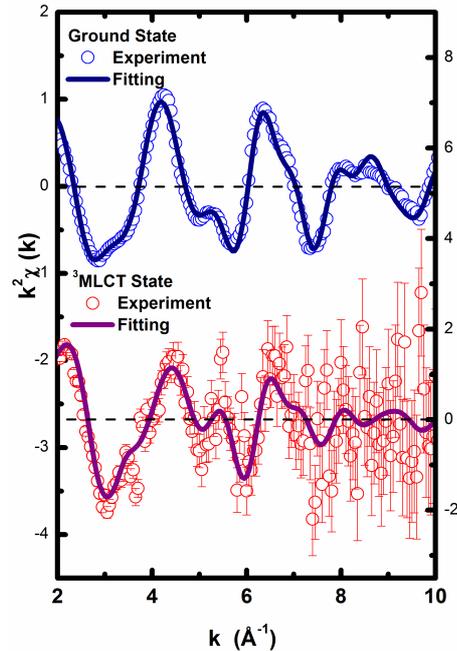


図 3. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の EXAFS の測定結果とその解析結果のテーブル。線は FEFF 8.20 コードによるフィッティング結果である。

	Shell	R (\AA)	σ^2 (\AA^2)
Ground State	Ru-N	2.06 (1)	0.004 (1)
$^3\text{MLCT}$ State	Ru-N	2.02 (1)	0.014 (1)

EXAFS 解析により、 $^3\text{MLCT}$ 状態では、Ru-N の結合長が 0.04 \AA 減少し、DW 因子の増加が明らかとなった。また、光励起による構造変化は、Ru の価数変化だけでなく、配位している bpy 分子との静電相互作用が主な原因であることが明らかとなった。 $^3\text{MLCT}$ 状態での DW 因子の増加は、局所的な構造歪みが存在していることを示唆した。二つの励起波長による XANES 領域の結果では、広い吸収バンドにおいても、最終的に $^3\text{MLCT}$ 状態に変換されることを示した。本研究で得られた過渡的な励起状態の構造、電子状態の結果は、電子移動反応過程の基礎的な情報を与えるだけでなく、より高効率の光触媒や有機 EL の設計や色素増感太陽電池の開発などに役立つと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

〔学会発表〕(計 4件)

佐藤篤志、Time-resolved X-ray liquidography for applying XFEL、XFEL2013 X-ray Free Electron Laser School and symposium、2013年9月16-2013年9月19日、Dinard, France

佐藤篤志、レーザーパンプ・X線プローブ法によるRu錯体の光励起状態の構造観測、仏工権サイエンスフェスタ、2013年3月14日-3月15日、つくば国際会議場

佐藤篤志、レーザーパンプ・X線プローブ法によるRu錯体の光励起状態の構造観測、第26回日本放射光学会年回、2013年1月12日-1月14日、名古屋大学東山キャンパス

佐藤篤志、放射光X線パルスを用いた金属錯体の光励起状態の観測、錯体化学会第62回討論会ミニシンポジウム(招待講演)、2012年9月21日-2012年9月23日、富山大学五福キャンパス

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 篤志 (SATO, Tokushi)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設・研究員

研究者番号：70553981