1. 原子・分子の動きの可視化

時間分解 XAFS による水溶液中の $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 状態の構造観測

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 佐藤篤志

Tokushi SATO: The Structure of $^3\text{MLCT}$ State of $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in Aqueous Solution Observed by Time-resolved XAFS

Time-resolved X-ray absorption spectra was conducted to investigate transient structure change in the triplet metal-to-ligand charge transfer ($^3\text{MLCT}$) state of ruthenium(II)-tris-2,2'-bipyridine ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$). The results obtained by visible (400 nm) and UV (267 nm) excitation indicates that electrostatic interaction between the oxidized Ru atom and the reduced bipyridine ligand are the dominant factors affecting the Ru-N bond contraction. The EXAFS analysis of the $^3\text{MLCT}$ state shows decrease of Ru-N distance and increase of Debye-Waller (DW) factor. An increase of the DW factor suggests that fast and localized structural distortions due to electron hopping exist in the $^3\text{MLCT}$ excited state.

1. はじめに

金属錯体の光化学反応は過渡的に起こる現象であるため、レーザー光を用いた時間分解分光により主に研究が行われてきた。しかし、従来の分光法では、光化学反応過程で変化する分子構造の観測は困難であった。近年では、放射光 X 線パルスによる時間分解測定が一般的な手法となっており、物質の光励起状態の構造や電子状態に関する研究が進展している。¹⁾⁻²²⁾ このような X 線を用いた時間分解測定の手法として、X 線回折、散乱、吸収法などがあるが、その中でも X-ray absorption fine structure (XAFS) は、液体、固体、気体と試料の形態を問わず、X-ray absorption near edge structure (XANES) から電子軌道の対称性、電子状態を、extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) から局所的な構造情報を得ることができるという利点があるため、溶液中の金属錯体の励起状態を観測する手法として、発展を遂げている。¹⁾⁻²⁰⁾ 本研究では、金属錯体の中でも色素増感太陽電池の典型的なモデルとされている Ruthenium(II)-tris-2,2'-bipyridine ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$) の光励起状態を時間分解 XAFS を用い観測したので、ここに報告する。

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (図 1) は、1959 年にその発光が発見されて以来、光化学の分野において最も重要な錯体の 1 つと位置付けられている。²³⁾⁻²⁵⁾ これは $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の吸収帯は、metal to ligand charge transfer (MLCT), metal centered (MC), ligand centered (LC) 吸収帯で構成されているが、MLCT 吸収帯 (400 ~ 500 nm) が太陽の極大波長に近く可視域に広がっているため、効率よく太陽光を吸収し、電荷分離状態生成に利用できることや、最低励起状態である

図 1 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 分子. ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ molecule.)

$^3\text{MLCT}$ 状態が高い反応性を示す、さらには周辺分子へエネルギー移動を起こす、強い酸化還元力をもつ、可視域で発光を示すなどといった特性をもつためである。さらに近年ではこれらの特性を利用し、色素増感太陽電池、 CO_2 の還元反応触媒、有機 EL デバイス、発光センサー、などの候補として期待されている。²³⁾⁻²⁵⁾ このため、 $^3\text{MLCT}$ 状態のダイナミクスの詳細を明らかにすることは、金属錯体化学などの基礎的な研究のみならず応用的な分野においても重要である。これまでに $^3\text{MLCT}$ 状態は、光励起後数 ps 以内に生成され、その寿命は 0.1 ~ 1 μsec と長く、中心波長約 600 nm の発光を伴って基底状態へと緩和することが知られており、そのダイナミクスについては、主に光学測定によって研究されてきた。²⁶⁾⁻³²⁾ しかし一方で、光励起による電子状態の変化は、分子構造の変化と結びついており、電荷移動過程を包括的に理解するには、電子状態と構造の変化の関連を直接、同時に時間分解 XAFS によって観

測することが必要である。また、 $^3\text{MLCT}$ 状態では、レーザー分光などの研究により、配位している3つのbpyのうち、1つに電子が局在化されていることが示唆されているが、³³⁾ 可視領域での過渡吸収の結果では、電子の局在化に関する情報は明らかになっていない。そこで、本研究では、400 nm と 267 nm の2つの励起波長を用いて励起し、Ru K 吸収端における XANES 領域から電子状態、また EXAFS 解析から 0.01 Å の空間分解能で分子構造を明らかにした。

2. 実験

実験は、KEK PF-AR アンジュレータービームライン NW14A で行った。^{33,34)} 分光器には Si(111) を使用し、ビームサイズを Rh でコートしたベンドシリンドリカルミラーによって試料位置で 340 (H) × 214 (V) μm に調整した。XAFS の吸収端には、Ru K 吸収端 (22117 eV) を使い、高速シンチレーションカウンタを検出器とし、試料から出射される 794 kHz の蛍光 X 線* に対して BOXCAR 積分器によってゲートをかけることにより 945 Hz のレーザーと同期した成分を検出した。励起光には、X 線と同期したフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの第二次高調波 (400 nm) と第三次高調波 (267 nm) を使用した。また、ビームサイズと強度をそれぞれ 430 (H) × 340 (V) μm, 0.2 mJ (400 nm), 420 (H) × 340 (V) μm, 0.04 mJ (267 nm) に調整した。試料は以前に報告された方法で合成し、³⁵⁾ 水に溶かして濃度は 10 mmol/dm³ とし、光による不可逆変化を軽減するために、金属ノズルを使用して厚さ 50 μm のシート状に成型し、マグネットギアポンプで循環させた状態で測定した。

3. 結果と議論

図2は400 nm で光励起後 50 ps ($^3\text{MLCT}$ 状態)の EXAFS の結果である。 $^3\text{MLCT}$ 状態の EXAFS スペクトル ($\chi(k)_{\text{ES}}$) を得るために以下の式を用いた。

$$\chi(k)_{\text{ES}} = \Delta\chi(k, \tau) / F(\tau) + \chi(k)_{\text{gs}} \quad (1)$$

$F(\tau)$ は遅延時間 $\tau = 50$ ps における励起効率であり、 $\chi(k)_{\text{gs}}$ は基底状態の EXAFS スペクトルである。 $\Delta\chi(k, \tau)$ は時刻 τ のときの差分スペクトルである。カーブフィッティングには、Ru-N と Ru-C シェルを用いて、k-range 2-10 Å⁻¹ の範囲でフーリエ変換した後、R-range 1-4.5 Å に対してフィッティングを行った。散乱振幅と位相シフトには、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$ の結晶構造から FEFF 8.20 を使用して計算した値を用いた。^{36,37)} また、配位数には変化がないとし、すべてにおいて 6.0 と固定した。

筆者らが以前に報告した $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ では、²⁾ 励起状態とほぼ同じ構造をもつ金属錯体の合成が可能であった

* PF-AR の X 線の繰り返し数が 794 kHz なので、X 線をそのまま試料に入射すると、試料からの蛍光 X 線も 794 kHz となる。

図2 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の EXAFS スペクトル。線は FEFF 8.20 コードによるフィッティング結果である。(EXAFS spectra for $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$. The lines correspond to the fits of the data using FEFF 8.20 code.)

ため、励起効率、エネルギーシフトをフィッティングの際にあらかじめ決定することができ、式(1)のみで解析が可能であった。しかし、本研究では参照試料の合成が困難であった。したがって、励起効率、エネルギーシフトを最適化し、その後、構造解析を行う必要がある。¹⁶⁾ そのために、フィッティングの結果から得られる式(2)で定義される $r\chi^2$ を指標として、この2つのパラメーターを決定し、構造解析を行った。

$$r\chi^2(i, F(\tau), \Delta E_0) = \frac{1}{(N-1)} \sum_{j=1}^N \left(\frac{x_j / F(\tau) - ES_j^i(\Delta R_i, \Delta E_0)}{\Delta x_j / F(\tau)} \right)^2 \quad (2)$$

式内のパラメーターは、 $F(\tau)$: 励起効率、 ΔR_i : Ru-N の距離の変化量、 ΔE_0 : エネルギーシフト、 ES_j^i : ΔR_i と ΔE_0 を用いたときの EXAFS データ、 N : データポイント数、 x_j : データポイント j における時間分解実験の実験データ、 Δx_j : 実験データのエラーとなっている。この式に従い、励起効率とエネルギーシフトの値を求めた結果が、図3となる。

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が図4である。この結果より、0.01 Å 以内の精度で、R-N の結合距離をもとめることができた。実際に構造解析結果と実験で得られた差分プロファイルも良い一致を示した(図5)。

図3 フィットtingによる励起効率とエネルギーシフトの結果。(The fitting results of excitation yield and energy shift.)

図5 実験で得られた差分スペクトルとフィッティング結果。(The experimental data at 50 ps and the fitting result.)

図4 励起効率3%, エネルギーシフトを2 eVとした場合の実験データと³MLCTシミュレーションとの残差平方。点線は、 $r\chi^2 = 0.77$ であり、信頼度90%のラインを示している。(Square residuals between the experimental data and ³MLCT simulation at the excitation yield of 3% and energy shift of 2 eV by changing Ru-N distance in steps of 0.0025 Å. Dash-line indicates $r\chi^2$ value of 0.77 that corresponds to confidence level of 90%.)

表1はEXAFS解析の結果である。この結果より、³MLCT状態では、Ru-Nの結合距離が0.04 Å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(σ^2)が増加したことから、³MLCT状態ではRuに配位している3個のbpyの結合距離が均等ではないことを示唆している。これは、1つのbpyに電子が移動し、その結合距離のみが減少している様が観測できるはずであるが、Ruから1つのbpyに電子が移動する現象はps以下で起こり、その後3つのbpy間を電子がps以下で移動するため、本研究でのX線パルス幅内の時間($\sigma = 60$ ps)では、3つのbpyの平均距離として観測され、DW因子が増加したと考えられる。

表1 EXAFS解析によって得られた構造パラメーター。(Structural parameters obtained from the EXAFS analysis.)

	Shell	R (Å)	σ^2 (Å ²)
Ground State	Ru-N	2.06 (1)	0.004 (1)
³ MLCT State	Ru-N	2.02 (1)	0.014 (1)

図6 Ru K吸収端でのXANESスペクトル。黒線は基底状態、赤丸は400 nm、青丸は267 nmを使用した励起後50 psの差分スペクトル。点線は0レベルを示している。(Ground state Ru K-edge XANES spectrum of $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (black) and the transient difference spectra with 400 nm excitation (red) and 267 nm excitation (blue) at 50 ps. The dotted line indicates zero difference.)

図6はXANESの結果である。400 nm, 267 nm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 $^3\text{MLCT}$ 状態は生成されることがわかった。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7, 8に示したように、22125 eVの時間変化を測定した結果、 $^3\text{MLCT}$ 状態の寿命も400 nmと267 nm励起ではほぼ同じであり、大気中でのレーザー分光の結果と良い一致を示した。^{38),39)} この結果より、サブナノ秒後には、267 nmの励起でも主に $^3\text{MLCT}$ 状態が生成されることがわかった。

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ の結晶構造解析の結果では、³⁶⁾ Ru-Nの結合長に有意義な変化は観測されておらず (Ru(II) = 2.053(2) Å, Ru(III) = 2.057(3) Å), 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1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ことが明らかになった。

4. 結 論

水溶液中の $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のレーザーパンプ・X線プローブ法によるRu K吸収端を用いた時間分解XAFS測定を行った。励起光には400 nmと267 nmを用いて、基底状態と光励起後50 psのXANES, EXAFSを測定した。EXAFS解析により、 $^3\text{MLCT}$ 状態では、Ru-Nの結合長が0.04 Å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。2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。

謝 辞

本研究に用いた試料は、藤井浩准教授(岡崎統合バイオ)に提供していただきました。深く感謝いたします。本研究の成果は、JST さきがけ研究領域「光エネルギーと物質変換」研究課題名:「時間分解X線構造解析法による光エネルギー変換機構の分子動画観測」研究者:足立伸一(KEK物質構造科学研究所教授)、住友財団「基礎科学研究助成」研究課題名:「色素増感太陽電池における高効率・低コスト化を目指した光反応ダイナミクスの解明」研究者:野澤俊介(KEK物質構造科学研究所准教授)によって得られたものである。また、実験はPF-PAC No.2009S2-001, 2009G693によって行われた。

文 献

- 1) T. Sato, S. Nozawa, A. Tomita, M. Hoshino, S. Koshihara, H. Fujii and S. Adachi: *J. Phys. Chem. C* **116**, 14232 (2012).
- 2) S. Nozawa, T. Sato, M. Chollet, K. Ichiyanagi, A. Tomita, H. Fujii, S. Adachi and S. Koshihara: *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 61 (2010).
- 3) T. Sato, S. Nozawa, K. Ichiyanagi, A. Tomita, M. Chollet, H. Ichikawa, H. Fujii, S. Adachi and S. Koshihara: *J. Synchrotron. Rad.* **16**, 110 (2009).
- 4) L. X. Chen, W. J. H. Jäger, G. Jennings, D. J. Gosztola, A. Munkholm and J. P. Hessler: *Science* **292**, 262 (2001).
- 5) M. Saes, M. Gawelda, M. Kaiser, A. Tarnovsky, C. Bressler, M. Chergui, S. L. Johnson, D. Grolimund and R. Abela: *Synch. Rad. News* **16**, 12 (2003).
- 6) M. Saes, C. Bressler, R. Abela, D. Grolimund, S. L. Johnson, P. A. Heimann and M. Chergui: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 047403 (2003).
- 7) C. Bressler and M. Chergui: *Chem. Rev.* **104**, 1781 (2004).

図7 400 nm励起による22125 eVの強度の時間発展。(Time course of the intensity at 22125 eV after excitation at 400 nm. The dotted line indicates zero level.)

図8 267 nm励起による22125 eVの強度の時間発展。(Time course of the intensity at 22125 eV after excitation at 267 nm. The dotted line indicates zero level.)

- 8) W. Gawelda, C. Bressler, M. Saes, M. Kaiser, A. N. Tarnovsky, D. Grolimund, S. L. Johnson, R. Abela and M. Chergui: *Phys. Scr. T.* **115**, 102 (2005).
- 9) W. Gawelda, M. Johnson, F. M. F. de Groot, R. Abela, C. Bressler and M. Chergui: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5001 (2006).
- 10) M. Benfatto, S. D. Longa, K. Hatada, K. Hayakawa, W. Gawelda, C. Bressler and M. Chergui: *J. Phys. Chem. B* **110**, 14035 (2006).
- 11) V. -T. Pham, W. Gawelda, Y. Zaushitsyn, M. Kaiser, D. Grolimund, S. L. Johnson, R. Abela, C. Bressler and M. Chergui: *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1530 (2007).
- 12) W. Gawelda, V. -T. Pham, M. Benfatto, Y. Zaushitsyn, M. Kaiser, D. Grolimund, S. L. Johnson, R. Abela, A. Hauser, C. Bressler and M. Chergui: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057401 (2007).
- 13) C. Bressler, R. Abela and M. Chergui: *Z. Krist.* **223**, 307 (2008).
- 14) N. Huse, H. Wen, D. Nordlund, E. Szilagyi, D. Daranciang, T. A. Miller, A. Nilsson, R. W. Schoenlein and A. M. Lindenberg: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3951 (2009).
- 15) Ch. Bressler, C. Milne, V. -T. Pham, A. ElNahhas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela and M. Chergui: *Science* **23**, 489 (2009).
- 16) W. Gawelda, V. -T. Pham, R. M. van der Veen, D. Grolimund, R. Abela, M. Chergui and C. Bressler: *J. Chem. Phys.* **130**, 124520 (2009).
- 17) G. Vankó, P. Glatzel, V. -T. Pham, R. Abela, D. Grolimund, C. N. Borca, S. L. Johnson, C. J. Milne and C. Bressler: *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 5910, (2010).
- 18) N. Huse, T. K. Kim, L. Jamula, J. K. McCusker, F. M. F. de Groot and R. W. Schoenlein: *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6809 (2010).
- 19) N. Huse, H. Cho, K. Hong, L. Jamula, F. M. F. de Groot, T. K. Kim, J. K. McCusker and R. W. Schoenlein: *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 880 (2011).
- 20) B. E. Van Kuiken and M. Khalil: *J. Phys. Chem. A* **115**, 10749 (2011).
- 21) Q. Kong, J. H. Lee, A. Plech, M. Wulff, H. Ihee and M. H. J. Koch: *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 5550 (2008).
- 22) H. Ihee: *Acc. Chem. Res.* **42**, 356 (2009).
- 23) J. P. Paris and W. W. Brandt: *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5001 (1959).
- 24) J. Ferguson, F. Herren, E. R. Krausz, M. Maeder and J. Vrbancich: *Coord. Chem. Rev.* **64**, 21 (1985).
- 25) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser and A. Von-Zelewsky: *Coord. Chem. Rev.* **84**, 85 (1988).
- 26) N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Boussie, C. V. Shank and J. K. McCusker: *Science* **275**, 54 (1997).
- 27) T. A. Yeh, V. C. Shank and J. K. McCusker: *Science* **289**, 935 (2000).
- 28) K. M. Omberg, J. R. Schoonover, J. A. Treadway, R. M. Leasure, R. B. Dyer and T. J. Meyer: *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7013 (1997).
- 29) A. Vlček Jr: *Coord. Chem. Rev.* **200**, 933 (2000).
- 30) S. Wallin, J. Davidsson, J. Modin and L. Hammarstrom: *J. Phys. Chem. A* **109**, 4697 (2005).
- 31) M. A. Webb, F. J. Knorr and J. L. Mchale: *J. Raman. Spectrosc.* **32**, 481 (2001).
- 32) J. R. Schoonover and G. F. Strouse: *Chem. Rev.* **98**, 1335 (1998).
- 33) K. Nozaki, K. Takamori, Y. Nakatsugawa and T. Ohno: *Inorg. Chem.* **45**, 6161 (2006).
- 34) S. Nozawa, S. Adachi, J. Takahashi, R. Tazaki, L. Gerin, M. Daimon, A. Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, H. Cailleau, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, H. Sasaki, T. Mori, K. Ichiiyanagi, H. Sawa, H. Kawata and S. Koshihara: *J. Synchrotron. Rad.* **14**, 313 (2007).
- 35) R. A. Palmer and T. S. Piper: *Inorg. Chem.* **5**, 864 (1966).
- 36) M. Biner, H. -B. Bürgi, A. Ludi and C. Röhr: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5197 (1992).
- 37) A. L. Ankudinov, C. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims and H. Hung: *Phys. Rev. B* **65**, 104107 (2002).
- 38) B. H. Milosavljevic and J. K. Thomas: *J. Phys. Chem.* **87**, 616 (1983).
- 39) O. Shimizu, J. Watanabe and S. Naito: *Chem. Phys. Lett.* **332**, 295 (2000).

プロフィール

佐藤篤志 Tokushi SATO
 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
 Photon Factory (PF), Institute of Materials Structure
 Science (IMSS), High Energy Accelerator Research
 Organization (KEK)
 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan
 e-mail: tokushi.sato@kek.jp
 最終学歴：理学博士（東京工業大学）
 専門分野：光物性、放射光科学
 現在の研究テーマ：金属錯体の光励起ダイナミクス