

[Ru(bpy)₃]²⁺の時間分解 XAFS

(KEK-PF¹、東工大院理工²、JST-CREST³、岡崎統合バイオ⁴)

佐藤篤志¹、野澤俊介¹、富田文菜²、星野学^{2,3}、

腰原伸也^{2,3}、藤井浩⁴、足立伸一¹

【序論】

[Ru(bpy)₃]²⁺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一つと位置付けられている^[1,2]。これは[Ru(bpy)₃]²⁺の metal to ligand charge transfer (MLCT) 吸収帯(400-500nm)が太陽の極大波長に近く可視域に広がっているため、効率よく太陽光を電荷分離状態に変換できる事や、最低励起状態である ³MLCT 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が起こす、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持つためである。さらに近年ではこれらの特性を生かした、色素増感太陽電池、CO₂の還元反応、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^[2,3,4]。このため、³MLCT 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 ³MLCT 状態は寿命が 0.1~1μsec と長く、中心波長約 600nm 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^[2]、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。しかし一方で、光励起による電子状態の変化は、分子構造と結びついており、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、同時に観測する必要である。その二つを同時に観測できる方法として、XAFS は有用である。更にパルス X 線を用いた時間分解測定を行うことにより、ダイナミクスを観測すれば、励起状態の構造を直接観測できる。本研究では Ru K 吸収端での時間分解 XAFS 測定を行い Ru の電子状態と局所的な構造変化のダイナミクスについて初めて観測したので報告する。

【実験】

時間分解 XAFS 測定はアンジュレータービームライン PF-AR NW14A で行った。測定は蛍光法で行いプローブ光である X 線パルス(340(H)×215(V)μm、100psec)のエネルギーは Ru K 吸収端を用い、励起光源には X 線パルスと同期した Ti:Sapphire レーザーの SHG(430(H)×340(V) μm、400nm、946Hz、200μJ)を用いた。試料は 10mM の水溶液とし、マグネットギアポンプによって循環し、溶液ノズルを用いて厚さ 50μm の液膜を成形した。

【結果と考察】

図 1 中に実線で示したスペクトルは[Ru(bpy)₃]²⁺の基底状態における吸収端近傍の測定結果である。A で示した構造は 1s から 5p への双極子遷移である。また A より

高エネルギー側の振動成分は、EXAFS 成分である。図 1 の丸で示した スペクトルは、MLCT バンドを励起した場合の $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起後 50psec 時と基底状態の差分スペクトルである。この差分スペクトルより、A で示した成分が高エネルギー側にシフトしていることが確認された。A の吸収帯の起源は $1s$ から $5p$ への双極子遷移であるため、Ru $5p$ と N $2p$ 軌道間で構成される反結合性軌道である σ^* 結合への遷移による吸収と考えられる。従って Ru-N 間の結合長が減少すれば、結合性軌道 (σ 結合) と反結合性軌道 (σ^* 結合) のエネルギーギャップが広がるため、 σ^* 結合のエネルギーが増大し、この吸収成分は高エネルギー側にシフトする。つまり観測された結果は、光励起により生成された $^3\text{MLCT}$ 状態では Ru-N 間の距離が減少していることを示している。

図 2 は、A の成分の励起光照射直後の時間変化を観測した結果である。この時間変化の形状は $\tau=10\text{psec}$ のステップ関数と X 線のパルス幅 ($\sigma=60\text{psec}$) を考慮することでフィッティング可能である事から、 $^1\text{MLCT}$ から $^3\text{MLCT}$ 状態への遷移は、X 線のパルス幅以内に完了していることを示している。発表では、EXAFS も含め、光励起によって生成された $^3\text{MLCT}$ 状態の電子状態、構造変化の詳細を議論する。

【参考文献】

- [1] J. P. Paris et al., J. Am. Chem. Soc. **1959**, *81*, 5001.
- [2] M. Grätzel, Nature. **2001**, *414*, 338.
- [3] A. Juris et al., Coord. Chem. Rev. **1988**, *84*, 85.
- [4] G. Frank et al., J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 7426.

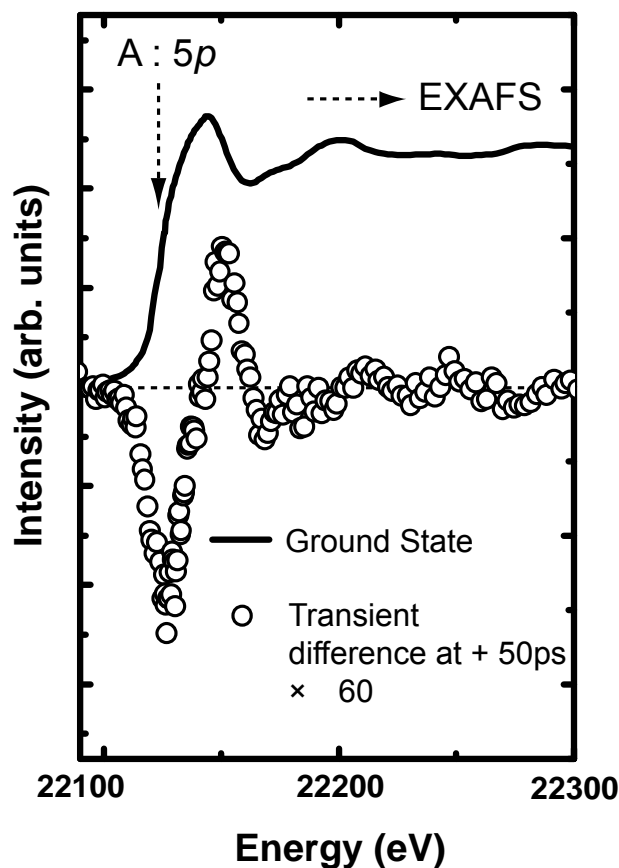


図 1 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の基底状態の K-吸収端近傍のスペクトル(実線)。光励起後 50psec 時の過渡吸収差分スペクトル(丸印)。

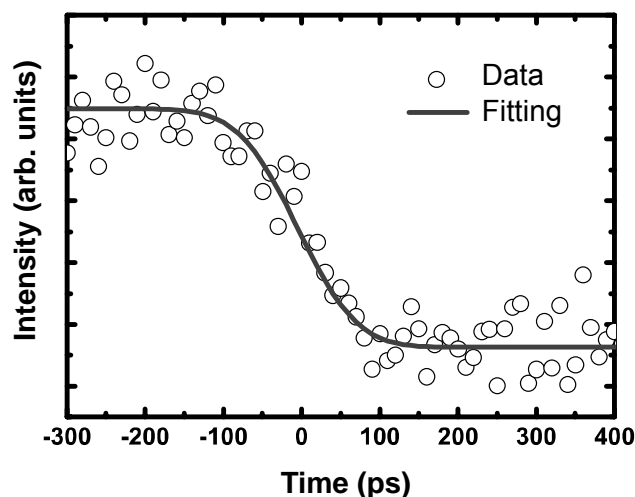


図 2 $5p$ 成分強度の時間発展。