

[Ru(bpy)₃]²⁺の 100ps時間分解XAFS

佐藤篤志^A・野澤俊介^A・富田文菜^B・星野学^B

腰原伸也^{B,C}・藤井浩^D・足立伸一^A

(KEK-PF^A・東工大院理工^B・JST-CREST^C・岡崎統合バイオ^D)

Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) [Ru(bpy)₃]²⁺の光化学反応は、基礎化学的な面からのみならず、有機発光ダイオード、光触媒、色素増感太陽電池などの応用材料の開発においても注目されている[1]。これまで、[Ru(bpy)₃]²⁺の励起状態については、過渡吸収スペクトル、時間分解発光スペクトルを用いた光学スペクトルによる研究が主に行われてきたが、本研究では、空間的にはサブオングストロームオーダーでの構造変化を、時間的には100ピコ秒オーダーの励起状態の時間変化を時間分解X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)によって明らかにすることを目的とした。

実験は放射光ビームラインPF-AR NW14Aにて行った[3],[4]。測定にはシンチレーションカウンタを検出器として用い、試料から出射される794kHz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946Hzのレーザーと同期した成分をのみを検出した。励起光には、フェムト秒Ti:SapphireレーザーのSHG(400nm)を用い、[Ru(bpy)₃]²⁺のMetal to Ligand Charge Transfer(MLCT)バンドを励起した。精製水に溶かし、濃度は10mMとし、試料を溶液ジェットノズルによって厚さ50μmのシート状に整形し、マグネットギアポンプで循環させ光照射による試料不可逆変化の効果を軽減した。図1において青で示したスペクトルは基底状態のXAFSスペクトル、また赤で示したスペクトルは光励起後(50psec)と励起前(-1.3μsec)の差分スペクトルである。差分スペクトルにおける22.12keV近傍の成分の減少は、MLCTバンドの励起によってRu-N間の距離が短くなった事に起因している。発表では、EXAFSも含め、光励起によって生成された³MLCT状態の電子状態、構造変化の詳細を議論する。

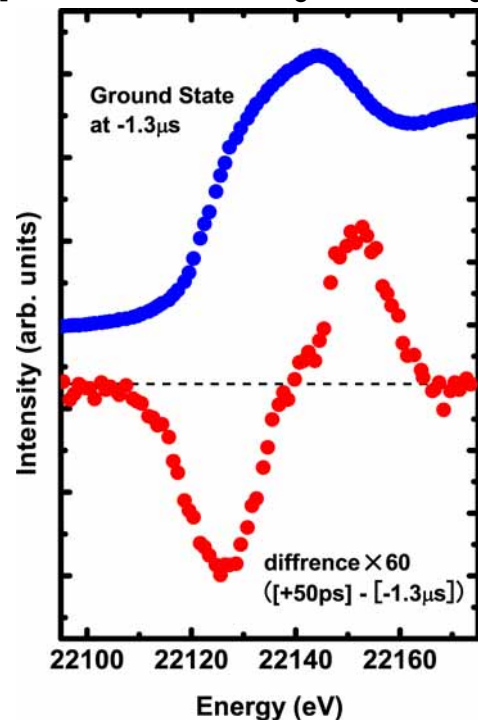


図. 1 Ru K-edge における[Ru(bpy)₃]²⁺の時間分解XAFSの結果

- [1]. M. Grätzel, Nature, **414**, 338, (2001).
- [2]. N. H. Damrauer et al., Science, **275**, 54, (1997).
- [3]. S. Nozawa et al., J. Synchrotron Rad., **14**, 313, (2007).
- [4]. T. Sato et al., J. Synchrotron Rad., **16**, 110, (2009).