

光-化学エネルギー変換に伴う分子構造変化の可視化

足立 伸一・佐藤 篤志・野澤 俊介

Visualizing Molecular Structural Dynamics Induced by Light-to-Chemical Energy Conversion

Shin-ichi ADACHI, Tokushi SATO and Shunsuke NOZAWA

Picosecond time-resolved Laser pump/X-ray probe experiments using pulsed nature of synchrotron radiation sources have become general and powerful tools to explore structural dynamics in materials and biological sciences. These experiments require synchronization of laser and X-ray, spatial overlap of the two beams, controlling repetition rate and energy bandwidth of the X-ray, special sample consideration suitable for time-resolved experiment, etc. In order to realize time-resolved experiments, we constructed the beam line NW14A at the Photon Factory Advanced Ring, KEK. This beam line is designed to conduct a wide variety of time-resolved X-ray measurements, such as time-resolved X-ray diffraction, scattering and spectroscopy. Experimental protocols for time-resolved XAFS measurements and studies for visualizing molecular structural dynamics induced by light-to-chemical energy conversion are presented.

Key words: synchrotron radiation, pump-probe, X-ray

化石燃料の枯渇や地球温暖化など、われわれの社会が抱えるエネルギー・環境問題の解決に向けて再生可能エネルギーの重要性が高まる中で、近年「人工光合成」と総称される太陽光エネルギーの化学エネルギー変換への取り組みが注目を集めており、この取り組みにおける光-化学エネルギー変換反応の高効率化が喫緊の課題のひとつとなっている。人工光合成研究における重要課題は高効率な人工光合成反応を司る新規光触媒の開発であることはいままでもないが、光触媒の高効率化を合理的に進めるためには、設計指針の構築と計測技術の開発も同様に重要である。光触媒が光によって励起され、その高エネルギー励起状態と共役して進行する触媒反応を理解するためには、触媒中における高速な電子移動反応と分子構造変化を精密に観測する技術が必要となる。われわれはシンクロトロン放射光（放射光）のパルス特性を用いることにより、X線領域の光を利用して溶液中や固体表面など凝縮相での超高速化学反応を電子状態変化および構造変化として可視化するための研

究手法を開発している。本稿では、放射光を用いた光-化学エネルギー変換に伴う分子構造変化の可視化研究の現状について紹介する。

1. 放射光のパルス性を生かした時間分解X線測定

放射光は、加速器中の高周波電場によってほぼ光速近くに加速・集群化された電子の集団（電子バンチ）から放出される電磁波であり、元来電子バンチ長程度の時間幅をもつパルス光源である。一般に、放射光の繰り返しは高周波加速電場の周波数の数百 MHz 程度と比較的高繰り返しであるために、従来の放射光測定法では疑似的な連続光として利用されることが主流である。しかし近年、さまざまな時間分解高速測定のニーズの高まりに伴い、放射光のパルス光利用による時間分解測定が急速に進展している。通常、電子バンチ長は半値全幅で 10~30 mm 程度、時間幅はおおむね数十 ps 程度、放射のタイミングのジッターはピコ秒程度であり、この放射光の時間的性質を利用するこ

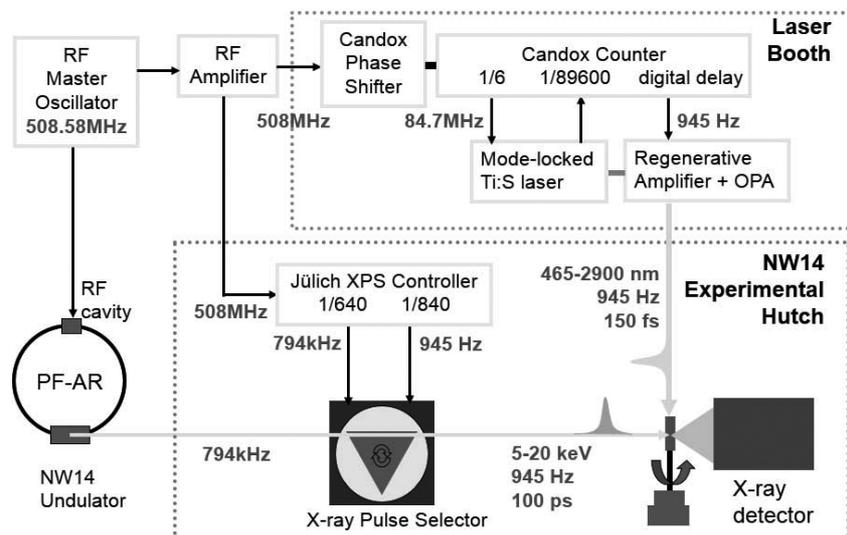


図1 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の蓄積リング (PF-AR) のビームライン NW14Aで行っている時間分解 X 線実験の模式図。

とにより、放射光 X 線パルスをピコ秒オーダーの時間分解 X 線回折実験のプロブ光として利用できる。ちなみに、蓄積リングではなく線形加速器をベースとする X 線自由電子レーザーなどの放射光源では、シングルパスの光源であることからフェムト秒オーダーの時間幅が実現している。

図1に示す通り、われわれが高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の蓄積リング (PF-AR) のビームライン NW14Aで行っている時間分解 X 線実験では、PF-ARの高周波加速信号を分周してモードロックレーザーの外部同期信号として使用し、レーザーのキャビティー長に対してフィードバックをかけることによってレーザー光と放射光を同期させるという方法を取っている¹⁾。高周波加速周波数 (508.58 MHz) を基準信号として、遅延時間の制御には、CANDOX Systems 社によって開発された遅延時間生成モジュールを使用している。このモジュールは、508.58 MHzの基準信号をもとにして、周波数分周器、IQ モジュレーターによる位相遅延、デジタルカウンターにより遅延時間を制御し、外部同期に必要なレーザー側への入力信号を得ている。その出力信号のジッターはおよそ 3 ps である。ピコ秒以上の遅延時間は、IQ モジュレーターによって、508.58 MHz \approx 2 ns まで位相による制御を行い、それ以上の時間スケールはデジタルカウンターで制御することによりミリ秒を超えて連続的に遅延時間を制御する。

たとえば、レーザーとしてフェムト秒チタンサファイアレーザーと再生増幅装置を用いて約 1 kHz の繰り返し実験を行う際には、シード光であるモードロックチタンサファイアレーザーに 508.58 MHz を 6 分の 1 に分周した 84.76 MHz を入力し、共振器の長さにフィードバックを掛ける

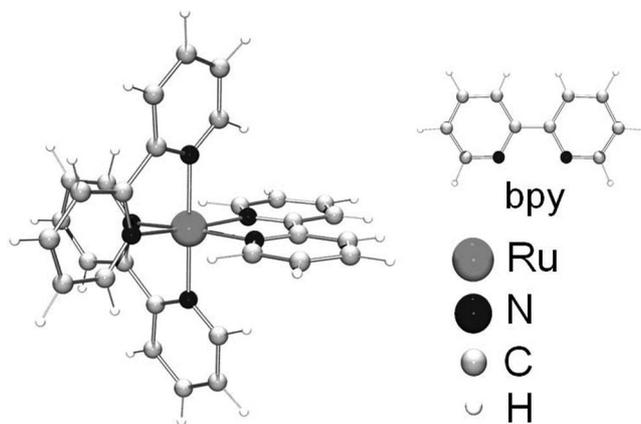


図2 ルテニウム二価トリスピリジン錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の分子構造。

ことによりレーザーと放射光 X 線を同期させる。再生増幅器には、508.58 MHz を 537600 で分周した 945 Hz を入力し、励起用のレーザーを共振させ、ポッケルスセルによるパルスの切り出しタイミングを制御している。

2. 時間分解 X 線吸収微細構造測定による水溶液中のルテニウム錯体の励起状態の構造観測

2.1 ルテニウム錯体の三重項励起状態

本稿では、光-化学エネルギー変換に伴う分子構造変化の可視化の一例として、色素増感太陽電池等にも広く用いられているルテニウム錯体の三重項励起状態の時間分解 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定例について紹介する。

ルテニウム二価トリスピリジン錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (図2) は、以下に示す興味深い化学的性質から、これまでに多くの光化学、分光学的研究が行われてきた²⁻⁴⁾。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

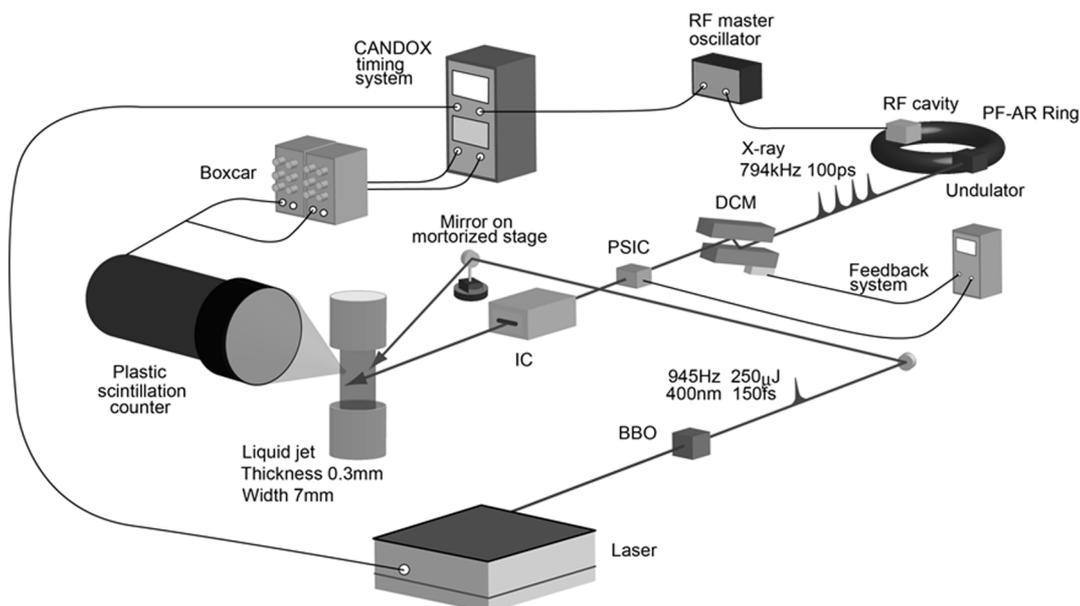


図3 時間分解 X 線吸収微細構造 (XAFS) 実験の装置配置図.

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, 中でも可視部の約 400~500 nm 領域に分布する MLCT 吸収帯が太陽の極大波長付近に広がっているため, 太陽光を効率よく吸収することができる。また, 最低励起状態である三重項励起状態 ($^3\text{MLCT}$ 状態) の励起寿命が数百 ns と比較的長寿命であり, かつ酸化還元反応性を有するため光増感剤として機能し, また可視域で発光特性をもつといった興味深い特性を示す。さらに近年では, これらの特性を利用して, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と類縁構造をもつ一連のルテニウム錯体が, 色素増感太陽電池, 水分解触媒, CO_2 還元触媒, 有機 EL デバイス, 発光センサーといった光触媒・光デバイスの構成物質として利用されている。このため, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の最低励起状態である三重項励起状態 ($^3\text{MLCT}$ 状態) のダイナミクスの詳細を明らかにすることは, 金属錯体化学の基礎的な研究のみならず, 光触媒の高効率化に向けた応用分野においても重要な課題である。これまでの分光学的な測定により, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 状態は光励起後数ピコ秒以内に生成され, その寿命は数百 ns であり, 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いる⁵⁻⁷⁾。その励起反応ダイナミクスについては, おも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観測することが強く望まれる。また, レーザー分光研究により, $^3\text{MLCT}$ 状態は配位している 3 つのピピリジン分

子 (bpy) のうちの 1 つに電子が局在化していることが示唆されているが⁸⁾, 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かった。そこでわれわれは, Ru K 吸収端近傍における X 線吸収微細構造 (X-ray absorption near-edge structure; XANES) からその電子状態を調べ, またより広域にわたる X 線吸収微細構造 (extended X-ray absorption fine structure; EXAFS) の解析から分子構造変化を観測することを試みた。

2.2 時間分解 X 線吸収微細構造 (XAFS)⁹⁻¹¹⁾

時間分解 X 線吸収微細構造の測定は, KEK PF-AR のアンジュレータービームライン NW14A で行った。X 線分光器には Si 単結晶の (111) 面反射を用い, ロジウムで表面コートした湾曲円筒ミラーによって試料位置のビームサイズを 340(H) × 214(V) μm に調整した。Ru K 吸収端 (22117 eV) において, 高速シンチレーションカウンターを検出器とし, 試料から出射される蛍光 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 繰り返しの励起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チタンサファイアレーザーの第二次高調波 (400 nm) および第三次高調波 (267 nm) を使用した。またレーザーの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。水溶液試料の濃度を 10 mM とした。光による試料の損傷を軽減するために, マグネットギアポンプで溶液試料を循環させ, 金属ノズルを使用して厚さ 50 μm のシート状に成型した状態で測定した (図3)。

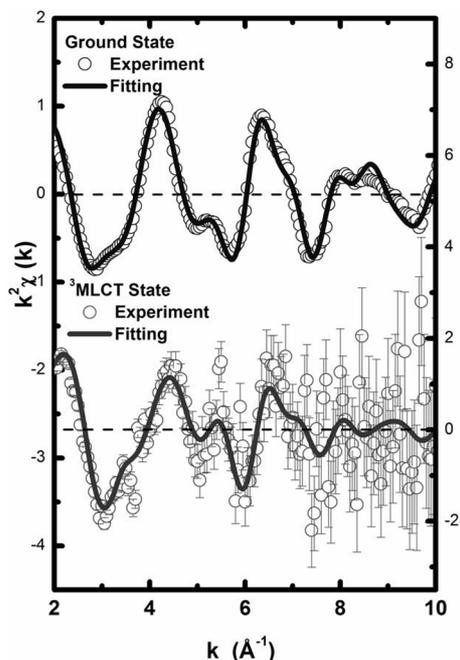


図4 [Ru(bpy)₃]²⁺の基底状態(上)および三重項励起状態(³MLCT状態)(下)のEXAFSスペクトル. 実線はFEFF 8.20コードによるフィッティング結果を示す.

表1 EXAFS解析によって得られた構造パラメーター.

	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4に、基底状態と光励起50 ps後(励起波長400 nm)の2つの状態のEXAFSを比較して示す. 中心金属周りの原子間距離としてRu-NとRu-Cまでの配位圏を考慮し、k空間(2-10 Å⁻¹)でフーリエ変換した後、R空間(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[Ru(bpy)₃]²⁺(PF₆)の結晶構造をもとにして、FEFF8.20を使用して計算した値を用いた. また、反応中の配位数には変化がないと仮定し、窒素原子の配位数を6に固定して解析を行った. 別法により[Ru(bpy)₃]²⁺の励起効率とエネルギーシフトを見積もることにより、Ru-Nの結合距離を0.01 Åの距離精度で決定した. 表1にEXAFS解析の結果を示す. ³MLCT状態ではRu-Nの結合距離が0.04 Å収縮しており、この構造解析結果は実験で直接得られた差分信号強度をよく再現する(図5). ルテニウム錯体の結晶構造に関する過去の測定から、[Ru(bpy)₃]²⁺と[Ru(bpy)₃]³⁺の結晶構造を比較すると、Ru-Nの結合長に有意な差は観測されておらず、Ruの2価および3価の価数に違いはRu-N結合長の変化の主要因とはならないと考えられる¹²⁾. しかし、³MLCT状態ではRu-N結合長の有意な減少が観測されたことから、Ru(III)とRuから電子移動し

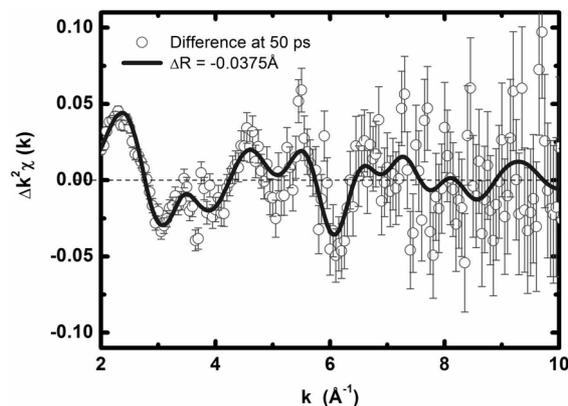


図5 実測されたEXAFS差分スペクトルとフィッティング結果.

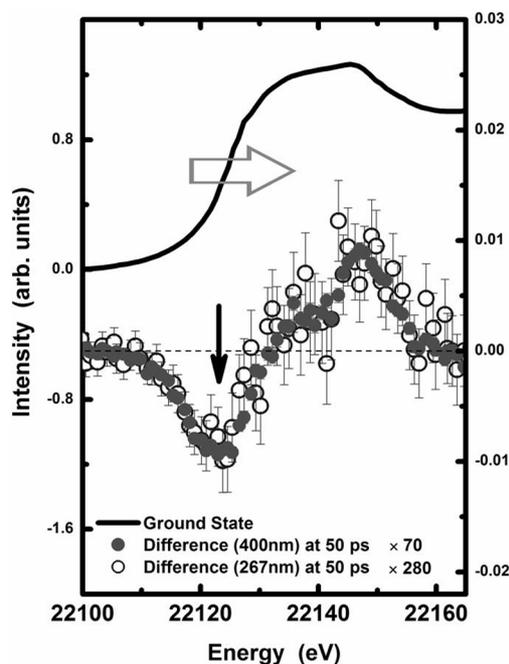


図6 Ru K吸収端でのXANES差分スペクトル. 実線は基底状態, 黒丸は400 nm, 白丸は267 nmを使用した場合の励起後50 psの差分スペクトルを示す.

たbpy⁻の間の静電的な相互作用が結合距離減少の構造変化の原因となっていると解釈される.

また、励起状態におけるDebye-Waller因子(σ²)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の結合距離のゆらぎが大きいか、もしくは結合距離が均等ではないことを示唆している. さらに図6に³MLCT状態における過渡的なXANESスペクトルの変化を示す. 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、中心金属の酸化数が形式的にRu(II)からRu(III)に変化したことに対応している. 今回用いた可視・紫外の励起波長によらず、400 nm, 267 nmのどちらの励起においても、³MLCT状態生成に対応する

XANES スペクトルの変化を示すことが明らかとなった。今後、上記のような励起状態における微細な電子状態変化、構造変化の比較を、触媒活性の異なる一連の Ru 錯体に対して系統的に適用することにより、触媒活性を制御する構造要因が明確になるものと期待している。

われわれは、光触媒の高効率化を合理的に進めるための設計指針の構築とそのための計測技術の開発を目指し、放射光のパルス性を利用して、溶液中や固体表面での超高速化学反応を電子状態変化および構造変化として可視化することを目的のひとつに掲げて時間分解 X 線測定法を開発してきた。本稿ではその一例として、時間分解 XAFS 法による Ru 錯体の三重項励起状態の観測例を紹介した。本研究で得られた過渡的な励起状態の構造、電子状態の情報は、電子移動反応過程の基礎的な情報を与えるだけでなく、今後より幅広い関連試料の観測データを蓄積していくことにより、高効率の光触媒や有機 EL の設計や色素増感太陽電池等の開発に寄与するものと考えている。

本研究は、藤井浩准教授（自然科学研究機構分子科学研究所）との共同研究である。また本研究の成果は、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）]、および、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 共同利用課題 2009S2-001, 2009G693 によって実行された。

文 献

- 1) 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. Ichiyangi, H. Sawa, H. Kawata and S. Koshihara: "Developing

- 100 ps-resolved X-ray structural analysis capabilities on beamline NW14A at the Photon Factory Advanced Ring," *J. Synchrotron. Rad.*, **14** (2007) 313-319.
- 2) J. P. Paris and W. W. Brandt: "Charge transfer luminescence of a ruthenium(II) chelate", *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 5001-5002.
- 3) J. Ferguson, F. Herren, E. R. Krausz, M. Maeder and J. Vrbancich: "Electronic spectroscopy of $M(\text{bpy})_3^{2+}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$), $\text{Cr}(\text{bpy})_3^{3+}$ and related compounds," *Coord. Chem. Rev.*, **64** (1985) 21-39.
- 4) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. Von-Zelewsky: "Ru (II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence," *Coord. Chem. Rev.*, **84** (1988) 85-277.
- 5) N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Bousie, C. V. Shank and J. K. McCusker, "Femtosecond dynamics of excited-state evolution in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$," *Science*, **275** (1997) 54-57.
- 6) T. A. Yeh, V. C. Shank and J. K. McCusker: "Ultrafast electron localization dynamics following photo-induced charge transfer", *Science*, **289** (2000) 935-938.
- 7) K. M. Omberg, J. R. Schoonover, J. A. Treadway, R. M. Leasure, R. B. Dyer and T. J. Meyer: "Mid-Infrared spectrum of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*$," *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 7013-7018.
- 8) K. Nozaki, K. Takamori, Y. Nakatsugawa and T. Ohno: "Theoretical studies of phosphorescence spectra of tris (2,2'-bipyridine) transition metal compounds," *Inorg. Chem.*, **45** (2006) 6161-6178.
- 9) T. Sato, S. Nozawa, A. Tomita, M. Hoshino, S. Koshihara, H. Fujii and S. Adachi: "Coordination and electronic structure of ruthenium(II)-tris-2,2'-bipyridine in the triplet metal-to-ligand charge-transfer excited state observed by picosecond time-resolved Ru K-edge XAFS", *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 14232-14236.
- 10) S. Nozawa, T. Sato, M. Chollet, K. Ichiyangi, A. Tomita, H. Fujii, S. Adachi and S. Koshihara: "Direct probing of spin state dynamics coupled with electronic and structural modifications by picosecond time-resolved XAFS," *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 61-63.
- 11) T. Sato, S. Nozawa, K. Ichiyangi, A. Tomita, M. Chollet, H. Ichikawa, H. Fujii, S. Adachi and S. Koshihara: "Capturing molecular structural dynamics by 100 ps time-resolved X-ray absorption spectroscopy," *J. Synchrotron. Rad.*, **16** (2009) 110-115.
- 12) M. Biner, H.-B. Bürgi, A. Ludi and C. Röhr: "Crystal and molecular structures of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ at 105 K," *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 5197-5203.

(2014 年 2 月 3 日受理)