

AR-NW14A で再構築された高繰り返しピコ秒時間分解 XAFS

Upgrade the time-resolved XAFS at AR-NW14A for the high-repetition-rate data acquisition

野澤俊介^{1,*}¹放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1Shunsuke Nozawa^{1,*}¹Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

放射光を用いた XAFS は、硬 X 線をプローブ光として用いることから、原子レベルでの構造の可視化能力と、内殻電子の電子遷移を使った元素選択性を備え持つ。したがって、光励起反応における時間分解測定では、過渡的な分子構造と、元素毎の電子状態変化を直接観察することができ[1]、その基礎的理解を深めることと、高効率化に向けた有効な設計指針を提案することを本研究は目標としている。これまで運用されてきたシステムの測定周波数は 1 kHz となっており[2]、光子束（単位時間当たりの X 線光子数）が低く S/N 比が悪いことが問題であった。今回、より高繰り返し周波数を持つレーザーシステムをインストールすることで通常の放射光 XAFS の実験条件と同程度の光子束で時間分解 XAFS が実施できるように高度化を行った。

2 実験

[Ru^{II}(bpy)₃]²⁺は、UV-Vis 領域に幅広い吸収を持ち励起三重項状態が数百ナノ秒続く長寿命なため、太陽光エネルギー変換における光増感剤として幅広く用いられている。図に[Ru^{II}(bpy)₃]²⁺においてレーザー励起後 150 ps に Ru K 端に観測されるスペクトル変化を示した。差分スペクトルの形状は Ru 原子から bpy 配位子への電荷移動に起因した Ru: 2価→3価への酸化数変化を表している。図下部に示した2つの差分スペクトルは測定周波数がこれまでの 1 kHz 時と、高周波レーザーを導入し、測定周波数を 400 kHz まで上げた時のものである。両者ともスペクトル測定時間 15 分として取得した。本高度化によって、今後は通常 XAFS 測定と同等な測定時間で時間分解測定を行うことが可能となり、高精度な EXAFS 測定も含めた、光反応ダイナミクス研究をより多くのサンプルで適応できると考えている。

3 結果および考察

測定周波数の高繰り返し化で pump と probe の周波数が同比となったため、通常の放射光測定と同種の検出器を用いて同等な Flux 条件下でピコ秒時間分解測定が実施できるようになった。このような条件下では、高繰り返し性の特徴を生かした光子数計測を利用することができ、エネルギー分解能を持った多素子半導体検出器を用いることで、測定元素の濃度が低いサンプルからも過渡的シグナルを抽出する

ことが可能になる。また flux が上昇したことで、共鳴 X 線発光分光等のシグナルが弱い二次光学過程を用いた分光手法も時間分解測定に対応されることのできる。今後、それらの手法を立ち上げていくことで、吸収金属周りの構造変化をより詳細に議論できるようになる予定である。

参考文献

- [1] S. Nozawa, T. Sato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, (2010) 61.
 [2] S. Nozawa, S. Adachi *et al.*, *J. Synchrotron. Rad.*, **14**, (2007) 313.

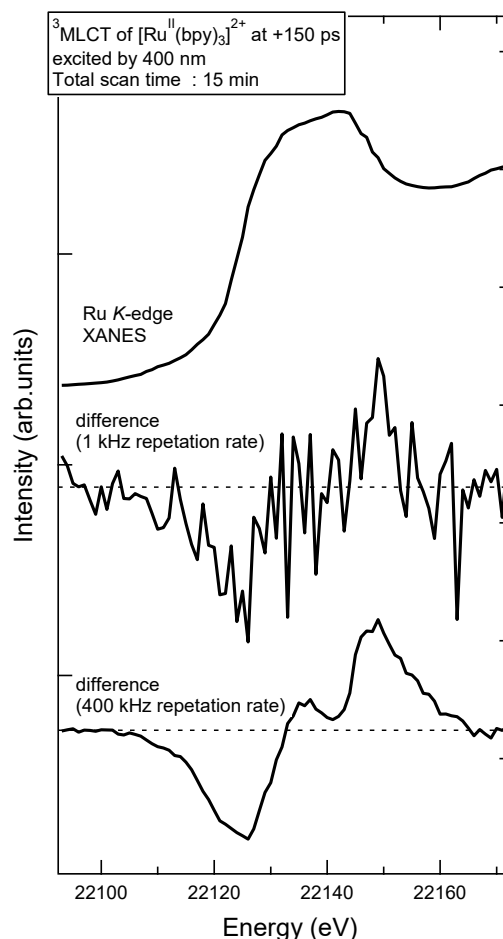


図 1 [Ru^{II}(bpy)₃]²⁺においてレーザー励起後 150ps に観測される³MLCT 状態に起因した XANES スペクトル変化

* noz@post.kek.jp