

# 高効率時間分解X線吸収分光法を用いた光機能性材料におけるダイナミクス研究 Dynamic study for optical functional materials by high-efficiency time-resolved XAFS

野澤俊介

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

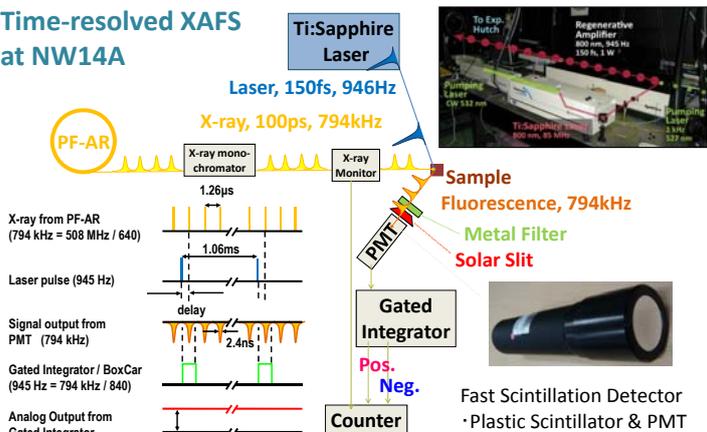


これまで、PF-ARにおける時間分解X線測定専用ステーションNW14では光励起状態の構造変化を直接観測し、光機能性材料に関連した物質群においてサイエンスを展開してきた[1-3]。その中でも時間分解XAFS法は、原子レベルでの構造の可視化能力と、内殻電子の電子遷移を使った元素選択性を備え持つため、光エネルギー変換プロセスにおいて、過渡的な分子構造と、元素毎の電子状態変化を直接観察することが可能とする。しかしながら、現状における本手法の問題点は、サンプル位置におけるX線サイズが比較的大きいため(400um(h)x250um(v))、適当な励起密度を得るにはレーザーアンプが必要であり、そのため946Hzのレーザーアンプの周波数が、時間分解モードの測定周波数を決定している点である。PF-ARの繰り返し周波数は794kHzなので、時間分解測定では通常測定1/840のflux(単色:1E9 ph/sec)で測定を実施していることになる。ここで、キャピラリーレンズ等の集光機器を用いてX線のビームサイズが50um程度に集光できればレーザーのパルスエネルギーは落としても十分な励起密度が達成され、エネルギーを落とした分、励起レーザーの高繰り返し化を行うことで、高flux測定(単色:1E12 ph/sec)が実現される。

本S2課題ではこの高効率化により、詳細な励起構造を求め、かつ、金属錯体中の金属元素の電子状態変化を測定することで、励起状態の構造変化と電子軌道相互作用、電荷移動、酸化還元反応、配位子交換等の関係性について深く議論を行い、光機能性試料の励起状態を分子論的に記述する。また、加えて相補的な時間分解光学測定との比較、PF-XAFSステーションの高性能検出器を用いた反応中間体に関する参照サンプルの測定等、他の先端的な測定との融合を展開することで、高活性・高選択性触媒を創り出すための構造的指針を原子レベルで示すことを目標としている。

[1] S. Nozawa *et al.*, J. Synchrotron Rad., **14** (2007) 313., [2] S. Nozawa *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **132** (2010) 61., [3] T. Sato *et al.*, J. Phys. Chem. C, **116** (2012) 14232.

## Time-resolved XAFS at NW14A



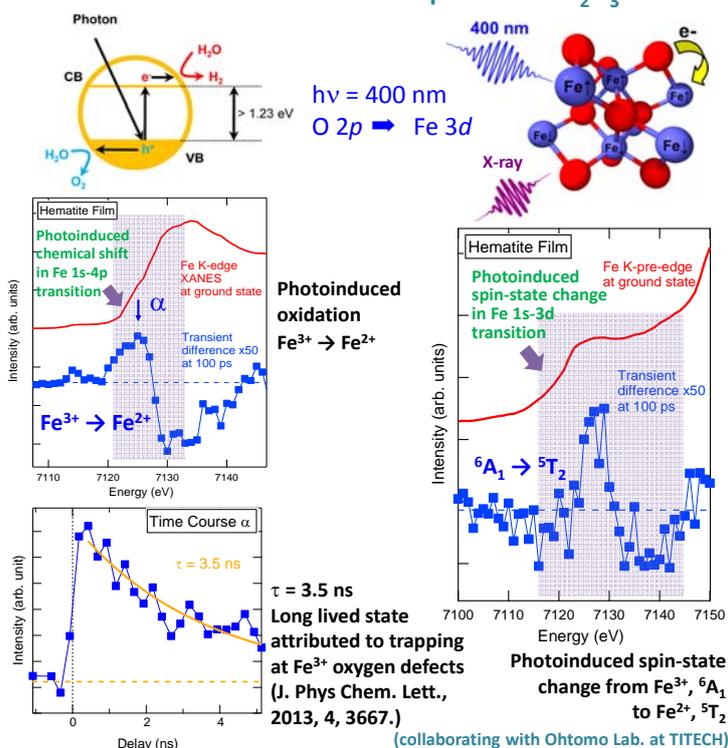
## Upgrade of time-resolved XAFS system by 794 KHz Laser



**Ybファイバーレーザー**  
 パルス長: < 10 ps  
 外部同期精度: < 10 ps  
 繰り返し周波数: < 794 kHz  
 波長: 1030, 515, 257nm  
 エネルギー: 20 μJ@515nm

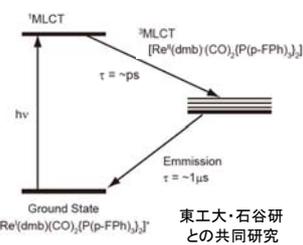
Pump光源として794 KHzレーザーを用いると、現在、間引いている放射光X線パルス(794KHz→1kHz)がすべて利用可能 → 測定時間が~1/1000に(H27年度導入予定)

## Photoinduced Oxidation State in epitaxial α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film

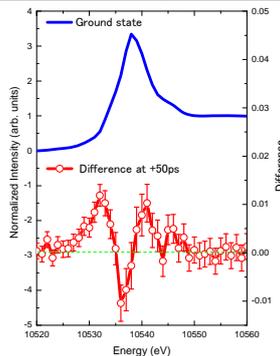


## <sup>3</sup>MLCT State in [Re<sup>d</sup>(dmb)(CO)<sub>2</sub>{P(p-FPh)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

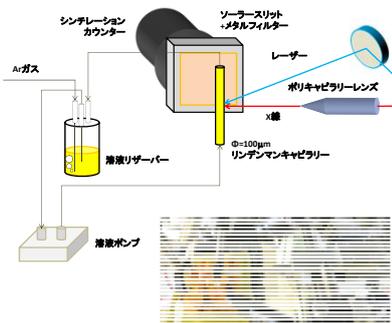
X線ビーム径: 29.7(H) μm × 28.3(V) μm  
 X線エネルギー: Re L<sub>III</sub>-edge 10.5 keV  
 レーザー径: 61(H) μm × 58(V) μm  
 レーザー波長: 400 nm  
 レーザー強度: 38 mJ/cm<sup>2</sup>  
 溶媒: アセトニトリル  
 サンプル濃度: 30 mM  
 サンプル容量: 10 ml  
 (ポンプ+ チューブで5 ml)  
 Arバブリングしながら測定



## Re原子周りの局所電子状態変化



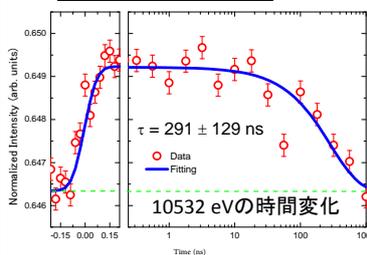
## 微量サンプルへの適応



Re LIII吸収端のシフトに観測される  
<sup>3</sup>MLCTに起因したRe価数の変化

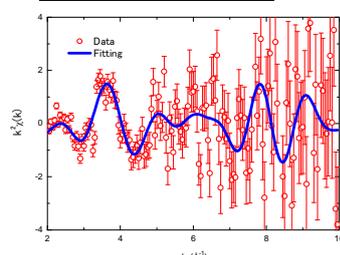
X線集光の高度化により10mLの  
 サンプル量で測定が実施可能に

## Re価数変化の時間発展

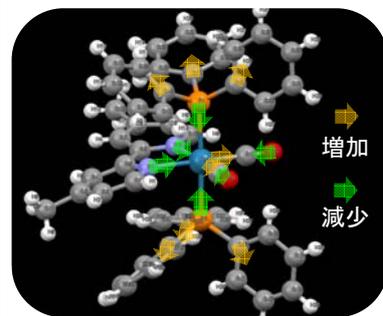


30mMにおける<sup>3</sup>MLCTの寿命は300ns

## <sup>3</sup>MLCTにおけるEXAFS振動



原子間距離、エネルギー原点、温度  
 因子を考慮したfitting結果



Ligand	Atomic Distance	Dif. at <sup>3</sup> MLCT (Å)
CO	Re1-C14, Re1-C13	+ 0.03
CO	Re1-O2, Re1-O1	- 0.07
dmp	Re-N1, Re-N2	- 0.19
P(p-FPh) <sub>3</sub>	Re1-P1, Re1-P2	- 0.30
P(p-FPh) <sub>3</sub>	Re1-C15,-C21,-C27 Re1-C39,-C45,-C33	+ 0.36

Fitting解析によって得られた、<sup>3</sup>MLCT  
 におけるRe周りの原子間距離の変化

(collaborating with Ishitani Lab. at TITECH)