

# 時間分解 XAFS による物質化学研究の展開

稲田 康宏

立命館大学 生命科学部

## Time-Resolved XAFS Researches of Materials Chemistry

Yasuhiro Inada

College of Life Science, Ritsumeikan University

### <Synopsis>

Metal compounds play important functions to enhance the yield, the selectivity, and the rate of a lot of key reactions in the human society, because they can attract many materials using the local electrostatic force. The clarification of reaction mechanisms, i.e., to evaluate the atomic and electronic “motions” around the metal center during the chemical reactions, is the most fundamental to solve many problems in modern society. The time-resolved XAFS approach is promised to play an important role for such researches on materials chemistry with the short-pulse X-ray obtained with ERL. Some probable applications will be overviewed for such time-resolved XAFS researches.

現代社会を支える様々な重要物質・反応の多くには金属化合物が関与しており、その近傍における原子や電子の「動き」が様々な機能を発現する鍵である。そのような動きを直接観測することによって機能の発現にいたるメカニズムが理解でき、収率、選択性、速度などの諸現象の本質を知ることにつながる。引いては、新しい機能を発現するための材料創成において、網羅的探索から戦略的探索への手法論の改革をもたらすと期待される。

化学反応における金属中心近傍の原子や電子の動きを観測する方法論としては、反応条件と試料状態に任意で、試料に周期的構造を要求せず、元素選択的な時間分解 XAFS 法が有力な手法の一つである。現在の XAFS 法の時間分解能は放射光 X 線のパルス幅(約 100 ps)までに達しており、観測する化学反応をコヒーレントに制御することさえできれば、その過渡過程をサブナノ秒までの時間スケールで追跡することが可能となっている。PF-AR の NW14A などにおいて適用されている測定方法(波長掃引)では、対象とする化学反応に高い繰り返し再現性が要求されるものの、蛍光収量や電子収量などでの検出も可能である。また、PF-AR の NW2A で開発した分散型光学系での測定方法(波長分散、DXAFS 法)では、用いる一次元検出の検出感度で対象元素が制限されるものの、繰り返しが困難な反応系への適用も現実的となっている。

これらの時間分解 XAFS 法は、均一系光触媒系では二酸化炭素固定化 Re 錯体など、不均一系光触媒系では可視光駆動水分解光触媒やシングルサイト光触媒(メソポーラスシリカ内に作った Ti サイト)などにおける活性化学種の動的な構造並びに電子状態の解析、ナノマテリアルの形状制御のためのナノ構造形成メカニズムの解析、様々な光機能材料の開発へ向けた Ti-フタロシアニン錯体の光励起状態の解析などへの適用が期待される。一般に光励起金属化学種のキャラクタリゼーションにおいては、光励起直後に生成した状態から電子遷移等を経て準安定化した状態が特異な化学反応を引き起こしている場合が多く、そのような準安定状態の構造や電子状態の解明は光機能性材料の新規創成において極めて重要な知見を与える。また一方で、その前に生成する不安定励起状態こそが準安定状態の生成効率を支配するため、その状態解析のためには ERL から得られる 100 fs 程のパルス X 線による時間分解 XAFS 測定が必要不可欠である。