

時間分解 X 線吸収微細構造法による過渡的な分子磁性と分子構造変化の動的解析

野澤 俊介*・腰原 伸也**

Dynamical Analysis of Transient Molecular Magnetism and Structural Change by Time-Resolved X-Ray Absorption Fine Structure

Shunsuke NOZAWA* and Shin-ya KOSHIHARA**

In this study, we report the first direct observation of the transient spin-state in the disordered system by time-resolved XAFS (X-ray absorption fine structure) using a pulsed hard X-ray beam. By detecting the evolution of the inner-atomic transition of the divalent iron ion, the transient spin-crossover transition from 1A_1 low spin state to 5T_2 high spin state has been directly observed on the picosecond timescale. Furthermore, the time-resolved investigation in the X-ray absorption near-edge structure and the extended X-ray absorption fine structure provided dynamic information on the altered electronic states of the iron as well as information on the structural change in the Fe-N bond elongation of 0.17 Å resulting from the formation of the high-spin excited state. This unique experimental technique probes the excited states and provides a new level of understanding of ultrafast reactions in spin crossover transitions as well as in magnetic photocatalysts, nanomagnets, biological magnetic systems, and photo-induced phase transition.

Key words: time-resolved XAFS, ultrafast science, photo-induced spin crossover, molecular magnet, PF-AR (Photon Factory-Advance Ring)

光エネルギーをより利用しやすいエネルギーの形態に変換・貯蔵し、有効利用のための高効率システムを構築することは、人類にとって持続可能な社会の実現に向けた重要な研究課題である。また、光を用いた物質の制御は、次世代の光通信や光情報処理素子開発のためのキーテクノロジーとして期待されており、特に光により磁性が変化する物質は、超高速光通信に必要な不可欠な光スイッチングデバイスへの応用の観点からも注目を集めている。よりよい機能をもった新物質設計を行うためには、その基礎的な情報である光による分子内の高速な磁性の変化と、それに伴う高速な分子構造の変化に関する情報を得ることが重要である。しかしながら、これまでの最新技術をもってしても、高速で変化する分子の磁性を観測することはきわめて困難であり、また、分子磁性と分子構造変化を同時に測定するこ

とは不可能であった。そこで本研究では、新たに時間分解 X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure; XAFS) 法を開発することにより、光によって分子内に 100 億分の 1 秒の間だけ出現する磁性と分子構造の変化を直接観測することを試みた。

1. 装置開発と研究背景

1.1 パルス放射光を用いた時間分解 XAFS 測定

X 線を用いた高速時間分解測定は、X 線回折・散乱・吸収法などに適用されており、物質の構造ダイナミクスを観察する上で、強力な手法として近年めざましい発展を遂げている¹⁻⁵⁾。その中でも XAFS 法の時間分解測定は、液体、固体、気体と試料の形態を問わず、電子状態、スピン配置、構造の動的情報を同時に測定できるという利点をも

*高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設 (〒305-0801 つくば市大穂 1-1) E-mail: noz@post.kek.jp

** JST-CREST および東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 (〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

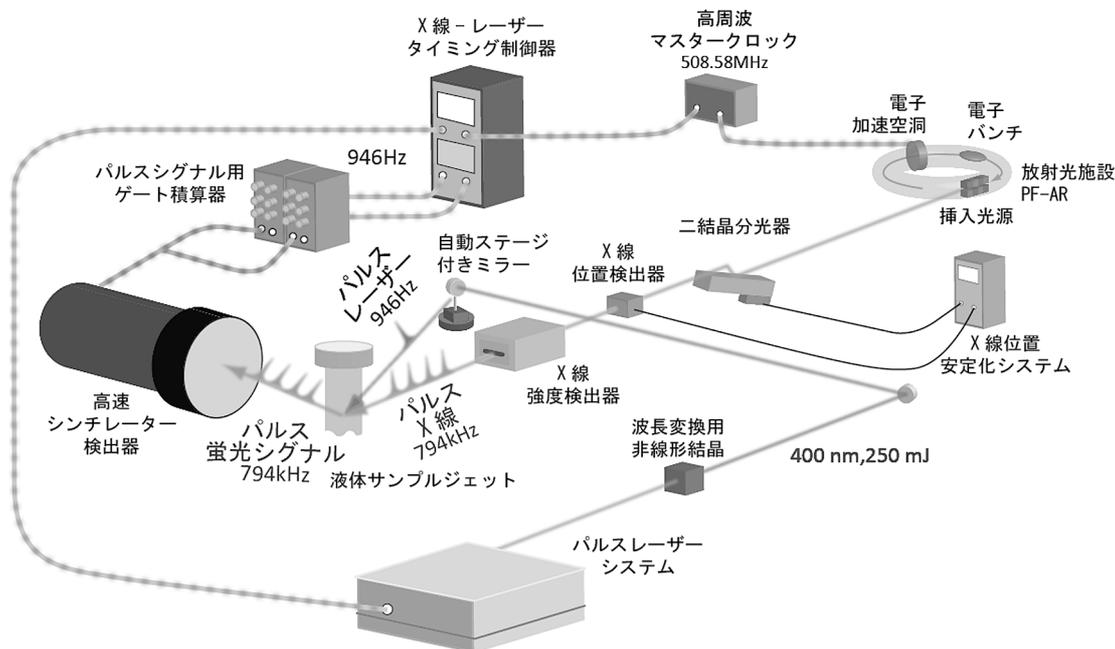


図1 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 内のパルス放射光施設 (PF-AR) におけるビームライン NW14A に建設された時間分解 XAFS 測定システムの概略図。

つ。これは測定に原子の内殻吸収端を用いているためであり、目的元素の吸収端を選ぶことで元素選択された局所的情報を得ることができる。

放射光とは、蓄積リング内にある光速に近い電子バンチを磁場で曲げることによってシンクロトロン放射する、赤外から X 線までの幅広い連続光のことである。貯蔵リング内で受ける周期的な加速によって、電子バンチは進行方向の幅が 3 cm 程度となっており、その電子バンチが発する放射光はおよそ 100 ps のパルス光である。時間分解 XAFS 法に用いる X 線光源としては、その強度、指向性のよさ、X 線波長の連続性といった面から、放射光から得られるパルス X 線が最も適している。

XAFS スペクトルにおいて、内殻吸収端周りの微細構造 (X-ray absorption near edge structure; XANES) は伝導体の状態密度を反映しており、典型的な磁性物質である遷移金属の内殻 K 吸収端においては、電子状態とスピン状態の情報を直接観測することができる。また、吸収端より高エネルギー側に広範囲にわたって観測される振動構造 (extended X-ray absorption fine structure; EXAFS) からは、その振動成分を抽出しフーリエ変換することで、吸収元素周りの構造情報を原子レベルの空間分解能で得ることができる。パルス X 線を用いた時間分解 XAFS 法を用いると、高速に時間変化しているこれらの情報を、動画のように観測することができる。

本研究は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のパル

ス放射光施設 (PF-AR) の時間分解 X 線ビームライン NW14A において行われた。このビームラインは、高速な物質の状態変化を原子サイズの分解能の動画として観測するために、科学技術振興機構 (JST) と KEK との共同研究により特別に設計・建設されたビームラインである⁶⁾。このビームラインでは、レーザーパルスと X 線パルスを交互に繰り返し入射するポンプ・プローブ法によって、周期的に非常に短い間だけ出現する状態を、100 ps 幅の X 線を用いて捕らえることができる。

図 1 に NW14A における時間分解 XAFS 装置の概略図を示す⁷⁾。PF-AR から出射される 794 kHz のパルス X 線は、シリコン (111) 結晶を用いた二結晶分光器によって単色化され、湾曲円筒ミラーによってサンプル位置で縦 150 μm × 横 250 μm のサイズに集光される。サンプルを励起状態にするポンプ光は 946 Hz の再生増幅されたフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーであり、その外部同期には、PF-AR リングの高周波マスタークロックである 508.58 MHz を基準信号として利用している。本研究では、レーザー光を非線形結晶にて第二高調波 (400 nm, 250 μJ) に変換し、サンプル上で X 線スポットをすべて覆うサイズ $\phi = 300 \mu\text{m}$ にレンズによって集光した。XAFS 測定は試料からの蛍光 X 線を測定する蛍光法で行い、検出器は高速シンチレーターを装着した光電子増倍管を用いた。

1.2 光誘起高速スピン転移

本研究の対象としたサンプルは、1 個の鉄原子の周りを

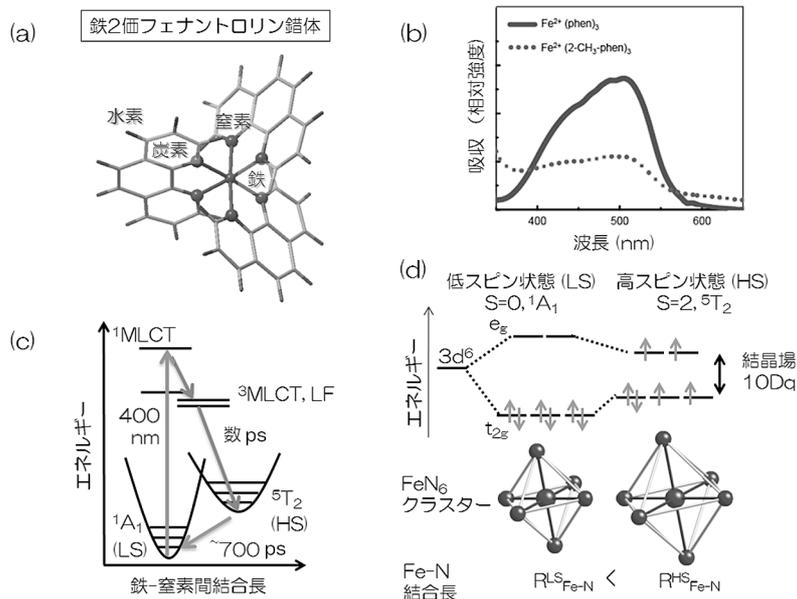


図2 (a) 鉄2価フェナントロリン錯体の分子構造, (b) 低スピン基底状態と高スピン参照物質の光学吸収スペクトル, (c) 金属-配位子電荷移動バンドを励起した際のエネルギーダイアグラム, (d) 低スピン状態と高スピン状態における, 3d 電子状態, 結晶場, および鉄-窒素間結合長の関係.

フェナントロリンとよばれる3個の有機分子が取り囲んでいる分子集合体である。このような分子集合体を一般に金属錯体とよび、この分子を鉄2価フェナントロリン錯体 ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$) とよぶ (図2 (a))。この $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ は水に溶かすと綺麗なワイン色の溶液になるが、非常に高強度で短い時間幅をもつ青色のパルスレーザー光を照射すると、レーザー光のエネルギーを吸い込んで分子の色が変化し、700 ps (100 ps = 100億分の1秒) という非常に短い時間で元の状態に戻ることが以前から知られていた。図2 (b) は $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の吸収スペクトルである。350~590 nm の吸収は、金属から配位子への電荷移動 (MLCT: metal to ligand charge transfer) 励起による吸収である。図2 (c) は室温における光励起に伴うエネルギーレベル変化の概念図である。 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ は、基底状態で低スピン (LS) 型のスピンの配置をとるが、青色の400 nmの光励起により、金属から配位子への電荷移動が励起され、LS基底状態は $^1\text{MLCT}$ 状態となる。その後、スピン多重度を変化させながら、 $^3\text{MLCT}$ とLF (ligand field) 状態を経て、数ps以内に最低励起状態である高スピン (HS) 状態 $^5\text{T}_2$ へと遷移する。その後、このHS状態は室温においては700 psでLS状態へと緩和する⁸⁾。これまでに行われた過渡光学吸収測定では、上記のような光反応変化が提案されているが、その詳細なメカニズムを実験的に調べるためには、磁性と分子構造の変化を同時に直接測定することが必要不可欠である。このような磁性分子の光反応について時間分解XAFS法を適応させると、光励起における磁性金

属のスピン状態変化と、それに伴う金属-配位子間の結合状態変化、および分子構造変化をピコ秒の時間分解能で直接観測することが可能となる (図2 (d))。

2. 時間分解XAFS法によるダイナミクス研究

2.1 光励起による吸収端近傍のスペクトル変化

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の作製は、精製水、塩化鉄 (II)、1,10-フェナントロリンから行った。また、定常状態におけるHS参照試料として、鉄2価2メチルフェナントロリン錯体 ($[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$) を用いた。この試料はメチル基の立体障害によって、室温においても高スピン基底状態をもつ。

図3 (a) は定常状態における $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液とHS参照試料である $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ 水溶液の鉄K吸収端近傍のXANESスペクトルである。図中上部の濃実線で示したスペクトルは、LSである $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 、点線で示したスペクトルはHS参照試料である $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ に対応している。この差分スペクトルを図3 (a) 下部に淡実線のスペクトルで示した。スペクトルに示したAとBは、おもに1s軌道から鉄の非占有軌道である4p軌道への電子遷移に起因した成分である。鉄の4p軌道は、第一配位子である窒素の2p軌道と混成している。そのため、鉄-窒素間の距離変化に敏感な吸収バンドである。このA、Bの成分の差分がプラスの方向に観測されたことは、鉄-窒素間の距離が伸びていることを示す。光励起により、低スピンから高スピン状態へ転移すると、鉄-窒素

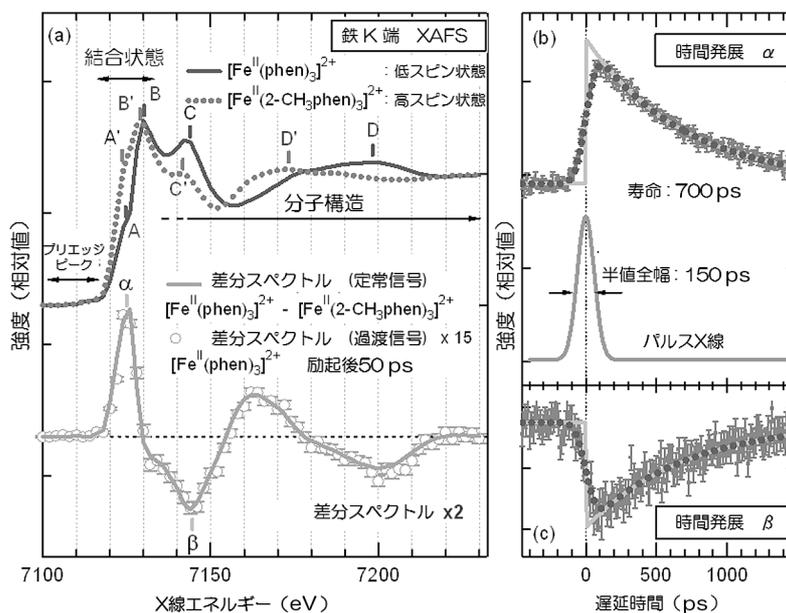


図3 (a) 標準サンプルと光励起した際の XAFS スペクトル変化, (b) 差分スペクトルに観測される構造 α , β 強度の時間発展.

間の距離が伸びることによって、鉄と窒素の間の軌道の重なりが減少すると考えられる。これにより、配位子場が弱くなり、鉄の 4p 軌道にホールが生成され、その結果 $1s \rightarrow 4p$ 遷移確率が高くなるため、A成分の吸収が増大する。また、この遷移は反結合性軌道への遷移成分も含んでいるため、結合長の伸長は非占有軌道のエネルギーを下げる。このBの成分の低エネルギー側へのシフトはこのことを反映していると解釈される。

C, Dの成分は、X線による励起によってFe原子から飛び出した光電子が近接原子によって散乱・干渉した結果を反映する EXAFS 成分である。したがって、差分スペクトルに EXAFS 成分の変調が現れることは、鉄とフェナントロリン配位子との距離が変化したことを示している。図3 (b) の黒丸で示したスペクトルは、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ のレーザー励起後 50 ps のスペクトルと、レーザー励起前 $-1.3 \mu\text{m}$ のスペクトルとの過渡信号における差分スペクトルであり、これを 15 倍すると定常信号における HS-LS 差分スペクトル (実線) とよくスケールアップできることがわかる。したがって、光励起によって生成された中間体状態において、鉄の電子状態 (配位子との結合状態) と鉄まわりの局所的構造は HS 参照試料とほぼ同様であることが示唆される。

図3 (a) 下部に示した差分スペクトルに観測される α で記した成分は光誘起による鉄-窒素間の結合状態変化を、 β で記した成分は光誘起による鉄-窒素間の距離変化を反映するので、各成分強度の時間発展をそれぞれ縦線で示したエネルギー位置で測定した。図3 (b) は過渡差分信号の

時間変化である。観測された時間発展は、レーザーと X線が同時にサンプルに入射するタイミングである遅延時間 = 0 ps におけるステップ関数と、一次減衰指数関数を X線時間幅 (半値全幅 = 150 ps) で畳み込んだ関数でフィットすることができる。したがって、図3 (b) のステップファンクションに対応する時間スケール (数 ps 以下) で鉄-窒素間の結合長が伸びて結合が弱くなり、その後 700 ps の寿命で基底状態へと減衰していることが明らかになった。この結果は、超高速分光測定における可視領域のスペクトル変化の時間発展ともよい一致を示している⁸⁾。

2.2 光誘起 HS 状態の直接観測

鉄 K 吸収端より低エネルギー側の領域に観測される、 $1s-3d$ 電気四重極子遷移に起因したプリエッジピークとよばれる微細構造の光誘起変化を観測することで、スピン状態ダイナミクスを直接観測することができる。図4 (a) では、LS 基底状態をもつ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ (濃実線) と、HS 参照試料の $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ (点線) の定常状態で測定された各スペクトルにおいて、プリエッジピークは $1s-3d$ 吸収過程におけるそれぞれの終状態多重項から成っていることがわかる。ここでも XANES スペクトルと同じ比率で、淡実線で示した定常信号の差分スペクトルと、黒丸で示したレーザー励起後 50 ps の過渡信号差分スペクトルはスケールアップすることができる。これは光励起による 1A_1 から 5T_2 への LS \rightarrow HS スピン転移の直接観測を示しており、光誘起によって鉄のスピンが $S=0$ から $S=2$ に変化し、分子内に磁性が発生したことを表している。 γ で印した成分は光誘起によるスピン状態変化を反映し、その強度

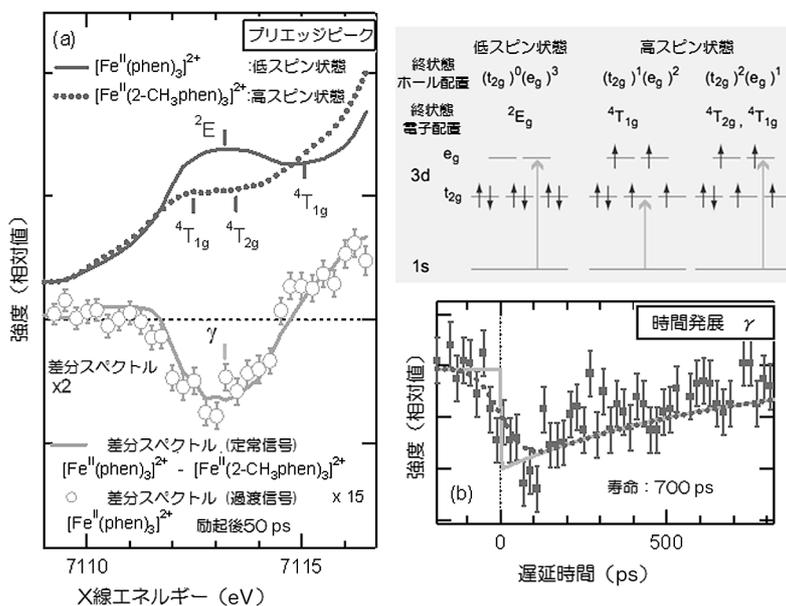


図4 プリエッジピークに観測される鉄3d スピン状態の光誘起ダイナミクス。

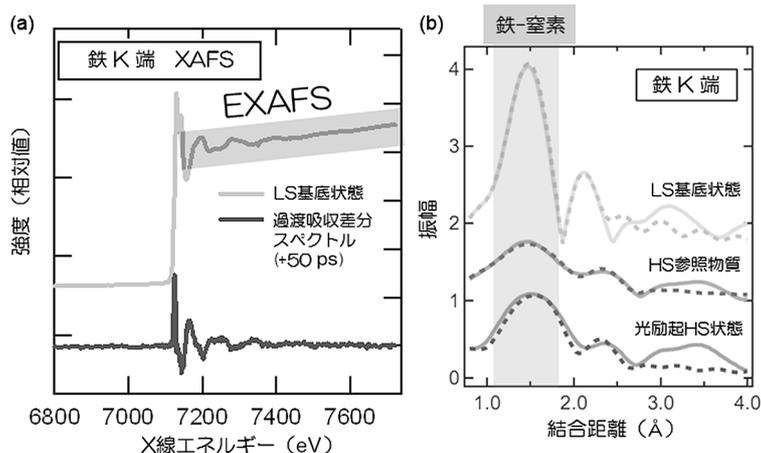


図5 (a) 光誘起による EXAFS 振動成分の変調, (b) フーリエ変換によって導かれた動径分布関数。

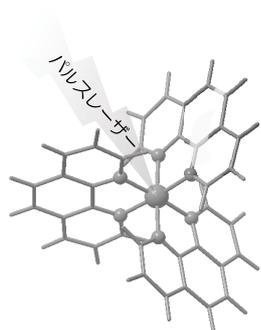
の時間発展を縦線で示したエネルギー位置で測定すると、XANES スペクトルの成分と同じ寿命をもって強度変化していることがわかる。したがってピコ秒の時間領域では、スピン状態と、結合状態変化、および鉄-窒素間の結合長変化が結合して光誘起 HS 状態が形成されており、加えて光誘起 HS 状態の緩和過程では、それらすべて変化が同時に LS 基底状態に戻っていることがわかる。

2.3 分子構造変化の高精度追跡

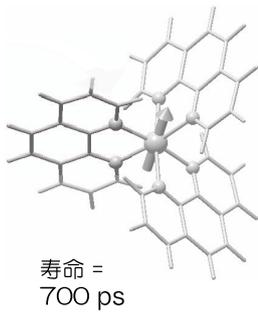
図5 (a) に示すように、吸収端より高エネルギー側に広範囲において現れる、構造情報を含んだ EXAFS 振動成分にも、光誘起による強い過渡的な変化が観測される。図5 (b) は、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の LS 基底状態と、HS 参照試料の $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ 、および $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ のレーザー

励起後 50 ps の光誘起 HS 状態の EXAFS 振動成分を抽出し、 k^2 の重み付けをした後、フーリエ変換した EXAFS スペクトルである。1~2 Å に現れるピークは鉄-窒素結合に対応し、位相シフトや後方散乱因子等を考慮したカーブフィット(点線)により、鉄と第一近接原子窒素間の構造情報を求めた。これより $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ では、光誘起後 50 ps において、鉄-窒素間の結合距離がおよそ 10% (0.17 Å) 伸びていることが求められた。図6は EXAFS 解析で得られた構造情報を用いて構造最適化を行い、LS→HS スピン転移に伴う分子構造を導いたものである。光励起による寿命 690 ps のスピン転移により、鉄のスピンが $S=0$ から $S=2$ に変化して分子内に磁性が発生し、それに伴い分子構造が膨張していることが時間分解 XAFS により直接観測

レーザー励起前
鉄-窒素：1.98 Å

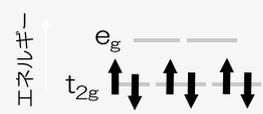


レーザー励起後
鉄-窒素：2.15 Å



鉄のスピンの状態

スピン=0 (磁性なし)



スピン=1 (磁性あり)

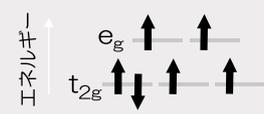


図6 レーザー励起による分子内の磁性と構造の変化。レーザー励起によって鉄のスピンの状態に図に示す変化が起こり分子磁石になる。また、スピン状態が変化した影響で鉄と窒素の距離が10%伸びて鉄フェナントロリン分子の形が膨らむように構造変化する。

された。

2.4 スペクトルの時間発展

図7に示すように、XANES領域におけるスペクトル強度の時間変化は一次指数関数によってフィットすることができる。したがって、減衰過程におけるスペクトル強度の時間変化は励起された分子の割合を示しており、光誘起高

スピン状態から低スピン基底状態への二準位間における、分子内、もしくは分子間の振動緩和に対応している。また、この強度の時間発展は、プリエッジ、XANES、EXAFSのすべての領域において同じ寿命をもつ。したがってピコ秒の時間領域では、スピン状態と、結合状態変化、および鉄-窒素間の結合長変化が結合して光誘起高スピン状態が形成されており、加えて光誘起高スピン状態の緩和過程では、それらすべて変化が同時に低スピン基底状態に戻っていることがわかる。

本研究で開発された時間分解 XAFS 法によって、原子スケールにおけるきわめて短い時間 (100 億分の 1 秒) の機能 (磁性) の変化を、その機能変化と結びついた分子構造の変化とあわせて同時に直接観測することに成功した⁹⁾。これは、超高速な光磁性現象のメカニズムを知ることができるといえる意味で、きわめて画期的なものである。このように光によって分子磁性が超高速に変化する現象を詳しく探求することで、超高速な超微小メモリーやスイッチの開発が推進されることが期待される。また、時間分解 XAFS 法は試料形状を選ばないため、分子磁石、磁性触媒、生物磁石といった分子中の磁性を利用した新技術における反応機構解析・物質設計に、大いに役立つことが期待できる。さらには、太陽光エネルギーの有効利用に向けた新規太陽光発電技術の開発や光触媒反応による CO₂ 固定化など、光エネルギー利用技術の高効率化を目指した基礎測定技術としても、今後の発展が期待される。

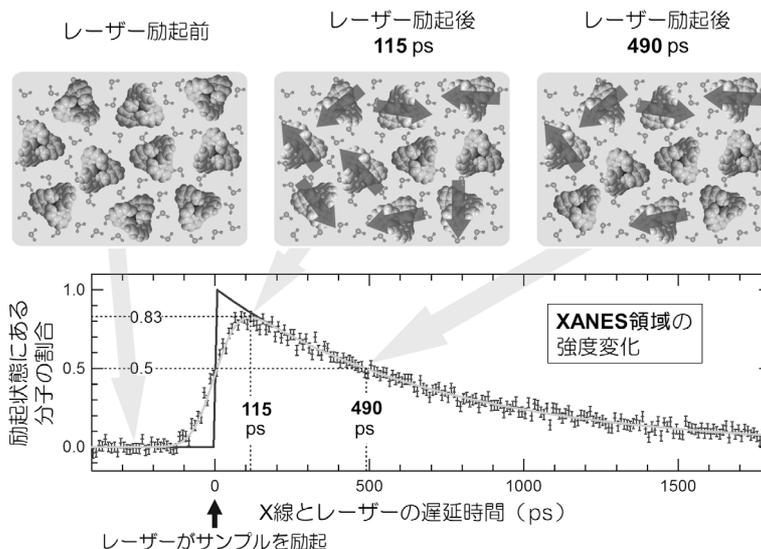


図7 XAFS スペクトル強度の時間変化。XAFS スペクトル強度の時間変化はレーザーによって励起された分子の割合を示す。矢印 (磁性を示す) をもつ鉄フェナントロリン錯体は励起された状態を示す。0 ps で励起された分子の半分は、490 ps で元の状態 (基底状態) に戻ることがわかる。

文 献

- 1) L. X. Chen, W. J. H. Jäger, G. Jennings, D. J. Gosztola, A. Munkholm and J. P. Hessler: "Capturing a photoexcited molecular structure through time-domain X-ray absorption fine structure," *Science*, **292** (2001) 262-264.
- 2) F. Schotte, M. Lim, T. A. Jackson, A. V. Smirnov, J. Soman, J. S. Olson, G. N. Jr. Phillips, M. Wulff and P. A. Anfinrud: "Watching a protein as it functions with 150-ps time-resolved X-ray crystallography," *Science*, **300** (2003) 1944-1947.
- 3) H. Ihee, M. Lorenc, T. K. Kim, Q. Y. Kong, M. Cammarata, J. H. Lee, S. Bratos and M. Wulff: "Ultrafast X-ray diffraction of transient molecular structures in solution," *Science*, **309** (2005) 1223-1227.
- 4) K. Ichiyangi, S. Adachi, S. Nozawa, Y. Hironaka, K. G. Nakamura, T. Sato, A. Tomita and S. Koshihara: "Shock-induced lattice deformation of CdS single crystal by nanosecond time-resolved Laue diffraction," *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 231918.
- 5) A. Tomita, T. Sato, K. Ichiyangi, S. Nozawa, H. Ichikawa, M. Chollet, F. Kawai, S.-Y. Park, T. Tsuduki, T. Yamato, S. Koshihara and S. Adachi: "Visualizing breathing motion of internal cavities in concert with ligand migration in myoglobin," *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **106** (2009) 2612.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) J. K. McCusker, K. N. Walda, R. C. Dunn, J. D. Simon, D. Magde and D. N. Hendrickson: "Subpicosecond 1MLCT. fwdarw. 5T2 intersystem crossing of low-spin polypyridyl ferrous complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 298-307.
- 9) 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.

(2010年12月12日受理)