

# SACLA を用いた溶液化学反応のフェムト秒時間分解 X線吸収分光

鈴木俊法

京都大学大学院理学研究科化学専攻 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

要旨

X線自由電子レーザー (SACLA) は、第三世代放射光では困難であったフェムト秒領域の時間分解 X線吸収分光 (TRXAS) を強力に推進する機会を与えている。本稿では、鉄オキサレート錯体水溶液の光還元・解離反応を例に、X線を透過型回折格子で分割し信号光と参照光の差を検出する Dual Beam 直接吸収分光法と、単色化した X線的光子エネルギーを掃引しながら全 X線蛍光を観測する蛍光励起法について紹介する。最後に溶液の時間分解共鳴 X線非弾性散乱 (TRRIXS) について簡単に触れる。

## 1. はじめに

19世紀末に Würzburg 大学の Röntgen が X線を発見して以来、X線は医学を中心に、物質の非破壊的分析に広く利用されてきた。現在、物質科学の先端的研究において最も強力な X線源は、brilliance, 安定性, ビームタイムの供給量などから判断して、電子蓄積リングを利用した第3世代放射光施設 (例えば SPring-8 など) であろう。しかし、放射光では実現できない特殊な実験を可能にするために、線形加速器を利用した X線自由電子レーザー (XFEL) が世界中で建設されている。既に、FLASH, LCLS, SACLA 等が稼働し、パルス尖頭値, コヒーレンス, 短パルスを利用した実験で成果が上がっている。XFEL が要求される重要課題の一つは、構造生物学における分子構造解析の新しい方法論の開発である。タンパク分子をマクロサイズに結晶化し極低温で X線回折を行う従来の方法から、極短時間幅の高強度 X線パルスをマイクロメートル以下の微結晶あるいは分子に照射し、散乱データから構造決定を行う方法 (serial femtosecond crystallography) への転換が志向されている<sup>1-3)</sup>。一方、物質科学においても XFEL を利用した実験への期待は高く、例えば太陽エネルギー変換に関わる電子移動過程, 界面化学素過程の解明等が重要な柱となっている。本稿では、SACLA を利用したフェムト秒領域の時間分解 X線吸収分光 (TRXAS: time-resolved XAS) と溶液化学反応研究への応用について紹介する。放射光を用いた TRXAS については優れた総説<sup>4-7)</sup>が発表されているので、興味のある読者は是非参考にされたい。

X線吸収分光法 (XAS: X-ray absorption spectroscopy) は、分子の内殻電子の遷移を観測する。X線吸収強度は、光子エネルギーが内殻電子軌道からイオン化連続帯への電子遷移に到達すると急激に増大する。この立ち上がり

が X線吸収端である。吸収端より低エネルギー側には、内殻軌道から非占有束縛電子軌道への遷移が弱く観測される。一方、吸収端を越えたエネルギー領域にはゆるやかな振動構造が現れ、この振動は原子から放出された光電子の外向波が近傍の原子に散乱されて起こる波動関数の干渉によるものである。このような X線吸収微細構造 (XAFS: X-ray absorption fine structure) は、長距離秩序のない溶液, 生体試料, 非晶質についても化学構造の情報を与えるため有用である。

化学反応は価電子によって支配され、内殻電子は化学反応の傍観者にすぎない。にもかかわらず、XAS が化学反応の研究に有効な理由は次の三点に纏められる。第一に、X線の光子エネルギーを選ぶことで、特定の元素を選択的に観測できる。1s, 2s, 2p のような原子核の最も近傍にある内殻電子は核電荷の影響を強く受け、原子番号に依存した軌道エネルギーを持つからである。第二に、内殻電子軌道のエネルギーが価電子の影響を受けて僅かに変化する。この電子エネルギーの「化学シフト」は、変化の割合としては小さいが絶対値としては eV 程度であり比較的観測が容易である。化学シフトは原子の化学結合状態や酸化数に関する極めて重要な情報を提供する。第三に、XAFS は非晶質に対しても観測することができ、特定の原子周りの分子構造の情報を与える。以上のような3つの特徴は、いずれも可視・紫外領域の価電子の分光にはないものである。

TRXAS は可視・紫外の励起レーザーと X線源を用い、励起 (ポンプ) 光パルスで試料を励起し、遅延時間をおいた後に (プローブ) X線パルスを用いて吸収を観測する超高速分光法である。パルスの時間間隔の関数として X線吸収の強度やスペクトルを観測する方法 (ポンプ-プローブ法) であり、検出装置の時間応答特性には依存しないため、時間分解能は光や X線パルスの時間幅で決まる。

TRXASの性能は、ポンプとプローブの光源の性能の積になる。例えば、放射光を用いるTRXAS方法では、放射光が数十MHzの繰り返し周波数を持っていても、同期レーザーの繰り返し周波数がkHz以下では放射光の性能を十分に生かせない。数MHzの繰り返し周波数を持つ可視・紫外レーザーの導入によって、信号積算能率は飛躍的に改善した<sup>8)</sup>。一方、放射光によるX線パルスの時間幅は30-100 psと長いので、フェムト秒領域の超高速過程の追跡は困難である。そのため、海外の放射光施設(例えば、Advanced Light Source, Swiss Light Sourceなど)では、蓄積リングの偏向磁場中で電子バンチにフェムト秒レーザーパルスを照射し、フェムト秒のX線パルスを発生する方法(Time Slicing法)を開発した<sup>9-12)</sup>。しかし、この方法で得られる1パルス当たりの光子数はまさに指で数えられる程度であり分光実験は容易ではなかった。フェムト秒のX線パルスを得る他の方法論として、高強度のフェムト秒レーザー光を金属に集光してプラズマを発生し、放射される連続X線を分光に利用する方法も利用されている<sup>13-16)</sup>。この方法の利点は、1台の高強度フェムト秒レーザーでポンプ光とプローブX線を発生するためジッターが無いことだが、高強度レーザーは10 Hz程度の低繰り返し周波数であることや、標的金属がレーザー光でスパッタされる問題があった。そのため最近では、kHzのレーザー<sup>17-20)</sup>を用いて水溶液<sup>21,22)</sup>や液体金属<sup>23,24)</sup>を使ってX線を発生する実験も報告されているが、数は非常に限られている。

XFELは、かつてない高いbrillianceを持つ新しい光源である。加速した電子バンチを数百メートルのアンジュレーター列に入射し、発生した電磁波と電子バンチを相互作用させることで電子のマイクロバンチ構造を形成し、コヒーレントなX線をアンジュレーター中で指数関数的に増幅する。パルス幅は10 fs程度で、光子数は $10^{11}$ - $10^{12}$ /pulseに達する。SACLAの現在の性能をTable 1にまとめる。繰り返し周波数は30 Hzであり、光子エネルギーは4-15 keVと硬X線領域にある。現時点でのXFELによるX線パルスの発生は、自然放出光の自己増幅(SASE: self-amplification of spontaneous emission)による確率的な過程であるため、光子数、スペクトル、そして時間構造はショット毎に変化する。X線のパルス幅は10 fs程度で

Table 1 Performance of SACLA BL3.

Electron beam current	5.1-8.5 GeV
Peak current	> 3 kA
Repetition rate	30 Hz (max 60)
Photon energy	4.0-15 keV
Pulse intensity	500 $\mu$ J@10 keV
Pulse duration	2-10 fs

あるが、XFELと可視紫外レーザーの電気的な同期精度には限界があるため実効的な時間分解能は100-200 fsである。7 keV付近のX線パルスの安定性は30パルス平均で約10%程度、バンド幅は約30 eVである。スペクトルはパルス毎に揺らぐスパイク状の構造を持ち、このスペクトルを分光して実験に用いる場合は強度揺らぎが増大する。SASE-FELでは、このような揺らぎと上手につきあうことが必要である。

## 2. 液体のTRXAS

X線領域の吸収断面積は紫外域にある価電子の吸収断面積よりも数桁小さい。K殻(主量子数1)の吸収断面積はL殻(主量子数2)より小さいため、硬X線領域のTRXASは更に難易度が高い。X線に対する光学密度を高めるために試料濃度(あるいは試料厚み)を大きくすると、可視・紫外励起光に対する光学密度が高くなりすぎ、試料内部に侵入しない。一方、可視・紫外光のパルスエネルギーを高めると、多光子励起過程や溶液のブレイクダウン(イオン化)が起こる。したがって、低い光学密度で実験を可能にする高感度なX線吸収分光法が必要である。

X線吸収信号を検出する最も直接的な方法は、透過光の強度減衰を観測する方法(直接吸収法)である。しかし、光学密度の低い試料に対してはアクションスペクトル法(または励起スペクトル法)がより高い検出感度を与える。励起スペクトル法は、単色化されたX線の光子エネルギーを掃引しながら、試料から発せられるX線蛍光や荷電粒子の強度を観測する方法であり、蛍光や粒子放出の量子収率が入射X線の光子エネルギーに依存しなければ、スペクトルは吸収スペクトルと一致する。これらの直接吸収法と励起スペクトル法のどちらが有利であるかは必ずしも自明でない。アクションスペクトル法は高感度であるが、X線を単色化すると強度ゆらぎは一層大きくなるし、X線の光子エネルギーを掃引するのに時間がかかるからである。以下では、SASE-XFELのバンド幅(約30 eV)を利用した広帯域同時測定による直接吸収分光と蛍光励起法の二つの事例について紹介する。

### 2.1 直接吸収(dual beam multiplex detection)法

Fig. 1にDual Beam Multiplex Detection法による実験装置図を示す<sup>25,26)</sup>。この方法では、SACLAのX線パルスを透過型回折格子で分割し、+1および-1回折光を信号パルスと参照パルスに利用する<sup>25)</sup>。分割された後のパルスエネルギーは、各々1  $\mu$ J程度(光子数は $1 \times 10^9$ /パルス程度)となる。試料水溶液は高速液体クロマトグラフィ(HPLC)用のポンプで加圧し、内径25から400  $\mu$ mの溶融石英キャピラリーから放出した円柱状液体ジェットとする。信号パルスと参照パルスは、どちらも楕円反射鏡で250  $\times$  25  $\mu$ mの縦長のスポットに集光され、そのうち信

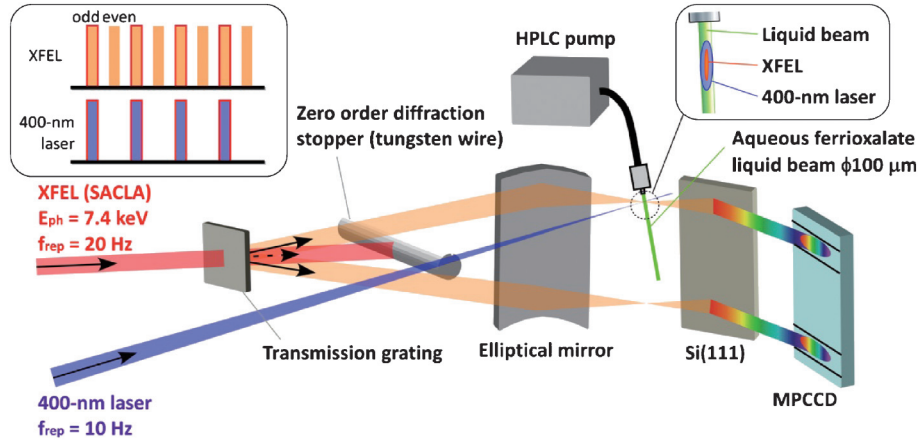


Fig. 1 (Color online) Schematic diagram of time-resolved direct X-ray absorption spectroscopy using SACLA.<sup>26)</sup>

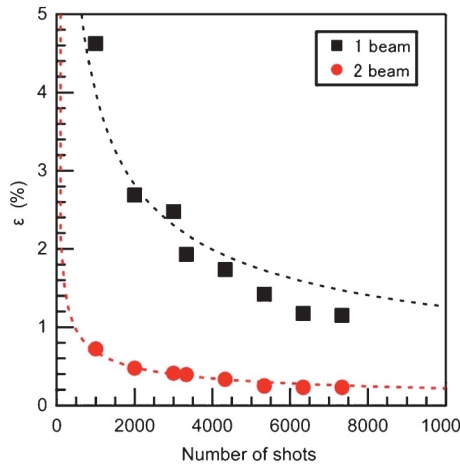


Fig. 2 (Color online) Lowest detectable absorbance (2% corresponds to absorbance of 0.01).<sup>26)</sup>

号パルスのみが試料を通過し、参照パルスは試料を通過しないようにする。これらのパルスを Si(111)結晶分光器で分光し、多チャンネル検出器 (MPCCD: multiport charge coupled device<sup>27)</sup>) で同時測定する。分光器が検出できるエネルギー範囲は67 eVであり入射 X 線のエネルギー全体を観測できる。検出器の1ピクセルは0.35 eVに対応し、検出器のエネルギー分解能は Bragg 反射の回折強度曲線の半値幅 (Darwin 幅) によって約 1 eV になる。MPCCD の各ピクセルに入射する X 線の光子数は  $10^2$ – $10^3$ /パルスである。

Dual Beam 法を採用せず、単一の X 線ビームを試料に透過させ、奇数番目の X 線パルスに同期して励起光パルスを照射してスペクトルを観測し、(励起パルスを照射しない) 偶数番目の透過 X 線スペクトルと比較してポンプロープ信号を抽出することもできる。しかし、この方法では、Fig. 2 に示すように6000パルスペアまで積算しても、吸光度変化の1%の変化を検出することも難しい<sup>26)</sup>。一方、Dual Beam 法で信号パルスと参照パルスの比を取

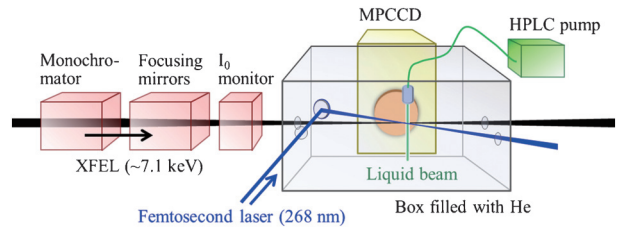


Fig. 3 (Color online) Schematic diagram of time-resolved X-ray fluorescence excitation spectroscopy using SACLA.<sup>28)</sup>

りながら奇数番目と偶数番目の X 線を比較すれば、検出可能な最小吸光度変化は0.2%に達する。この変化量は、分光システムの最小エネルギー分解能 (0.35 eV) における光子数35 photons/pulse に対応し<sup>26)</sup>、その誤差は3.5 photon/pulse に相当する。これは、MPCCD のシステムノイズ (1.8 photon) にほぼ等しい。したがって、これ以上に感度を高めるためにはシステムノイズを低減するか、分光器の透過率を改善しなければならない<sup>26)</sup>。

## 2.2 蛍光励起法

Fig. 3 に蛍光励起法による実験装置図を示す<sup>28)</sup>。SACLA の X 線パルスを Si(111)結晶分光器で約1.3 eV のエネルギー幅に単色化し、Kirkpatrick-Baez 鏡で液体ジェットに集光する。スポットサイズは実験によって異なるが、この実験では直径約 1 μm に集光した<sup>29)</sup>。液体ジェットの直径は50–100 μm であった。蛍光励起法では、X 線吸収スペクトルを観測するために入射 X 線パルスの強度と液体からの X 線蛍光強度を同時測定する。受光面積  $25.6 \times 51.2 \text{ mm}^2$  の MPCCD を試料から100 mm の位置に置いた場合、検出立体角は0.12 sr である。ただし、MPCCD は高感度であるが飽和しやすいため、実験に応じてフォトダイオードを検出器として利用する。受光面積が  $5.6 \times 5.6 \text{ mm}^2$  のフォトダイオードを試料から16 mm の位置に置けば0.12 sr が実現できる。先に述べたように、

SASE-XFEL のパルスは30 eV 程度のバンド幅を持つため、このバンド幅の範囲内では結晶分光器を動かして X 線の光子エネルギーを掃引する。この範囲の測定が終了すると、アンジュレーターの状態を変化させて X 線パルスの中心エネルギーをシフトし、再び結晶分光器を動かして測定を繰り返す。

Fig. 4 (a) に 1.3 eV に単色化された後の X 線パルスの強度ヒストグラムを示す。かなりの揺らぎを持つことが分かる<sup>28)</sup>。ところで、蛍光強度  $F(E)$  は入射する X 線パルスに比例するため、次の式で表される。

$$F(E) = C\sigma_{\text{abs}}(E)\Phi_{\text{fluo}}\Phi_{\text{det}}P(E)$$

$E$  は X 線の光子エネルギー、 $C$  は比例定数、 $\sigma_{\text{abs}}$  は吸収断面積、 $\Phi_{\text{fluo}}$  は蛍光量子収率、 $\Phi_{\text{det}}$  は検出量子収率、そして  $P(E)$  は入射 X 線のパルスエネルギーである。この式から、 $F(E)$  と  $P(E)$  の間には次の関係があることがわかる。

$$\left. \frac{dF}{dF} \right|_{\text{at } E} = C\sigma_{\text{abs}}(E)\Phi_{\text{fluo}}\Phi_{\text{det}}$$

すなわち、 $F(E)$  と  $P(E)$  の線形のプロットの傾きから  $\sigma_{\text{abs}}$  が得られる。Fig. 4 (b) は、実測の  $F(E)$  と  $P(E)$  の間に非常に良い直線関係があることを示している。したがって、入射 X 線のパルスエネルギーの揺らぎがそのまま吸光度の決定誤差に直接反映されるわけではない。300 ショット以上について  $F(E)$  と  $P(E)$  の相関を取れば  $\sigma_{\text{abs}}$  の

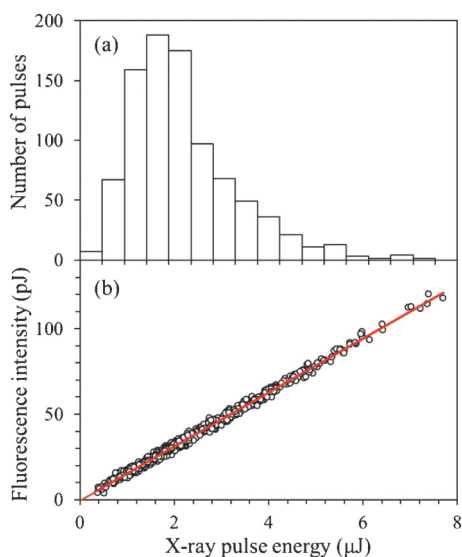


Fig. 4 (Color online) (a) Histogram of the X-ray pulse energy for 900 shots. (b) Shot-to-shot fluorescence intensity plotted against the X-ray pulse energy obtained at an X-ray photon energy of 7.125 keV. The slope obtained using linear least squares fitting is taken as the fluorescence intensity.<sup>28)</sup>

決定精度は0.5%に達する<sup>28)</sup>。

### 2.3 定常状態スペクトルの比較

Fig. 5 は、直接吸収法と蛍光励起法で得られた鉄オキサレート錯体  $[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  の X 線吸収スペクトルである（錯体の構造を Fig. 6 に示す）。二つの全く異なる方法で測定されたスペクトルが、絶対エネルギーやスペクトル構造のいずれにおいても非常に良く一致することが分かる。これらのスペクトルは異なる条件で測定されているため、Fig. 5 から直ちに感度を比較することはできないが、スペクトルの測定時間を総合した TRXAS の感度は、蛍光励起法が直接吸収法に比べて約 1 桁高いと結論される。意外に差が小さいのは、光子エネルギーをスキャンする時間が含まれるためである。希薄水溶液では溶質の分子数に比べて溶媒の水の分子数が圧倒的に大きい、硬 X 線領域での水の X 線吸収断面積が小さいことと蛍光量子収率が鉄に比べて 50 倍程度小さいため、背景信号は比較的小さい。

### 2.4 時空間アライメントと時間分解能

TRXAS を行うためには、励起光と X 線を時空間的に一致させる必要がある。フェムト秒可視・紫外レーザーは、XFEL の加速器に利用されている RF 周波数を参照信号と

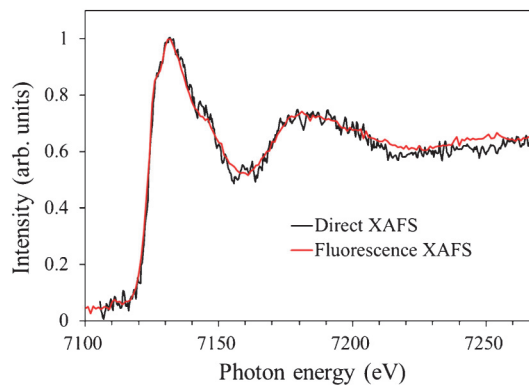
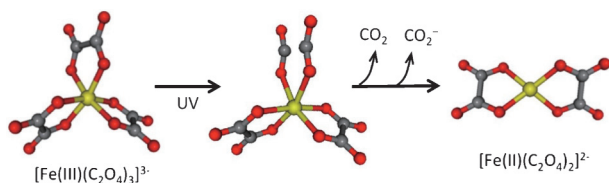


Fig. 5 (Color online) X-ray absorption spectra of aqueous  $[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  solutions measured using the dual beam multiplex detection method and the fluorescence excitation method. With the former method, a single absorption spectrum covering the 30 eV bandwidth of an X-ray pulse was obtained on a shot-to-shot basis and integrated for 10,000 shots. Five such spectra were similarly measured for different energy regions by shifting the X-ray pulse spectrum, and these were then combined to obtain the entire spectrum, shown in black. The sample concentration used for this method was 500 mM. With the latter method, monochromatized X-ray pulses (spectral width of 1.3 eV) were generated and energy-scanned stepwise over the original 30 eV bandwidth to obtain a single spectrum. The detected fluorescence intensity was averaged for 600–1,200 shots at each X-ray energy step in the scanned region. Five such spectra were combined to produce the spectrum shown in red. The sample concentration used for the TFY method was 40 mM.



**Fig. 6** (Color online) Molecular structures of  $[\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  and  $[\text{Fe(II)(C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  and the reaction mechanism. The structure shown in the middle is not a stable species but a transient structure with one of the C-C bonds dissociated by the ligand-to-metal charge transfer. Fe, C, and O atoms are shown in yellow, grey and red, respectively.

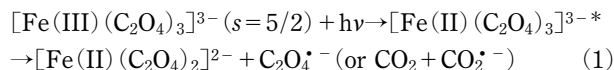
してX線パルスに同期されている。まず試料位置にフォトダイオードを設置して励起光とX線のパルス到着時間を測定しながら可視・紫外レーザーの発振タイミングを電氣的に調整した後、励起光パルスの光路長を可動鏡で微調整して到着時間が50 ps以内になるように調整する。それ以下の精密な時間合わせは、試料のポンプ-プローブ信号を見ながら行う。時間原点を見つけるためには、空間的な位置合わせができていないことが前提である。空間的な位置合わせには様々な方法があるが、例えば試料位置にCe:YAG結晶を置き、X線の照射位置で蛍光を発生してCCDカメラで撮像した後、この蛍光スポット画像に重なるように紫外光を合わせる。あるいは、試料位置にピンホールを設置して、紫外光やX線の透過光が最大となるように合わせることも可能である。

ただし、一度タイミングを合わせても、可視・紫外レーザーの発振器とXFELの加速器の間の同期がドリフトする。経験上、施設全体の温度変化の大きな夜間の実験において遅延時間のドリフトが大きく、1 ps程度になる。したがって、フェムト秒領域の分光を行う場合には注意を払う必要がある。既に、X線パルスの一部をサンプリングし、その到達時間をショット毎に測定し、実験終了後に実測の遅延時間でデータを並べ替える方法が用意されている。ただし、SACLAのX線のパルス幅は10 fs程度であるのに対して、同期レーザーのパルス幅は可視域で数十fs、紫外域で100 fs程度あるため(波長変換結晶の厚みなどにも依る)、実効的な時間分解能は50–200 fsと考えるのが妥当である。XFELを用いたポンプ-プローブ分光は未だ改善の余地がある。

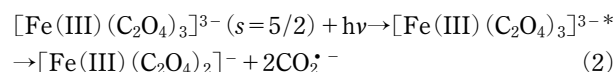
### 3. 鉄オキサレート錯体水溶液の紫外光励起TRXAS

具体例として $[\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ のTRXASについて紹介する<sup>28)</sup>。 $[\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ は、光還元反応を起こす分子として無機化学や環境化学の分野では良く知られているが反応機構は明らかでない。錯体は正八面体構造を取り(点群Oh)、鉄原子の3d軌道は二重縮重した $e_g$ 軌道と三重縮重した $t_{2g}$ 軌道に分裂する。配位子と鉄の相互作用

は強くないため、 $e_g-t_{2g}$ 軌道エネルギー差は小さい。その結果、Pauliの原理によって基底電子状態は高スピン状態になる。この錯体の光還元反応の量子収率は1を超える場合があると報告されている<sup>30)</sup>。ということは、錯体から配位子が解離して二次的な還元反応が起こることを意味する。紫外光を吸収した際に起こる光還元反応機構としては、次の二つの機構が提案されている。



および



(1)は光励起によって鉄原子が還元される他、錯体から1個の陰イオンが放出されて他の分子との二次的な還元反応を起こす説であり<sup>31)</sup>、(2)は錯体が2個の陰イオンを放出し、還元反応は全て二次反応で起こるという説である<sup>32,33)</sup>。

我々は0.1 M  $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を対象に、蛍光励起法を利用して鉄のK吸収端近傍のTRXASを行った(Fig. 7)<sup>28)</sup>。励起光は268 nmのフェムト秒パルスである。Fig. 7(a)は、紫外光照射後に異なる時間で観測したスペクトルである。Fig. 7(b)は、光照射後のスペクトルから照射前のスペクトルを引いた差スペクトルであり、その拡大図が(c)である。これらの実験結果は幾つかの重要な特徴を示している。K吸収端は光照射直後に低エネルギー側に少なくとも3 eV以上red-shiftする。その後、3 ps以内にred-shiftの大きさが減少する。3 psから100 psまでスペクトル変化はなく、主要な光化学反応は3 ps程度で終了している。

まず3 psで生成する分子の同定を行う。光励起後に観測されたスペクトルは、基底電子状態の $[\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ と光反応生成物のスペクトルの混合物となっているが、生成物の吸収端が大きく低エネルギー側にシフトしていることは明らかである。スペクトルが100%生成物のものであったと仮定するならば、観測された3 eVのシフトが生成物の吸収端のシフト量そのものになる。スペクトル変化のレーザー強度依存性を解析した結果、Fig. 7のスペクトルにおける励起効率は約50%と求められ、生成物のK吸収端のred-shiftの大きさは6 eVと結論された。

光励起によってK吸収端がred-shiftしたという事実は、光励起によって内殻電子が不安定化したこと、つまり鉄原子が還元されたことを示唆するが、他の解釈の可能性も検討した。例えば、鉄錯体の中には $[\text{Fe(II)(bpy)}_3]^{2+}$ のような有名なスピנקロスオーバー錯体があり、 $[\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ についてもスピנקロスオーバーを検討

する必要がある。そこで、考えられる反応生成物について、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) によって K 吸収端の予測を行った (Table 2)。その結果、大きな red-shift (~6 eV) を示すのは鉄が還元された場合のみで、 $[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  が配位子数を保ったままスピン状態を変えても、実測のような red-shift は期待されないことが分かった<sup>28)</sup>。さらに、Fig. 6 のスペクトルから生成物の X 線吸収スペクトルを抽出したところ、吸収端が red-shift しているだけでなく、吸収端より高エネルギー側の振動構造の振幅が減少していることがわかった。振幅の減少は、錯体の対称性が低下したこと (金属-配位子間の結合距離が不均一になったり、配位子数が減少したこと) を意味する。そこで、配位子が一つ解離した 4 配位の  $[\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  (Fig. 6 参照) に期待される XAFS を予測したところ、実験から抽出された生成物のスペクトルと良い一致を示し

た。このことから、 $[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  の超高速過程は、配位子から金属への電子移動 (LMCT) による分子内還元反応と、それに引き続く高速な配位子の解離反応であることが明らかになった<sup>28)</sup>。解離された配位子が溶液中で他の分子と二次的な還元反応を起こすには 100 ps より長い時間がかかる。

配位子はどのように錯体から解離するのだろうか。X 線のエネルギーを固定して吸収強度の時間プロファイルを測定した結果を Fig. 8 に示す<sup>28)</sup>。時間分解能は 200 fs である。親分子の吸収端より低エネルギー側の信号は生成物によるものであり、紫外光励起と共に増大し 3 ps 以降もプラトーを示す。吸収端より高エネルギー側では、親分子の吸収が減少する効果が大きいため、光励起と共に吸収強度が減少する。さらに、詳細に見ると時間変化は二重指数関数の様相を呈していることが分かる。そこで、これらのスペクトル変化全体を最小二乗フィット (グローバルフィット) すると、スペクトル変化が 140 fs と 3 ps の二つの時定数で表せることが分かった<sup>28)</sup>。このことから、配位子の解離には 2 つの素過程が含まれていると考えられる。

この錯体の量子化学計算を行ったところ、LMCT が起こるとオキサレート配位子の電子状態は中性の  $\text{CO}_2$  と  $\text{CO}_2^-$  の錯合体となり C-C 結合が断裂することがわかった<sup>28)</sup>。さらに、Fe(II) と  $\text{CO}_2$  の間の結合は非常に弱いため、 $\text{CO}_2$  が解離放出される。これが時定数 140 fs で起こる変化である。その後 3 ps に起こる変化は、 $\text{CO}_2^-$  の解離放出である。実験では、吸収端が最初に大きく red-shift した後、そのシフト量が減少する様子が観測されたが、Table 2 を見て分かるように  $\text{CO}_2^-$  を放出した  $[\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  の吸収端は  $[(\text{CO}_2)\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$  よりも red-shift が小さくなると予測されている。これは実験結果を良く説明する。

以上のように、SACLA を用いた TRXAS によって、鉄オキサレート錯体の光還元反応は、(1) の反応機構であることが確かめられたが、配位子の解離は 2 段階で進み、最初は  $\text{CO}_2$  次に  $\text{CO}_2^-$  が解離することが新たに分かった<sup>28)</sup>。この結果をさらに確認するためには、赤外レーザーを用いた超高速振動分光や量子力学・古典力学ハイブリッド計算 (QM/MM) による本格的な化学反応シミュレーションが有効である。TRXAS は他の金属錯体にも適用可能であると同時に、太陽電池や光触媒ナノ粒子<sup>34)</sup> の分散水溶液等に対する応用も興味深い。我々は光触媒ナノ粒子に関する実験を進めている。

既に述べたように、TRXAS を初めとするポンプ

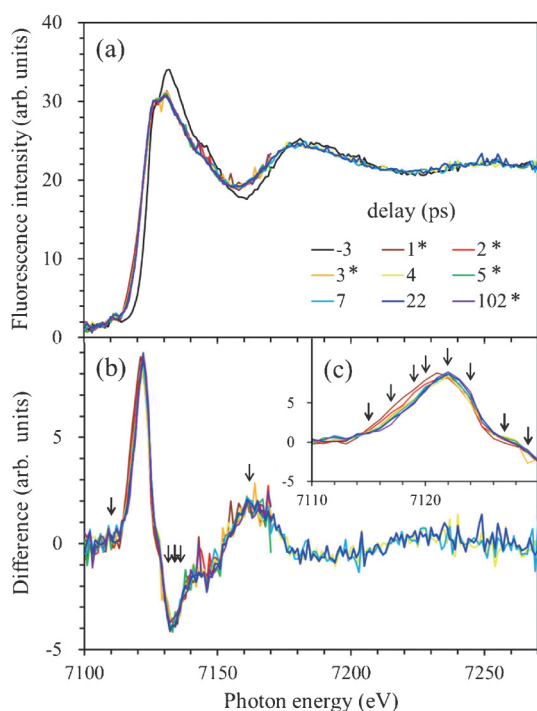


Fig. 7 (Color online) (a) Time-resolved X-ray absorption spectra of an aqueous  $[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  solution observed at various time delays.<sup>28)</sup> The excitation wavelength is 268 nm. (b) Difference spectra between those obtained at positive delay times and that measured at a delay of -3 ps. (c) Expanded views of the reddest region of the difference spectra, revealing a blue-shift. The arrows in the figure are the excitation energies at which the decay profiles were measured, as shown in Fig. 8.

Table 2 Calculated binding energies of Fe(1s) electron (eV).

$[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (s=5/2)	$[\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (s=2)	$[(\text{CO}_2)\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ (s=5/2)	$[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (s=2)	$[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-}$ (s=5/2)	$[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (s=3/2)	$[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (s=1/2)
7152.7(0)	7147.9(-4.8)	7147.0(-5.7)	7154.0(1.3)	7154.1(1.4)	7151.4(-1.3)	7150.6(-2.1)

The numbers in parentheses are the relative values (eV).

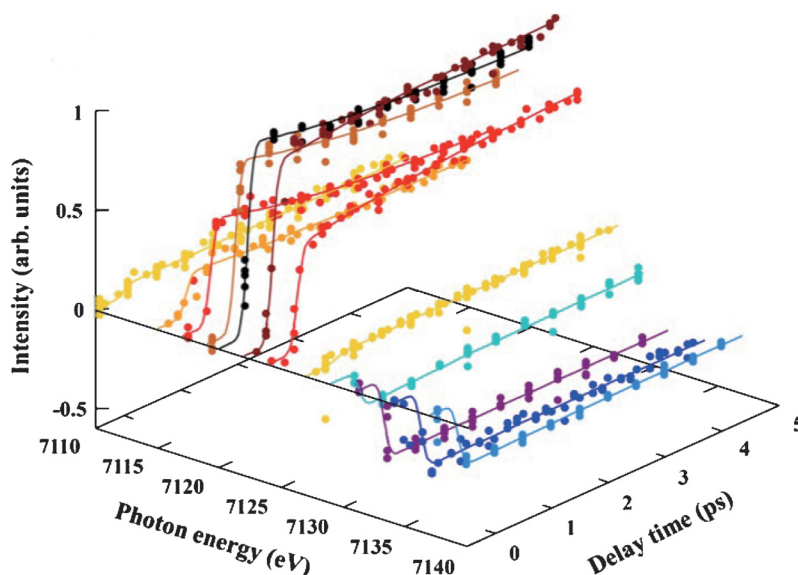


Fig. 8 (Color online) Time profiles of the X-ray fluorescence intensities at different X-ray photon energies and the global fit of the exponential decay curves; the X-ray photon energies employed for these measurements are indicated by the arrows shown in Fig. 7.<sup>28)</sup>

ローブ実験のパフォーマンスはXFELだけでなく同期レーザーの性能に大きく依存する。同期レーザーには、出力パルスエネルギーやビーム出射方向の更なる安定性、数十fs程度の紫外パルス時間幅が必要である。同期レーザーの性能向上によって、SACLAを用いた時間分解分光の力量はさらに高まる。

#### 4. TRRIXS (時間分解共鳴非弾性 X 線散乱) による化学反応の研究

蛍光励起法によるXASでは全X線蛍光強度を観測したが、蛍光を分光測定すればX線発光分光(X-ray Emission Spectroscopy)<sup>35)</sup>や共鳴非弾性X線散乱(Resonant Inelastic X-ray Scattering)が実現できる。RIXSは内殻電子を外殻軌道に励起した際に観測されるX線発光(散乱)であり、光子の吸収と放出を二次摂動論で同時に記述することで理解される。入射X線の光子エネルギーを連続的に変えながら、放出されるX線のスペクトルを観測すれば、RIXSは2次元マップとして得られる。X線発光を分光する結果、RIXSの信号強度はXASに比べて数桁も低下するが、既にLCLSでは時間分解RIXS(TRRIXS)にも成功している。放射光とXFELでのRIXSの感度の差については、次のようなデータが報告されている。メタノールやエタノール純液体の酸素K吸収端でのRIXSをLCLSのSXRビームラインにおいて行くと、単位時間・単位面積当たりの入射X線光子数が $8 \times 10^6$  photons/(ps  $\times$   $\mu\text{m}^2$ )を越えた際に(多光子過程による)スペクトル変形が観測された<sup>36)</sup>。そこで、この値を下回るフルエンスで実験すると、結局単位時間当たりの入射X線光子数

はBESSYIIのU41-PGMビームラインの200分の1になった<sup>36)</sup>。この結果は、第3世代放射光施設がRIXSのパフォーマンスにおいてXFELを上回るとことを示すが、同時に(RIXSは厳しいのではないかと予想された)比較的低繰り返し周波数のXFELでも現実にRIXSが可能である事を示している。2015年に、Wernetらは、LCLSにおいてFe(CO)<sub>5</sub>のエタノール溶液を266 nmの励起光パルスで励起し、その後のCO配位子の解離とエタノールの配位結合反応をTRRIXSで追跡しNature<sup>37)</sup>に論文発表した。RIXSで分子が吸収・放出したX線光子にエネルギー差がある場合(非弾性散乱)、そのエネルギー差は分子内部の価電子状態のエネルギー差に対応する。そのため、RIXSマップは分子の価電子状態のエネルギー構造や電子相関を反映する。観測されたRIXSマップと量子化学計算で予測されたマップと比較することで、過渡化学種の構造や電子状態が議論された。このような実験は、現時点では未だデモンストレーションの域を出ない印象もあるが、研究のノウハウが着々と積み上げられている。RIXSは固体物性の研究においても大きな役割を果たしてきたため、XFELを用いたTRRIXSは固体の素励起、超高速化学反応の研究(Femtochemistry)においても今後の応用が期待される。kHzやMHz領域のXFELが欧州や米国で準備されており、フェムト秒領域のTRRIXSは更に発展すると考えられる。

#### 謝辞

本研究は、文部科学省X線自由電子レーザー重点戦略研究課題「溶液化学のXFEL時間分解分光の開拓」(代表者:鈴木俊法)によって行われた。分担者である三沢和彦

(東京農工大), 小城吉寛 (理研), 犬伏雄一 (JASRI) ならびに片山哲夫 (JASRI) の諸氏に感謝する。また, 小原祐樹氏 (東京農工大) をはじめとする京大, 東京農工大, 理研の職員・大学院生, 矢橋牧名, 富樫格氏をはじめとする SACLA のスタッフ, 量子化学計算を行った Petr Slavicek 氏に心から御礼を申し上げたい。本稿を放射光ならびに XFEL の研究に献身された故永園充博士に捧げる。

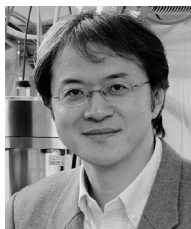
### 参考文献

- 1) S. Boutet, L. Lomb, G. J. Williams, T. R. M. Barends, A. Aquila, R. B. Doak, U. Weierstall, D. P. Deponte, J. Steinbrener, R. L. Shoeman, M. Messerschmidt, A. Barty, T. A. White, S. Kassemeyer, R. A. Kirian, M. M. Seibert, P. A. Montanez, C. Kenney, R. Herbst, P. Hart, J. Pines, G. Haller, S. M. Gruner, H. T. Philipp, M. W. Tate, M. Hromalik, L. J. Koerner, N. Van Bakel, J. Morse, W. Ghonsalves, D. Arnlund, M. J. Bogan, C. Caleman, R. Fromme, C. Y. Hampton, M. S. Hunter, L. C. Johansson, G. Katona, C. Kupitz, M. N. Liang, A. V. Martin, K. Nass, L. Redecke, F. Stellato, N. Timneanu, D. J. Wang, N. A. Zatsepin, D. Schafer, J. Defever, R. Neutze, P. Fromme, J. C. H. Spence, H. N. Chapman and I. Schlichting: *Science* **337**, 362 (2012).
- 2) W. Liu, D. Wacker, C. Gati, G. W. Han, D. James, D. J. Wang, G. Nelson, U. Weierstall, V. Katritch, A. Barty, N. A. Zatsepin, D. F. Li, M. Messerschmidt, S. Boutet, G. J. Williams, J. E. Koglin, M. M. Seibert, C. Wang, S. T. A. Shah, S. Basu, R. Fromme, C. Kupitz, K. N. Rendek, I. Grotjohann, P. Fromme, R. A. Kirian, K. R. Beyerlein, T. A. White, H. N. Chapman, M. Caffrey, J. C. H. Spence, R. C. Stevens and V. Cherezov: *Science* **342**, 1521 (2013).
- 3) L. Redecke, K. Nass, D. P. Deponte, T. A. White, D. Rehders, A. Barty, F. Stellato, M. N. Liang, T. R. M. Barends, S. Boutet, G. J. Williams, M. Messerschmidt, M. M. Seibert, A. Aquila, D. Arnlund, S. Bajt, T. Barth, M. J. Bogan, C. Caleman, T. C. Chao, R. B. Doak, H. Fleckenstein, M. Frank, R. Fromme, L. Galli, I. Grotjohann, M. S. Hunter, L. C. Johansson, S. Kassemeyer, G. Katona, R. A. Kirian, R. Koopmann, C. Kupitz, L. Lomb, A. V. Martin, S. Mogk, R. Neutze, R. L. Shoeman, J. Steinbrener, N. Timneanu, D. J. Wang, U. Weierstall, N. A. Zatsepin, J. C. H. Spence, P. Fromme, I. Schlichting, M. Duszenko, C. Betzel and H. N. Chapman: *Science* **339**, 227 (2013).
- 4) C. Bressler and M. Chergui: *Annual Review of Physical Chemistry* **61**, 263 (2010).
- 5) M. Chergui: *Acta Crystallographica Section A* **66**, 229 (2010).
- 6) L. X. Chen and X. Y. Zhang: *Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 4000 (2013).
- 7) T. J. Penfold, C. J. Milne and M. Chergui, in *Advances in Chemical Physics*, edited by S. A. Rice and A. R. Dinner (John Wiley & Sons, 2013), Vol. 153.
- 8) A. M. March, A. Stickrath, G. Doumy, E. P. Kanter, B. Krassig, S. H. Southworth, K. Attenkofer, C. A. Kurtz, L. X. Chen and L. Young: *Review of Scientific Instruments* **82**, 073110 (2011).
- 9) R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, C. V. Shank, A. A. Zholents and M. S. Zolotarev: *Science* **287**, 2237 (2000).
- 10) S. Khan, K. Holldack, T. Kachel, R. Mitzner and T. Quast: *Physical Review Letters* **97**, 074801 (2006).
- 11) C. Bressler, C. Milne, V. T. Pham, A. Elnahhas, R. M. Van Der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela and M. Chergui: *Science* **323**, 489 (2009).
- 12) N. Huse, H. Cho, K. Hong, L. Jamula, F. M. F. De Groot, T. K. Kim, J. K. McCusker and R. W. Schoenlein: *Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 880 (2011).
- 13) F. Raksi, K. R. Wilson, Z. M. Jiang, A. Ikhlef, C. Y. Cote and J. C. Kieffer: *Journal of Chemical Physics* **104**, 6066 (1996).
- 14) C. Rose-Petruck, R. Jimenez, T. Guo, A. Cavalleri, C. W. Siders, F. Raksi, J. A. Squier, B. C. Walker, K. R. Wilson and C. P. J. Barty: *Nature* **398**, 310 (1999).
- 15) I. V. Tomov, J. Chen, X. Ding and P. M. Rentzepis: *Chemical Physics Letters* **389**, 363 (2004).
- 16) B. Ahr, M. Chollet, B. Adams, E. M. Lunny, C. M. Laperle and C. Rose-Petruck: *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 5590 (2011).
- 17) R. J. Tompkins, I. P. Mercer, M. Fettweis, C. J. Barnett, D. R. Klug, L. G. Porter, I. Clark, S. Jackson, P. Matousek, A. W. Parker and M. Towrie: *Review of Scientific Instruments* **69**, 3113 (1998).
- 18) H. Witte, M. Silies, T. Haarlammert, J. Huve, J. Kutzner and H. Zacharias: *Applied Physics B - Lasers and Optics* **90**, 11 (2008).
- 19) M. Silies, H. Witte, S. Linden, J. Kutzner, I. Uschmann, E. Forster and H. Zacharias: *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **96**, 59 (2009).
- 20) F. Zamponi, Z. Ansari, C. V. Schmising, P. Rothhardt, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, M. Bargheer, T. Trobitsch-Ryll and M. Haschke: *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **96**, 51 (2009).
- 21) K. Hatanaka, T. Miura and H. Fukumura: *Applied Physics Letters* **80**, 3925 (2002).
- 22) L. Miaja-Avila, G. C. O'neil, J. Uhlig, C. L. Cromer, M. L. Dowell, R. Jimenez, A. S. Hoover, K. L. Silverman and J. N. Ullom: *Structural Dynamics* **2**, 024301 (2015).
- 23) G. Korn, A. Thoss, H. Stiel, U. Vogt, M. Richardson, T. Elsaesser and M. Faubel: *Optics Letters* **27**, 866 (2002).
- 24) C. Reich, C. M. Laperle, X. D. Li, B. Ahr, F. Benesch and C. G. Rose-Petruck: *Optics Letters* **32**, 427 (2007).
- 25) T. Katayama, Y. Inubushi, Y. Obara, T. Sato, T. Togashi, K. Tono, T. Hatsui, T. Kameshima, A. Bhattacharya, Y. Ogi, N. Kurahashi, K. Misawa, T. Suzuki and M. Yabashi: *Applied Physics Letters* **103**, 131105 (2013).
- 26) Y. Obara, T. Katayama, Y. Ogi, T. Suzuki, N. Kurahashi, S. Karashima, Y. Chiba, Y. Isokawa, T. Togashi, Y. Inubushi, M. Yabashi, T. Suzuki and K. Misawa: *Optics Express* **22**, 1105 (2014).
- 27) T. Kameshima, S. Ono, T. Kudo, K. Ozaki, Y. Kirihara, K. Kobayashi, Y. Inubushi, M. Yabashi, T. Horigome, A. Holland, K. Holland, D. Burt, H. Murao and T. Hatsui: *Review of Scientific Instruments* **85**, 033110 (2014).
- 28) Y. Ogi, Y. Obara, T. Katayama, Y. I. Suzuki, S. Y. Liu, N. C. M. Bartlett, N. Kurahashi, S. Karashima, T. Togashi, Y. Inubushi, K. Ogawa, S. Owada, M. Rubesova, M. Yabashi, K. Misawa, P. Slavicek and T. Suzuki: *Structural Dynamics* **2**, 034901 (2015).
- 29) H. Yumoto, H. Mimura, T. Koyama, S. Matsuyama, K. Tono, T. Togashi, Y. Inubushi, T. Sato, T. Tanaka, T. Kimura, H. Yokoyama, J. Kim, Y. Sano, Y. Hachisu, M. Yabashi, H. Ohashi, H. Ohmori, T. Ishikawa and K. Yamauchi: *Nature Photonics* **7**, 43 (2013).
- 30) C. Weller, S. Horn and H. Herrmann: *Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry* **255**, 41 (2013).
- 31) C. A. Parker and C. G. Hatchard: *Journal of Physical Chemistry*



- mistry **63**, 22 (1959).
- 32) J. Chen, H. Zhang, I. V. Tomov, M. Wolfsberg, X. L. Ding and P. M. Rentzepis: *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 9326 (2007).
- 33) J. Chen, H. Zhang, I. V. Tomov and P. M. Rentzepis: *Inorganic Chemistry* **47**, 2024 (2008).
- 34) M. H. Rittmann-Frank, C. J. Milne, J. Rittmann, M. Reinhard, T. J. Penfold and M. Chergui: *Angewandte Chemie-International Edition* **53**, 5858 (2014).
- 35) W. K. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergmann, C. Bressler, M. Chollet, A. Galler, W. Gawelda, R. G. Hadt, R. W. Hartsock, T. Kroll, K. S. Kjaer, K. Kubicek, H. T. Lemke, H. Y. W. Liang, D. A. Meyer, M. M. Nielsen, C. Purser, J. S. Robinson, E. I. Solomon, Z. Sun, D. Sokaras, T. B. Van Driel, G. Vanko, T. C. Weng, D. L. Zhu and K. J. Gaffney: *Nature* **509**, 345 (2014).
- 36) K. Kunnus, I. Rajkovic, S. Schreck, W. Quevedo, S. Eckert, M. Beye, E. Suljoti, C. Weniger, C. Kalus, S. Grubel, M. Scholz, D. Nordlund, W. K. Zhang, R. W. Hartsock, K. J. Gaffney, W. F. Schlotter, J. J. Turner, B. Kennedy, F. Hennies, S. Techert, P. Wernet and A. Fohlisch: *Review of Scientific Instruments* **83**, 123109 (2012).
- 37) P. Wernet, K. Kunnus, I. Josefsson, I. Rajkovic, W. Quevedo, M. Beye, S. Schreck, S. Grubel, M. Scholz, D. Nordlund, W. Zhang, R. W. Hartsock, W. F. Schlotter, J. J. Turner, B. Kennedy, F. Hennies, F. M. F. De Groot, K. J. Gaffney, S. Techert, M. Odelius and A. Fohlisch: *Nature* **520**, 78 (2015).

## 著者紹介



## 鈴木俊法

京都大学大学院理学研究科化学専攻 教授

E-mail: suzuki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

専門: 化学反応論, レーザー分光

## 【略歴】

1988年東北大学大学院理学研究科博士課程修了, 理学博士。岡崎国立共同研究機構分子科学研究所技官, 同助手, 米国コーネル大学研究員, カリフォルニア大学バークレー校研究員, 分子科学研究所助教授, 独立行政法人理化学研究所主任研究員を経て2009年より現職。

## Femtosecond time-resolved X-ray absorption spectroscopy of liquids using SACLA

Toshinori SUZUKI Department of Chemistry, Kyoto University  
Kitashirakawa-Oiwakecho, Sakyo-Ku, 606-8502 Kyoto

**Abstract** The X-ray free electron laser (SACLA) opens a new avenue for time-resolved X-ray absorption spectroscopy (TRXAS) in the femtosecond time domain, which has been difficult to perform using the third-generation synchrotron light sources. This article introduces two different methods for TRXAS. One is a dual beam multiplex detection method, in which a transmission grating splits an X-ray pulse into the signal and reference pulses and measures the spectral difference between them. The other is fluorescence excitation spectroscopy, in which the photon energy of an incidence X-ray pulse is varied while monitoring the total X-ray emission intensity from the sample. We conclude with a brief description of time-resolved resonant X-ray inelastic scattering of liquids.