

X線自由電子レーザー SACLA を用いた超高速サイエンスの開拓 ～核波束振動を捉えるフェムト秒 X線分光～

片山哲夫

公益財団法人高輝度光科学研究センター

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

X線自由電子レーザー SACLA は、原子レベルの時空間分解能を持った分子動画を可能にし、紫外～赤外の波長領域のレーザー光が主役であった光化学の分野において、これまで前例がなかったような超高速ダイナミクス研究の機会を与えてくれる。本稿では、時間分解 X線吸収分光でアセトニトリル溶液中のポリピリジン銅 (I) 錯体の核波束振動を捉えた研究例を、そこに至るまでの技術や装置開発を含めて紹介する。最後に今後の超高速 X線分光の展望について簡単に触れる。

1. はじめに

「光反応において、多次元のポテンシャルエネルギー曲面上を分子がどのように移動しながら構造変化や化学結合の解離と生成¹⁾を起こすのか？」はフェムト秒 (fs) 化学^{※1}における基本的な問いである。特に、核運動の周期 (数十～数百 fs) より短い時間幅の光を分子が吸収する際に発生する核波束 (複数の振動固有状態のコヒーレントな重ね合わせ)^{※2}は、その後が続いておこる化学反応の方向性を決定づける重要な物理現象の一つである (Fig. 1)。

これまで、ポテンシャルエネルギー曲面上を高速に伝搬する核波束の時間発展を可視化するには、フェムト秒のパルス幅を持つレーザー光源が用いられてきた。ただし、通常の紫外～赤外の波長領域のレーザー光によるポンプ・プローブ分光法は、価電子帯の電子状態に関する情報に富むものの、分子の構造に関しては空間分解能が足りず間接的な情報しか得られない。より直接的に分子の構造変化を観測するには、X線の波長領域でフェムト秒のパルス幅

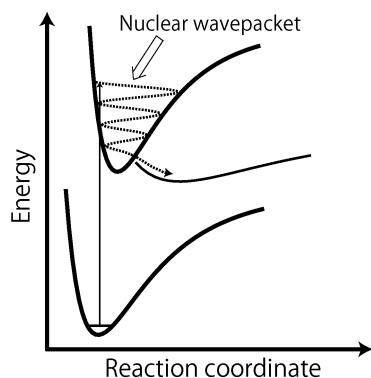


Fig. 1 Schematics of the potential energy surface and the trajectory of a nuclear wavepacket.

持つ X線自由電子レーザーをプローブ光として利用するのが有力なアプローチである。これにより、原子レベルの時空間分解能を持った分子動画が可能になる。紫外～赤外の波長領域の超高速分光を X線の波長領域まで拡張することで拓ける新たな分野はまだ黎明期であり、フェムト秒化学に新たな進化をもたらすことが期待される。

著者はこれまで、X線自由電子レーザー (XFEL) 施設 SACLA で超高速 X線サイエンスの推進に取り組んできた。本稿では、SACLA で実施された利用研究の成果を簡単に振り返った後に、最近の成果例として、光増感剤として期待されるポリピリジン銅 (I) 錯体分子 ($[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ 錯体: dmphen = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) が溶液中で光を吸収した際に発生する核波束振動を時間分解 X線吸収分光で捉えた研究²⁾について解説する。X線吸収分光法は、静的な対象について元素選択的に電子状態と局所構造を決定できる手法として広く普及しているが、核波束のような動的現象をどの程度詳細に捉えられるのかについて自明とは言い難い。本研究は、入射 X線エネルギー (遷移の終状態) の選択によって観測可能な基準振動が変わることを明らかにしており、この問いを考える一助となるであろう。この導入の 1 章に引き続き 2 章では、フェムト秒時間分解 X線吸収分光実験のための技術・装置開発について述べる。次に 3 章では、SACLA で行われたこれまでの研究例を紹介し、続く 4 章において核波束振動を観測した実験結果について詳述する。最後に 5 章にて、まとめと将来展望について述べて本稿を終える。

2. 技術・装置開発

2.1 時間分解能

溶液中の分子のダイナミクスを XFEL による時間分解

X線吸収分光で追跡する場合、時間分解能は

- 1) XFEL と同期レーザー光 (ポンプ光) のパルス幅
- 2) XFEL と同期レーザー光 (ポンプ光) のタイミングの揺らぎ (ジッター)
- 3) 2つのパルス光の入射角度の違いに起因する媒質中の光路差
- 4) 波長の異なる2つのパルス光が媒質中を伝搬する際に発生する群速度分散のミスマッチ (group velocity dispersion mismatch: GVM)

という複数の要素の畳み込みによって決定される。(1)に関しては、SACLAのXFELのパルス幅は10 fs未満である。一方、SACLAの同期レーザー (800 nm) のパルス幅は~30 fsであるため、時間分解能への寄与は同期レーザーの方が大きい。(2)に関しては、SACLAのジッターは現在のところ~700 fs (FWHM) と大きな値であるものの、アライバルタイミングモニターによるデータの補正 (ポストプロセス) によってその影響を16 fsまで低減できる。アライバルタイミングモニターの詳細については参考文献^{3,4)}を参照されたい。また最近では、韓国のPAL-XFELで実証されたようにジッターを~50 fsまで抑える同期技術⁵⁾が開発されており、SACLAでも同様に同期技術の改善を進めている。(3)の対策には、2つのパルス光を同軸で入射することが有効である。SACLAの実験では入射角度の差を~3°にしており、媒質の厚みが50 μmのケースでは2つのパルス光の光路差は0.1 μm (~0.3 fsに対応) 未満と十分に小さい値になる。そのため、この項はほとんどの実験において無視できる。(4)のGVMは、

$$GVM = \frac{1}{v_g(\omega_1)} - \frac{1}{v_g(\omega_2)}$$

$$v_g(\omega) = \left(\frac{\partial k}{\partial \omega}\right)^{-1} = \frac{c}{n_g(\omega)} \quad (1)$$

で定義される。ここで ω は角振動数 (ω_1 は同期レーザーの角振動数, ω_2 はXFELの角振動数), v_g は群速度, k は波数ベクトル, c は光速, n_g は群屈折率である。媒質の(群)屈折率は、硬X線の波長領域では1に近似できる一方、可視の波長領域では1からずれた値となる。本研究で用いた溶媒 (アセトニトリル) と同期レーザー (550 nm) の場合、 n_g は~1.3となり、GVMは~1 [fs/μm]と計算できる。これは、高い時間分解能を達成するためには溶液の厚みを薄くし、光路長を短くしなければならないことを意味している。当然のことながら、光路長を短くすると試料からの発光強度も小さくなり、X線吸収スペクトル (全蛍光収量法) の信号雑音比 (S/N比) が悪くなる。このように時間分解能に対するGVMの影響とX線吸収スペクトルのS/N比はトレードオフの関係にあるため、観測したい物理現象に見合った溶液の厚みを選択することが肝要となる。

2.2 超高速X線サイエンスのためのビームライン光学系

SACLAのBL3でフェムト秒時間分解X線計測を行う場合、EH1に設置されたアライバルタイミングモニターを利用するが、この光診断系だけでは多様な計測手法に十分な対応ができない。その理由として下記の点が挙げられる。

- 1) SASE-XFELのバンド幅 (SACLAでは $\Delta E/E=3 \sim 5 \times 10^{-3}$) は広いため、X線回折やX線吸収分光の計測では分光器を使ってXFELのバンド幅を狭めるケースが多い。一方、アライバルタイミングモニターは大強度のXFEL (ピンクビーム) を透過型回折格子で分割し、その1次回折光と透過光をそれぞれ光診断と実験に利用する前提で設計されている。実験に提供する透過光のバンド幅を狭める場合、アライバルタイミングモニターで使う1次回折光の強度を保てるようそのビームパスに干渉しない分光器の設置が必要だが、未整備であった。
- 2) フェムト秒時間分解X線計測はアライバルタイミングモニターからできるだけ近い場所で実施するのが望ましいが、一番近いEH2にはX線集光システムが無かった。

これらの問題点に対応するために、(1)アライバルタイミングモニターで使う1次回折光のパスと干渉しない分光器をEH1に、(2)Be製X線屈折レンズによる集光システムをEH2にそれぞれ設置した (Fig. 2)⁶⁾。

EH1に設置された分光器は二組のチャンネルカット結晶から構成され、Si(111)面の4回反射によって光軸が変動しないよう設計されている。EH2に設置されたBe製X線屈折レンズは焦点距離2.5 mで設計されており、5-15 keVの波長域において~1.5 μmのスポットサイズ (FWHM) まで光軸を維持したまま集光可能である。以上の機器整備により、アライバルタイミングモニターを稼働させつつ、実験に応じてXFELの集光径およびバンド幅の選択をすることが可能となった。

2.3 実験プラットフォーム SPINETT

SACLAでフェムト秒時間分解X線計測を効率的に広く展開するため、実験プラットフォーム SPINETT (SACLA Pump-probe Instrument for Tracking Transient dynamics)⁷⁾を開発した。SPINETTは、チャンバー、2つのVon Hamos型X線発光分光器、およびmulti-port charge-coupled device (MPCCD) 検出器⁸⁾により構成されている (Fig. 3)。これら一連の装置を一つのシステムとして構築することにより、限られたビームタイム内でセットアップを大幅に変更することなくX線吸収分光、X線発光分光、X線散漫散乱 (回折) の時間分解計測が可能となった。相補的な情報を与えるこれらの手法を組み合わせることが可能なSPINETTは、様々な物理現象が複雑

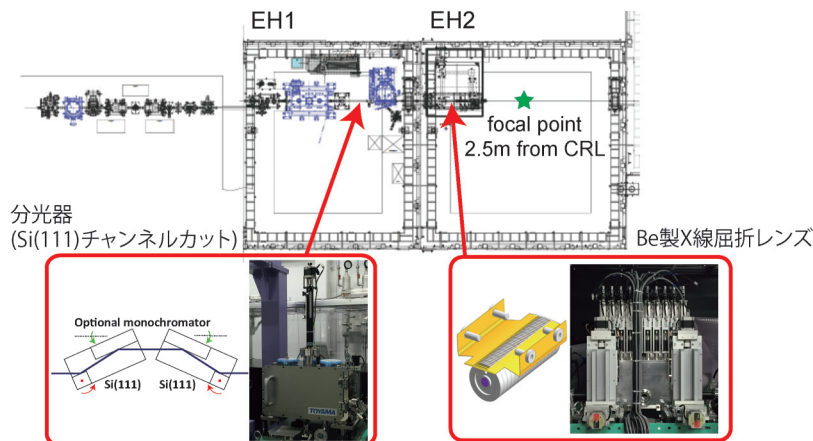


Fig. 2 (Color online) Double channel-cut crystal monochromator at EH1 and Be compound refractive lenses (CRL) at EH2. These X-ray optics are implemented at BL3 of SACLA.

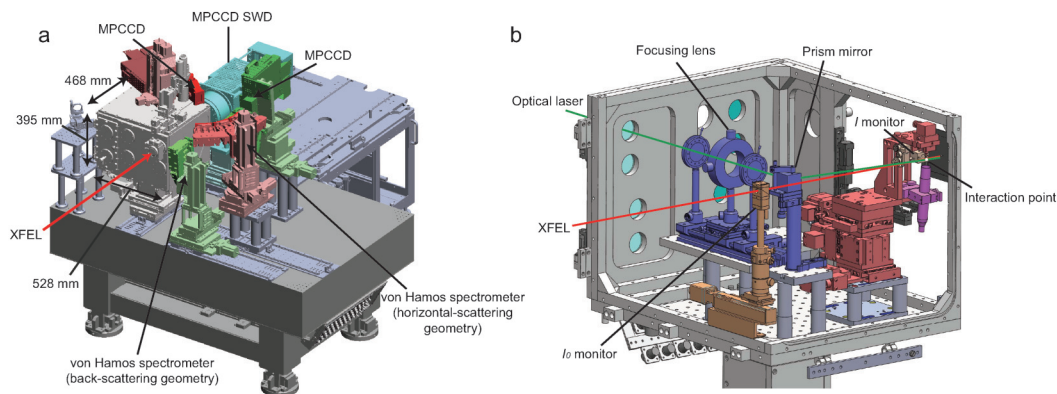


Fig. 3 (Color online) Schematic layout of SPINETT. (a) The whole view. (b) Components inside the He chamber. The XFEL and optical pulse trajectories are merged by the prism mirror.

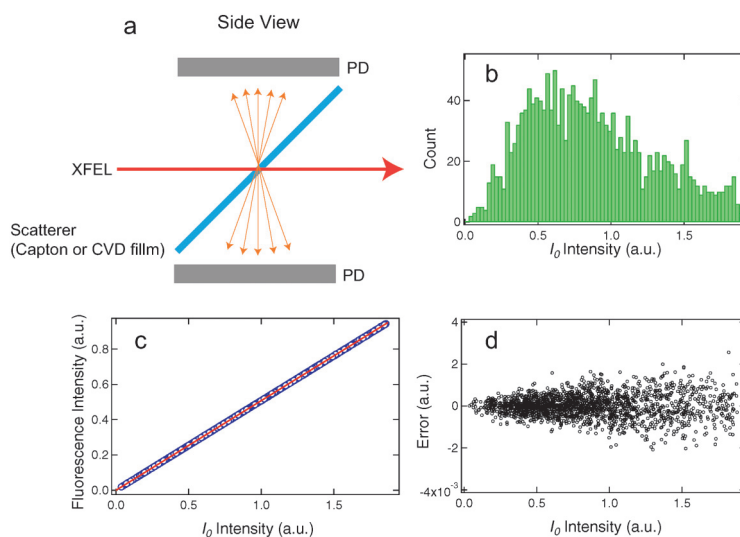


Fig. 4 (Color online) X-ray intensity monitor for time-resolved X-ray absorption spectroscopy (TR-XAS). (a) Schematics of the I_0 intensity monitor. (b) Monochromatic XFEL intensity fluctuation at 8.985 keV obtained using ~ 1800 shots. (c) Correlation of the fluorescence intensity with respect to incoming monochromatic intensity for the same shots with (b). The used sample is a $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ (dmphen = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) dissolved in acetonitrile with a concentration of 100 mM. The solution was flowed as a liquid jet through the injector with an inner diameter of $50 \mu\text{m}$. The circle and line correspond to the experimental data and the linear fitting, respectively. (d) The residual error after the linear fitting of (c).

に絡み合う非平衡ダイナミクスを多角的に捉え、反応機構をより深く理解するための強力なツールとして利用できる。

SPINETT では、全蛍光（発光）収量法で X 線吸収スペクトルを計測する。溶液を対象とした実験の場合、内径 30 μm から 500 μm のインジェクターから試料を放出して円柱状液体ジェットとし、XFEL を照射する。この際のスペクトルの S/N 比は、シングルショット毎に変動する入射 X 線強度 (I_0) と発光 X 線強度 (I) をどの程度正確に計測できるか、に強く依存するため、 I_0 と I の強度モニターはチャンパー内部に設置されている。計測の正確さは、ある波長における I_0 と I のシングルショットデータの散布図 (Fig. 4) から確認でき、線形かつ相関が高いほど、その波長における吸光度 (I_0 と I の比) を精度良く計測できていることを意味している。実験中にインジェクターが詰まって液体ジェットがふらつくと、この相関が悪くなりスペクトルの S/N 比が悪化する。したがって、実験を成功に導くには、長時間にわたってふらつきのない安定な液体ジェットを維持することが重要になる。

3. 時間分解 X 線吸収分光の研究例

この章では、SACLA で行われたこれまでの時間分解 X 線吸収分光の研究例を紹介する。最初の例は、 $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 錯体の水溶液中における光還元反応である⁹⁻¹¹⁾。この錯体の光還元反応の量子収率は 1 を超えており、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が知られているが、初期の反応機構については複数の説が提唱されており、決着がついていなかった。京都大学の鈴木俊法教授らのグループは、この錯体が紫外光を吸収した際の光還元反応を対象に時間分解 X 線吸収スペクトルを計測し、

– Fe K 吸収端が光照射直後に 3 eV 以上レッドシフトすること

– その後、3 ピコ秒 (ps) 以内にレッドシフトの大きさが減少し、3 ps–100 ps までスペクトルに変化がなく、主要な光反応は 3 ps 以内に終了していること

を明らかにした (Fig. 5)。観測結果と考えられる反応生成物についての理論計算を比較した結果、 $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 錯体の超高速過程は、分子内還元反応 ($[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{II})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-*}$) とそれに引き続く配位子の解離反応 (CO_2 : 時定数 140 fs, CO_2^- : 時定数 3 ps) で説明できることが分かった。

2 つ目の例は、金属酸化物ナノ粒子 (WO_3) の光キャリアダイナミクスについての研究である^{12,13)}。 WO_3 は可視光に反応して水を分解する光触媒 (Z スキーム型) の材料として注目されているが、光キャリア (電子とホール) の挙動については良く分かっていない状況であった。分子科学研究所 (現 Paul Scherrer Institute 研究所) の上村洋平氏らのグループは、価電子帯 (酸素の 2p 軌道) から伝導

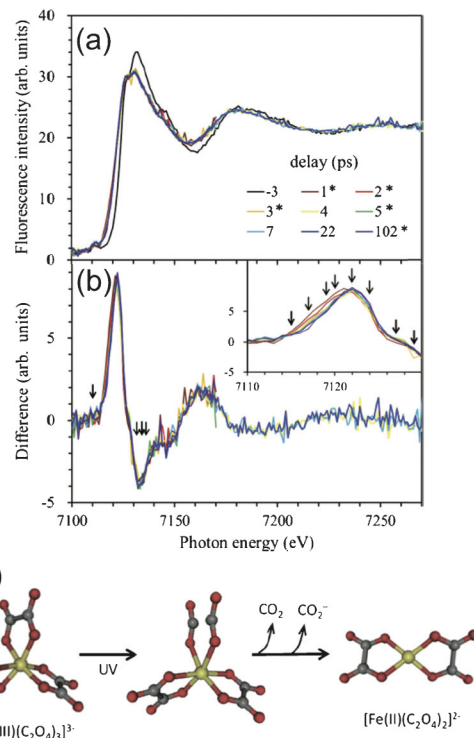


Fig. 5 (Color online) (a) Time-resolved X-ray absorption spectra of an aqueous $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ solution observed at different time delays. The excitation wavelength is 268 nm. (b) Difference spectra between those obtained at positive delay times and that measured at a delay of -3 ps. Inset: The zoomed view of the difference spectra. The arrows indicate the probe energies at which the delay time dependences were measured. (c) The proposed reaction mechanism. Molecular structures of $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ and $[\text{Fe}(\text{II})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ are shown in the left and right sides, respectively. The structure in the middle corresponds to the transient species. Fe, C, and O atoms are shown as yellow, gray, and red circles, respectively.

帯 (タングステンの 5d 軌道) へのバンド間遷移と光キャリアの緩和過程について元素選択的な情報を得るため、W LIII 吸収端を用いて電子状態と局所構造の変化を追跡した。その結果、

– キャリア電子が励起直後にタングステンイオンに補足され、タングステンの酸化数が 6 から 5 に還元されること

– タングステン周囲の幾何構造 (対称性) が 140 ps の時定数で変化すること

– キャリア電子の寿命が 1800 ps であること

が明らかになり (Fig. 6)、時間分解 X 線吸収分光が不均一な光触媒反応の研究に有用であることが実証された。

これらの利用研究以外にも様々な成果が報告されているが、それらについては参考文献¹⁴⁻¹⁷⁾を参照されたい。

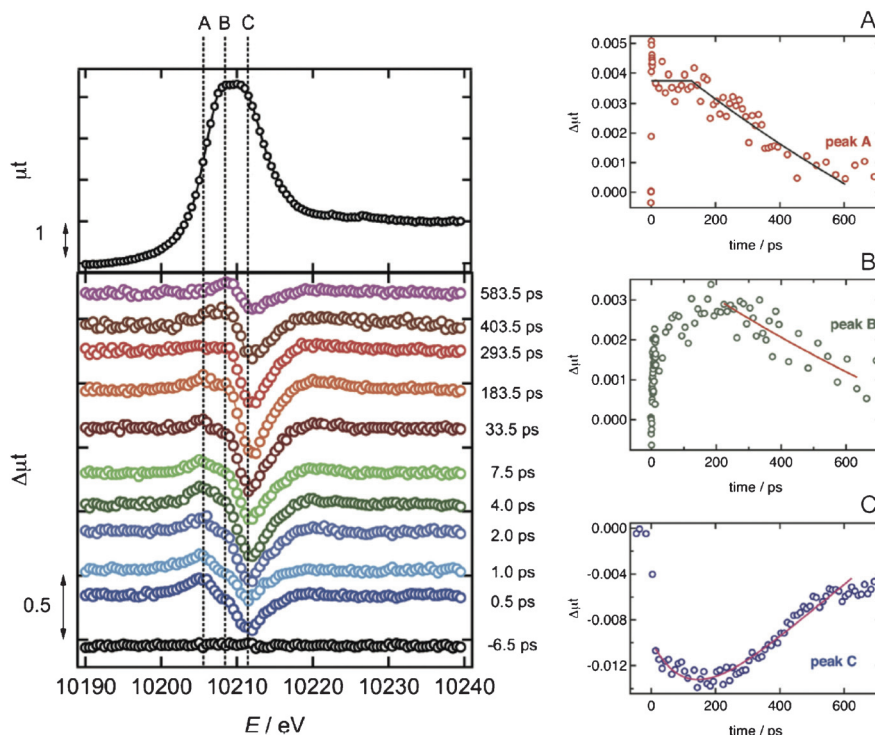


Fig. 6 (Color online) Left: W LIII X-ray absorption spectra of WO_3 nanoparticles dispersed in water. The top corresponds to the spectrum of the ground state. Difference spectra recorded at various time delays are shown in the bottom. The probe energies used for time traces are denoted as A, B, and C. Right: Time dependences of the X-ray absorption intensities measured at A, B, and C. The black or red lines indicate the fitting of experimental data.

4. 核波束振動の観測

4.1. $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ 錯体の光反応

本研究で用いた $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ 錯体は、可視光を吸収すると800 nm付近に長寿命の発光(燐光)を示すため、光触媒や光増感剤といった応用面で注目されてきた。 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ 錯体は **Fig. 7** に示すように中心の銅原子に対して2つのジメチルフェナントロリン配位子が直交に配位した正四面体型の構造をしており、基底状態 (S_0) の対称性は D_{2d} に分類される。この錯体が可視光を吸収すると、金属配位子電荷移動 (metal-to-ligand charge transfer: MLCT) 遷移によって銅原子が1価 (d^{10}) から2価 (d^9) へと酸化され、錯体の構造が変化する。すなわち、銅 (I) 錯体に多い正四面体型から銅 (II) 錯体に多い平面型へと構造変化し、対称性が D_2 へと低下する(擬ヤーン・テラー効果)。 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ 錯体の光誘起擬ヤーン・テラー構造変化は、溶媒と環境の変化やそれに伴う発光特性に強く関連しているため、その超高速ダイナミクスの理解は基礎と応用の両面で重要である。これまでの研究¹⁸⁻²²⁾から、以下の点が明らかにされている。

- (1) MLCT 状態に励起された分子は、 ~ 0.8 ps の時定数で減衰する核波束振動を示す。この核波束振動は、 ~ 1 ps で進行する擬ヤーン・テラー構造変化に関連している。

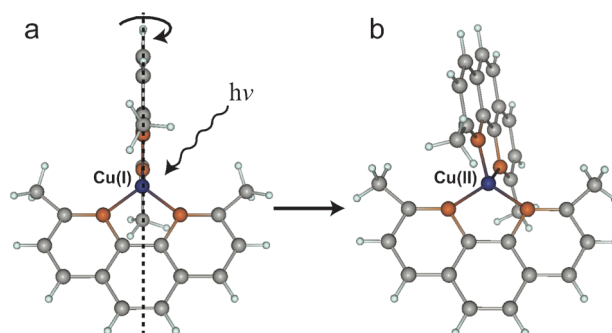


Fig. 7 (Color online) Schematics of $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$. (a) The structure of the ground S_0 state. The symmetry is D_{2d} , where two planar dimethyl-phenanthroline ligands coordinate to Cu perpendicularly. (b) The structure after the pseudo Jahn-Teller distortion triggered by photoinduced MLCT excitation. The symmetry is reduced to D_2 by the flattening of the dihedral angle between two dimethyl-phenanthroline ligands.

- (2) MLCT 状態に励起された分子は10 ps 以内に擬ヤーン・テラー構造変化と項間交差を経て三重項励起状態 (T_1) へと緩和し、 T_1 状態はナノ秒 (ns) オーダーの寿命を持つ。

しかし、従来の可視光による超高速分光では、核波束振動している最中の分子の構造情報は得られない。そこで本研究では、フェムト秒時間分解X線吸収分光により

[Cu(dmphen)₂]⁺ 錯体の核波束振動を観測することを目的に実験を行なった。

4.2 実験条件

実験は SACLA BL3 の EH2 で行なった。100 mM の [Cu(dmphen)₂]⁺ 錯体のアセトニトリル溶液を内径50 μm のインジェクターから放出し、XFEL と同期レーザーを照射した。同期レーザーの波長は550 nm、強度は142 mJ・cm⁻² を採用した。これは多光子励起による非線形現象があらわれる閾値より少し低い条件であった。同期レーザーのパルス幅は~45 fs、XFEL のパルス幅は~6 fs、ジッター補正の精度は~16 fs、GVM は~50 fs と見積もられた。計測全体の時間分解能の実測値は~70 fs (FWHM) であり、上記の値の畳み込みによる計算値と良く一致していることを確認した。

4.3 時間分解 X 線吸収スペクトル

Fig. 8(a) に、基底状態と光励起後10 ps に計測した T₁ 状態の Cu K edge の X 線吸収スペクトル、及びそれらの差分スペクトルを示す。観測された変化は、放射光で計測された光励起後100 ps の差分スペクトルと良く一致してい

た²³⁾。8979.5 eV のプリエッジは、光励起によってできた 3d 非占有軌道への 1s→3d 遷移に対応している。この 1s→3d 遷移は、3d-4p 混成軌道の p 成分への双極子遷移が支配的であるため、分子の対称性に敏感である。したがって、プリエッジピークに見られる強度の増加は、擬ヤーン・テラー構造変化によって分子の対称性が D_{2d} から D₂ へと減少していることを意味している。一方、8985.0 eV および8986.5 eV は、1s→4p 遷移に対応している。ここで見られる強度の減少は、光励起によって銅原子の価数が1価 (d¹⁰) から2価 (d⁹) へと変化し、吸収端が高エネルギー側へ (~3 eV) シフトした結果である。

本研究では、上記の3つの入射 X 線エネルギーにおける X 線吸光度の変化の時間発展を詳細に調べた。Fig. 8 (b,c) に示された8979.5 eV と8985.0 eV では、分子のコヒーレントな振動に起因する振動構造をはっきりと見て取れる。しかし、Fig. 8 (d) の8986.5 eV ではポンプ・プローブ信号そのものは最大であるものの、振動構造は見られなかった。このことは、核波束振動を観測するためには、入射 X 線エネルギー (遷移の終状態) の選択が極めて重要

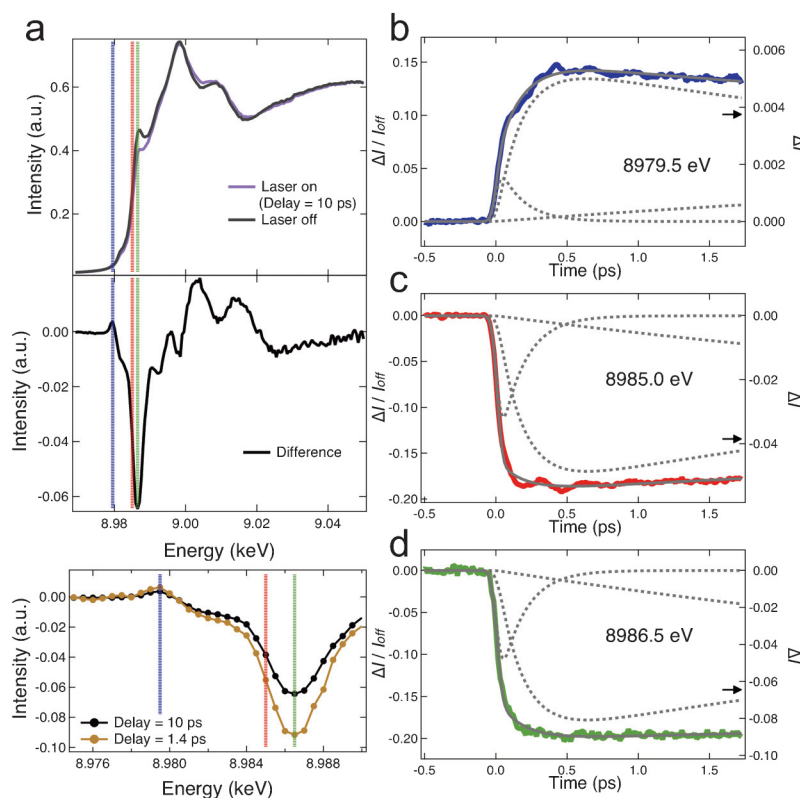


Fig. 8 (Color online) Femtosecond dynamics of [Cu(dmphen)₂]⁺. (a) The top presents Cu K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of the [Cu(dmphen)₂]⁺ ground state (a black line) and the T₁ state (a purple line) measured at 10 ps after optical laser irradiation. The middle shows the difference spectrum between these two spectra. The bottom is a zoomed view of the difference spectra measured at 10 ps and 1.4 ps. The blue, red, green dot lines denote excitation photon energy of 8979.5, 8985.0, and 8986.5 eV, respectively. (b-d) The femtosecond time dependence of the transient XANES signal measured at (b) 8979.5 eV, (c) 8985.0 eV, and (d) 8986.5 eV, respectively. The results of the global fitting analysis are overlaid as gray solid lines on the experimental data. Each multiexponential function used in the fitting analysis is shown as gray dot lines. The arrows in (b-d) correspond to the transient signal intensity at 10 ps shown in the middle and bottom of (a).

であることを示している。また、核波束振動は、MLCT状態の発生による吸収端シフトとそれに伴う巨大なポンプ・プローブ信号の上に小さな変調信号として現れる。これら2つの信号の現れる入射X線エネルギーが必ずしも一致しないことは、ポンプ・プローブ信号が最大となる8986.5 eVで核波束振動が全く観測されなかったことから明らかである。本研究では、過去の理論的な予測²⁴⁾を基に入射X線エネルギーを選択し、核波束振動を捉えることに成功した。他の系で核波束振動を捉えるには、今回のような理論的予測をはじめとする何らかの実験的な指針が必要であろう。

光励起後の[Cu(dmphen)₂]⁺錯体の緩和過程が逐次一次的に進むとして指数関数によるフィッティング解析を行った。実験データは3つの時定数(0.17 ps, 6.4 ps, 1.6 ns)を持つ成分の足し合わせによって良く再現され、その結果はFig. 8(b-d)に示されている。実験データからこのフィッティングカーブを差し引いた残差をとると、観測された核波束振動を電子状態の変化に起因するポンプ・プローブ信号から抽出することができる。抽出された振動成分をFig. 9(a,b)に示す。一見して8979.5 eVと8985.0 eVでは、含まれている周波数成分が異なっている。より定量

的に評価するため、これらの残差を時間依存フーリエ解析した(Fig. 9(c,d))。その結果、8979.5 eV(プリエッジ)では、83–122 cm⁻¹, 165–195 cm⁻¹, 269–287 cm⁻¹に3つのバンドが見つかった。一方、8985.0 eVでは、100–122 cm⁻¹に1つだけバンドが見つかった。この違いは、Fig. 9(c,d)を0–0.4 psの範囲で周波数方向に投影したFig. 9(e,f)でも確認でき、各振動モードに対するX線吸収分光の感度が入射X線エネルギー(遷移の終状態)によって変わっていることがわかる。

Fig. 9(c)の165–195 cm⁻¹と269–287 cm⁻¹の2つのバンドは、0.2 ps程度ではほぼ消失している。これは、これら2つの振動が他の自由度にエネルギーを散逸する過程が速いためである。一方、Fig. 9(d)の100–122 cm⁻¹のバンドは0.54 psの時定数で指数関数的に強度が減衰しており、0.5 psでも完全に消失していない。この0.54 psの時定数は擬ヤーン・テラー構造変化に対応しており、構造変化が進むと共に核波束振動のコヒーレンスが失われたと解釈された。過去の文献²¹⁾で報告されている~1 psに比べ、今回の研究で擬ヤーン・テラー構造変化の時定数が0.54 psと小さくなった理由は使用している溶媒の粘度の差で説明できる(今回の研究で使用したアセトニトリルの粘度は0.37

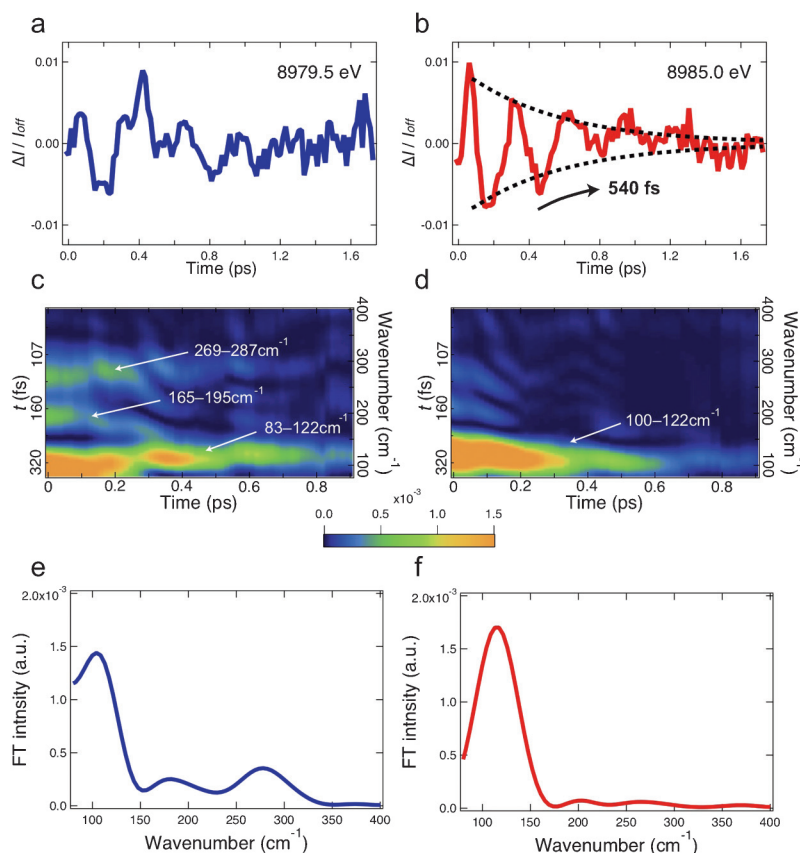


Fig. 9 (Color online) Extracted coherent nuclear wavepacket. (a,b) The residual profiles after the global fitting analysis at (a) 8979.5 eV and (b) 8985.0 eV. At (b) 8985.0 eV, the oscillation decays with the time constant of 540 fs. (c,d) The time-dependent Fourier transform of (a,b) obtained by sliding 1 ps Hann window. The bottom axis is the central time of this Hann window. (e,f) The vertical projection of (c,d) with a time window of 0–0.4 ps.

mPa・s なのに対し、先行研究²¹⁾で使用されたジクロロメタンの粘度は0.44 mPa・s である。溶媒の粘度が小さいほど分子の動きに対する摩擦が小さくなり、擬ヤーン・テラー構造変化が速く進む。

各々のバンドの帰属は、理論計算との比較を基に行なった。8979.5 eV と8985.0 eV の両方で観測された83 (100) – 122 cm⁻¹ のバンドは銅原子と4つの窒素原子間の結合が同位相で伸縮する breathing mode (ν_8) に帰属され、光励起後0.5 ps の間の振幅は ± 0.1 Å と見積もられた。8979.5 eV でのみ観測された2つのバンド (165–195 cm⁻¹ と269–287 cm⁻¹) は銅原子と2つの窒素原子から形成される結合角度が変化する bending mode (ν_{21} と ν_{25}) に帰属された。この内、 ν_{21} は、過去の理論計算による研究^{24,25)}において擬ヤーン・テラー構造変化に強く関わる振動モードであると考えられており、0.2 ps の速い段階で ν_{21} が消失していることは、この主張を支持する観測結果である。

ここで、 ν_8 , ν_{21} , ν_{25} の各振動モードの振幅がなぜ入射 X 線エネルギー (遷移の終状態) によって変わるのかを考察したい。プリエッジ (8979.5 eV) の強度は前述の通り、3d-4p 混成軌道への双極子遷移が主な由来である。振動によって銅原子と窒素原子の間で形成される結合角度 (ν_{21} , ν_{25}) や結合長 (ν_8) が変化すると、分子の対称性や金属配位子間の共有結合性が変わり、双極子遷移成分が変動される。その結果、プリエッジではこれら3つの振動モードが観測可能になったと考えられる。一方、1s→4p 遷移 (8985.0 eV) の強度は、銅原子の実効的な価数の変化とそれに伴う吸収端のシフトに由来しており、銅原子と窒素原子の間の (平均) 結合長の変化に敏感である。結合長の変化は ν_8 では大きい、 ν_{21} や ν_{25} では ν_8 に比べてかなり小さいため、1s→4p 遷移では1つの振動モード (ν_8)

しか観測されなかったのだと説明できる。このような振動振幅の入射 X 線エネルギー依存性は本研究で初めて発見されたものであり、複数の振動がコヒーレントに重なり合った核波束を研究する上で有用な特性といえる。

本研究で得られた知見をまとめたポテンシャルエネルギー曲面の模式図が Fig. 10 である。核波束振動のどの成分が反応座標にマッチもしくはカップルしているか、を明らかにすることは反応機構を理解するための重要なステップである。[Cu(dmphen)₂]⁺ 錯体の場合、 ν_{21} , ν_{25} は擬ヤーン・テラー構造変化が進行する前に減衰しており、このダイナミクスに強くカップルしていることが伺える。一方で、 ν_8 は核波束の支配的な成分であるものの、擬ヤーン・テラー構造変化とはあまり関連がないと考えられる。

5. まとめ

本稿では、SACLA におけるフェムト秒時間分解 X 線分光の実力を概観できるよう、技術・装置開発とその応用研究例を紹介した。X 線吸収分光による核波束振動の観察は、光学レーザー分光一択だったフェムト秒化学に新たな選択肢があることを明確に示したといえる。今回の研究では、X 線吸収スペクトルの吸収端近傍の X-ray absorption near edge structure (XANES) 領域のみにフォーカスしたが、より高エネルギー側の Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) 領域まで計測の範囲を拡張できれば、より詳細かつ直接的に分子構造を決定することができるであろう。

また、X 線吸収分光は局所的な構造変化には敏感であるものの、電子スピンの変化に対しては鈍感である。したがって、今回の研究では項間交差のダイナミクスは追跡できていない。この問題に対処するには、3d 軌道にある不対電子の数に敏感な X 線発光分光が一つの解になるであろう。複数の物理現象が絡み合う超高速化学反応の全貌に迫るためには、相補的な X 線計測手法を組み合わせる研究が有効である。この点は XFEL を利用するフェムト秒化学の研究分野において共通理解となっている。本稿で紹介した SPINETT は「相補的な X 線計測手法の組み合わせ」をコンセプトとして開発されており、SACLA におけるフェムト秒化学を推進する基盤装置としての役割が期待される。

謝辞

本稿で紹介した内容は、富樫格 (JASRI), 大和田成起 (JASRI), 小川奏 (JASRI), 犬伏雄一 (JASRI), 小城吉寛 (RIKEN), Suet Yi Liu (RIKEN), Nate C.-M. Bartlett (RIKEN), 大坂泰斗 (RIKEN), 矢橋牧名 (RIKEN), 佐野泰久 (大阪大), 平野嵩 (大阪大), 森岡裕貴 (大阪大), 野澤俊介 (KEK), 足立伸一 (KEK), 丹羽尉博 (KEK), 一柳光平 (KEK), 深谷亮 (KEK),

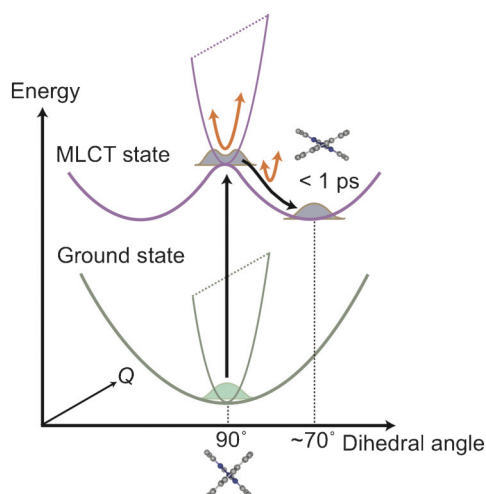


Fig. 10 (Color online) Potential energy surface landscape upon which the molecules relax into the pseudo Jahn-Teller distortion.

梅名泰史 (岡山大), 小原祐樹 (東京農工大), 三沢和彦 (東京農工大), 唐島秀太郎 (京大), 倉橋直也 (京大), 鈴木喜一 (京大), 鈴木俊法 (京大), 上村洋平 (分子研), 脇坂祐輝 (分子研), 横山利彦 (分子研), 城戸大貴 (北大), 上原広充 (北大), 大場惟史 (北大), 高草木達 (北大), 朝倉清高 (北大), 大谷文章 (北大), 畑田圭介 (University of Rennes1), SungHee Lee (釜山大), Petr Slavíček (University of Chemistry and Technology), Martina Rubešová (University of Chemistry and Technology), Thomas Northey (Newcastle University), Thomas J. Penfold (Newcastle University), Christian Bressler (European XFEL), Wojciech Gawelda (European XFEL), Frederico A. Lima (European XFEL), Dmitry Khakhulin (European XFEL), 佐藤篤志 (European XFEL), Christopher J. Milne (SwissFEL), Rok Bohinc (SwissFEL), Zoltán Németh (Hungarian Academy of Sciences), György Vankó (Hungarian Academy of Sciences) の各氏との共同研究であり (所属は研究発表当時), JSPS 科 研 費 JP17H06141, JP17H06438, JP19H05782, JP19H04407, JP15H02173, JP26620110 および NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進開発事業 (PIRSSES-GA-2012-317554) の支援及び助成を受けている。実験は, JASRI 課題番号 2013B8068, 2014B8044, 2015A8039, 2018A8080, 2018A8044, 2018B8062 のもと SACLA BL3 で行った。

用語解説

※1 フェムト秒化学

フェムト秒 (1000兆分の1秒) 程度のオーダーの非常に短い時間における化学反応の過程を対象とした研究分野。超短パルスレーザー光を用いたポンプ・プローブ法が広く使われている。1 回目のパルス光 (ポンプ光) により反応を開始させ, 2 回目のパルス光 (プローブ光) により特定の時間が経過した後の系の状態を調べることで, 反応系の時間発展を追跡する。

※2 核波束

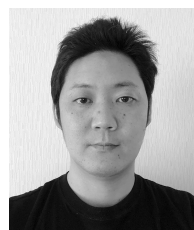
波長の異なる波を複数重ね合わせると, 波の山や谷が重なり合った部分が強調され, 打ち消しあう部分は弱められる。その結果, 振幅の大きい部分が時間的もしくは空間的に局在化した波 (波束) ができる。物質の

振動波動関数の重ね合わせで生じる波束のことを核波束と呼ぶ。

参考文献

- 1) K. H. Kim *et al.*: Nature **518**, 385 (2015).
- 2) T. Katayama *et al.*: Nat. Commun. **10**, 3606 (2019).
- 3) T. Katayama *et al.*: Struct. Dyn. **3**, 034301 (2016).
- 4) 片山哲夫: 日本放射光学会誌 **29**, 110 (2016).
- 5) H. Kang *et al.*: Nat. Photon. **11**, 708 (2017).
- 6) T. Katayama *et al.*: J. Synchrotron Rad. **26**, 333 (2019).
- 7) T. Katayama *et al.*: Struct. Dyn. **6**, 054302 (2019).
- 8) T. Kameshima *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **85**, 033110 (2014).
- 9) 鈴木俊法: 日本放射光学会誌 **29**, 23 (2016).
- 10) Y. Obara *et al.*: Opt. Express **22**, 1105 (2014).
- 11) Y. Ogi *et al.*: Struct. Dyn. **2**, 034901 (2015).
- 12) Y. Uemura *et al.*: Angew. Chem. Int. Ed. **55**, 1364 (2015).
- 13) 上村洋平: 日本放射光学会誌 **30**, 94 (2017).
- 14) A. Koide *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 2615 (2020).
- 15) K. Yamamoto *et al.*: New J. Phys. **21**, 123010 (2019).
- 16) Y. Obara *et al.*: Struct. Dyn. **4**, 044033 (2017).
- 17) Y. Uemura *et al.*: Chem. Commun. **53**, 7314 (2017).
- 18) L. X. Chen *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **124**, 10861 (2002).
- 19) L. X. Chen *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **125**, 7022 (2003).
- 20) M. W. Mara *et al.*: Coord. Chem. Rev. **282-283**, 2 (2015).
- 21) M. Iwamura *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **129**, 5248 (2007).
- 22) M. Iwamura *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **133**, 7728 (2011).
- 23) T. J. Penfold *et al.*: J. Phys. Chem. A **117**, 4591 (2013).
- 24) G. Capano *et al.*: J. Phys. B: Mol. Opt. Phys. **48**, 214001 (2015).
- 25) G. Capano *et al.*: J. Phys. Chem. A **118**, 9861 (2014).

著者紹介



片山哲夫

公益財団法人高輝度光科学研究センター
主幹研究員

理化学研究所播磨研究所 客員研究員

E-mail: tetsuo@spring8.or.jp

専門: 時間分解 X 線分光, X 線光学, 錯体化学

【略歴】

2007年3月東京大学理学部化学科修士課程修了, 2010年6月東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻博士課程修了, 2010年6月-2012年3月Stanford University Postdoc, 2012年4月-2015年12月公益財団法人高輝度光科学研究センター・博士研究員, 2015年1月-2020年3月公益財団法人高輝度光科学研究センター・研究員, 2020年4月より現職。

Ultrafast science pioneered by X-ray free-electron laser SACLA

—A nuclear wavepacket captured by femtosecond X-ray absorption spectroscopy—

Tetsuo KATAYAMA Japan Synchrotron Radiation Research Institute
Kouto 1-1-1, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

Abstract X-ray free-electron laser facility SACLA enables 'molecular movies' with the atomic-level high spatial and temporal resolution and offers unprecedented opportunities for the investigation of ultrafast dynamics. This capability pushes the frontier of photochemistry using femtosecond optical laser sources. In this article, I describe the technical and instrumental developments of time-resolved X-ray absorption spectroscopy and how a nuclear wavepacket of polypyridine copper (I) complex dissolved in acetonitrile was captured with this X-ray technique. Finally, I discuss the future perspectives and potentials of ultrafast X-ray spectroscopies.