

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790093

研究課題名(和文)XFELを用いた元素選択的な光触媒反応ダイナミクスの解明

研究課題名(英文)Element-specific observation of ultrafast dynamics in light-induced photocatalysis using X-ray free-electron lasers

研究代表者

片山 哲夫(Katayama, Tetsuo)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・XFEL利用研究推進室・研究員

研究者番号：90648073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：XFELを用いた時間分解X線吸収分光法のために、波長分散型と蛍光収量型の2種類の手法を開発した。短寿命の光反応中間体を捉えられるか確かめるため、同期レーザーと組み合わせて鉄シュウ酸アンモニウム水溶液の分散溶液について時間分解計測を行った。結合の解離や電子構造の変化をサブピコ秒で観測することに成功した。

加えて、ジッターによって制限されている時間分解能の改善に取り組んだ。高強度X線が半導体試料に照射されると電子温度の上昇と光学透過率の低下が起こる。これを空間デコーディングと組み合わせることによりジッター計測を行った。約10フェムト秒の正確さを得ることに成功し劇的に時間分解能を改善した。

研究成果の概要(英文)：I have developed two experimental schemes, dispersive and fluorescence yield methods, for time resolved x-ray absorption spectroscopy. To confirm their performance to trace the ultrafast intermediates in light-induced reactions, time-resolved measurements were performed for iron ferrioxalate solution, combined with synchronized optical laser. I successfully observed the bond dissociation, change of electronic structures with sub-picosecond time resolution. Furthermore, I have tried to improve the time resolution limited by the relative timing jitter between XFEL and optical laser. The high-intensity x-ray irradiation induces the fast increase of electronic temperature and transmission decrease inside the semiconductor (GaAs) wafer. Combined with spatial decoding, the timing jitter was measured. I successfully achieved ~10 femtoseconds accuracy in the measurement, which improves the time resolution drastically.

研究分野：X線分光

キーワード：X線自由電子レーザー 超高速時間分解計測 X線吸収分光

### 1. 研究開始当初の背景

ポンププローブ法は超高速で起こる反応機構を直接観測できる強力な手法である。従来のレーザー光は利用可能な波長域に制限があったため、X線領域の光を必要とする元素選択的な分光法をポンププローブ法に活用することができなかった。

X線自由電子レーザー(XFEL)の出現によりこの状況は大きく変わりつつある。X線の吸光度を測るX線吸収分光法(XAS)は、元素選択的な電子状態、不均一系における局所構造を解明するための有力な手法として主に放射光光源を利用して研究が進められてきた。フェムト秒スケールで起こる反応ダイナミクスをXASで元素選択的に追跡するためには、XFELを利用して高時間分解能のポンププローブXASを行う必要がある。

### 2. 研究の目的

XFELを用いた時間分解XASは様々な系に適用可能であり、ダイナミクス研究に大きな寄与をもたらす事が期待される。これに応えるため、以下の内容を研究目的とした。

- (1)XFELを用いたX線吸収分光法の開発。
- (2)開発した手法を用いて時間分解計測の原理検証を行い、有効性を示す。
- (3)XFELと同期レーザーを用いたポンププローブ法で時間分解能を制限するタイミングジッターの計測を行い、時間分解能を改善する。

### 3. 研究の方法

研究は主にSACLA BL3にて行った。

(1)まず、XFELでX線吸収分光を行うために、分散型と蛍光収量型の2種類の手法開発を行った。波長分散型では、回折格子を用いてX線をスプリットし、2本のX線の片方をサンプルに照射してスペクトルを計測する(図1)。

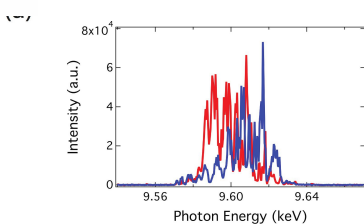


図1. XFELを用いた分散型XASセットアップ

ここではサンプルを透過していないもう片方のX線ビームを参照として規格化し、X線吸収スペクトルを取得する。

蛍光収量型では、入射X線波長を掃引しながら、高感度、高ダイナミックレンジ、広立体角の検出器でサンプルからの蛍光を計測する(図2)。

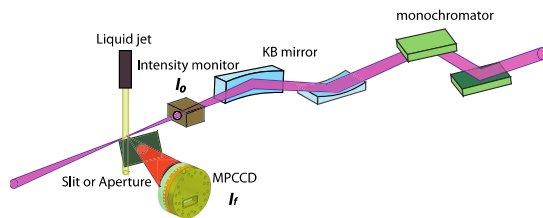


図2. XFELを用いた蛍光収量型XASセットアップ

(2)開発した手法で光化学反応中の短寿命種を追跡できるか確かめるため、鉄シュウ酸アンモニウム水溶液について時間分解X線吸収スペクトルを計測した。

(3)XFELと同期レーザーの相対的なタイミングはショット毎にランダムに変化するため、そのタイミング計測をシングルショット毎に行い、計測後に並べ替えることで時間分解能の向上を目指した。高強度のX線をGaAsウェハに照射すると、内部で急激な電子温度上昇が起こり、それに伴って複素屈折率が変化する。結果として、光学透過率が減少する。この変化を空間デコーディングによってサンプルの位置情報に変換し、ジッターを評価した。

### 4. 研究成果

#### (1)2種類の手法開発

分散型：透過型格子から発生させたスプリットビームによる規格化の検証を行った。このシステムを使ってサンプル無しで計測した場合、理想的には全く同一のスペクトルを2つのスプリットビームから計測できると期待される。しかし、実際に測定してみると回折格子や楕円ミラーの不完全性から、2つのビームのスペクトルの一部分に、僅かな不一致が観察された(図3)。この差分は、サンプルを入れて測定した場合に、規格化しきれない領域があることを意味する。ただし、光学素子由来のこのずれは、XFELのショット毎のふらつきの影響を受けず常に一定のため、サンプル無しで測定した吸光度を補正関数として差し引くことにした。これにより、従来の蓄積リングで測定した参照用のX線吸収スペクトルとよく一致したスペクトルの取得に成功した(図4)。

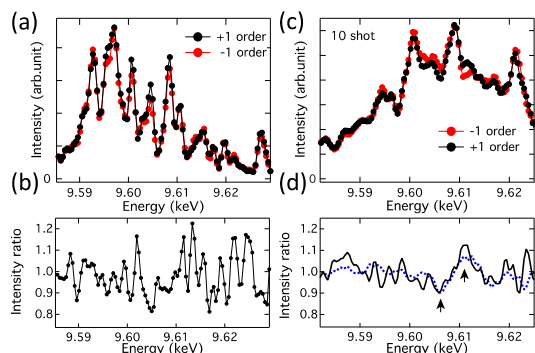


図 3. サンプル無しで計測した 2 つのスプリットビームのスペクトル。(a)はシングルショットスペクトル。(b)は(a)中の黒線を赤線で割ったもの。(c)は 10 ショット積算スペクトル。(d)の黒線は(c)中の黒線を赤線で割ったもの。

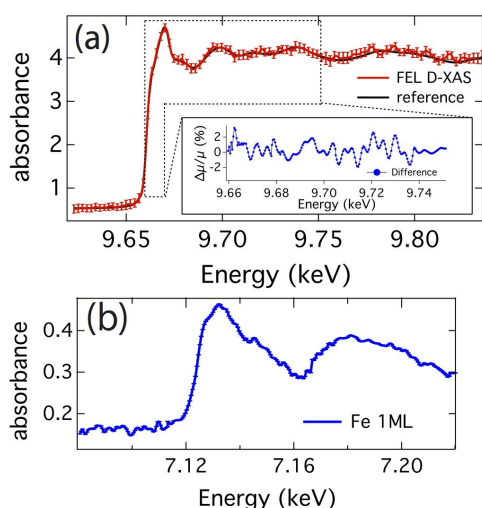


図 4. 各サンプルを 2 つの光路の片方に設置して計測した X 線吸収スペクトル。それぞれ試料として Zn 薄膜(a:赤線)と鉄シュウ酸アンモニウム錯体水溶液(b)を用いた。(a)の黒線は従来の放射光で計測された参照用の X 線吸収スペクトル

蛍光収量型：分散型のように一括で計測はできないが、より感度の高い手法として蛍光収量型的手法開発を行った。蛍光検出器として MPCCD やフォトダイオードを用いている。波長の掃引に時間はかかるものの、波長分散型に比べ、より高い信号雑音比(S/N)で X 線吸収スペクトルを取得することに成功した(図 5)。

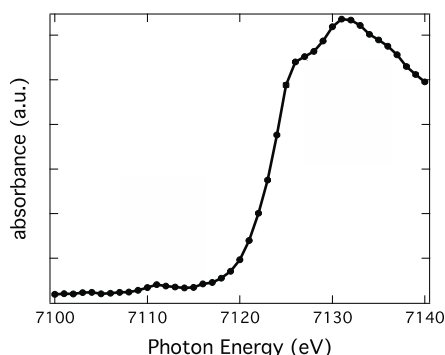


図 5. 蛍光収量法で計測した鉄シュウ酸アンモニウム水溶液の X 線吸収スペクトル。

## (2) 時間分解計測

開発した 2 種類の手法を用いて、時間分解 X 線吸収スペクトル計測を実施した。

分散型：0.5ML の鉄シュウ酸アンモニウム水溶液を 100  $\mu\text{m}$  のジェット状に噴射することによりショット毎に新しいサンプルを供給した。これにより、同期レーザーや XFEL 由来のサンプルダメージを回避できる。また、スプリットした X 線ビームの片方だけに溶液ジェットが照射されるよう、ノズルを少し傾けて使用した。励起光である同期レーザーにはチタンサファイアレーザーの 2 倍波を用い、 $\sim 1\text{mJ}$  を 400 x 100  $\mu\text{m}$  に集光してサンプルに照射した。実験では、同期レーザーのオンとオフを交互に繰り返し、差分吸収スペクトルを計測した(図 6)。

差分吸収スペクトルには、7.12keV 付近と 7.135keV 付近にそれぞれ吸光度の増加と低下があることがわかる。この変化は励起光照射後、1ps 未満で急速に立ち上がり、100ps 経過しても減衰はほとんど無い。この差分吸収スペクトルは、3 価の鉄錯体が 2 価に励起され、その結果として鉄の K-edge がレッドシフトしていることを示している。

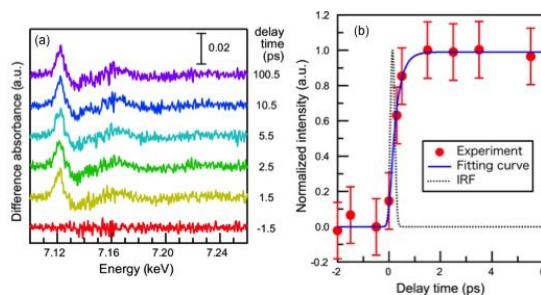


図 6. 分散型で計測した時間分解 X 線吸収スペクトル。(a)各ディレイにおける差分吸収スペクトル。(b)7.12keV 付近の吸光度の時間依存性

蛍光収量型：より詳細な反応過程を探るには、感度の高い測定が必要となる。そこで、

蛍光収量法を用いて同じ鉄シュウ酸アンモニウム水溶液(0.1ML, 50 μm)について時間分解計測を行った。励起光となる同期レーザーはチタンサファイアレーザーの3倍波を用い、90 μJを150 μmに集光してサンプルに照射した。S/Nの改善と、理論計算との組み合わせにより、錯体が励起後どのようなパスを経由するのかの同定を行った。その結果、配位子であるシュウ酸イオンの一つが鉄から解離して鉄が2価になることを解明した。これらの成果により、フェムト秒領域の時間分解X線吸収分光の有効性を明確に示した。

### (3)時間分解能の向上

ジッター計測の結果、タイミングのふらつきはr. m. s.で250フェムト秒であることがわかった。計測自体の正確さを評価するため、2つの異なる地点で同じ計測を行い、その誤差を見積もった(図7)。

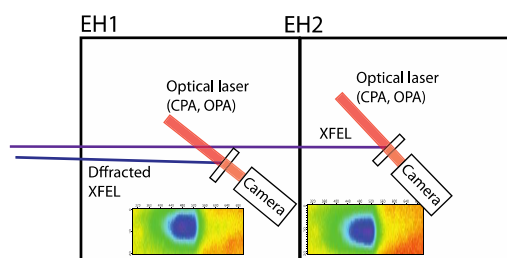


図7. 異なる2地点でのジッター計測の模式図

結果、2つの計測の誤差はr. m. s.で約10フェムト秒となった。シングルショット毎に評価して、後でデータを並べ変えることにより同期レーザーのパルス幅(~30fs)と同程度の時間分解能を達成できることを示した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Yuki Obara, Tetsuo Katayama, Yoshihiro Ogi, Takayuki Suzuki, Naoya Kurahashi, Shuntaro Karashima, Yuhei Chiba, Yusuke Isokawa, Tadashi Togashi, Yuichi Inubushi, Makina Yabashi, Toshinori Suzuki, Kazuhiro Misawa, Femtosecond time-resolved X-ray absorption spectroscopy of liquid using a hard X-ray free electron laser in a dual-beam dispersive detection method, Optics Express, 査読有, 22, 2014, 1105-1113 DOI: 10.1364/OE.22.001105

Tetsuo Katayama, Yuichi Inubushi, Yuki Obara, Takahiro Sato, Tadashi Togashi, Kensuke Tono, Takaki Hatsui, Takashi Kameshima, Atanu Bhattacharya, Yoshihiro Ogi, Naoya Kurahashi, Kazuhiko Misawa, Toshinori Suzuki, Makina Yabashi, Femtosecond x-ray absorption spectroscopy with hard x-ray free electron laser,

Applied Physics Letters, 査読有, 103, 2013, 131105-1-5

DOI: 10.1063/1.4821108

〔学会発表〕(計5件)

Tetsuo Katayama, XFELを用いた超高速フェムト秒XAFS測定、日本分析化学会第63年会、invited、2014年9月17-19日、国内：広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)

Tetsuo Katayama, Ultrafast X-ray Absorption Spectroscopy Using Femto-second X-ray Pulses, 岡崎コンファレンス、invited、2014年2月3-5日、国内：岡崎コンファレンスセンター(愛知県岡崎市)

Tetsuo Katayama, Instruments and Applications of SACLA Beamline, 2014 European-XFEL user meeting, 2014年1月31日、Hamburg, Germany

Tetsuo Katayama, Ultrafast dynamics studies at XFEL SACLA, The 2<sup>nd</sup> XFEL Workshop on Dynamics, invited, 2014年1月14日、Pohang, Korea

片山 哲夫、犬伏 雄一、小原 祐樹、佐藤 堯洋、富樫 格、登野 健介、初井 宇記、亀島 敬、Atanu Bhattacharya, 小城 吉寛、倉橋 直也、三沢 和彦、鈴木 俊法、矢橋 牧名、透過型回折格子を用いたXFEL吸収分光法の開発、第27回日本放射光学会、2014年1月13日、国内：広島国際会議場(広島県広島市)

〔その他〕

ホームページ等

世界で初めて、X線自由電子レーザーを用いたフェムト秒領域でのX線直接吸収分光測定に成功

[http://www.spring8.or.jp/ja/news\\_publications/press\\_release/2014/140110/](http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2014/140110/)

X線自由電子レーザーパルスの特性を生かした高効率X線吸収分光法の開発

[http://www.spring8.or.jp/ja/news\\_publication/press\\_release/2013/130924/](http://www.spring8.or.jp/ja/news_publication/press_release/2013/130924/)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

片山 哲夫 (Tetsuo Katayama)

公益財団法人高輝度光科学研究センター、XFEL利用研究推進室、研究員  
研究者番号：90648073

