

X線自由電子レーザーSACLAを用いた溶液の pump-probe 分光

(¹理研・分子反応ダイナミクス, ²東京農工大院・工, ³JASRI, ⁴京大院・理, ⁵理研・SPring-8)

○小城 吉寛¹, 小原 祐樹², 片山 哲夫³, Suet Yi Liu¹, Nate C.-M. Bartlett¹,
鈴木 隆行², 倉橋 直也⁴, 唐島 秀太郎⁴, 千葉 雄平², 磯川 裕介², 富樫 格⁵, 犬伏 雄一⁵,
矢橋 牧名⁵, 三沢 和彦², 鈴木 俊法^{1,4}

Ultrafast pump-probe spectroscopy on liquid solution using X-ray free electron laser SACLA

(¹Molecular Reaction Dynamics Research Team, RIKEN, ²Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,
³JASLI, ⁴Kyoto Univ., ⁵RIKEN SPring-8)

○Yoshihiro Ogi¹, Yuki Obara², Tetsuo Katayama³, Suet Yi Liu¹, Nate C.-M. Bartlett¹, Takayuki Suzuki², Naoya Kurahashi⁴, Shutaro Karashima⁴, Yuhei Chiba², Yusuke Isokawa², Tadashi Togashi⁵, Yuichi Inubushi⁵, Makina Yabashi⁵, Kazuhiko Misawa², Toshinori Suzuki^{1,4}

我々は、理研播磨研究所のX線自由電子レーザーSACLAの硬X線極短パルスを利用した溶液の時間分解分光を実現するため、X線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure; XAFS) ならびに光電子スペクトル (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis; ESCA) 観測手法の確立を目指した研究を進めている。SACLAと同期したフェムト秒紫外レーザーで溶液中の化学種を光励起して反応を開始し、その後の時間発展をX線内殻光吸収スペクトルまたは光電子運動エネルギースペクトルの時間変化で追跡する。本発表では主に、水溶液中の鉄シュウ酸錯体について観測したpump-probe XAFSスペクトルを報告する。この錯体では、可視～紫外パルス照射により分子内電子移動や結合解離といった高速過程が開始され、Fe(III) → Fe(II)の還元反応が起こるとされているが、詳細はよくわかっていない。そこで我々はSACLAパルスと同期した波長400 nmのフェムト秒レーザーで鉄錯体を光励起し、過渡XAFSスペクトルの観測を試みた。

実験時のSACLAの繰り返し周波数は20 Hz (最大で60 Hz) である。このような低繰り返し周波数で高効率に吸収スペクトルを観測するために、SACLAでは、X線パルスを透過型回折格子で二つに分割し、そのまま分光せずに、一方を試料透過させ、他方を透過させずに参照光とした上で回折格子とCCDカメラで分光測定する方法を開発した。こうすることで、(1) XFELの光子エネルギー幅30~40 eVの吸収スペクトルをパルス毎に一挙に測定でき、(2) SASE (Self Amplification by Stimulated

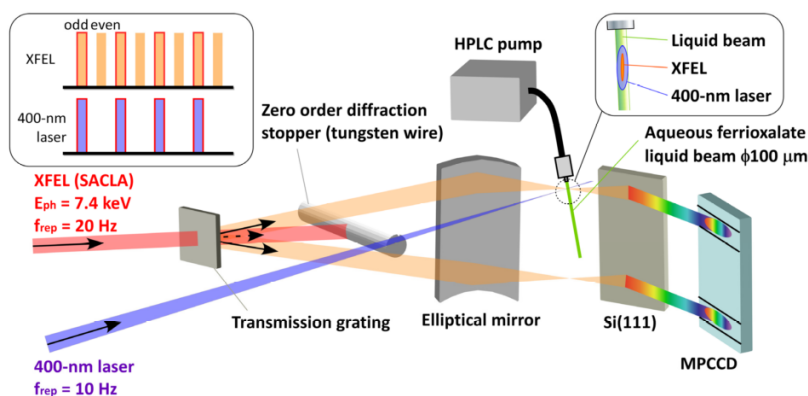


図1 シングルショット XAFS pump-probe 実験の模式図

Emission) 方式のためパルス毎に揺らぐXFELのスペクトルを同時観測しながら吸収スペクトルを測定できる (図1)。

図2の黒線は、測定した0.5Mの鉄シュウ酸錯体 $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 水溶液の定常状態XAFSスペクトルである[1]。30 eV毎のスペクトル (それぞれ17分積算) を5領域測定し、繋ぎ合わせたものである。Fe原子のK-edge (7.12 keV) での立ち上がり、波状構造 (NEXAFS) が明瞭に表れている。図2の赤線は、X線パルスの1.5 ps前に、1.1 mJ/pulseの400 nm pump光パルスを入射した時のXAFSスペクトルであり、青線はレーザー光のOn/Offの差スペクトルである。K-edgeのエネルギー位置がred shiftしていることが見て取れる。図3(a)は遅延時間 (Δt) を変えた際の差スペクトルであり、0~2 psで立ち上がり、以降、測定した $\Delta t = 100$ ps まで形状に変化は見られなかった。図3(b)は差スペクトルの時間プロファイルであり、レーザーパルス幅 (100 fs) とSACLAパルスとのタイミングジッター (167 fs) から見積もられる装置関数 (~200 fs) を考慮した一次指数関数フィッティングによる立ち上がり時間は 260 ± 50 fsであった。光励起直後の錯体分子の幾何構造は、基底状態の構造と近いものと考えられるが、現在その帰属についても解析を進めている。

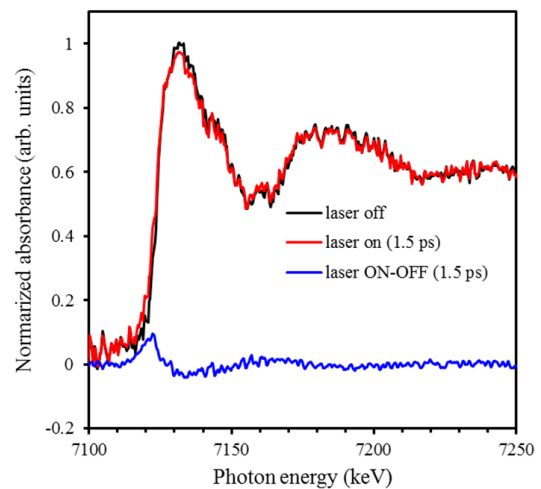


図2 ferrioxalate 水溶液の Fe 原子 K-edge 付近の XAFS スペクトル

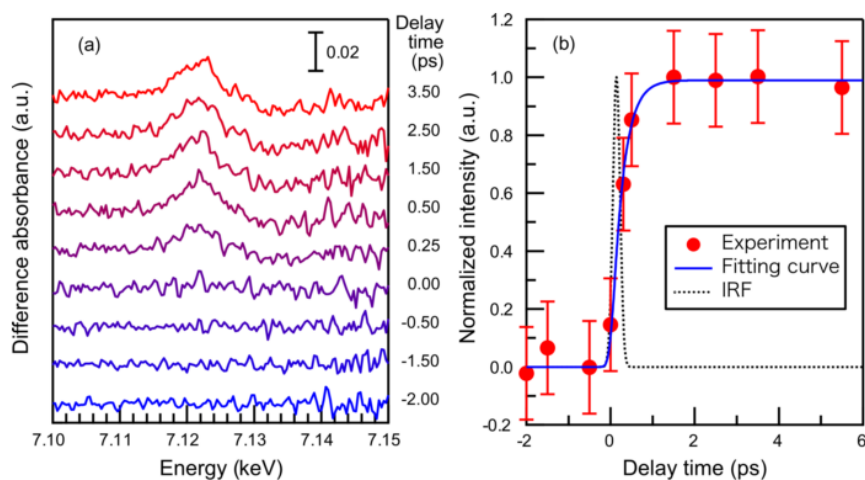


図3 (a) 時間分解差吸収スペクトル (UV On - Off)。 (b) 差スペクトルの時間プロファイル (7.120 ± 0.006 keV 範囲の信号強度を積算)

参考文献

- [1] 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, Appl. Phys. Lett. 103(13), 131105 (2013).
- [2] 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, Opt Express 22, 1105-1113 (2014).