SACLA の X 線自由電子レーザーを利用した フェムト秒 X 線吸収分光法

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 片山 哲夫

Abstract

X線自由電子レーザーは、フェムト秒のパルス幅を持つ X線領域の超高輝度レーザー光源である。X線自由電子レーザー施設 SACLA は2012年の供用開始以来、物理、化学、生物の様々な分野で利用研究の開拓が進められている。本稿では SACLA における X線吸収分光法の現状について紹介し、X線自由電子レーザーの短パルス性を活かした超高速ダイナミクスの研究への応用について述べる。

1. はじめに

X線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser, XFEL) は、X線領域でフェムト秒のパルス幅を持つ超高輝度光源である。2012年3月より、世界で2番目となる XFEL 施設 SACLA が供用を開始して以来、様々な分野において利用研究が行われている。

本稿では、フェムト秒の時間スケールで起こる超高速現象を観測する手法として、XFELを用いた X 線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)の開発と、フェムト秒同期レーザーと組み合わせた時間分解 X 線吸収分光について紹介する。従来の X 線光源においては、XAS は非占有電子状態と局所構造を元素選択的に観察する手法として広く用いられている。蓄積リングにおける実験では、Q $-XAS^{[1]}$ や Dispersive $XAS^{[2]}$ により時間分解計測も可能であるが、これまでピコ秒オーダー以下の高い時間分解能を達成するのは困難であった。XFELの短パルス性を利用した時間分解 X 線吸収分光によって、フェムト秒の時間分解能で物質のダイナミクスを観察することが可能になると期待されている

現在の XFEL は、放射光を誘導放出によって増幅する方式(自己増幅自発放射^[3]: Self-Amplified Spontaneous Emission, SASE)であるため、パルス毎にその強度、スペクトル、プロファイル、ポインティングといった種々の光源パラメータがふらつくという特性を持っている。XFEL を使って時間分解 X 線吸収分光を行う場合、これらの変動をどの

ように補正するかが課題であった。SACLA における、その問題への取組と、超高速ダイナミクスの研究について本稿で紹介する。この XFEL を使った時間分解 XAS の要素技術開発は、京都大学の鈴木俊法教授、東京農工大学の三沢和彦教授と共同で進められてきた。

2. 分散型(直接) X 線吸収分光^[4]

XFELのバンド幅は10 keV において半値幅50 eV 程度 ($\Delta E/E \sim 5 \times 10^{-3}$) であるため、効率良く XAS を取得するには、広い波長範囲を一括で測定 する分散型の手法が望ましい。しかし、XFELのス ペクトルには SASE 方式によってランダムなスパイ ク構造があることが知られており(図1(a))、従来 の分散型 XAS では規格化ができない。そこで我々 は、透過型回折格子を用いて XFEL をスプリット し、片方をサンプル透過光、もう片方を参照光と することで規格化する手法を考案した(図1(b))^[4]。 ここでは、50 eV のバンド幅を持つ XFEL を透過 型回折格子に導入し、回折によって生じる2本のス プリットビームを利用している。スプリットビーム はまず、その発散角を1~2 µrad から2.5 mrad に 広げるため、超高精度楕円ミラーに導入される。 サンプルは片方のスプリットビームの光路上に挿 入できるようになっている。さらに下流にはSi分 光結晶と、X線 CCD カメラ (Multi-Port Charge-Coupled Device: MPCCD^[5]) が設置され、2つの スプリットビームのシングルショットスペクトルを 同時に計測できるセットアップになっている。シン

グルショットでサンプル透過光と参照光の2種類のスペクトルを計測することにより、XASに必要な規格化が可能となる。

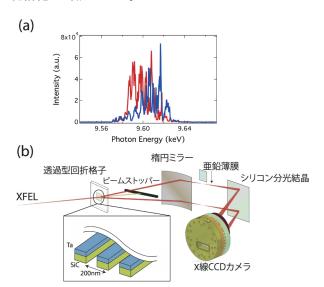


図 1 (a) XFEL のシングルショットスペクトル (b) XFEL を用いた分散型 XAS セットアップ

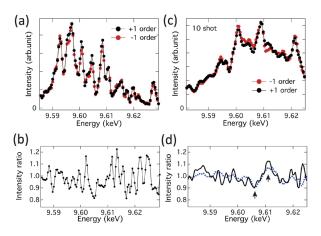


図2 サンプル無しで計測した2つのスプリットビームのスペクトル。(a) はシングルショットスペクトル。(b) は(a) 中の黒線を赤線で割ったもの。(c) は10ショット積算スペクトル。(d) の黒線は(c) 中の黒線を赤線で割ったもの。(d) の青線は100ショット積算の場合。黒矢印は、光学素子由来のスペクトルのずれにより、規格化しきれていない領域を示す。

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2)。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を取得することに成功した(図3)。

このセットアップで一度に測れるスペクトルの観測 領域は、XFELのバンド幅と同程度である。より広 域の波長領域でスペクトルを得るためには、XFELの 中心波長を少しずつずらしながら実験をする必要があ る。この点において、SACLAで採用されている真空 封止型アンジュレータは非常に有用であった。アンジュ レータギャップが可変で、数分で XFEL の中心波長 をチューニングできるためである。

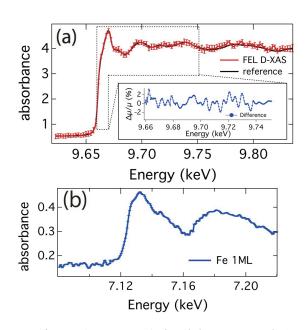


図3 各サンプルを2つの光路の片方に設置して計測した X 線吸収スペクトル。それぞれ試料として Zn 薄膜 (a:赤線) と鉄シュウ酸アンモニウム錯体水溶液 (b) を用いた。(a) の黒線は従来の放射光で計測された 参照用の X 線吸収スペクトル

3. 時間分解 X 線吸収分光^[6]

次のステップとして、考案した分散型 X 線吸収分光法と同期レーザーを組み合わせ、時間分解計測を行うことにした。サンプルには0.5 ML の鉄シュウ酸アンモニウム錯体水溶液を用いた。水溶液をφ100 μm 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 線ビームの片方のみ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(400 nm)を用い、~ 1 mJ を 400×100 μ m に集光してサンプルに照射した。この実験では、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測定した。

実験中に最も苦労したのは、同期レーザーの空間オーバーラップを合わせることである。サンプルが溶液ジェットであるため、固体と異なり照射面を規定することが難しい。加えて、溶質がノズル先端付近で結晶化するためか、実験中に溶液ジェットの向きが変わることがあり、何度かノズルの交換を要した。最終的には複数のモニターカメラを用いて3次元的に X 線、サンプル、同期レーザーの空間オーバーラップを確認することでこの問題を解決した。

同期レーザーと XFEL のタイミングは高速応答のフォトダイオード (G4176: 浜松ホトニクス社製)を用い、10 ps の精度でラフに合わせた。これ以上のタイミング精度を出すには X 線の過飽和吸収を利用する必要があるが、 X 線強度が足りず断念した。代わりに同期レーザーのディレイステージを動かしながら、差分吸収スペクトルに変化が出るタイミン

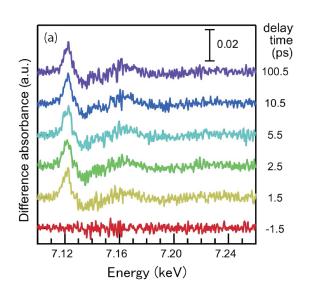
グを探すことでタイミングゼロを確かめた。

差分吸収スペクトルには、7.12 keV 付近と7.135 keV 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(図4(a))。この変化は、励起光照射後、1 ps 未満で急速に立ち上がり、100 ps 経過しても減衰はほとんどない(図4(a, b))。この差分吸収スペクトルは、3価の鉄錯体が同期レーザーによって2価に励起され、その結果として Fe の K-edge がレッドシフトしたことを示している。また、この実験で検出可能な吸光度の変化は10³程度であることがわかった。現在、量子化学計算を行って実験結果の解析を進めているが、今回の結果は SACLA を用いた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。

4. まとめと今後の展望

これまでの要素技術の開発により、XFELの変動を補正して、測定を行えるようになった。時間分解 XAS の実験を行うための下地は整い、その利用成果が出つつある。今後は、

- ① XFEL と同期レーザーのタイミングジッターによる時間分解能の低下を解消するためのアライバルタイミングモニター[7]の導入。
- ②感度の良い蛍光 X 線吸収分光法の開発。
- ③時間分解回折、散乱、発光実験を時間分解 XAS



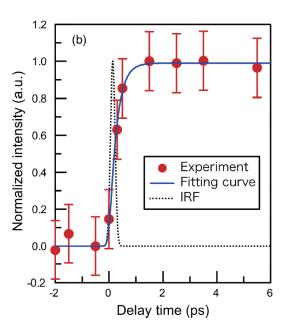


図4 時間分解 X 線吸収スペクトル

- (a) 各ディレイにおける差分吸収スペクトル
- (b) 7.12 keV 付近の吸光度の時間依存性

と同時に行うためのプラットフォームの開発。 ④より利用しやすいソフトウェア、実験環境の構築。 といった更なる発展が求められる。

本稿で紹介した一連の研究は、科研費若手研究 B (25790093) および、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」の助成により実施された。

参考文献

- [1] T. Uruga et al.: AIP Conf. Proc. 882 (2007) 914.
- [2] T. Matsushita and R. P. Phizackerley: J. J. Appl. Phys. 20 (1981) 2223.
- [3] E. L. Saldin et al.: New J. Phys. 12 (2010) 035010.
- [4] T. Katayama et al.: Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 131105.
- [5] T. Kameshima et al.: Rev. Sci. Instrum. **85** (2014)
- [6] Y. Obara et al.: Opt. Express 22 (2014) 1105.
- [7] M. Harmand et al.: Nat. Photon. 7 (2013) 215.

<u>片山 哲夫 Katayama Tetsuo</u>

(公財)高輝度光科学研究センター XFEL 利用研究推進室 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

TEL: 0791-58-0992 e-mail: tetsuo@spring8.or.jp