



2013年9月24日

独立行政法人理化学研究所

公益財団法人高輝度光科学研究センター

国立大学法人京都大学

国立大学法人東京農工大学

×線自由電子レーザーパルスの特性を生かした高効率×線吸収分光法の開発 —超高速の化学反応を追跡するフェムト秒時間分解での×線吸収分光が可能—

本研究成果のポイント

○理研のXFEL施設「SACLA」を使い新×線吸収分光法の実証実験に成功

○分割した2本の×線ビームを使って広域の×線吸収スペクトルを一括計測

○化学反応の原子や分子の動きなど超高速現象をとらえる技術確立へ

理化学研究所（理研、野依良治理事長）、高輝度光科学研究センター（土肥義治理事長）、京都大学（松本紘総長）と東京農工大学（松永是学長）は、×線自由電子レーザー（XFEL: X-ray Free Electron Laser）^[1]を利用した新しい×線吸収分光法^[2]を考案し、理研のXFEL施設「SACLA^[1]」での実証実験に成功しました。これは、高輝度光科学研究センターの片山哲夫博士研究員、理研放射光科学総合研究センター（石川哲也センター長）の矢橋牧名グループディレクター、理研光量子工学研究領域（緑川克美領域長）の小城吉寛上級研究員、京都大学大学院理学研究科の鈴木俊法教授、東京農工大学大学院の三沢和彦教授らの共同研究グループによる成果です。

原子・分子をかたちづくる電子の分布や原子核の空間的な幾何構造は、それらの化学反応性と深く関わっています。×線吸収分光法は、このような物質の電子的・幾何的構造を観察するための最も有力な方法の一つです。例えば、化学反応が起こる時間と同じくらい短い時間だけ×線パルス光を物質に照射して観察すれば、化学反応を時々刻々と追うことができ、その全容を解明することも可能です。しかし、これまで×線吸収分光に広く用いられてきた放射光の×線パルスの時間幅^[3]は数十ピコ秒（1ピコ秒=1兆分の1秒）と大きく、化学反応でみられる1フェムト秒（1000兆分の1秒）程度の超高速現象の途中経過を追跡することは困難でした。XFELは、放射光の1万分の1の10フェムト秒程度の時間幅の×線パルスを発生できる光源で、これを利用した化学反応のリアルタイム観測に大きな期待が寄せられています。

ただ、放射光源と比べて、現状のSACLAでは1秒間に発生できる×線パルスの数が20パルスと少なく、時間単位の計測効率で劣ります。したがって、XFELの有効な利用には、1パルスで得られる情報量がなるべく多い高効率な分光法の開発が必要です。共同研究グループは、×線吸収の光子エネルギー依存性（×線吸収スペクトル）について、XFELのパルスがもつエネルギー幅の範囲を1パルスで一括計測する新手法を開発しました。1パルスで吸収スペクトルを一括計測するには、試料に照射する前後の×線のスペクトルを同時に計測する必要があります。本手法では、XFELの出力を透過型回折格子^[4]を利用して2本の×線ビームに分割し、参照×線と試料透過×線のスペクトルを×線パルスごとに同時計測することで、吸収スペクトルを算出します。この手法で得られたスペクトルは、従来法で計測された吸収スペクトルと良く一致し、その有効性が実証されました。本手法は、今後、化学反応のリアルタイム観測といった時間分解計測などのXFELを用いた×線吸収分光に広く応用されていくことが期待できます。本研究成果は、米国の科学雑誌『*Applied Physics Letters*』オンライン版に9月25日（日本時間：9月26日）に掲載されます。

なお、本研究は文部科学省×線自由電子レーザー重点戦略課題の支援を受けて実施されました。

1. 背景

X線吸収分光 (XAS : X-ray absorption spectroscopy) は、特定の元素に起こる X 線吸収を観測し、液体・固体・気体といった試料の形態を問わず、注目する原子周辺の幾何構造や電子構造を知ることができる実験手法です。そのため、原理的には化学反応の全容を理解することが可能ですが、反応初期の超高速現象を追跡するにはパルス幅の短い X 線を用いて反応途中の一瞬を切り出して (フラッシュをたいて写真をとるように) 観察する必要があります。しかし、従来の放射光はそのパルス幅の短縮に限界があり、フェムト秒の時間スケールで起こる化学反応を追跡することは困難でした。SACLA や米国の LCLS⁵⁾に代表される X 線自由電子レーザー (XFEL) 施設から発振されるレーザーは、オングストローム (1Å : 100 億分の 1 メートル) レベルの波長と数十フェムト秒以下のパルス幅を持つ新しい X 線です。XFEL の特性を利用することで原子や分子の瞬間的な動きをとらえることが可能になると期待されています。ただ、現状の SACLA では 1 秒間に発生できる X 線パルスの数が 20 パルスと少ないため、十分な信号雑音比のデータを積算するには、1 パルスで得られる情報量なるべく多い高効率な分光法の開発が必要です。

従来の X 線吸収分光では、狭いエネルギー範囲の X 線を分けて取り出し、その X 線のエネルギーを少しずつ変えながら試料に照射します。そして、X 線のエネルギーごとに、試料前後の X 線強度の比 (規格化) をとって、吸光度⁶⁾を計測します。一方で、XFEL は広い波長帯域 (約 50eV) を持つため、その帯域に応じたエネルギー領域の吸光度を一括計測するのに向いています。XFEL でしか得られない短パルス性という利点を生かすには、この一括測定が必要となります。

しかし、XFEL のスペクトルは微細なスパイク形状の集まりになっているため (図 1a)、入射 X 線の明るさは波長によって極端に変動します。そのため、XFEL の波長帯域 (50eV) と同程度の吸収スペクトルを得るには、試料前後の X 線のスペクトルを同時に計測する必要があります。そこで共同研究グループは、XFEL を 2 つに分割し、2 種類のスペクトルを同時に観測して吸光度を算出する手法を考案しました。

2. 研究手法と成果

共同研究グループは、XFEL を分割するため透過型回折格子を使用しました。XFEL を透過型回折格子に照射することにより発生する 2 本の回折光は、異なる光路を伝搬するため、片方の光路のみに試料を設置することが可能です。この手法では同時に 2 種類のスペクトルを観測するため、スペクトルの波形がパルスごとに変化する SASE (自己増幅自発放射) 方式⁷⁾の XFEL においても、正確な吸光度を効率よく計測することができます。

共同研究グループは、SACLA のビームラインにおいて、楕円ミラー、シリコン分光結晶、高感度の X 線 CCD カメラを組み合わせたスペクトロメーターに分割した 2 本の X 線ビームを導入し (図 1b)、スペクトルの計測を行いました (図 2)。片方の光路のみに亜鉛薄膜や鉄アンモニウム錯体水溶液を試料として設置し、試料を透過する X 線と透過しない X 線の 2 種類のスペクトルを計測しました。その結果、広範な波長範囲の吸収スペクトルを一括に計測することができました (図 3)。本手法で計測した X 線吸収スペクトルは、従来の手法で測定した参照用の X 線吸収スペクトルとよく一致しており、正確に吸光度を計測でき

ることが分かりました。

3. 今後の期待

XFELと同程度のパルス幅を持ち、化学反応のトリガーとして使える光学レーザーを今回開発した手法と組み合わせることにより、超高速の化学反応を追跡するフェムト秒時間分解でのX線吸収分光が可能になります。また、X線ビームを分割することによりXFELの一部を切り出してパルスごとのスペクトルを測定できることが示されました。今後の研究開発により、XFELパルスの時間幅の測定や、光学レーザーとXFEL間のタイミング計測を、他の実験と並行して行えるようになると予想されます。これらの情報をパルスごとに評価することは、XFELの短パルス性を生かすために重要であり、超高速現象の解明に役立つことが期待できます。

<報道担当・問い合わせ先>

(問い合わせ先)

独立行政法人理化学研究所 放射光科学総合研究センター

XFEL 研究開発部門ビームライン研究開発グループ

グループディレクター 矢橋 牧名 (やばしまきな)

TEL : :0791-58-2849 E-mail : yabashi@spring8.or.jp

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

先端光源利用研究グループ博士研究員 片山哲夫 (かたやまてつお)

TEL:0791-58-0802 (内線:3220) FAX:0791-58-1523

※研究に関するお問い合わせは、片山までお願い致します。

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当

TEL : 048-467-9272 FAX : 048-462-4715

公益財団法人高輝度光科学研究センター 広報室

TEL : 0791-58-2785 FAX : 0791-58-2786

国立大学法人京都大学 渉外部広報・社会連携推進室

TEL : 075-753-2071 E-mail : kohho52@mail2.adm.kyoto-u.ac.jp

国立大学法人東京農工大学 広報室

TEL : 042-367-5895 E-mail : koho2@cc.tuat.ac.jp

<補足説明>

[1] X線自由電子レーザー(XFEL: X-ray Free Electron Laser)、SACLA

X線自由電子レーザーとは、X線領域におけるレーザーのこと。従来の半導体や気体を発振媒体とするレーザーとは異なり、真空中を高速で移動する電子ビームを媒体とするため、原理的な波長の制限はない。SACLAとは、理化学研究所と高輝度光科学研究センターが共同で建設した日本で初めてのXFEL施設。科学技術基本計画における5つの国家基幹技術の1つとして位置付けられ、2006年度から5年間の計画で建設・整備を進めた。2011年3月に施設が完成し、SPring-8 Angstrom Compact free electron LAserの頭文字を取ってSACLAと命名された。2011年6月に最初のX線レーザーを発振、2012年3月から共用運転が開始され、利用実験が始まっている。大きさが諸外国の同様の施設と比べて数分の1と、コンパクトであるにも関わらず、0.1ナノメートル以下という世界最短波長のレーザーの生成能力を有する。

[2] X線吸収分光法

試料にX線を照射すると、試料に含まれる元素に固有なエネルギーのX線が吸収される。照射するX線のエネルギーを変えながら物質による吸光度を測定する実験方法で、注目した原子周辺の局所的な構造や化学状態を知ることができる。分析する試料は結晶にする必要がなく、軽元素以外は大気中でも測定可能なため、測定できる試料の自由度が高い。

[3] パルスの時間幅(パルス幅)

パルス光は一定の時間(時間幅)だけ発生する光のこと。パルス光の周期は、1秒間にパルス光が発生する回数であり、パルスの時間幅とは直接的には関係ない。

[4] 透過型回折格子

周期的な凹凸構造を持った光学素子。X線を照射すると透過する光に加えて、散乱波が互いに干渉しあい、特定の方向にだけ強い回折波(回折光)が進行する。

[5] LCLS

米国スタンフォード線形加速器センター(現在のSLAC国立加速器研究所)で建設された世界で初めてのXFEL施設。Linac Coherent Light Sourceの頭文字をとってLCLSと呼ばれている。2009年12月から利用運転が開始された。

[6] 吸光度

光が物質を通過した際にどの程度弱まるかを示す無次元量(α)。入射光強度 I_0 と透過光強度 I の比の対数を取り、吸収がある場合を正とするために負号を付けたもの。

$$\alpha = -\ln(I/I_0)$$

[7] SASE(自己増幅自発放射)方式

Self Amplified Spontaneous Emissionの略。短波長のX線では反射率の高い鏡が存在せず共振器を作ることができない。そのため、加速した電子を非常に長いアンジュレータ(磁石列を上下

に配置して、その間を通り抜ける電子から明るい光を放射させる装置)に通して、後ろの電子から出る光と前の電子との相互作用によって電子を波長間隔に並べ、コヒーレントな X 線を発生させる方式。SASE のスペクトルおよび時間構造は、微細に観測すると細かいスパイク形状の集まりとなる。

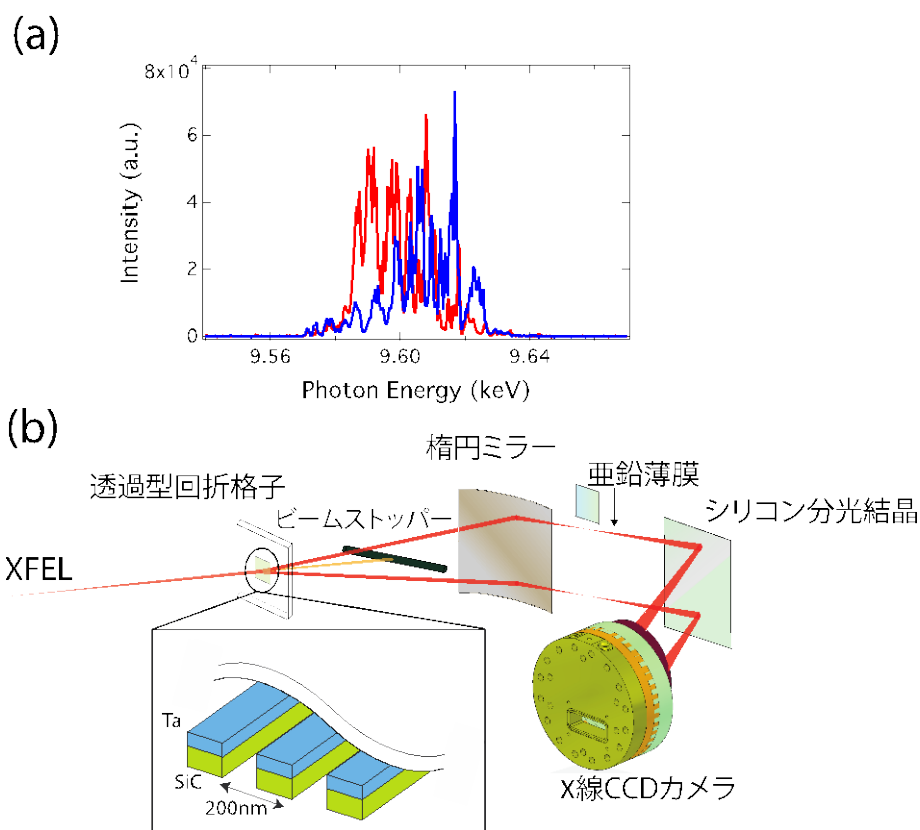


図 1 (a) SASE 方式 XFEL のスペクトル。(b)透過型回折格子によって分割した X 線ビームと、楕円ミラー、シリコン分光結晶、X 線 CCD カメラを組み合わせたスペクトロメーター

(a) SASE 方式の XFEL のスペクトル。赤、青はそれぞれ 1 パルス毎のスペクトル。パルスごとにランダムなスパイク構造を持つことがわかる。

(b) 2 種類のスペクトルを同時に計測するため、透過型回折格子 (Ta : タンタル、SiC : シリコンカーバイド) からの回折光を利用した。広範囲なエネルギースペクトルの観測範囲を得るには、発散角 (ビームの拡がりの角度) が大きな X 線ビームが必要であるため、楕円ミラーで反射させて発散角を大きくした。分割した 2 本のビームをシリコン分光結晶へ入射させると、ブラッグの条件 (X 線のエネルギーに依存した角度で X 線が回折される) を満たすように、X 線のエネルギーによって違う角度で回折される。この反射ビームを X 線 CCD カメラで検出した。

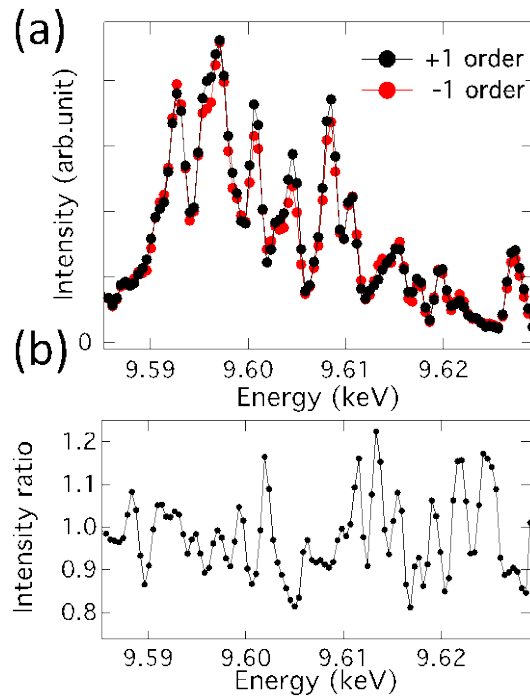


図2 試料なしで測定した2つの回折光スペクトルの比較

(a) 試料無しで計測した2つの回折光のスペクトル。

(b) (a) 中の黒線を赤線で割ったもの。2つのスペクトルが良く一致しており、吸収スペクトルを算出するための規格化ができることが分かる。

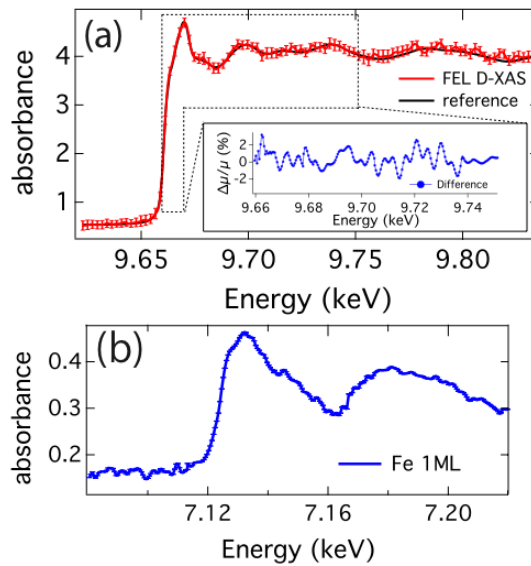


図3 さまざまな試料のX線吸収スペクトル

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。