

第2章 利用研究

2.1 短パルス特性を利用した時分割測定

2.1.1 概要

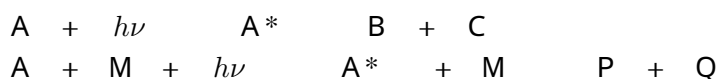
2.1.1.1 ERLの短パルス特性を利用した時分割測定の学術的意義と将来性

物質科学研究で一つの大きい研究手法は、平衡状態にある系を対象として系の電子状態や構造を実験的に定め、その電子状態や構造を理論的に再現することである。この研究手法の成功は大きく、結合の原子間距離や配位状態、電子軌道などが精度高く決定され、多くの重要な分子や結晶の電子状態や構造を明らかにしてきた。これらの研究は静的な立場からの研究であると言えることができる。

一方、安定でない系を対象とし、変化途中の過程を問題とする動的な立場からの研究も進展してきた。分子科学研究に例を取れば反応速度論あるいは反応動力学と呼ばれるような領域であり、



の反応がどのような過程を経て進んでいくかという問題である。ところが短パルス光を用いた研究が始まるより前はA + BからC + Dへ行く途中はいわゆるブラックボックスの中にあり、入口と出口を測定することによってブラックボックスの中を推定することしかできなかった。同様なことが光化学反応についても指摘することができる。すなわち、



の反応についてかつてはA* → B + C、A* + M → P + Qの過程の直接測定は不可能であって、波長・圧力・濃度を変え、それによる生成物の量子収率を測定することによって、光化学反応を推定していたのである。上記の反応の途中の過程をはっきり直接的に測定することができなかったのは、その過程の速度が速く、言い換えると途中の状態の寿命が短かったからである。反応中間体あるいは励起状態の寿命が短い場合、寿命中に最も高い精度で測定できる方法を用いて測定する必要があった。

物質科学における動的研究のための測定手段として今日最も発展しているのは、良く知られているように近赤外～普通紫外領域の短パルス光を用いるものである。1950年頃から閃光放電管を用いた研究が始まり、ミリ～マイクロ秒の現象の測定が行われた。1960年のレーザー出現後、1962年にはナノ秒台、1965年にはピコ秒台、1970年台半ばにはフェムト秒台の光パルスが実現した。21世紀に入るやいなや紫外線領域でアト秒台のパルスの実現も報告され、測定できる反応中間体・励起状態の種類は飛躍的に増大していった。レーザーパルス実現から四半世紀の間はパルス制御が不安定であったが、現在ではこの状態は大幅に改善されており、フェムト秒台の時間分解能を持った測定が比較的簡単に行えるようになってきている。光源そのものの発展と比較すると高速

現象の解析についての本質的な手法・考え方と言ったものは閃光放電管の頃から殆ど変わっておらず、励起用と検出用の2つの光源を用いてその2つの光源の間に遅延回路を入れ、励起からの遅延時間を変えて反応中間体や励起緩和状態の状態検出を行うという方法を採用している（ポンプ&プローブ時間分解分光）。これらの研究は殆どの場合励起光・検出光とも近赤外～普通紫外領域の光を利用し反応中間体・励起状態の可視吸収・発光スペクトルを得ており、価電子の励起や低エネルギー素励起を通して超高速現象を見ていることに対応する。より短波長の光を使えば、内殻励起分光や回折現象等を使ったより直接的な情報が得られるものと期待される。このような目的のために、最近では検出光をレーザープラズマX線やレーザー高調波・過渡的衝突励起方式によるX線レーザーに置き換えた研究もすでに一部で開始されている。

PFの将来計画としての新光源ERLは、これまで殆ど近赤外～普通紫外領域を使って行われて来た物質科学の動的研究を一気に真空紫外～X線領域にまで広げる可能性を秘めている。ERL光源の実現により、現在放射光を用いて行われている静的研究全てが原理的にはフェムト秒台の時間分解能を有した動的研究に踏み出す可能性を有することになる。このような放射光を用いた物質科学研究全体の可能性の増大は単に光源の短パルス特性のみならず、1パルス当たりの光子数の多さやエネルギー可変性・同時供給可能な光源数の多さなどが満足されるERLが最も適している。現状の研究の流れを見る限り全ての研究領域で時分割測定が必須である訳ではないが、各研究領域での将来展開の選択肢を広げる上でフェムト秒台の時間分解能を有した動的研究の可能性を内在していることは必要不可欠である。

2.1.1.2 ERLと他の短パルス光源（SASE-FEL、第2・第3世代放射光、X線レーザー、レーザープラズマX線、逆コンプトン散乱X線、レーザー高調波）との比較

通常のレーザー分光の分野では、もっぱら光源のパルス幅だけで時間分解能が決まるポンプ&プローブ時間分解分光が用いられている。時間分解能という観点だけから見ると、ERLやSASE-FEL等の加速器を起源とする短波長短パルス光源よりも、過渡的衝突励起方式によるX線レーザーやレーザープラズマX線、逆コンプトン散乱X線、レーザー高調波X線など、超短パルスレーザーを利用する光源の方がパルス幅が短くなるため優れていると言える。にもかかわらず加速器を利用する光源が将来の放射光源として検討対象となるのは、輝度や強度の点で超短パルスレーザーを利用する短波長光源を圧倒するからである。

ERLとSASE-FEL、第2・第3世代放射光源を利用する光源を輝度とパルス幅で比較したものを図2.1に示す。一般にある光源はそれ自身よりも低輝度・長パルス側をカバーできるので、加速器を起源とする光源としてはSASE-FELが他の放射光源を全て包含しているともできなくはない。しかしながら、同時供給可能な光源数などの点に限界がある。現時点ではSASE-FELは非常に先鋭的な研究のための特殊な光源であると見なすのが妥当であろう。現在の放射光ユーザー全ての要求を満たし、なおかつ短波長短パルス光源として第2・第3世代放射光源の拡張型と見なせるのはERLである。

2.1.1.3 具体的応用例

短パルスX線を用いた時分割測定研究例はレーザープラズマX線源などの発展により近年急増している。また、ALSにおけるUltrafast X-ray Science Facility計画の提案書では、時分割結晶構造解析、固体・ナノクラスターにおける超高速秩序無秩序相転移、warm dense matter（凝縮相とプラズマの中間の状態にある物質）のダイナミクス、強相関物質のキャリアー励起後の電荷・スピ

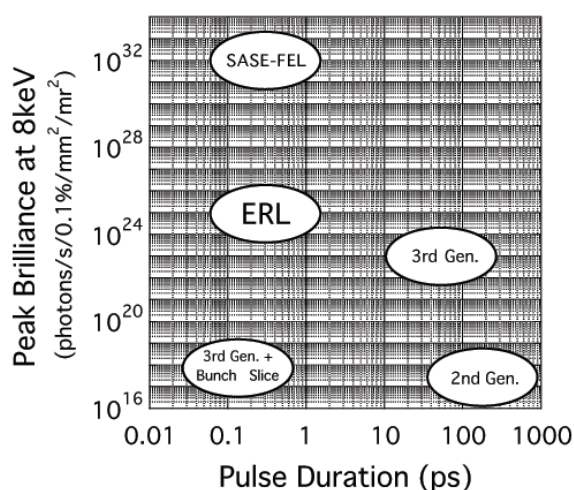


図 2.1: 各世代放射光源のピーク輝度と時間幅。

ン・格子の緩和ダイナミクス、スピנקロスオーバー錯体や溶液内における超高速化学反応、強光子場における分子のダイナミクスなど、先端分野における具体的な提案が詳しく述べられている [1]。本稿では紙数が限られていることから PF 研究会、セミナー、ユーザーグループにおいて議論された具体的な応用例に絞って紹介することにする。これらのテーマに関しては国内に強力なユーザーグループが存在するので、早い段階でオリジナリティの高い成果を挙げられるものと期待される。

レーザーポンプ&放射光プローブ実験における試料としてはレーザー光に反応して構造と電子状態がピコ秒の時間スケールで変化する系が対象として適している。中でも近年最も注目を集めているのは光誘起構造相転移を示す物質群である。この分野の応用に関しては 2.1.2 節で詳しく紹介する。また、高出力レーザーを用いるとパルスの高圧を発生させることができる。そこで、パルス圧力場中の結晶構造緩和ダイナミクスに関して 2.1.3 節で詳しく述べる。一方、ナノ記録素子における超高速情報伝達機構研究という基礎的にも応用としてもきわめて重要な分野に貢献するテーマとして固体表面ナノスケール領域サブピコ秒ダイナミクスを 2.1.4 節で取り上げる。このテーマはマイクロビーム特性も利用している点でも興味深い。また、分子科学からの話題としては近年急速に発展している強光子場中の分子のダイナミクスについて 2.1.5 節で詳述する。

2002 年 10 月 3-4 日に行なわれた PF 将来計画に関する PF 研究会 1 「フェムト秒パルス放射光源の開発と新しいサイエンスの展開」 [2] において検討された具体的な研究テーマと光源に要求される性能を表 2.1 に示す。一方、XAFS ユーザーグループからは光触媒系金属化学種の局所構造解析と反応機構の研究 [3]、核共鳴励起ユーザーグループからは時分割メスbauer分光法の開発とその応用などの具体例を提案していただいた (表 2.2)。この他にも分子性結晶の光誘起構造変化 [4] など有望な研究テーマは数多い。また、ピコ秒パルス磁場発生技術が開発されればナノ磁性体のサブピコ秒時分割 XMCD など新しい分野が拓け、スピンダイナミクスの解明とスピントロニクスへの応用が大きく発展すると期待される。

2.1.1.4 短パルス利用実験に適した運転モード

前節で述べたようにサブピコ秒時分割測定ではレーザーポンプ&放射光プローブという研究が大多数を占める。高濃度の励起状態を生成できるフェムト秒レーザーとしてはモードロックチタ

ンファイアレーザーと再生増幅システムを組み合わせたものが最も一般的であるが、繰り返し周波数は数 kHz に制限されているのが現状であり、技術革新が進んだとしても 10 kHz オーダーが限度と考えられる。この場合、有効に利用できるのはフェムト秒レーザーと同期している放射光のみである。このため、試料上での短パルス放射光が 1.3 GHz、 10^{13} 光子/秒であったとしても実際に利用できる放射光量は 10 kHz、 10^8 光子/秒にすぎない。残り 99.999% の放射光は時分割測定に役立たないばかりか、バックグラウンドの増大や試料損傷などの問題を引き起こす。このため、LBL では超短パルス利用実験に特化した LINAC ベースの放射光源として、10 kHz レーザーを利用して 1 nC/10 kHz の電子パルスビームを発生し、LINAC で加速してアンジュレーターに通すことによって 50 fs、 10^7 光子/パルス (10^{11} 光子/秒)、10 kHz を発生させることを計画している [5]。同様の運転モードは PF 将来計画の ERL 光源でも原理的に実現可能である。ただし、このような運転モードは短パルス利用以外の研究では光量が少なすぎてメリットがない。短パルス利用実験とその他の研究を両立できる運転モードとしては 1 nC/10 MHz の電子パルスビームで放射光を発生し、短パルス利用実験のビームラインでは 10 kHz まで機械的なチョッパーで間引くことである。ESRF での時分割実験は 16 バンチ運転での放射光 (6 MHz) を機械的なチョッパーで 1 kHz 弱まで間引き、レーザーと同期させて測定を行なっているため [4] 10 MHz までなら機械的に間引くことは可能と考えられる。このような運転モードの検討も今後の課題である。

岩住俊明、間瀬一彦 (KEK・PF)

参考文献

- [1] <http://xraysweb.lbl.gov/esg/meetings/umfemto/prop11full.pdf>.
- [2] http://pfwww.kek.jp/pf-seminar/pf_future1/index.html.
- [3] <http://staff.aist.go.jp/motoyasu.imamura/pfxafs/proposal.pdf>.
- [4] S. Techert, F. Schotte, and M. Wulff, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 2030.
- [5] A. Zholents et al., http://erl.chess.cornell.edu/SRI2001_proceedings/ZholentsMadisonWS.pdf.

2.1. 短パルス特性を利用した時分割測定

表 2.1: PF 将来計画に関する PF 研究会において提案された短パルス利用研究テーマと要求される光源性能の一覧 [1]

研究分野	研究テーマ	時間分解能	レーザーと放射光のシッター	励起源	周波数	光子エネルギー	分解能 (E/ΔE)	偏光	試料位置での光子数(パルス ¹⁾)	研究手法	1 試料あたりの標準的な測定時間	備考	文献
原子核物理	原子核励起現象	~1ps		放射光	100k~10MHz	6keV~150keV	~10000	直線偏光	~10 ⁴	核共鳴散乱、NEET	3時間以上 (>10000秒)	2)	[2]
構造生物学	光受容タンパク質の時分割 X 線構造解析	1ps~50ps	~1ps	fsTIS レーザー	10 kHz	~12keV	~100	直線偏光	~10 ⁷	ラウエ/デバイスエラー X 線回折	17分 (1000秒)	3)	[3]
固体物性	フォノンダイナミクスの時分割 X 線構造解析	~1ps	~1ps	fsTIS レーザー	10kHz	~12keV	100~5000	直線偏光	10 ⁷ ~10 ⁸	ブラッグ X 線回折	シングルショット	4)	[4]
医学応用	細動脈の血流速度場計測	>1ps		放射光	10kHz	<12keV	100~5000	直線偏光	~10 ⁷	イメージング	シングルショット	5)	
プラズマ物理	レーザー-固体アブソーブション過程の時分割 X 線イメージング	~1ps	~1ps	fsTIS レーザー	10Hz	<12keV	100~5000	直線偏光	~10 ⁷	イメージング	シングルショット	6)	
構造物性	光誘起構造相転移、協力現象の研究	100fs~1ps	100fs~0.5ps	100fsTIS レーザー	1kHz	~12keV	~5000	直線偏光	~10 ⁷	X 線回折	5~8時間	7)	[5]
高圧物性	量子相転移に伴なう構造揺らぎの研究	100fs~200fs	100fs~1ps	100fsTIS レーザー	1~100kHz	~12keV	~5000	直線偏光	10 ⁷ ~10 ⁸	X 線回折	5~8時間	8)	
表面科学	ハルズ圧力場中の結晶構造緩和ダイナミクス	<1ps	<1ps	YAG>3J YAG<1ps	10Hz	<12keV	~5000	直線偏光	~10 ⁷	X 線回折	1条件あたり 1~2分	9)	[6]
分子科学	半導体における励起キャリアーのダイナミクス	100fs~1ps	100fs~1ps	100fsTIS レーザー	10kHz	50~800eV	>8000	直線 / 円	~10 ⁷	内殻光電子分光		10)	[7]
	極端寿命の分子励起状態を経由した 2 重共鳴分光	100fs	100fs	100fsTIS レーザー	10kHz	20~800eV	1000~10000	直線偏光	~10 ⁷ / 0.1%bw	光電子分光、イオン分光、発光分光	線幅 10meV、寿命 100fs で波長 1点あたり 10秒	11)	[8]

備考

- 1) 試料位置でのスポットサイズは 100 μm、スポット位置の不安定性は 10 μm 以下と想定した。
- 2) 研究手法は核共鳴散乱 (非弾性および前方散乱) NEET (電離による核励起)、高エネルギー分解能分光器を使用した場合に要求するエネルギー分解能 (E/ΔE) は 1,000,000 以上。必要なエネルギーは ¹⁵⁵Ga の場合 60.0keV、²³⁷Np の場合 130keV。要求するバンチ純度は <10⁻⁸。ピコ秒時間分解能を持つ検出器、サブナノ幅パルス処理できる回路系の開発が課題。
- 3) 励起レーザーはチタンサファイアモードロックレーザー (増幅は不要、780 nm、20~100 fs、~80 MHz) レーザーで放射光周波数に合わせて引ききりして使用。時間分解能は光感受部の局所的異性化の場合 ~1 ps、ヘリックスなどの全体の变化をみる場合 >50 ps が必要。試料の損傷に注意。
- 4) 励起レーザーはチタンサファイアモードロックレーザー + 増幅システム (780 nm、50~100 fs、0.1~1TW、10 Hz) 試料の損傷に注意。
- 5) エネルギー分解能 (E/ΔE) は吸収コントラストの場合 <100、位相コントラストの場合 ~5000。
- 6) 励起レーザーはチタンサファイアモードロックレーザー + 増幅システム (780 nm、50~100 fs、~5TW、10 Hz)。エネルギー分解能 (E/ΔE) は吸収コントラストの場合 <100、位相コントラストの場合 ~5000。レーザー 1 回照射で試料が損傷するので位置を変えながら測定する。
- 7) 励起レーザーはチタンサファイアモードロックレーザー + 増幅システム (800 nm、100 fs、1 kHz)。
- 8) 励起レーザーはチタンサファイアモードロックレーザー + 増幅システム (800 nm、100 fs、1 kHz) ないし 100 kHz)。
- 9) 励起レーザーは YAG レーザー (1064 nm、3J 以上、10 ns) モードロック YAG レーザー (ピコ秒) レーザー 1 回照射で試料が損傷するので位置を変えながら測定する。

- 10) 励起レーザーはチタンサファアモードロックレーザー + 増幅システム。
 11) 励起レーザーはチタンサファアモードロックレーザー + 増幅システム (10 kHz)。スポットサイズは $\phi 100 \mu\text{m}$ 、絞らないなら $\phi 300 \mu\text{m}$ 。例えば線幅 10 meV、寿命 100 fs の励起状態を經由するとき、有効光束が $\sim 10^6$ photons/pulse と予想すれば、悪くても 10^5 cps (10 万) の信号カウンtrate が期待される。したがって長くとも 10 秒で波長 1 点での測定が終了する。アンジユレータの高調波の完全除去が必須。

文献

- [1] KEK Proceedings 2002-19 (2003).
 [2] S. Kishimoto et al., Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1831.
 [3] T. Kobayashi et al., NATURE, 414 (2001) 531; 岡俊彦、八木直人、放射光 14 (2001) 384; Tsu-yi Teng et al., Biochemistry. 36 (1997) 12087; B. Perman et al., SCIENCE 279 (1998) 1946; S. Teichert et al., Phy. Rev. Lett. 86 (2001) 2030; T. Oka et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. (1997) 14278; T. Oka et al., Biophysical Society 82 (2002) 2610; H. Luecke et al., SCIENCE 280 (1998) 1934; K. Edman et al., NATURE 401 (1999) 822; F. Gai et al., SCIENCE 279 (1998) 1886.
 [4] C. Rose-Petruck, R. Jimenez, T. Guo, A. Cavalleri, C. W. Siders, F. Raksi, J. A. Squier, B. C. Walker, K. R. Wilson, C. P. Barty, Nature 398 (1999) 310; C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P.-A. Albouy, J.-P. Geindre, P. Audebert, J.-C. Gauthier, E. Forster, J.-L. Martin, A. Antonetti, Nature 390 (1997) 490; A. M. Lindenberg, I. Kang, S. L. Johnson, T. Missalla, P. A. Heimann, Z. Chang, J. Larsson, P. H. Bucksbaum, H. C. Kapteyn, H. A. Padmore, R. W. Lee, J. S. Wark, R. W. Falcone, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 111; Y. Hironaka, T. Tange, T. Inoue, Y. Fujimoto, K. G. Nakamura, K. Kondo, M. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 4950; K. Kinoshita, H. Harano, K. Yoshii, T. Ohkubo, A. Fukasawa, K. Nakamura, M. Uesaka, Laser Part. Beams 19 (2001) 125.
 [5] S. Koshihara et al. J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2592; S. Iwai et al. Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 57402.
 [6] M. Yoshida, Y. Fujimoto, Y. Hironaka, K. G. Nakamura, K. Kondo, M. Ohtani, and H. Tsunemi, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2393; Y. Hironaka, K. G. Nakamura, and K. Kondo, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 4110; Y. Hironaka, Y. Fujimoto, K. G. Nakamura, K. Kondo, and M. Yoshida, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 1645; Y. Hironaka, A. Yazaki, F. Saito, K. G. Nakamura, K. Kondo, H. Takenaka, and M. Yoshida, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1967.
 [7] R. Haight et al., Rev. Sci. Instrum 59 (1988) 1941; C. A. Schmuttenmaer et al., Chem. Phys. 205 (1996) 91; M. Marsi, M. E. Couprie, L. Nahon, D. Garzella, T. Hara, R. Bakker, M. Billardon, A. Delboulbe, G. Indlekofer, and A. Taleb-Ibrahimi, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 895; S. Tanaka, S. D. More, J. Murakami, M. Itoh, Y. Fujii, and M. Kamada, Phys. Rev. B64 (2001) 155308.
 [8] 見附孝一郎、放射光 10 (1997) 463.

表 2.2: ユーザーグループにおいて提案された短パルス利用研究テーマと要求される光源性能の一覧

ユーザーグループ (分野)	研究テーマ	時間分解能	励起源と放射光のシッター	励起源	周波数	光エネルギー	分解能 ($E/\Delta E$)	偏光	試料位置での光子数/パルス	研究手法	1 試料あたりの標準的な測定時間	備考	文献
XAFS (触媒化学)	時分割 XAFS 法による光励起金属化学種の局所構造解析と反応メカニズムの解明	0.1~1ps	0.1~1ps	100fs Ti:S レーザー	10kHz	4.5keV~24keV	~100~5000	直線偏光	~10 ⁹ ~10 ⁷	分散 XAFS XAFS	数分 1時間以内	1)	[1]
	スピンドロスオナーバー結体の光誘起磁気相転移の励起配位子場緩和過程の研究	1ps~30ps	<5ps	100fs Ti:S レーザー	10kHz	6keV~40keV	光源: 10 ¹⁴ 試料位置: 10 ⁸	直線偏光	~10 ⁵	メスバウアー分光法	4時間	2)	
核共鳴散乱 (物質科学)	UHF, マイクロ波磁場照射による酸化物磁性体単結晶の非線形磁気相転移の研究	1ps~30ps	<5ps	UHF, マイクロ波磁場、10ps	1.3GHz~10kHz~1MHz	6keV~40keV	光源: 10 ¹⁴ 試料位置: 10 ⁸	直線偏光	~10 ⁹ /sec	メスバウアー分光法	5時間	3)	

備考 1) 試料位置でのスポットサイズは 100 μ m、スポット位置の不安定性は 10 μ m 以下。励起レーザーはチタンサファイアモードロックレーザー + 増幅システム (800nm, 100fs, 10kHz)。試料の損傷に注意。
 2) 試料位置でのスポットサイズは 30 μ m、スポット位置の不安定性は 10 μ m 以下。励起レーザーはチタンサファイアモードロックレーザー + 増幅システム (800nm, 100fs, 10kHz)。試料の損傷に注意。
 3) 試料位置でのスポットサイズは 30 μ m、スポット位置の不安定性は 10 μ m 以下。

文献 [1] H. Ishida, T. Terada, K. Tanaka, and T. Tanaka, Inorg. Chem. 29 (1990) 905; C. Ishitani, M.W. George, T. Ibusuki, E.P.A. Johnson, K. Koide, K. Nozaki, C. Pac, J.J. Turner, and J.R. Westwell, Inorg. Chem. 33 (1994) 4712; P.C. Ford, T.L. Netzel, C.T. Spillett, and D.B. Pourreau, Pure Appl. Chem. 6 (1990) 1091.

2.1.2 光誘起構造相転移

2.1.2.1 研究の背景と目的

光によって物質を高効率で変化させたり、逆に変化の情報を光に再び移しかえたりすることは、今日の光物質科学の最も基本的な課題の一つと考えられる。一つの光子できわめて多数の電子や分子が変化する、つまり、微弱な光励起によって相転移（光誘起協力現象、光誘起相転移）を起こしてしまうような物質の研究が、主にレーザー光の反射率・透過率の測定などによって行われている（図 2.2）。光によって引き起こされる構造変化が、光誘起相転移にともなう物性の変化や、そ

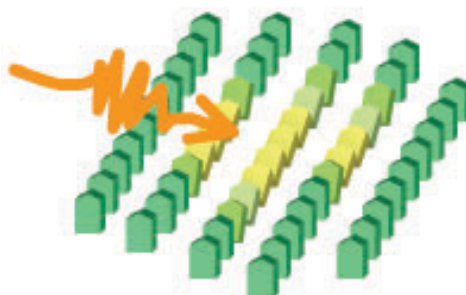


図 2.2: 光誘起によってドミノ倒し的に転移が広がっていく様子の模式図。

の変化の時間スケールの決定にとって大変重要な役割を果たしている。これは、局所的な光励起状態から巨視的な物質相変化に至る緩和過程に、物質に内在する協同的な電子 - 格子相互作用が活躍しているためと考えられる。言い換えれば、基底状態の研究において「黄金律」であった「構造と物性」という関係が、光励起状態という非平衡条件下の物質科学においても、やはり重要であることを示している。

さらにこの研究のより深いところには以下のような物理が潜んでいると考えられる。従来から抱いている通常の物質観では、例えば「鉄は、1050 度以下では強磁性であり、それ以上の温度では常磁性金属である」等々と云うように、常に熱平衡状態のみを議論してきた。しかし、低温である種の絶縁体に光照射すると、この系のどのような平衡状態（低温相、高温相）にも現れない、全く新しいナノ構造秩序を持った半巨視的状态が実現する事が光誘起相転移の研究によって明らかになってきた。つまり、物質の化学的組成を全く変えずに、どの平衡状態にもない非平衡的状态を光で実際に出現させる事が可能になったのである。この機構を解明し一般的概念として確立することでできれば、我々の物質概念はこれまでよりも一層、重層的で多彩なものとなる。このような観点からの光誘起構造相転移の研究を行うことがひとつの柱としての位置づけとなる（図 2.3）。

2.1.2.2 手法：フェムト秒レーザーによる励起ドメインの生成 + X 線回折

光誘起による動的・過渡的な物質構造を捕らえるためには、原子間距離程度の波長（X 線）を持つ、短パルス光源の存在と、相転移を誘起させるためのレーザー光源との組み合わせ利用が必要である。すでに ESRF(ID09) において、電荷移動錯体 TTF-CA における光誘起中性 - イオン性相転移（協同的電荷移動）についてピコ秒時間分解構造解析の実験成果があがっている。この系の場合、パルス幅 100 フェムト秒のレーザー光励起によってこの相転移を可逆に引き起こす。これとタイミングを合わせてチョッパーにより切り出されたシングルバンチのビームを試料に照射し、CCD カメラを用いて回折パターンを繰り返し撮影する。レーザー照射の時間とパルス X 線の照射のタイミングをリングからの RF 信号を用いて同期させる事によって、光誘起のある時間部分のみ

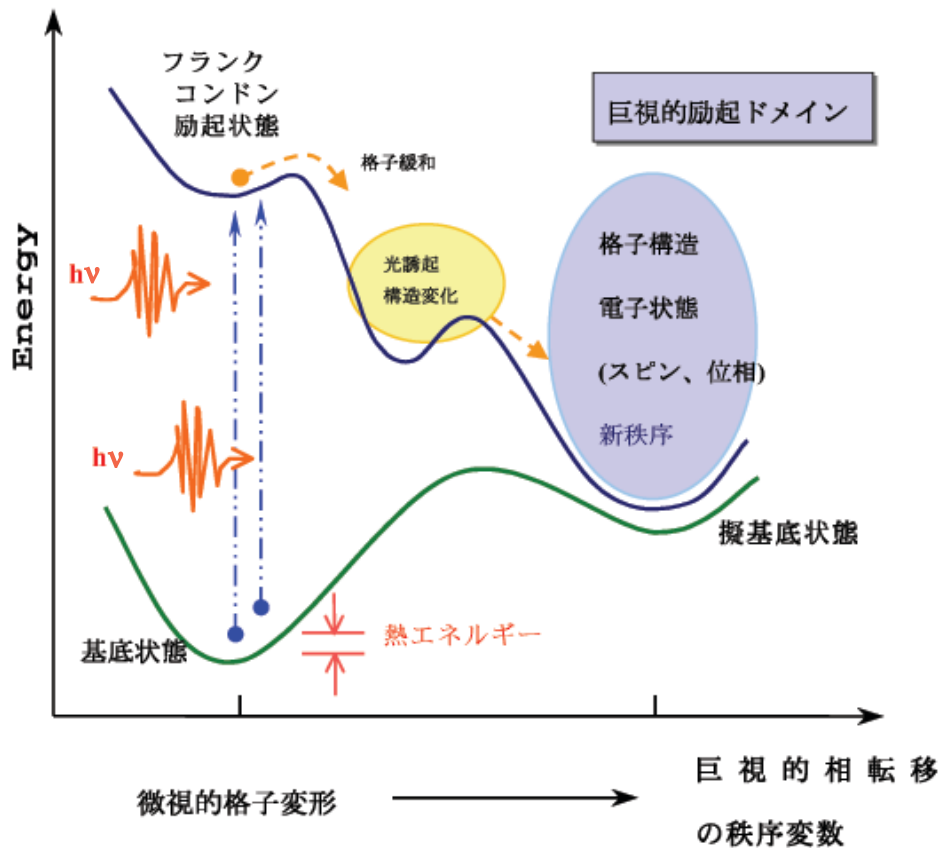


図 2.3: 潜在的な多重安定性と光誘起構造相転移の模式図。光誘起によって観測される状態は単なる中間状態ではなく、自己増殖と秩序形成を伴う擬基底状態である。

の構造解析を行う。ESRFの結果などでは、協同的電荷移動ダイナミクスは2-400 ps 以内で完了することが明らかとなりつつある [1]。

ERL を用いた時分割解析の手法を適用するためには、二通りの方法が考えられる。ひとつは、上述したような可逆過程における繰り返しを用いた回折情報溜め込みを行って、転移の時間軸に沿った構造変化を、解析していく手法である。これは外場に同期させたゲート電圧をパルス的に繰り返し与える CCD などのディテクターと、パルス X 線の切り出しを行う高速シャッターの組み合わせで実現できる。

もうひとつは、新しい時分割ディテクターにより非可逆な過程を一気に測定してしまう方法である。後者は現時点での技術では難しいと考えられるが、ERL などのパルス放射光の発展に伴う新しいディテクター開発に期待をかけた。

また、構造物性の立場からは、物性を議論するためには完全な構造解析が必要とは限らない。共鳴散乱によって軌道・電荷の秩序状態を直接観測する方法は、いまやほぼ確立した回折手法となったが、放射光を用いた特定元素の吸収端付近のエネルギーを用いた局所対称性の融解、成長などを時分割で追いかけることによって、手軽に高い精度の情報を得ることができると期待される。

一方、これらの相転移現象の解析には、格子振動の解析が重要な役割を占める。これらのダイナミクスに関しては、共鳴非弾性散乱による特定元素種の励起状態を時分割解析することで、分散関係などについても議論できるようになると考えられる。この際に必要となる光の高い輝度が

得られることも ERL に大きく期待されることである。

2.1.2.3 具体的応用例

(ア) Ge 結晶の光誘起超高速固相-液相転移 (研究機関 ALS)

Si(111) 基板上に成長させた Ge 薄膜に可視レーザーを照射し Ti K α 線で時間分割構造解析を行った。可視レーザー照射後、約 0.1 ピコ秒で固相特有のブラッグ・ピークが消失した。固相-液相転移が起こった事が判明した。

(イ) VO₂ 結晶での光誘起超高速絶縁体-金属相転移 (研究機関 ALS)

低温モノクリニック型絶縁体相に可視レーザーを照射し、Cu K α 線で時間分割構造解析を行った。可視レーザー照射後、約 0.1 ピコ秒でルチル型金属相に転移するのをルチル型に特有の回折線を観測することで確認した。

(ウ) TTF-CA における光誘起高速中性-イオン性相転移 (研究機関 ESRF, Beam Line ID09)

中性相にレーザーを照射し、放射光で時間分割構造解析を行った。可視レーザー照射後、約 400 ピコ秒で、イオン性相に特有の二量体化に伴う超格子反射を観測した。

(エ) 光誘起相転移と熱誘起相転移とは異なるという実験的証明 (研究機関 SPring-8, BL02B2)

鉄アンモニア錯体結晶の低温反磁性相にレーザーを照射して得られる光誘起常磁性相と、この物質の温度を上げて出来る高温常磁性とを X 線構造解析で比較したところ、両者で常磁性相の格子定数が明瞭に異なる事が判明した。

腰原伸也 (東工大)、那須奎一郎、澤博 (KEK・PF)

参考文献

- [1] S. Koshihara et al., J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2592, S. Iwai et al., Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 57402.

2.1.3 圧力場中の結晶構造相転移・緩和ダイナミクス

2.1.3.1 研究の背景と目的

物質は外界の圧力場・温度場に応じて様々な安定構造を取る。高圧力場における凝縮系物質の結晶構造は、高圧プレス装置やダイヤモンドアンビルセルを用いた静的な圧力発生装置と放射光を用いた X 線回折により調べられ、多くの物質に関して結晶構造を含む平衡相図が得られている [1]。しかしながら、こうして得られた結晶構造はある定まった圧力における平衡状態における安定構造であり、構造相転移過程のダイナミクス (圧力場が変化した際にある安定構造から別の安定構造へ移る途中でどのように原子配置が組み変わって行くのか) については、物性論の立場からも新物質探索の立場からも大変興味深い、ほとんど解っていない。

高圧力場における相転移過程のダイナミクスを調べるためには、瞬間的に高圧力場を発生させ、それによって引き起こされる構造変化の様子を格子応答の時間スケールで測定する必要がある。瞬間的に高圧力場を発生させる方法としては衝撃圧縮による動的な高圧力発生法がある。衝撃圧縮法は高速に加速した飛翔体を試料に衝突させることにより、不連続な立ち上がりを持った衝撃波を発生させ試料内部に瞬間的に超高圧力を発生させる方法であり、飛翔体の加速には爆薬や衝撃銃が

用いられてきた。爆薬の起爆や衝撃銃の発射は、単発の現象であること、また火薬等を用い危険であることから、放射光施設で使用することは事実上不可能に近いものである。近年、こうした方法以外に高強度のパルスレーザー光の照射により瞬間的に超高压状態を発生させる方法（レーザーショック法）が開発された。レーザーショック法は使用する機器が通常のパルスレーザーであり、安全でかつ繰り返し衝撃圧縮状態の発生をすることが可能となった。放射光施設で発生する短パルスX線とレーザーショック法を組み合わせることにより、レーザーショックで固体物質に瞬間的に高圧力場を発生し、その結晶構造変化をX線回折で調べることが可能となる。

本研究の目的はピコ秒以下の短パルスX線を用いた時間分解X線回折により、時々刻々と変化する相転移過程の結晶構造をサブピコ秒の時間分解能で直接測定することで高圧力場中の結晶構造相転移ダイナミクスを解明することである。

2.1.3.2 手法：フェムト秒レーザーによるパルス圧力場の発生 + X線回折

パルスレーザーを用いたレーザーショック法により瞬間的に高圧力場を発生させ、レーザーと同期し任意の遅延時間を与えた放射光X線パルスを探光としてピコ秒時間分解X線回折を行う。時間分解の方法としてはポンプ・プローブ法を用いる。レーザーショック法ではパルスレーザーを高強度で固体表面に照射し、表面で起こるアブレーションの反作用として固体内部に衝撃的に圧力を発生させる（図 2.4）。発生する圧力は経験式（ $P = 0.393I^{0.7}\lambda^{0.3}t^{-0.15}$ ；ここで P は圧力（GPa）、 I はレーザー強度（ GW/cm^2 ）、 λ は波長（ μm ）、 t はパルス幅（ns））を用いておおよかに求めることが出来る [2]。例えば 800 nm の波長でパルス幅 100 ps のレーザー光を $10 \text{ GW}/\text{cm}^2$ で金属に集光照射した場合、約 2.6 GPa の圧力を発生することが出来る。発生するパルス圧力場の立ち上がり時間や圧力持続時間は照射するレーザーのパルス波形・パルス幅によって制御することが出来る。

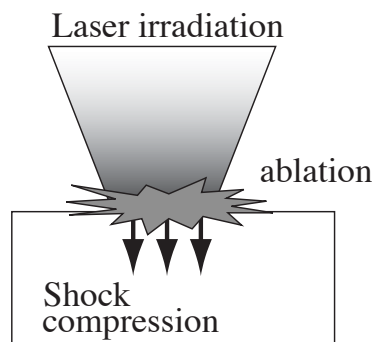


図 2.4: レーザー衝撃圧縮の概念図。

放射光との組み合わせ実験では Ti:sapphire ベースの高強度フェムト秒レーザーおよび YAG レーザーを用い、フェムト秒パルスやパルスストレッチしたピコ秒パルス、またナノ秒の YAG レーザー光を用いることで発生する圧力の保持時間や発生圧力を制御する。レーザーショックの実験はターゲットの駆動等が必要であるため 10 Hz 以下での繰り返し実験が想定される、そのため放射光を用いた X線回折像の積算取得のためにはレーザー光と同期したシグナルにのみゲートをかけた取り込み系を用いる。X線回折の時間分解能は放射光のパルス幅で決まるため、格子の運動を精度良く捉えるためには 1 ピコ秒以下のパルスが必要である。放射光のエネルギーとしては 10 keV 付近で、光強度としては $10^5 \text{ photons/pulse}$ 以上が必要である。

2.1.3.3 具体的応用例

1. 衝撃圧縮シリコン結晶の時間分解X線回折

シリコン単結晶の(111)表面に300 psのレーザー光(波長800 nm)を 1.4 J/cm^2 の強度で集光照射した際に発生するレーザー衝撃圧力場における結晶格子のダイナミクスが調べられている[3]。この例では10 psのパルス幅を持つレーザープラズマX線パルス(光エネルギー:8 keV)を用いて測定されているが、1 ps以下の短パルスの放射光を用いればさらに高速の詳細なダイナミクスを調べることが出来る。図2.5に60 ps毎に測定した時間分解X線回折像(ロッキングカーブ)を示す。X線回折像には遅延時間の増加と共に高角度側にシフトした成分が現れ300 ps以降でこのシフト量が徐々に減少していくことが観測される。この測定はBragg回折の条件で測定されているので、格子が圧縮されていることを示している。X線回折像を再現するような内部格子ひずみを求めると、先端の切り立った衝撃的な圧縮パルス波が内部に進展していることがわかる。この時の最大の格子圧縮ひずみは1.05%の圧縮であり、圧力にして2.15 GPaに対応している。また波面の進行速度は9.4 km/sと求められシリコンの音速であることが解る。このように衝撃波的な圧力パルスの内部伝播過程とそれに伴う内部ひずみが擾乱なしに直接観測されている。

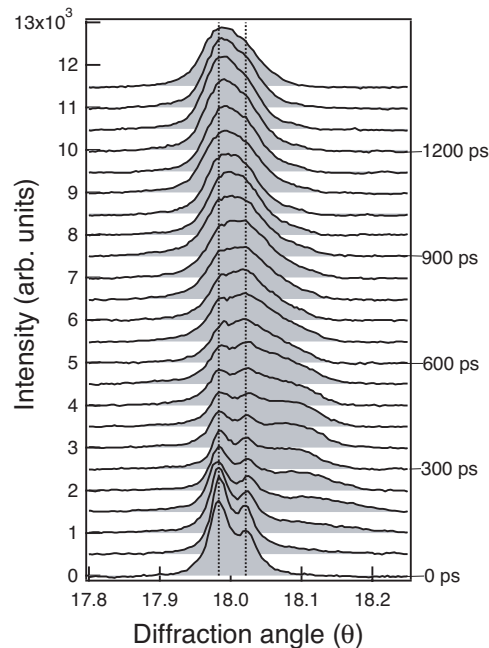


図 2.5: レーザー衝撃圧縮 Si 結晶のピコ秒時間分解 X 線回折。

この実験では発生圧力領域が弾性領域であるために、パルス圧力場印加に回答した結晶の弾性的な運動が観測されている。しかし圧力誘起用レーザーパルスをさらに高強度化した実験を行うことにより、弾塑性変形や圧力誘起構造相転移過程が調べられると期待される。

2. 衝撃圧縮下の CdS 結晶の構造変化

CdS 結晶は約 3 GPa の圧力でウルツ鉱構造から岩塩構造に構造相転移することが知られている。衝撃銃を用いた衝撃圧縮実験と時間分解分光測定が行われ、構造相転移が起こる前に 100 ps 以下の高速で電子状態の変化が起こることが報告された[4]。分子軌道計算から中間状態として face-centered tetragonal 構造が提唱されているが、その構造は明らかになっていない。レーザー衝撃圧縮法とピコ秒時間分解 X 線回折法を用いると、非平衡な中間状態の

結晶構造が明確に示されるとともに、中間状態の寿命を測定することが出来、CdS 結晶の圧力誘起相転移過程のダイナミクスが明らかに出来ると期待される。

近藤建一、中村一隆、弘中陽一郎（東工大・応セラ研）

参考文献

- [1] 例えば「高圧力の科学と技術」4巻1号(1995):特集-圧力誘起相転移の研究への放射光の応用-
- [2] R. Fabbro, et al., J. Appl. Phys. 68 (1990) 775.
- [3] Y. Hironaka et al., Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1967.
- [4] M. D. Knudson et al., Phys. Rev. B 59 (1999) 11704.

2.1.4 固体表面ナノスケール領域サブピコ秒ダイナミクス

2.1.4.1 研究の背景と目的

情報技術におけるナノ記録素子と超高速情報伝達という要請から、固体表面における微小領域時間分解計測技術の抜本的開発は、単に基礎学問的好奇心を越えた研究課題となっている。また、生体に代表される機能性分子素子におけるエネルギー伝達は、素過程が極めて局所的に超高速に進行するものであるから、究極的な分子素子設計に微小領域時間分解計測技術の開発が不可欠であることはいうまでもない。レーザーの発明のおかげで、これまで時間分解分光は紫外・可視・赤外光を中心に発展してきたが、空間分解能は近接場法を用いても nm スケールに届くことは難しい。ERL からの数百フェムト秒の超高輝度パルス X 線を光源とすればサブピコ秒・数 nm の時空間分解能を有するポンプ - プローブ超高速化学・磁気顕微鏡を実現でき、X 線の特長を生かして、元素選択的・化学状態選択的・スピン状態選択的な時空間分解分光という新たな研究分野が創生される。

2.1.4.2 手法

パルス軟 X 線に同期させたフェムト秒レーザーにより表面を励起し、エネルギー分解能の高い PEEM を用いて数 nm 領域の顕微 XPS, XAS, XMCD をサブピコ秒の時間分解能で追跡する(図 2.6 参照)。このため、ERL に要求される性能は、レーザーの繰り返し周波数 1~10 kHz 程度に見合う低繰り返しモードによる運転が可能で、短パルス (ps 以下) かつ ps 以下のジッターで同期できることとなる。また、Flux は 10^{11} photons/s/0.1%bw 程度、200-1500 eV 程度の範囲でエネルギー可変、偏光可変であることが求められる。

2.1.4.3 具体的応用例

ポンプ - プローブ超高速化学・磁気 X 線顕微鏡によりさまざまな角度からの応用研究が可能になるが、ここでは、ひとつの重要な研究対象として、階層構造を有するナノ機能性素子における

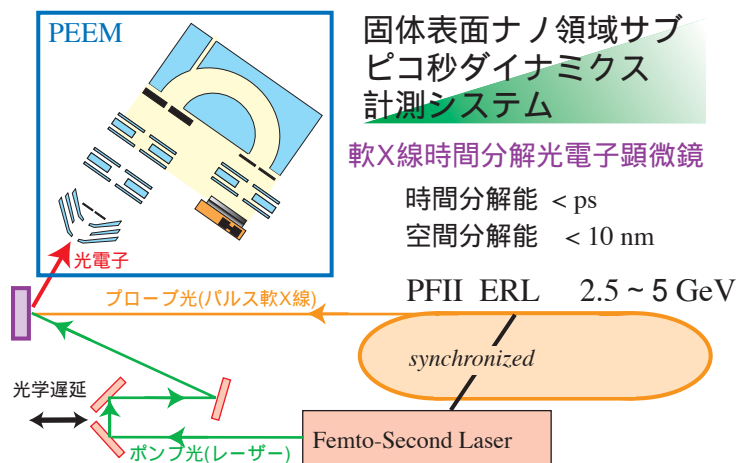


図 2.6: 固体表面ナノサブピコ秒ダイナミクス計測システム。

情報伝達機構の解明に絞って提案する。

1. 光合成アンテナモデル化合物の単一分子素子エネルギー伝達機構追跡

生体系にはエネルギー伝達を担うきわめて多彩な生体分子がある。例えば、図 2.7 に示す光合成アンテナは光エネルギーを捕集し効率よく反応中心に伝搬する色素分子とタンパク質の集合体で、全体で数 10 nm 程度の大きさを持ち、励起エネルギー移動の典型的な時間スケールはサブピコ秒から数百ピコ秒である。このような系をモデル化した人工光合成システムやその超高速エネルギー伝達能を手本にした光スイッチング素子などの分子素子の開発が行われている。色素分子としては広く用いられているのはポルフィリン誘導体などである。分子素子としての性能を評価するには単一の分子素子の特性を調べるのが肝要である。フェムト秒レーザーポンプ - 軟 X 線プローブ時間分解光電子顕微鏡法により、受光部での励起光吸収をトリガーにして、次々に隣のユニットに励起状態が伝播していく様子を可視化できる (図 2.8)。このような研究は、生体機能の理解にとどまらず、分子素子を配列・階層化した分子コンピュータの新規開発・性能評価に重要な役割を果たす。

2. ナノ磁性体の磁化情報伝達機構追跡

ナノスケール超高速記録においてナノ記録層の磁化を安定化層に情報伝達することは、磁気記録の熱的安定化のため必須である。ポンプ光によって (熱的に) 消磁されたナノ磁性体が弱静磁場中で再び磁化され、その磁化が安定化層まで伝達していく機構を、レーザーポンプ - 軟 X 線プローブ時間分解光電子顕微鏡より追跡する (図 2.9 上)。また、表面分子吸着によってスピン再配列転移が引き起こされる系のスピンドイナミクスを顕微追跡し、磁化伝播メカニズムを検討する (図 2.9 下)。

横山利彦 (分子研) 近藤寛、雨宮健太 (東大・理)

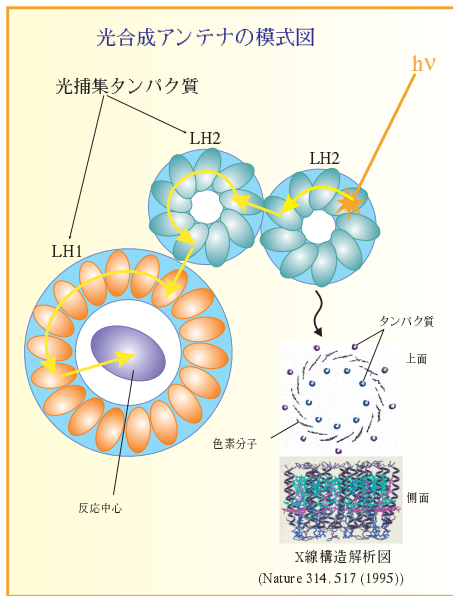


図 2.7: 光捕集タンパク質（光合成アンテナ）の模式図とX線構造解析図。

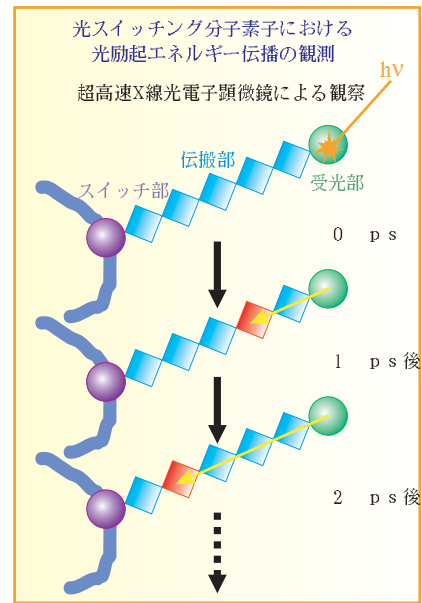


図 2.8: 光合成アンテナを模倣した光スイッチング素子におけるエネルギー伝播の観測。

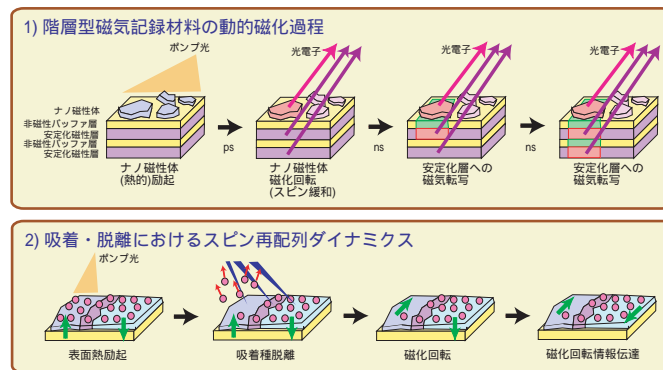


図 2.9: ナノ磁性体の磁化情報伝達機構追跡。

2.1.5 強光子場中の分子ダイナミクス

— 強光子場科学の展開における高輝度短パルスX線・軟X線源の役割

2.1.5.1 研究の背景

近年のレーザー技術の進歩は、それまでのものとは比較にならないほど大きなものである。それは、単位時間あたりの光子数を格段に向上させたことにある。この技術革新の背景には、超短パルスレーザー光の発振に加えて、チャープパルス増幅の導入が決定的であった。今や、原子や分子内のクーロン電場に匹敵する程の電場強度 ($10^{15} - 10^{16} \text{ W/cm}^2$) を持つ光子場を発生させることは、規模の小さな大学の研究室でも極めて容易になった。そして、規模の大きな研究施設では、 10^{21} W/cm^2 を越える光子場強度が得られるようになっている。さらに光子場強度を増加させれば、電子と反電子の対生成が起こることさえ期待されている。

このように、レーザー工学の進歩はとどまるところを知らない勢いであって、世界中で光子場強度の究極的向上をめざして国家規模での努力がなされている。このような光子場の生成は、レーザー核融合などの実用的な側面もさることながら、強光子場・超強光子場下での新しい物理に、基礎学問としての展開が期待されている [1]。

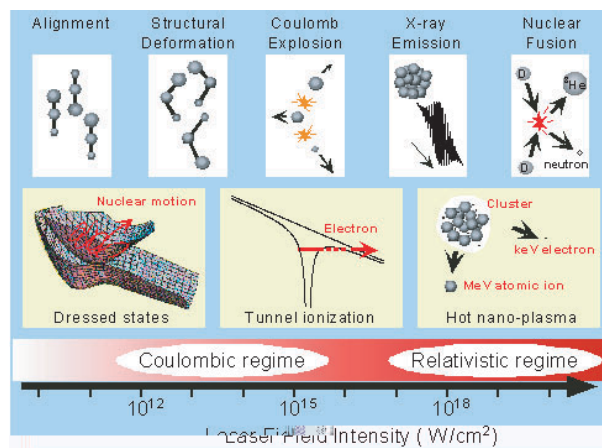


図 2.10: 強いレーザー場と分子・クラスターの相互作用。

2.1.5.2 分子科学研究としての意義

これまで光は分子を扱う分野においては、「弱い」ものであった。したがって、光と分子の相互作用は摂動として取り扱われ、原子・分子が一つの固有状態から別の固有状態に状態を変化させる際の仲立ちをするだけであった。分子分光学やレーザー分光学という分野においても、そのように光の役割は理解されてきた。しかしながら、分子内の電場強度と同程度の大きさを持つ光子場下では、分子内の電子は、外場である光子場によって著しく擾乱を受けるので、そのような状況にある原子・分子系を研究することは、「光と物質の相互作用の本質を理解する」という基礎的な問題の理解を深めることになる。そして、そればかりではなく、分子は「光の衣」を纏い、ドレスト状態を生成し、その実効的なポテンシャル面は光子場によって大きく変形するので、光によって分子の反応を制御するという応用的な観点からも極めて重要であると考えられる。光子場と分子を混合し、「新しい種類の分子」をデザインしながら作ることにより、分子の核運動のダイナミクスを制御すること、すなわち、「分子の光マニピュレーション」も可能となると考えられる。

現在この分野では「質量選別運動量画像法」、「コインシデンス運動量画像法」、「タンデム質量分析運動量測定法」、そして、「超短パルス時間分解電子回折法」などの新しい実験手法の開発が進められており、光子場下での分子の配向現象や構造変形のダイナミクスを明らかにする努力が続けられている。

2.1.5.3 短パルス軟X線・X線の強光子場科学への応用

超短パルスレーザー光の高次高調波として真空紫外域から軟X線領域の光を生成する技術は、すでに確立している。実際、軟X線領域において、特定の次数の高次高調波を選択し、強光子場を生成することも可能となっており、この短パルス軟X線と近赤外・可視・紫外領域の短パルスレーザー光を同期させる実験も容易に行うことができる。もちろん、放射光施設によって得られる短

パルス軟X線と短パルスレーザーを同期させることによって同様の実験を行うことができる。

1. 光電子分光への応用

このような組み合わせを用いた場合、最も有望な実験の一つは、光電子分光計測である。強光子場内では、分子の電子状態は、光子場によって大きく影響を受けることになるが、その影響下にある分子に、軟X線パルスを照射し、光電子を放出させ、その運動エネルギーを観測することによって、強光子場下の分子の電子構造を知ることが可能となると期待されている。価電子は光子場によって大きく影響をうけるものの、内殻電子は光子場の影響を受けにくく、その影響の大きさから、いかに分子の電子状態が光子場による擾乱を受けているかを知ることができると考えられる。この際、強光子場の存在下で光電子を放出させた場合、動重力ポテンシャルによる効果を考慮する必要があるが、十分に高いエネルギーを持つ光電子を放出させれば、その効果を相対的に抑えることができると考えられる。

2. X線回折への応用

強光子場下における分子ダイナミクスを研究する場合、回折法が威力を発揮することは、最近の超短パルス電子回折実験が示す通りである [2]。短パルスX線の場合には、X線回折を行うことができる。回折能は電子線に比べればはるかに小さいため、気体分子をターゲットとすることは困難であると考えられるが、X線の強度を増加させることができれば、分子内の電荷分布を時々刻々追跡することが可能となると期待される。

このような短パルスX線は、強光子場と固体との相互作用によって生成することが可能であり、実際、そのようにして生成された短パルスX線によって、結晶構造の変化の実時間観測が行われるようになっている。X線領域の自由電子レーザーの短波長化と高輝度化が実現すれば、それは、短パルスX線源として、強光子場下の分子追跡に威力を発揮するものと考えられる。

山内薫（東大・理）

参考文献

- [1] K. Yamanouchi, The next frontier. Science 295 (2002)1659.
- [2] K. Hoshina, K. Yamanouchi, T. Ohshima, Y. Ose, H. Todokoro, Chem. Phys. Lett. 353(2002)27; ibid, 353(2002)33.