

PF-AR NW14A における 100 ピコ秒時間分解 X 線吸収実験

野澤俊介

科学技術振興機構・KEK-PF

E-mail : noz@post.kek.jp

はじめに

我々は、科学技術振興機構と KEK の共同研究により PF-AR に建設されたビームライン NW14A において、パルス X 線とパルスレーザーを同期させたポンププローブ測定による光誘起非平衡状態のダイナミクス研究を推進している^[1]。NW14A では、放射光パルスの時間構造を利用することにより、最小 100 ピコ秒オーダーの X 線回折・散乱・吸収測定を行うことができる。現在、時間分解 X 線吸収実験として、高速シンチレーションプローブを用いた蛍光法での測定を行なっている。

ビームライン性能

NW14A には幅広いスペクトルを持つ単色用(U36)と、一次光のみの白色用(U20)の二種類のアンジュレータが設置されている。時間分解 X 線吸収実験では主に U36 が使われ、Si(111) 二結晶分光器により 5~20keV のエネルギー領域において、 $2\sim 5\times 10^{12}$ photons/s の X 線が得られる。しかしながら、ポンププローブ測定では同期させる励起レーザーの周波数に同期した信号のみを抽出することになるので、実際に検出に用いる X 線の光子数は 3~5 桁落ちる。10~20keV のエネルギー領域では二台のアンジュレータを同時に使うことができ、その場合は U36 のみを使う時と比べ X 線の光子数はおよそ 1.5 倍になる。分光器の下流に設置された Rh コート湾曲円筒鏡により、X 線はサンプル位置で約 0.25mm(H) \times 0.12mm(V)に集光され、高次光は Rh コートされた二枚組平面ミラーによって除去される。また、実験ハッチ内、最上流部に設置された位置敏感型電離箱からの信号によって分光器内の二結晶の平行性は常にフィードバック制御されており、垂直方向の X 線位置変動はミクロンオーダーに抑えられている。

励起光源

ビームラインには励起源として 1kHz フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーと、10Hz ナノ秒 Nd:YAG レーザーが設置されており、測定によって使い分けることが可能である。両レーザーシステムは OPO、または OPA により可視から赤外域まで波長可変させることができ、励起バンドを選択した測定を行うことができる。

測定システム

試料溶液をマグネットポンプで循環させ、サファイア製のジェットノズルによって厚さ 300 μ m の安定な液面に整形し、400nm のフェムト秒レーザーを励起源として、100ps の

時間分解能で X 線過渡吸収スペクトルを測定するシステム例を図 1 に示す。放射光リングの RF Master 信号 (508.58MHz)を共通の基準信号として用いることにより、フェムト秒レーザーシステムと放射光パルスは 945Hz で同期する。レーザーの発光タイミングを遅延発生装置で電氣的に制御することにより、X 線パルスとレーザーパルスの遅延時間は最大 1.06ms まで変化させることが可能である。再生増幅された fs レーザーの波長を、非線形結晶により二次高調波の 400nm に変換し、サンプル上の X 線照射位置に合わせてレーザーを照射する。X 線検出器がバンチ周期(1.26 μ s)より速い時定数を持つ場合、検出器側にゲートをかけることで pump-probe システムを構成できる。図 2 に蛍光 X 線検出器として高速シンチレーションプローブを使用し、パルスレーザーと同期した蛍光 X 線パルスのみを Boxcar 積分器によって選択した際のタイミング図を示す。794kHz のパルス蛍光 X 線信号から、レーザーと同期した 1kHz パルスだけ Boxcar 積分器を用いて抽出し、V/F 回路を通した後、カウンターで積算している。

高速光誘起スピנקロスオーバー現象

鉄錯体は電子状態、磁性、分子構造のダイナミクスが強く結び付いている。我々は、図 1, 2 で示したシステムを用い、100ps の時間分解能で鉄錯体溶液の時間分解蛍光 XAFS 測定を行なっている。講演では、鉄 K 吸収端で観測した鉄錯体溶液中の低スピン基底状態から高スピン励起状態への高速光誘起スピנקロスオーバー現象について、電子・スピン状態変化、および構造変化の励起・緩和ダイナミクスについて議論する予定である。

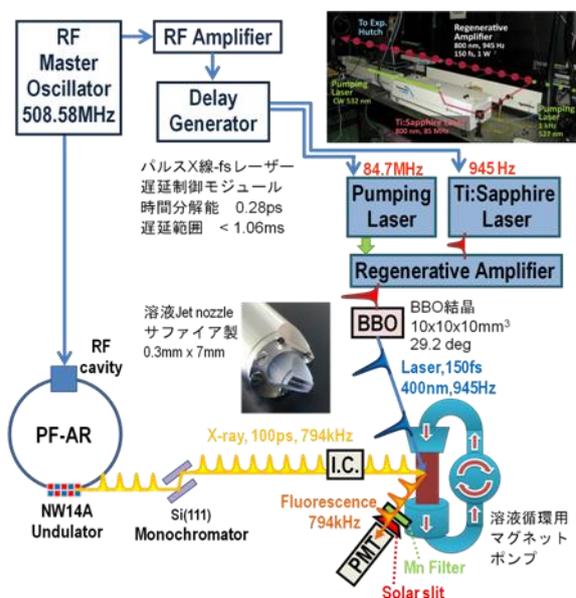


図1 400nm のフェムト秒レーザーを励起源とし、100ps の時間分解能で、溶液サンプルの X 線過渡吸収スペクトルを蛍光法により測定する際のシステム例

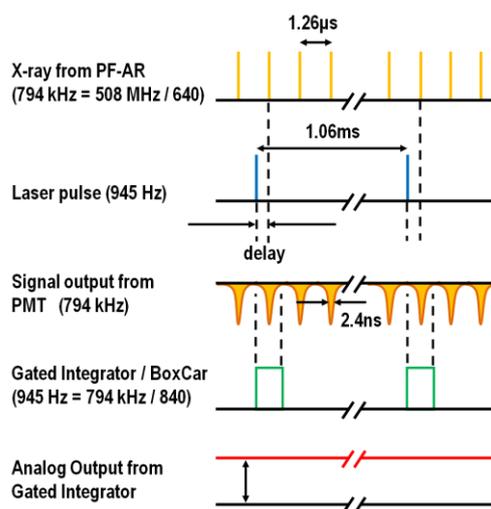


図2 高速シンチレーションプローブとゲート積分器を使った pump-probe システムのタイミング図

[1] S. Nozawa *et al.* J. Synchrotron Rad. (2007). **14**, 313–319