

放射光を用いた時間分解X線測定

高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設
科学技術振興機構 ERATO腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト
足立伸一

1. はじめに

電子蓄積リングから放射されるシンクロトロン放射光(放射光)は、加速器中の高周波電場によって光速近くまで加速され、かつ数センチほどの長さにバンチ化された電子から放出される電磁波であり、元来電子バンチ長程度の時間幅(～100ピコ秒)を持つパルス光である。ただし、放射光の繰返しは高周波加速電場の周波数に対応する数百MHz程度と比較的高繰返しであるために、放射光分野の研究者の間ではこれまで放射光をどちらかといえばパルス光源としてではなく連続光源的に利用することが多かった。しかし、近年様々な分野でパルスX線光源を利用した実験への希求が高まるのに伴い、パルスX線光源の利用研究が大いに進展しつつある。特に昨今の大型放射光光源とパルスレーザー光の組み合わせ技術の進展、高強度超短パルスレーザーによるX線発生技術の進歩、X線自由電子レーザーの開発などによって、ピコ秒時間スケールはもとより、場合によってはフェムト秒スケールの構造変化を、パルスX線を利用してオンGSTロームスケールでとらえることすら研究標的となりつつある。このピコ・フェムト秒時間スケールというのは、固体内フォノンによる振動1周期程度の時間に相当しており、パルスX線を用いた研究手法は、凝縮系における基本的振動素励起に相当する時間分解能と原子レベルの空間分解能で構造揺らぎを観測できる革新的な測定手法となる可能性を秘めている。本講演では、前半部では現状の蓄積リングを使った100ピコ秒分解能のレーザー・放射光ポンプ・プローブX線実験用のビームラインについて概説し、後半部では実際のビームラインでのパルスX線利用実験例について述べる。

2. 時間分解測定用ビームラインの特徴

高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光科学研究施設(Photon Factory, PF)で運転されているPhoton Factory Advanced Ring (PF-AR)は通年単バンチ運転を行っている世界的に見ても非常にユニークな電子蓄積リングであり、その疎な電子バンチ運転モードは時間分解パルスX線実験を行うのに適している。PF-ARのRF周波数は508MHz、バンチ周回周波数は794kHz、ハーモニックナンバーは640であり、X線チョッパーを使用しなければ、定常的に1.26マイクロ秒間隔でX線パルスが得られる。時間分解パルスX線実験用のビームラインNW14の構成を図1に示す。蓄積リング内に設置されたアンジュレータ光源から得られる放射光を、シリコン単結晶を用いた分光器で分光し、5-25keVの範囲で単色X線を得る。さらにこの単色X線を円筒型全反射ミラーで集光し試料位置で0.1mm角の領域に 10^{12} photons/secの光子数が得られる。X線パルスセクターでX線パルスの繰返しを1kHzまで間引いた場合には 10^9 photons/sec程度と単位時間当たりの光子数が3桁ほど低下するが、それでもX線回折実験を行うには十分な光子数である。試料には、約1kHz

の繰り返しでポンプ光(レーザー)とプローブ光(X線)が同期して入射し、X線パルス幅 100 ピコ秒の時間分解能でX線回折強度が検出器に記録される。この測定を単結晶試料等に適用することにより、試料中で起こる動的構造変化を 100 ピコ秒オーダー・オングストロームオーダーで構造解析することが可能となる。

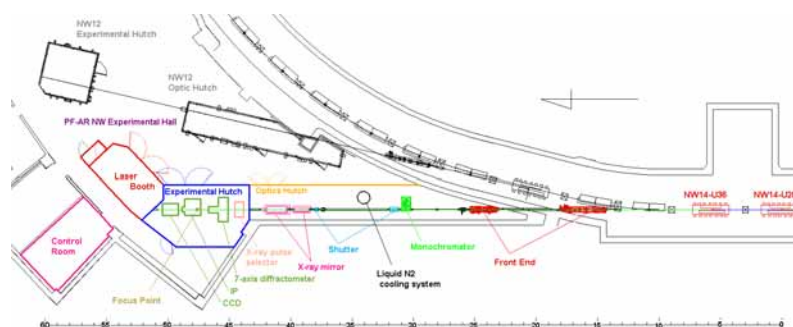


図1 ビームライン NW14 の配置図

3. パルスX線利用実験例

パルスX線利用実験の具体的例として、ここでは有機電荷移動錯体テトラシアフルバレン-クロロニル(TTF-CA)を取り上げる。この物質では、内在する長距離のクーロン相互作用が原因となって、電子供与体(TTF)と受容体(CA)の間で共同的な電荷移動を伴う中性 - イオン性相転移(N-I転移)が発現する(転移温度約 82K)ことがよく知られている。中性相(高温相)においては電荷移動度が0.3という小さな値であるのに対して、イオン性相(低温相)では0.7と高い値となる。加えて、イオン性相では構成分子積層格子に2量体化歪が生じ、反転対象性が破れて強誘電体となっている。¹⁾このN-I転移が、フェムト秒レーザーの励起によっても可逆に発生させられることは、結晶の光学特性変化からすでに明らかにされている。²⁾この点で、光誘起N-I転移は光合成反応中心における光誘起電荷移動現象の一種の極限モデルともなっており、生命科学にとっても興味深い現象である。さらに、この光誘起N-I転移に伴って、非線形光学特性(第2高調波(SHG)発生効率)が大きく変化することも明らかにされており、³⁾これらの結果は、光誘起N-I転移に伴って反転対象性の破れ、言い換えれば格子構造の変化が、数ピコ秒から数10ピコ秒の時間スケールで高速に発生していることを示唆している。

我々はこれまでに主に2つのアプローチによりTTF-CAにおける光誘起N-I転移のダイナミクスに迫ろうと試みている。1つ目は100ピコ秒分解X線散漫散乱測定による光誘起後のドメイン形成ダイナミクスの追跡、2つ目は精密X線回折測定法によるN-I転移前後の電子密度分布変化の精密測定である。

3-1. 100ピコ秒分解X線散漫散乱測定による光誘起後のドメイン形成ダイナミクスの追跡

TTF-CAを高温相側から転移温度に近づけると、中性相の中に一部熱的な励起によって分子の積層方向(a軸方向)に2量体化したドメインが生じる。このドメインはブラッグ反射には寄与せず、2量体化に対応して b^*c^* 面上のX線散漫散乱として観測される。⁴⁾この散漫散乱ピーク位置にカウンタ検出器を置いてTTF-CA結晶を1kHzフェムト秒レーザーで励起し、そのピーク強度をレーザーと

X線パルスの遅延時間を変えて測定したところ、励起直後に散漫散乱ピーク強度が増加し、その後約 500 ピコ秒にわたって元に戻るという変化が観測された。すなわちフェムト秒光励起によってa軸方向に 2 量化したドメイン生成量の変化をピコ秒オーダーで直接的に観測することに初めて成功した。

3-2. 精密X線回折測定法によるN-I転移前後の電子密度分布変化の精密測定

上記実験と平行して、我々はレーザー励起下での光誘起相転移・電荷移動現象に伴う電子密度ダイナミクス解析を目指しているが、その前段階として、中性相（高温相）およびイオン性相（低温相）の精密電子密度解析を進めている。X線回折装置として、広いダイナミックレンジと高分解能測定を可能とするイメージングプレート(IP)回折計を用い、電子密度解析法として Maximum Entropy 法を適用して解析を進めている。現在のところ、2量体化に伴う明瞭な電子密度分布の変化が見られており、今後はレーザー励起条件の最適化を行って、レーザー励起下での光誘起相転移・電荷移動現象に伴う電子密度ダイナミクス解析に進みたいと考えている。

本講演で紹介したビームライン NW14 は科学技術振興機構ERATO腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト(研究総括:東京工業大学・腰原伸也教授)により建設され、本 ERATO プロジェクトと KEKとの間の共同で運営されている。また電子密度解析のための Maximum Entropy 法プログラム Enigma は高田昌樹博士(理研)、西堀英治博士、坂田誠教授(名古屋大)からライセンス提供をしていただいた。本研究は野澤俊介博士、田崎遼子博士、Laurent Guerin 博士(ERATO 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト) Mattieu Chollet 博士、佐藤篤志氏、富田文菜氏、腰原伸也教授(東京工業大学) Hervé Cailleau 教授、Eric Collet 博士、Marilise Buron-Le Cointe 博士(フランス Rennes 第一大学) 澤博教授、河田洋教授、森丈晴氏、佐藤昌史氏、山本樹教授、土屋公央博士、塩屋達郎氏(高エネルギー加速器研究機構)との共同研究である。

4. 参考文献

- 1) H. Okamoto, T. Mitani, Y. Tokura, S. Koshihara, T. Komatsu, Y. Iwasa, T. Koda, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 8224. M. Le Cointe, M. H. Lemee-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K. Kraft, and N. Karl, *Phys. Rev. B* **51**, 3374 (1995).
- 2) S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito, and T. Koda, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 6853. S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura, and T. Luty: *J. Phys. Chem. B* **103**, 2592 (1999). S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 57402.
- 3) T. Luty, H. Cailleau, S. Koshihara, E. Collet, M. Takesada, M. H. Lemee-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, N. Nagaosa, Y. Tokura, E. Zienkiewicz, and B. Ouladdiaf: *Europhys. Lett.*, **59**, (2002) 619.
- 4) M. Buron-Le Cointe, M. H. Lemee-Cailleau, H. Cailleau, S. Ravy, J. F. Berar, S. Rouziere, E. Elkaim, and E. Collet, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 205503.