

実験技術

放射光パルス利用実験

高エネルギー物理学研究所 田中健一郎

1. はじめに

基礎科学分野での研究には、静的 (static) な立場からの研究と、動的 (dynamical) な立場からの研究がある。前者は、安定な分子や結晶を回折法や分光学的手法で調べ、結合の原子間距離、錯体の絶対配位、蛋白質の構造など多くの重要な分子や結晶の構造を明らかにしてきた。一方、後者の研究では、不安定な電子状態や短寿命の反応中間体の直接測定が試みられ、化学反応やその他の高速現象を解明してきた。このような研究で用いられた時間分解測定は、古くは、1950年頃からの希ガス・フラッシュランプを用いたマイクロ秒 (μ s) オーダーの実験に始まり、その後、各種パルスレーザーの出現によりナノ秒 (ns) やピコ秒 (ps) さらにフェムト秒 (fs) の領域まで発展し、分子の励起、イオン化、エネルギー移動、異性化反応や緩和現象などの研究が盛んになった¹⁾。レーザーは赤外から可視・紫外領域で非常に有力な光源であるが、真空紫外からX線領域をカバーできない。この点、元来パルス光源である放射光 (SR) は、後で述べるように、単バンチ運転により、赤外からX線までの広範囲な領域で優れた特性をもつパルス光を発生する。そこで、国内外の放射光施設では、通常のSR利用実験のほかに、パルス特性を利用した実験のための単バンチ運転を特別に設けているところが多い。

高エネルギー物理学研究所のPFリングにおいても、昨年より、単バンチ運転についての本格的な

検討が始まり、これまでに、3、4日ずつ程度ではあるが試行的な単バンチ運転が都合3回実施された。この間、延べ7グループが、蛍光寿命の差を利用した解離生成物の角運動量分布の測定、飛行時間法によるイオンや光電子の分光、核共鳴ブラッグ散乱での量子うなりの観測、新しい検出器の評価などの研究に利用した。ユーザーの多くにとっては、初めての経験であり、しかも時間的な制約があったにもかかわらず、予想以上の成果が得られ、単バンチ運転の威力を実感することができた。分子科学研究所のUVSORでは、1986年から一週/二ヶ月の割合で単バンチ運転が定着しており、PFでも今後、その割合が増えることが予想される。そこで、利用の立場から、放射光のパルス特性とそれを利用した時間分解測定技術について、筆者の利用例を交えて紹介する。

2. 放射光のパルス特性

現在では、放射光の発生に(陽)電子蓄積リングが使用される。電子を、長時間、安定にリング内の閉軌道上を回し続けるには、高エネルギー加速器技術に負うところが大きく、そこから放出する放射光のパルス特性の大部分は、加速器の原理で説明することができる²⁾。高エネルギーに加速された電子は、事実上光速でリング内を周回するが、一回転する間に、シンクロトロン放射損失と呼ばれるエネルギーを、放射光放出で失う。そのため、電子蓄積リングには、高周波加速空洞と呼

ばれる特殊な構造をした電極が取り付けられており、電子はいつも、それに印加した高周波電場から、損失分のエネルギーを受け取るような位相でその空間を通過する。従って、高周波の周波数は、電子がリングを周回する回転周波数の整数倍（最大バンチ数と同じ）が使用され、電子は閉軌道上の任意の位置を回るのはなく、加速周波数で決まる等間隔の安定位置（RFバケット）を回る。これが、放射光がパルス光となる理由である。なお、一つのバケット内の電子の集団をバンチと呼ぶ。バンチの数、バンチ間隔は、蓄積リングの周長と高周波の周波数で決まる。RFリングの場合、周長は187m、500.1MHzの高周波で運転されているので、最大バンチ数は312、バンチ間隔は2 nsである。バンチ幅もリング固有のものであるが、高周波加速電圧や電子電流量にも依存し、PFリングでは、公称値が100 psである。

放射光の大部分の利用者にとっては、パルス特性よりも強度を求める場合が多いので、通常は、電子を全バンチにほぼ均等に入れた運転（マルチバンチ運転）が行われる。一方、パルス特性を積極的に利用する実験のためには、電子を特定の単一バンチにのみ入れた運転（単バンチ運転）が行われる。PFリングで、このような二つの運転モードで得られた放射光の時間プロファイルを図1に示す。通常マルチバンチ運転（図1 a）では、パルス間隔2 ns、パルス幅100 psの密集したパルス列となる。この図で、パルス幅が実際より広がって見えるのは、測定に使用した装置の時間分解能が400 ps程度のためである。マルチバンチ運転の場合には、すべてのバンチで電子数を正確に揃えることは困難である。そのため、図1 aに見られるように、パルス毎の強度は不揃いとなる。単バンチ運転の場合には、図1 bに示すように、パルス間隔624 ns、パルス幅100 psとなり、極めて安定したパルス光源となる。

単バンチ運転でのパルス間隔は、リングの周長に比例する。例えば、周長53.3mの分子研UVSOR

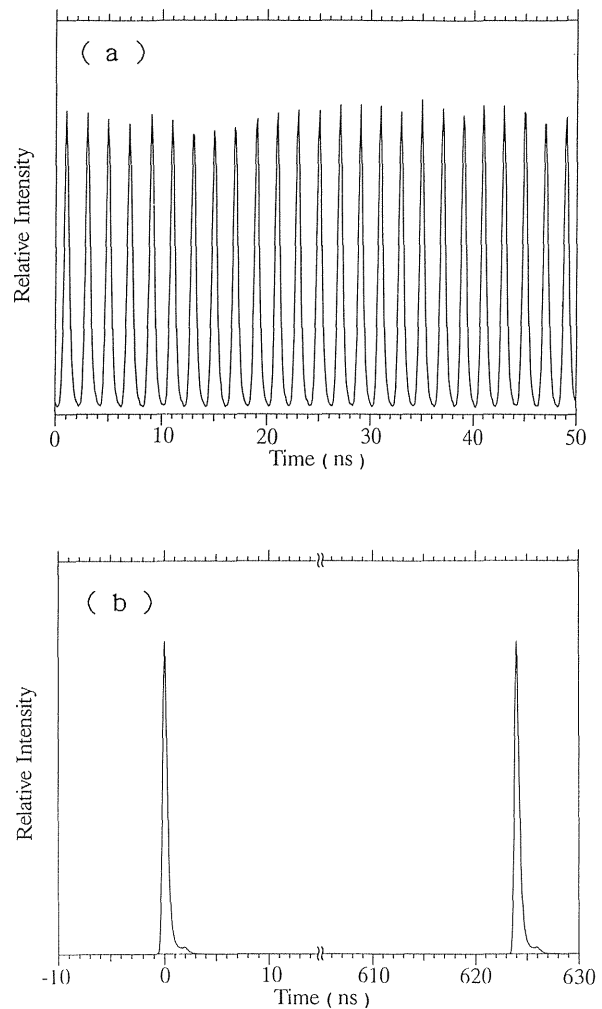


Fig.1. Time profile of the SR pulse from PF ring : a) multi bunches mode, b) single bunch mode.

では、間隔178 ns（幅は約400 ps）、周長234mのスタンフォードのSPEARでは、間隔780 ns（幅100 ps）である。さらに、利用の立場から問題となる特性として、パルスの純度と寿命がある。上述のように、単バンチ運転とは、特定の単一バンチにのみ電子を入れた運転のことであるが、実際には、隣接のバンチにも電子がわずかに入り、いわゆるサテライトパルスとなって純度を下げる。図1 bの主パルスの隣に観測されている小さなピークがこれに相当し、この時の強度化は2%近くあった。通常、サテライトパルスの強度は1%程度であるが、実験の種類によっては、この影響が無視できない場合もある。UVSORでは、ビームダクト中にスクレーパーと呼ばれるものを置いて、

主バンチから飛び出した電子が隣接のバンチに移るのを防ぐことにより、サテライトパルスの強度を0.1%以下に抑えることに成功している³⁾。

単バンチ運転は、ビーム電流10–50 mAで運転されるのが普通であるが、この時、一バンチ当りでの電流を、マルチバンチ運転と比べると、10–20倍にもなる。そのため、ビームダクト内の凹凸部での発熱による真空悪化⁴⁾や、ベータトロン振動によるバンチ内の電子同士の衝突に由来するトウシェク効果⁵⁾のために、ビームの寿命が著しく低下する。PFリングの単バンチ運転では、ビーム電流30 mAで実験を開始し、5–6時間後、10 mA近くまで減少したところで入射を行っている。パルス光の純度やビーム寿命に関しては、これを向上する努力が続けられており、この状況は、逐次改善されて行くものと思われる。

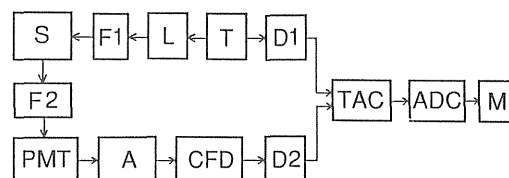
3. パルス特性を用いた実験

3. 1. 時間分解測定法

時間分解測定法は、パルスレーザーの出現により、格段に進歩し、位相変調法、パルスサンプリング法、時間相関単一光子計数法、同期掃引ストリークカメラ法など色々な方法が開発され、時間分解能も、ナノ秒・ピコ秒からサブピコ秒を達成している^{1, 6)}。単バンチ運転で得られるSRパルスは、前述のように、パルス幅0.1–0.5 ns、間隔100–1000 nsの極めて繰り返しの早い (10^6 – 10^7 Hz) パルスである。このようなSRパルスを励起光として用い、その後続事象の時間分解測定を行う場合には、上記の方法の中で時間相関単一光子計数法 (Time-correlated Single Photon Counting, 以下、時間相関計数法と呼ぶ) が最も適している。光、電子、イオン等の検出に使用する検出器や増幅器には、有限の応答時間と不感時間があるため、励起後の短い時間間隔の間に試料が発するすべての信号に、タイミングを合わせて計数することは困難である。時間相関計数法では、一回の励起では、励起後ある一定の時間間隔内の一番最

初の信号だけにタイミングを合わせて計測し、時間軸上の一事象として蓄積する。このヒストグラムが必要な精度の時間分解スペクトルとなるまで、励起とデータ蓄積を繰り返すのである。図2に、一般的に使用されている時間相関単一光子計数法の構成図を示す。トリガー回路Tで発したパルスは2方向に分かれ、一方は励起光源を点灯し、もう一方は適当な遅延回路D1を経て、時間波高変換器TACのスタート入力へ送られ、TACが作動開始する。一方、励起光パルスは試料Sを励起して、蛍光を発生する。ここで、F1, F2は励起光および蛍光を分光するためのフィルターまたは分光器である。蛍光は、光電子増倍管PMTで検出され電気パルスとなり、高速アンプAで増幅される。このパルスは、定比率型ディスクリミネータCFDにより、PMTやアンプからのノイズ信号から弁別され、タイミングのとれた一定波形のパルスとなり、適当な遅延回路D2を経て、TACのストップ入力に入る。この時点でTACは時間掃引を停止し、スタート信号とストップ信号との時間差に比例した波高のパルスを出力する。TACの出力パルスは、アナログ・デジタル変換器ADCでデジタル量に変換され、それに対応した番地 (時間軸上) に蓄積される。この計数を繰り返して、蛍光の減衰曲線が得られる。

この方法で特に注意を要することは、すでに述



L: 励起光源, T: トリガー回路, F1, F2: フィルターまたは分光器, S: 実験試料, PMT: 光電子増倍管, D1, D2: 遅延回路, A: 高速アンプ, CFD: 定比率型ディスクリミネータ, TAC: 時間波高変換器, ADC: アナログデジタル変換器, M: データメモリー

Fig.2. Schematic diagram of a typical time-correlated single photon counting technique.

べたように、TACは一回の励起に対して、最初に入った光子しか検出しないので、信号量の多い場合には、時間軸上の前の部分でのみTACが働く確率が高くなり、時間軸上のすべての点で計数確率が等価ではなくなることである。これを避けるためには、一回の励起毎に多くても0.1個以下の光子信号が検出されるように調整することである。さらに、時間分解能の高い測定をするためには、次の点にも留意する必要がある。まず、できるだけ応答速度の早いPMTを使用することである。最近では、マイクロチャンネルプレート(MCP)内臓型PMTが市販されており、立ち上がり時間、電子走行時間分布として、それぞれ150 ps, 55 psを実現しているものもある(浜松ホトニクスR2809U)。また、ディスクリミネータにはCFDを使用することである。PMT信号にはパルス波高に分布があるので、単純な前縁(リーディングエッジ)型を使用すると、ディスクリレベルを横切る時間軸上での位置がパルス波高により異なり、これによるタイミング誤差が1 nsを越えることもある。これに対して、CFDでは、パルス波高に対して、一定比率にある立ち上がり端の一点でタイミングがとられるので、波高が変化しても、パル

ス波形が同じである限りタイミング点は変動しない。

3. 2. 放射光パルスの利用法

これまでに行われた、放射光パルス特性を利用した実験の多くは、時間分解蛍光測定もしくは、飛行時間測定である。SRパルスは、2節で述べたように、蓄積リングの加速に使用する高周波と完全に同期している。従って、これらの測定では、同期用の信号としてこの高周波信号を利用できることが大きな特長である。そのほかには、前節で述べた一般的な時間相関計数と特に変わるものではない。ここでは、筆者らが最近行った実験を例に、その手法を簡単に紹介する。

図3に、使用した実験装置の配置を示す。固体表面に光を照射すると、光刺激脱離(Photon Stimulated Desorption, PSD)と呼ばれる現象⁷⁾により、イオンやラジカルが飛び出す。この実験は、PFのグラスホッパー分光器からの単色軟X線を、 H_2O や D_2O を吸着させたSi(100)表面に照射し、表面から飛び出すイオン種の同定とその収量のエネルギー依存を調べるものである。図に示すように、イオンの検出には、前段に加速電極(E_A)と長さ90mmの飛行管(E_{TOF})を置いた二次

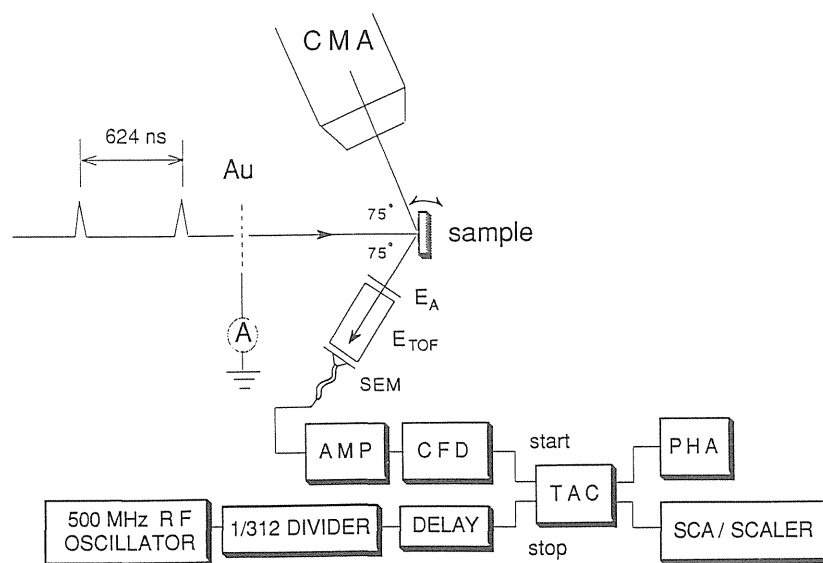


Fig.3. Schematic diagram of an apparatus for photon-stimulated ion desorption experiments.

電子増倍管 (SEM) を使用した。イオン種の同定および選別は、単バンチ運転でのSRパルスを利用した飛行時間 (Time of Flight, TOF) 法⁹⁾で行った。

図3の下部に示した計測回路の構成は、前節で紹介した時間相関計数法 (図2) と基本的には同じものである。励起光にSRパルスを使用することで、以下の点が異なる。まず、前に述べたように、リング加速に使用している高周波が利用できる。PFリングの全バンチ数は312個であるので、高周波を1/312に分周して得られる信号は、適当な遅延回路を通すことで単バンチ運転でのパルス光と完全に同期する。また、その利点は後で述べるが、ここではTACをいわゆる“逆モード”で使用する。すなわち、イオン信号をTACのスタート信号とし、分周信号をストップ信号とする。SRパルスを用いた時間分解実験では、観測する対象によって、種々の検出器が使われるが、その後の計測回路には、ここで紹介した構成のものを採用しているものが多い。

この方法で測定したイオンTOFスペクトルを図4に示す。この結果は、室温でD₂Oを1OL吸着し

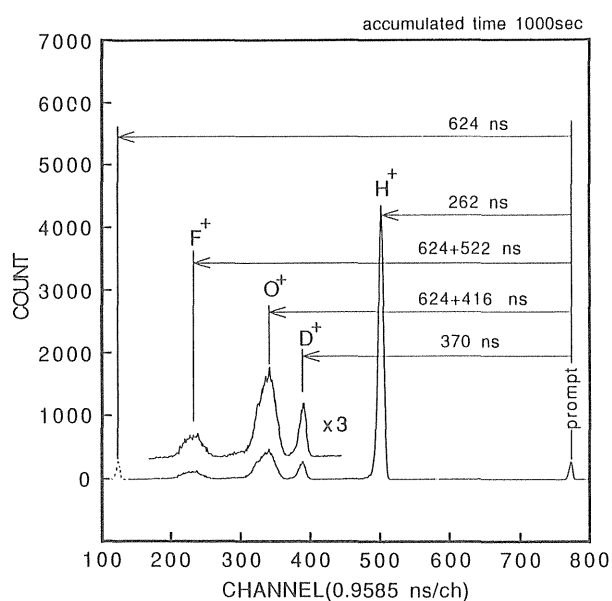


Fig.4. Typical ion TOF spectrum from Si(100)-H₂O/D₂O at 720 eV, obtained by TAC in reverse mode.

たSi (100) 表面に、720eVの軟X線を照射して得られたものである。Si基板、加速電極、TOF飛行管、SEMの先端にはそれぞれ、+400, -2500, -2000, -3500V印加した。この図で、横軸はイオンの飛行時間に対応するが、時間は図の右側から左に経過していることに注意してほしい。これは、TACを逆モードで使用しているためで、SRパルスで生成したイオンが検出器に到達した時刻から、次のSRパルスが試料にあたる時刻までの時間差として記録される。従って、軽いイオンは早く検出器に到達し、次のSRパルスまでは長い時間を要する。そのため、軽いイオンほど高チャンネル側に観測される。図中で、123chと774chに見られる小さなピークは、その間隔が正確に624nsであり、加速電圧を変えても位置が変わらないことから、試料表面で散乱した励起光と判定できる。破線で示した123chのピークは、説明のために付け加えたもので、実際には観測されない。この方法では、測定できる最大時間間隔は、パルス間隔 (624ns) で決まり、二つの励起光のピークを同一画面に観測することは原理的に不可能である。各イオンの飛行時間は、774chの励起光によるピークを利用して、その時間差から求められる。飛行時間は (質量/価数)^{0.5} に比例するので、この関係と加速電圧を変えたときのピーク位置の変化から、501chに観測される大きなピークはH⁺、388, 340, 229chのピークはそれぞれD⁺、O⁺、F⁺と同定できた。ここでH⁺とD⁺は、図中774chのパルス光で生成したものであるが、O⁺とF⁺は、もう一つ前のパルス光で生成したものと考えられ、飛行時間は、測定値に624nsを加算して解析した。

一般に、TACには、スタート信号を受けてから作動を開始するまでの間と、作動開始後、ストップ信号を受けるか、ストップ信号が入らずTAC領域を最後まで掃引し終わった後、次のスタート信号を受け入れる状態が整うまでの間に、不感 (dead) 状態がある。この不感時間はTACの機種

やTAC領域の設定値によって異なるが、短くても $1 \mu s$ 程度はある。繰り返しの速い測定では、この不感時間が問題となる。SRパルス（高周波の分周信号）の間隔は $624 ns$ であるので、この信号をTACのスタート信号に、イオン信号をストップ信号として使用し（通常モード）、TAC領域を $1 \mu s$ に設定すると、TACは大部分ストップ信号の入らない空掃引を繰り返す（一般に、イオン信号は $100 - 1000 cps$ 程度である）。また、一回の掃引に、不感時間を含めて $2 \mu s$ 程度要する。そのため、 $624 ns$ 間隔の分周信号のすべてでTACが作動するのではなく、3 - 4パルスに一回の割りりで作動する。これは、イオン信号の $2/3$ から $3/4$ を無駄にすることを意味する。一方、逆モードでの測定では、イオン信号のすべてでTACは作動し、しかもTAC領域内で確実にストップ信号を受け付ける。この点を比較するために、TACを通常モードで使用したイオンTOFスペクトルを図5に示す。通常モードでは、時間はチャンネル数に比例して左から右に経過し、また、同一ピークを二本以上観測することもできて、時間較正が容易にできる。測定条件その他は、図4と同じであるが、両者を比べると、通常モードでのスペクトルの強度は、予想通り逆モードの約 $1/3$ となっている。以上が、逆モードでのTACの使用を勧める理由である。

最後に、実験によっては、時間相関スペクトルそのものではなく、ある特定の領域だけの計数が必要となる場合がある。ここで紹介した実験では、励起波長を変えながら、ある特定のイオン（例えば、 H^+ ）の信号だけを選別して計数する必要がある。図3に示した単チャンネル波高分析器（Single Channel Analyzer, SCA）と計数器（scaler）は、そのような目的に使用される。勿論、波長毎に図4のスペクトルを測定し、 $480 ch$ から $510 ch$ までの面積から求めることもできる。最近では、メモリー数が増大し、また、データ処理能力が向上したことにより、このような方法も

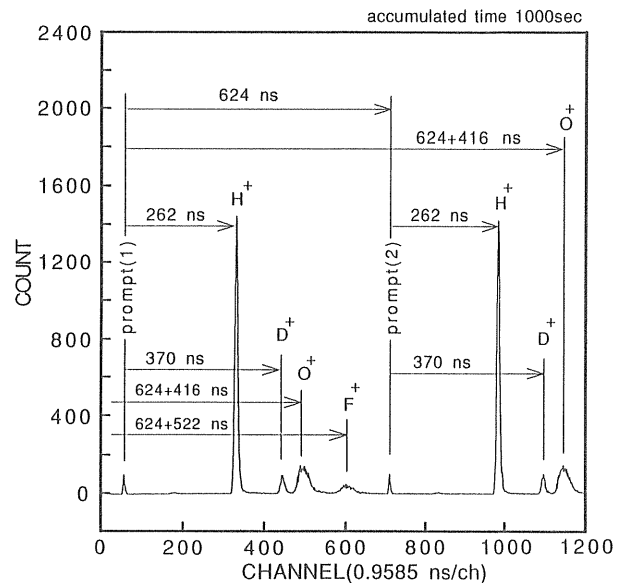


Fig.5. Typical ion TOF spectrum from Si(100)- H_2O/D_2O at 720 eV, obtained by TAC in normal mode.

登場しているが、まだ一般的でない。SCAでは、TACの出力信号にウィンドウを設定することができ、TACからそのウィンドウに相当する波高の出力があったときに、計数器側へ信号を発生する。従って、SCAのウィンドウを $480 ch$ から $510 ch$ の間に設定して、その出力信号を一定時間積算することにより、全イオン信号の中から H^+ の信号だけを選別して計数することができる。また、この方法では、複数のSCAを使用することにより、複数の領域（イオン種）の同時計数に発展でき、検出効率の高い測定が可能となる。

4. おわりに

以上、放射光のパルス特性とそれを利用する実験手法について述べた。単バンチ運転で得られる放射光が、広いエネルギー領域で優れたパルス光源であり、時間分解実験に有用であることは確実である。しかしながら、この特性を十分に活かした研究例は、世界的にみて、まだそれほど多くない。その理由として、単バンチ運転そのものに、解決すべき技術的な問題点があったことと、圧倒的多数のユーザーがマルチバンチ運転を望んだた

めに、単バンチ運転に十分な時間を割くことができなかつたことが考えられる。最近では、この状況は改善されつつあり、パルス特性の利用を本格的に考える時期にきているように思われる。これには、偏光特性など、放射光のもつ他の優れた特性と合わせて考えるべきことは、言うまでもない。

今後、ますますSRパルス利用を計画される人々が増え、その方々に、本稿がいくらかでも役に立てればと願っている。最後になったが、図1に使わせて頂いた、放射光の時間プロファイルは、東京工業大学の寺沢昇久氏はじめ籾野研究室の方々のご協力によるものである。ここに感謝します。

文献

- 1) ナノ・ピコ秒の化学, 化学総説 No.24 (日本化学会編, 1979) .
- 2) M.Sands, SLAC-121, 1970 ; Y.Kamiya, 高エネルギー加速器入門 OHO'84 (KEK 1984) ; 宮原, 大熊, シンクロトロン放射利用技術 (サイエンスフォーラム 1989) p.43.
- 3) M.Tobiyama, T.Kasuga, H.Yonehara, M.Hasumoto, T.Kinoshita, O.Matsudo, E.Nakamura, K.Sakai and J.Yamazaki, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, 210 (1990).
- 4) Y.Hori, PF Activity Report # 7 (KEK 1989) p.R-3.
- 5) C.Bernardini, G.F.Corazza, G.D.Giugno, G.Ghigo, J.Haissinski, P.Marin, R.Querzoli and B.Touschek, Phys. Rev. Lett., **10**, 407 (1963) .
- 6) D.V.O'Connor and D.Phillips (平山, 原 訳) ナノ・ピコ秒の蛍光測定と解析法 (学会出版センター 1988).
- 7) T.E.Madey, D.E.Ramaker and R.Stockbauer, Ann.Rev.Phys.Chem., **35**, 215 (1984) ; Desorption Induced by Electronic Transitions DIET-III, ed. by R.H.Stulen and M.L.Knotek (Springer 1988).
- 8) M.L.Knotek, V.O.Jones and V.Rehn, Phys.Rev. Lett. **43**, 300 (1979).

