

放射光のパルス特性を活かしたレーザーポンプ・放射光プローブ時間分解測定法の開発

足立伸一^{1,2}, 野澤俊介¹, 佐藤篤志¹, 河田 洋¹,
一柳光平³, 富田文菜⁴, 星野 学⁴, 腰原伸也^{4,5}

¹高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設

²科学技術振興機構・さきがけ

³東京大学大学院・新領域科学創成科学研究科

⁴東京工業大学大学院・理工学研究科・物質科学専攻

⁵科学技術振興機構・CREST

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

〒102-0075 東京都千代田区三番町 5 番地

〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-H61

〒102-0075 東京都千代田区三番町 5 番地

要旨 蓄積リング内の電子は、進行方向の取束力を受けてバンチ化し、電子バンチから放射される放射光は数十ピコ秒の時間幅のパルス性を有している。加速空洞の加速周波数を基準クロックとしてパルスレーザーを外部同期させることにより、レーザー光で試料を励起（ポンプ）し、その後におこる現象を放射光により検出（プローブ）する、レーザーポンプ・放射光プローブ測定システムを構築することができる。このような測定法は、原理的に全ての放射光測定法に適用することができ、ピコ秒オーダーの実時間で放射光測定を可能とする。本稿では特に X 線領域の時間分解測定法の基礎と適用例について解説する。

1. はじめに

放射光 X 線回折・散乱測定を通じて得られる物理量は、静的な情報としては物質の位置情報 (x) およびそのフーリエ変換である周波数情報 (k) であり、また動的な情報としては物質の時間情報 (t) およびそのフーリエ変換であるエネルギー情報 (E) である¹⁾ (Fig. 1)。X 線回折・散乱測定に限らず放射光測定法は、実空間、逆空間、実時間、エネルギー空間において、それぞれの空間を幅広くカバーする多様な物性測定プローブを提供することができる点に大きな特長がある。特に放射光の際立った特長である高輝度性とエネルギー可変性を最大限に活かすことにより、実空間、逆空間およびエネルギー空間における放射光測定法は常に進化を続けている。例えば、回折限界集光が可能な X 線による X 線回折顕微鏡法や、meV のエネルギー分解能を実現する非共鳴非弾性散乱などは、現在最も進化を遂げた放射光測定手法といえるだろう。

一方、時間情報に関しては、放射光源がパルス光源であることから、その時間構造を活用すれば、原理的には測定可能な物理量である。しかしながら、通常の蓄積リングから得られる放射光はパルス光ではあるものの、その放射光発生機構はまばらな頻度で起こる確率過程であり、光の増幅機構を持たない。この点が、現状で放射光のパルス性を活かした実時間測定を行ううえでの最も大きなボトルネッ

クである。例えば、赤外～紫外のエネルギー領域においてアト秒～フェムト秒領域のパルスレーザー光を駆使した超高速レーザー分光測定が隆盛を誇っているのは、光共振器に光を閉じ込めてレーザー発振させることにより光を増幅することができることが最大の理由である。この光増幅機構により、フェムト秒幅の可視域レーザーパルスの中に 10^{16} 個もの光子が詰め込むことができる。一方、蓄積リング中の電子はまばらにしか光子を放出しないことから、

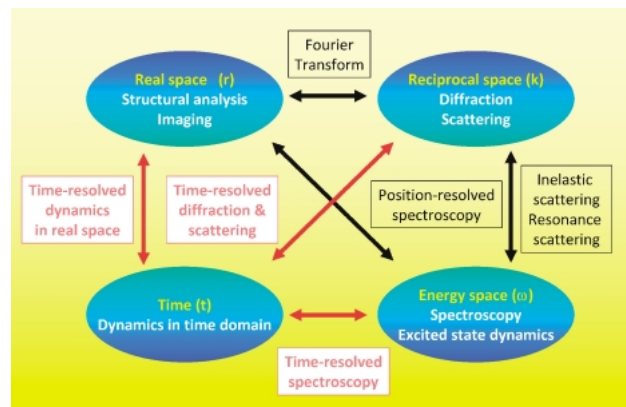


Fig. 1 Synchrotron radiation as a tool for unveiling static and dynamic properties of materials. The techniques related to time-domain are colored in red.

これまでの放射光測定法の王道は、蓄積リング中になるべく多くの電子を蓄積した状態で単位時間当たりの平均輝度を高めて測定することである。これは取りも直さず、放射光はパルス光であると言いながら実は擬似的な連続光として使用していることに相当する。ところで現在、理化学研究所や米国、ヨーロッパで同時に開発が進められている自己増幅自発振型の X 線自由電子レーザーは、X 線領域での光増幅を実現する夢の装置であり、これまでの放射光測定の常識を根本的に覆すであろう²⁻⁴⁾。また、共振器型 X 線自由電子レーザーという、さらなる夢の提案もすでに始まっている⁵⁾。

さて本稿の目的は、従来の蓄積リングベースの放射光源のパルス特性を利用した実時間測定手法の解説である。すでに述べたとおり、蓄積リングベースの放射光は擬似的な連続光として利用するのが王道であり、それをパルス光として利用しようとすれば、本来の MHz オーダーの連続光的な繰り返し周波数を、繰り返し実験が可能なレベルまで大幅に低下させる必要がある。これにより単位時間当たりの平均輝度を、場合によっては数桁低下させることになる。これが放射光のパルス性を用いた実時間測定がこれまで一般的に普及した手法とならなかった最大の理由であろう。繰り返すが、このような状況は、X 線自由電子レーザーの実現により根本的に変化するはずである。現状の蓄積リングベースの放射光源のパルス特性では、可視域付近でのフェムト秒レーザー利用研究が対象としているような超高速ダイナミクスの時間域には遠く及ばないが、数十ピコ秒より長い時間領域で起こる物質のダイナミクスについては、X 線波長オーダーでの物質の位置情報 (x) およびそのフーリエ変換である周波数情報 (k) について、時間に依存した変化に関する直接的な情報を検知することができる。この点が赤外～紫外域にはない大きな魅力である。放射光測定によって得られる物質構造情報は、赤外～紫外のエネルギー領域での研究から得られる電子状態、振動状態の情報と相補的であり、X 線領域における超高速ダイナミクス測定法の重要性は明白である。また、来るべき X 線自由電子レーザーを用いたフェムト秒 X 線実験に向けてその基礎的な検討を進める上でも、蓄積リングベース放射光源のパルス特性を利用した実時間測定技術とその応用研究は今後さらに重要性が増すであろう。

放射光のパルス性を使った初期の X 線回折実験は、米国コーネル大学の放射光施設 CHESS のシングルバンチモードを利用して、1980年代に行われた⁶⁾。120ピコ秒幅の X 線パルスを使用してタンパク質単結晶の X 線回折像を報告したこの実験においては、X 線パルスを間引くためのメカニカルチョッパーが初めて利用された。その後、放射光パルスとレーザーパルスとの同期実験は、いくつかの放射光施設において試みが行われており、現在ほぼ確立した技術となっている。基本的には、加速器の高周波 (RF) 信号を分周してモードロックレーザー (近接する多

数の周波数成分 (モード) 間の位相関係を揃えることによりピコ秒以下の超短パルス発振を実現するレーザー) の外部同期信号として使用し、レーザーの共振器長に対してフィードバックをかけることによってレーザーと放射光を同期させるという方法が取られる。たとえば分子研の UV-SOR では、1980年代に 90 MHz の RF マスター信号をモードロック YAG レーザーの外部同期信号として用い、レーザーと放射光を同期した実験がすでに行われている⁷⁾。また SPring-8 では、508 MHz の RF 信号を 6 分周した 84.7 MHz の外部同期信号を使ってモードロックチタンサファイアレーザーを発振させ、さらにこの信号を 84700 分周して 1 kHz にして再生増幅を行い、増幅されたレーザーパルスと放射光パルスとの同期実験が行われ、X 線と可視光を同時測定できるストリークカメラを利用して、そのパルス間隔の測定ごとの時刻揺らぎ (ジッター) が極めて正確に見積もられている⁸⁾。

また一方で、より進んだレーザー・放射光同期実験として、バンチスライミングと呼ばれるフェムト秒短パルス放射光の生成が Advanced Light Source で初めて実証され⁹⁾、現在 Swiss Light Source, BESSY-II などいくつかの放射光施設で利用実験が行われている。バンチスライミング技術は、蓄積リング内の磁場中を通過する電子バンチに同期してフェムト秒レーザーパルスを入射し、レーザーパルスの電場によって変調を受けた電子バンチからの放射光を選択的に取り出すことで、フェムト秒幅の放射光パルスを取り出すことを実現する。この方法では、これまで放射光では実現できなかったフェムト秒の超短パルス X 線が生成できる反面、電子バンチの一部のみを切り出しているために、得られる X 線の光子数が 1 パルスあたり 10^3 フォトン程度とかなり少なく、比較的限定的な実験手法について適用されている。この解説では、バンチスライミングの詳細については扱わない。

2. 光源特性と時間分解 X 線測定

2.1 放射光のパルス性

放射光蓄積リングを周回する電子ビームの集束力は、電子ビーム進行方向に対しては高周波加速空洞 (RF キャビティ) により、進行方向に垂直な方向に対しては 4 極電磁石によりそれぞれ与えられる。それぞれの集束力によるビーム進行方向および垂直方向のビーム振動が、シンクロトロン振動およびベータトロン振動である。特に放射光の時間的なパルス特性を決めるのは、ビーム進行方向への集束力なので、その原理について少し詳しく述べる¹⁰⁾。電子蓄積リングでは、光速近くに加速された電子が放射光発生によって失うエネルギーを高周波電場で補うために、高周波加速空洞が設けられている。加速空洞を特定の位相 (安定位相) で通過する電子は加速エネルギーと放出エネルギーがバランスして蓄積リング内を安定に回り続けるこ

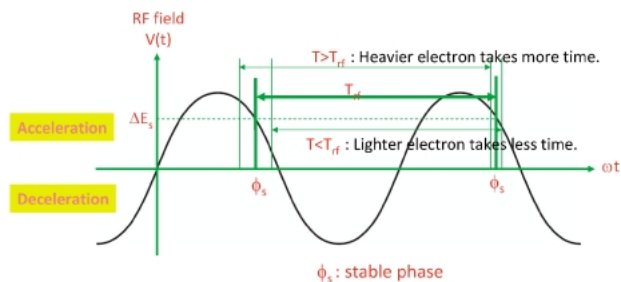


Fig. 2 Synchrotron oscillation of electrons in a storage ring and their phase stability.

とができる。放射光発生により電子がエネルギーを失うと軌道が変わり、その軌道の周長が変わる。したがってエネルギーに応じた周回の時間差ができる。その時間差と RF 加速電圧の勾配がうまく組み合わせられ、エネルギーのずれに対する復元力となる。これを位相安定性という。Fig. 2 に示すように、エネルギーが低めの電子は短めの軌道を回って安定位相に近づき、逆にエネルギーが高めの電子は長めの軌道を回って安定位相に近づく。この位相安定性によって、電子は安定位相の周りでエネルギーを得たり失ったりしながら電子の進行方向に振動することになる。これをシンクロトロン振動という。また安定位相の周りに形成される電子の集団を電子バンチと呼ぶ。電子バンチがリング内の磁場中を通過すると電子バンチ長の広がりに対応した時間幅を持つ放射光パルスが発生する。これが、蓄積リングベースの放射光のパルス性の基盤である。通常、電子バンチ長は半値全幅で10から30 mm 程度、パルス時間幅は概ね数十ピコ秒程度、放射のタイミングの揺らぎはピコ秒程度であり、この放射光パルスの時間的性質を利用することにより、放射光 X 線パルスをピコ秒オーダーの時間分解 X 線回折実験のプロブ光として利用できる。ちなみに、蓄積リングではなく線形加速器をベースとする次世代放射光源では、蓄積リング型光源のシンクロトロン振動に由来する電子バンチの進行方向への広がり原理的に生じないため、その時間幅をフェムト秒またはそれ以下に短縮できる。

2.2 時間分解測定に適したバンチモード

特定の電子蓄積リングに存在するバンチの数は、RF キャビティの高周波加速周波数 (RF 周波数) と、電子のリング周回周波数の整数比によって決まり、この整数比をハーモニックナンバーと呼ぶ。例えば、SPring-8 蓄積リング (8 GeV) と KEK の PF-AR (6.5 GeV) を比較すると、RF 周波数はどちらも 508 MHz であるが、蓄積リングの周長がそれぞれ 1436 m、377 m と約 4 倍異なるので、ハーモニックナンバーはそれぞれ、2436 と 640 である。このハーモニックナンバーは蓄積リング内で電子バンチを安定に蓄積できる場所の数であり、このような場所を RF バケットと呼ぶ。すべての RF バケットに電子が均等

に詰まっている必要はなく、蓄積リングの運転モードによって様々なフィリングパターンが可能であるが、特に特定の 1 個または少数の RF バケットだけに電子が蓄積された運転モードは、時間分解 X 線回折実験を行う上で非常に重要である。

レーザーと放射光のパルス性を利用したポンプ・プローブ時間分解放射光測定において、蓄積リングから放射されるすべての放射光パルスを利用するような実験はほとんど実現しない。それは以下の 2 つの要因による。まず 1 番目には、放射光の RF 周波数 (数百 MHz) は一般的なレーザーの繰り返し周波数より非常に高く、放射光パルスの繰り返し周波数がレーザーの繰り返し周波数に合うように、何らかの方法で放射光パルスを間引く必要があるためである。一般にパルスレーザーは繰り返し周波数を上げると、パルスあたりのエネルギーが減少するので、測定に必要なレーザーエネルギー密度を確保できるレーザーの繰り返し周波数が境界条件となり、この周波数に放射光の繰り返し周波数を合わせることになる。また 2 番目の要因は、測定試料に特有な繰り返し周波数に放射光とレーザーの双方の周波数を合わせる必要がある点である。レーザー光によって試料を繰り返し励起するポンプ・プローブ測定においては、試料が元の状態に戻るまでの時間を待たなければならないので、レーザーおよび放射光の繰り返し周波数は測定に用いる試料によって決まる。この 2 つの条件を満たすように実験条件を決めると、典型的には 1 kHz の繰り返しで、試料に対して放射光とレーザー光を入射するというような実験条件になる。もともと MHz オーダーで蓄積リングから出射している放射光のうちの 1 kHz しかなかったのであれば、入射光子数を 3 桁以上落として測定することになる。いかにポンプ・プローブ時間分解放射光実験が入射光強度を犠牲にする実験かお分かりいただけると思う。

レーザーと放射光のパルス性を利用したポンプ・プローブ時間分解放射光測定においては、「放射光をいかに間引くか」が重要な命題となる。この問題に対して現在実現している方法は、高速回転型のチョッパーにより放射光そのものを間引く方法と、検出器へのトリガー・ゲート信号の印加により信号を電気的に間引く方法である。放射光パルスを間引く技術の詳細については、放射光ビームライン光学技術入門の「第 12 章光の時間構造を使う」で、詳しく述べてあるので、ご興味のある方はそちらをお読みいただきたい¹¹⁾。どちらの場合にも、現状で 1 個の放射光パルスだけをうまく切り出すためには、2 つの連続する放射光パルスの間隔が 100 ナノ秒から 1 マイクロ秒程度開いていることが必須となる。このような放射光の時間構造を実現できるのは、シングルバンチモードもしくは少数バンチ運転モードということになる。ただし、これはあくまで現状の測定技術での話であり、例えばもし仮に 10 ナノ秒以下でゲート動作が可能な 2 次元検出器が使用可能になった

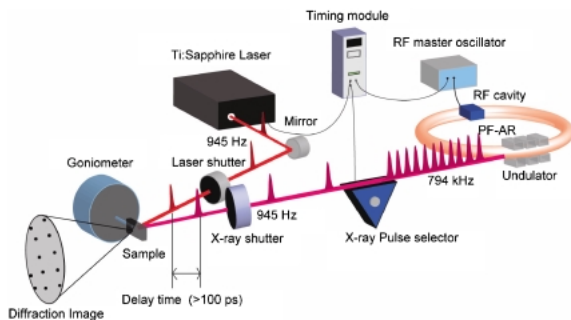


Fig. 3 Schematic drawing of pump-probe experiment at the PF-AR.

とすれば、よりバンチ間隔が短い運転モードにおいても時間分解測定が可能となり、通常の放射光運転モードとの共存が可能となるだろう。このような新しい高速ゲート動作可能な高速読み出し2次元検出はシリコンピクセルアレイ検出器で実現しつつあり、今後のさらなる高性能化が期待される^{12,13)}。

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の Photon Factory Advanced Ring (PF-AR) は、通年に亘ってシングルバンチモード運転をしている世界的に見ても非常にユニークな蓄積リングであり、100ナノ秒以上のバンチ間隔を必要とする時間分解放射光測定に適している¹⁴⁾ (Fig. 3)。PF-AR では、年間数千時間のシングルバンチモードのビームタイムを時間分解測定に利用することができる。一般に、ポンプ・プローブ放射光時間分解測定では、レーザー光と放射光の2つの異なる光の調整を必要とし、また時間をかけて測定試料が可逆的に時間変化する実験条件を見つけ出さなければならない。このような測定の条件出しは、実際に放射光を用いて行う必要があるものが多く、そのために測定には比較的長期のビームタイムの確保が不可欠である。このような意味で、十分な時間をかけて様々な実験条件出しを行うために、年間にわたって継続的に時間分解実験ができる測定環境の整備は極めて重要であるといえるだろう。ちなみに、ESRF や SLS では、シングルバンチとマルチバンチを共存させた運転モード (カムシャフトバンチモードとも呼ばれる) が定常運転モードとして採用されており、また APS では24バンチモードが定常運転モードとなっており、これらの施設でも年間にわたって様々な時間分解測定を行うことが可能となっている。

2.3 放射光とレーザー光の同期

放射光パルスとレーザーパルスとの同期技術はほぼ確立した技術となっており、基本的には、蓄積リングの RF 信号を分周してレーザーの外部同期信号として使用し、レーザーのキャビティ長に対してフィードバックをかけることによってレーザー光と放射光を同期させるという方法が取られる。特に放射光パルスとレーザーパルスとの間の遅延時間をピコ秒以下の精度で正確に制御することが重要で

ある。

PF-AR での実験では、RF 加速周波数である 508.58 MHz を基準信号としており、遅延時間の制御には、大島氏、田中氏 (播磨理研) らと CANDOX systems 社によって開発された遅延時間生成モジュールを使用している¹⁵⁾。このモジュールは、508.58 MHz の基準信号を基にして、周波数分周器、IQ モジュレータによる位相遅延、デジタルカウンタにより遅延時間を制御し、外部同期に必要なレーザー側への入力信号を得ている。その出力信号の時刻揺らぎはおよそ 3 ピコ秒である。ピコ秒以上の遅延時間は、IQ モジュレータによって、 $508.58 \text{ MHz} \div 2$ ナノ秒まで位相による制御を行い、それ以上の時間スケールはデジタルカウンタで制御することによりミリ秒を超えて連続的に遅延時間を制御することができる。

レーザーとして、フェムト秒チタンサファイアレーザーと再生増幅装置を用いて約 1 kHz の繰り返し実験を行う際の例を示す。モードロックチタンサファイアレーザーに 508.58 MHz を 1/6 に分周した 84.76 MHz を入力し、共振器の長さによりフィードバックを掛けることによりレーザーと放射光 X 線を同期させる。再生増幅器には、508.58 MHz を 537600 で分周した 945 Hz を入力し、励起用のレーザーを発振させ、ポッケルスセル (電気光学結晶に高電圧を印加することにより偏光方向を高速にスイッチングする光学素子) によるパルスの切り出しタイミングを制御する。このような放射光とレーザーの同期技術の詳細についても、放射光ビームライン光学技術入門の「第12章光の時間構造を使う」をぜひ参照していただきたい¹¹⁾。

2.4 放射光の繰り返し周波数とエネルギーバンド幅

ポンプ・プローブ時間分解放射光測定では、入射光の大部分のパルスを間引くことになるので、間引いた後の入射光強度をいかに確保するかが重要である。そのため測定手法が許す限りにおいて、入射光のエネルギーバンド幅をなるべく広く確保することが実験ノウハウとして重要となる。経験的に入射放射光の繰り返し周波数とエネルギーバンド幅中のフォトン数の積 (=1 秒あたりの入射フォトン数) を 10^9 以上確保できるかどうかを、測定可能かどうかを判断するための一応の目安としている (Fig. 4)。例えば、XAFS 測定のようにスペクトルのエネルギー分解能が $\Delta E/E \sim 10^{-4}$ 程度要求される場合、ビームライン NW14A では 1 パルスあたりのフォトン数が 10^6 程度となる。そのため、繰り返し周波数を 1 kHz 以上確保できれば、まずは測定の可能性があるかと判断できる。もし測定試料の励起寿命やレーザーの励起密度等の理由で、10-100 Hz 程度の繰り返し周波数でしか時間分解 XAFS 実験ができないとすれば、非常に難しい測定になると予想できる。一方、X線溶液散乱のように広い q 空間に亘ってなだらかな信号を与える場合には、入射光のエネルギー分解能をそれほど必要としないので、 $\Delta E/E \sim 1-5\%$ 程度の多層膜ミラーを

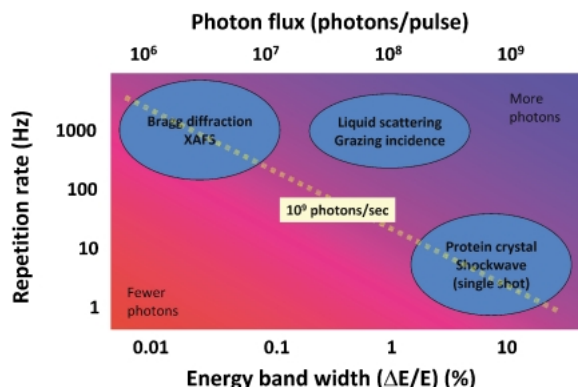


Fig. 4 A practical criteria to judge whether a particular experiment is feasible.

使ってエネルギーバンド幅を広げ、入射光子数をなるべく稼ぐことができる。また、単結晶のラウエ回折のように、広いエネルギーバンド幅の白色 X 線を入射させる場合には、 $\Delta E/E \sim 15\%$ のエネルギーバンド幅に対して、1 パルスあたり 10^9 フォトンが入射するので、1 Hz 程度の繰り返しであっても、測定は可能と判断できる。場合によってはたった1個の白色 X 線パルスだけを使ったラウエ回折測定も実現している¹⁶⁾。ここで言う毎秒 10^9 フォトンという入射光強度は試料、測定方法や検出効率などに依存する値であるが、ある時間分解測定に取りかかる前に、実現可能性を判断する上での一つの目安としている。Photon Factory の偏向電磁石ビームラインでシングルバンチモード時に Si(111) で分光して得られる 10 keV 付近の単色 X 線の光子数と同程度という表現で、一部の読者には実感していただけるだろうか。

3. 時間分解 X 線測定の装置開発と利用研究 ～(1)ピコ秒時間分解蛍光 XAFS 測定

以下では、時間分解 X 線測定の装置開発と利用研究の具体例として、最初にピコ秒時間分解蛍光 XAFS 測定について解説する¹⁷⁾。XAFS 法は液体、固体、気体など試料の形状を問わず、電子状態、スピン配置、構造に関する情報が得られるという利点を持ち、これまでに XAFS 法にポンプ・プローブ時間分解測定法を適用した測定が世界的に進みつつある¹⁷⁻²²⁾。我々のグループでも蛍光 XAFS 法にポンプ・プローブ法の適用する装置開発を進め、スピンクロスオーバー鉄錯体水溶液を用いた測定を通じて、装置評価、改善を行っている。

3.1 装置配置の概略

Fig. 5 に、時間分解蛍光 XAFS 測定法の模式図を示す。ポンプ・プローブ蛍光 XAFS 測定では、入射 X 線エネルギーと遅延時間という 2 つのパラメータ空間において蛍光 X 線強度測定を行う。ポンプ・プローブによる定常的

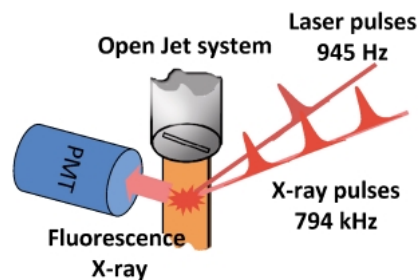


Fig. 5 Experimental setup of time-resolved fluorescence XAFS.

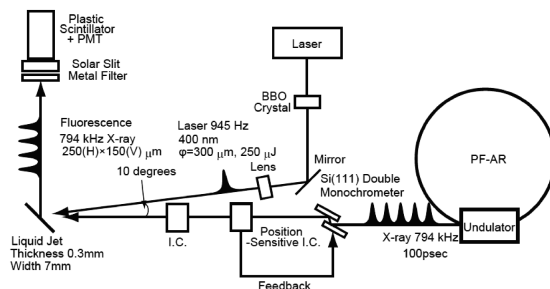


Fig. 6 Schematic drawing of time-resolved fluorescence XAFS.

な繰り返し測定条件を一旦確立してしまえば、あとは遅延時間を固定してエネルギーを走査するか、エネルギーを固定して遅延時間を走査することになり、特に時間分解測定であることを意識せず、通常の静的条件と同様に測定を行うことができる。Fig. 6 に、測定装置の配置図を示す。PF-AR から出射される 794 kHz のピコ秒 X 線パルスを Si(111) 二結晶分光器によって単色化し、湾曲円筒ミラーによって試料位置で縦 $150 \mu\text{m}$ × 横 $250 \mu\text{m}$ に集光する。一方、レーザー側は、再生増幅されたフェムト秒チタンサファイアレーザー（繰り返し 945 Hz）を励起光源として用いる。波長 800 nm ($850 \mu\text{J}$) のレーザー光を二次高調波 (400 nm, $250 \mu\text{J}$) に変換し、レンズによって試料上の X 線ビーム位置に合わせて直径 $300 \mu\text{m}$ に集光する。X 線ビームとレーザービームの位置合わせは時間分解 X 線測定の基本となるので、この方法について、以下で詳しく述べる。一方、試料からの蛍光 X 線はプラスチックシンチレータを装着した光電子増倍管によって検出する。光電子増倍管からの出力信号は 50 ナノ秒程度で減衰するので、794 kHz の蛍光 X 線信号のうち、945 Hz のレーザーに同期した蛍光 X 線信号成分に減衰時間と同程度のゲート信号をかけることにより、必要な信号の測定を行っている。この蛍光 X 線信号成分にゲート信号をかける測定方法についても、以後詳述する。レーザーによる試料の損傷効果を緩和するために溶液試料の循環は必須であり、溶液試料をマグネットギアポンプによって毎分 180 ml の流速で循環させ、サファイア製のジェットノズルによって幅 7 mm、厚さ $300 \mu\text{m}$ のシート状ジェットに整形している。連続測定中に損傷した試料がある程度以上蓄積した場合に

は、一旦循環を停止して溶液試料を新規に交換し、測定を再開する。

3.2 レーザー位置の2次元スキャンによる放射光とレーザー光の位置最適化

一般に、レーザー光とX線によるポンプ・プローブ時間分解測定では、連続測定を行う比較的長時間にわたって、検出光であるX線と励起光であるレーザービームを空間的に重ね合わせ続ける必要がある。この位置安定化の精度はX線およびレーザー光の集光ビーム径に依存するが、NW14Aでの測定ではX線のビーム径が縦150 μm 程度であるので、10 μm オーダーの位置精度が必要になる。ビームラインNW14Aでは二結晶分光器を液体窒素により冷却しているが、リング蓄積電流低下に伴う分光器への入射白色X線の熱負荷の経時変化により、分光器からの出射するX線の強度変動と位置変動が観測される。このようなX線ビームの強度・位置変動を低減するために、位置敏感型イオンチャンバーにより検出したX線ビーム位置を二結晶分光器の第1結晶および角調整機構に装着されたピエゾ素子にフィードバックすることにより、X線ビーム位置の安定化をマイクロオーダーで実現している。このようなX線ビームの位置安定化手法は、すでに多くのビームラインで実現している²³⁾。

さらにレーザー光とX線によるポンプ・プローブ時間分解測定では、レーザー光の位置をX線ビームの集光位置に合わせておく必要がある。レーザー光の位置を遠隔調整するために、試料直前のレーザービーム用ミラーに2軸の自動ステージを導入している。このステージは回転ステージとスイベルステージから構成されており、溶液シート上でレーザー光の自動2次元スキャンを実現する。溶液試料上のX線とレーザー光の重なりを実現するためには、レーザー光位置の2次元スキャンの指標として、試料のレーザー励起に由来する蛍光X線信号の差分強度を用いる。光励起に由来する差分信号を指標して行うスキャンという意味でFOM (Figure of merit) スキャンと呼んでいる。FOM スキャンは具体的には以下に示すような手順で行う。

1. 光励起により最も大きな差分信号が観測されるX線エネルギーに設定する。
2. 次に、レーザー光とX線の遅延時間を最も大きな差分信号が観測される時刻に設定する。
3. その状態でレーザー光の位置を一軸ずつスキャンする。

レーザー光の位置は、レーザー装置自体のビーム出射位置の変動やミラーホルダーの熱的な膨張などから、マイクロオーダーで常に変動しており、測定を行っている間にも定期的に2つのビームの空間的なオーバーラップが実現していることを確認する必要がある。このFOM スキャンの方法は、測定の合間に溶液試料やジェットノズル部を

取り外すことなくいつでも行うことができ、試料位置でのナイフエッジやピンホールスキャンを行なう必要が無いので、非常に簡便で効率的な方法であるといえる。

3.3 ナノ秒ゲート信号による蛍光X線差分信号の切り出し

蛍光X線検出器には光電子増倍管 (PMT, 浜松ホトニクス社 H7195) と高速プラスチックシンチレータ (SC, Saint-Gobain Crystals 社 BC-420) との組み合わせを使用する。このプラスチック SC は、NaI(Tl) に対して29%の量子効率を持ち、かつ硬X線に対しても比較的高感度である。このSCはナノ秒スケールの応答速度を持つので、1.26マイクロ秒間隔 (794 kHz) で試料に入射するX線パルスによって発生する蛍光X線信号に対して、ナノ秒ゲート信号を掛けることにより、特定のタイミングのパルス信号を弁別して測定することができる。

蛍光X線によりPMTから出力するパルス電圧を、2つのBOXCAR積分器に導入し、一方の積分器のゲート信号のタイミングをレーザー励起直前の蛍光X線信号に、もう一方をレーザー励起直後の蛍光信号に合わせておき、この2つの信号の積分値を同時測定し、その差分を取ることによって、光励起前後の差分スペクトルが効率的に測定できる。この方法を用いると、励起前後の信号を別々に積算した後に差分をとる場合と比べ、リング蓄積電流値の経時変化による系統誤差を著しく軽減する事ができる。

3.4 スピנקロスオーバー鉄錯体水溶液を用いたピコ秒時間分解蛍光XAFSの測定例

上記のようなポンプ・プローブ時間分解蛍光XAFS測定装置を用いて、水溶液中の光化学反応のダイナミクスを観測した例を紹介する。鉄(II) トリスフェナントロリン錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ (Fig. 7(a)) は、基底状態で低スピン型のスピン配置を取る。 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の吸収スペクトルにおいて350–590 nmの吸収は、金属から配位子への電荷移動 (MLCT: Metal to Ligand Charge Transfer) による吸収と、d軌道から配位子の非占有軌道である π^* 軌道への遷移の両方の寄与を含む。Fig. 7(b)は室温におけるエネルギーダイアグラムである。400 nmの光励起により、低スピン基底状態は、 $^1\text{MLCT}$ 状態へと励起され、その後スピン多重度を変化させながら、 $^3\text{MLCT}$ とLF (Ligand Field) state を経て、最低励起状態である高スピン状態 $^5\text{T}_2$ へと遷移する。この高スピン状態は、室温においては680 psecで低スピン状態へと緩和することが可視域の時間分解分光測定から知られている²⁴⁾。

試料は、精製水、塩化鉄(II)、1,10-phenanthrolineを用いて、濃度50 mMの溶液試料を調製し、また定常状態における高スピン型参照試料として、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ を別途合成し、高スピン型の参照スペクトル測定に用いた。この参照試料はメチル基の立体障害によっ

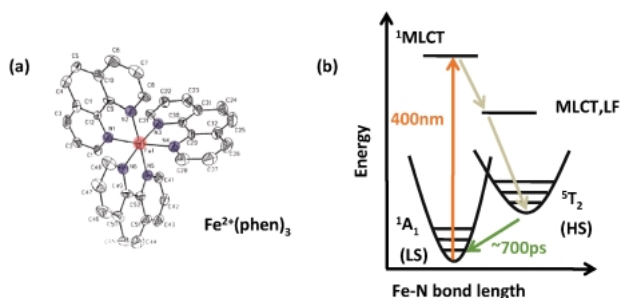


Fig. 7 (a) molecular structure of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3$ complex and (b) the energy diagram of the photo-excited states.

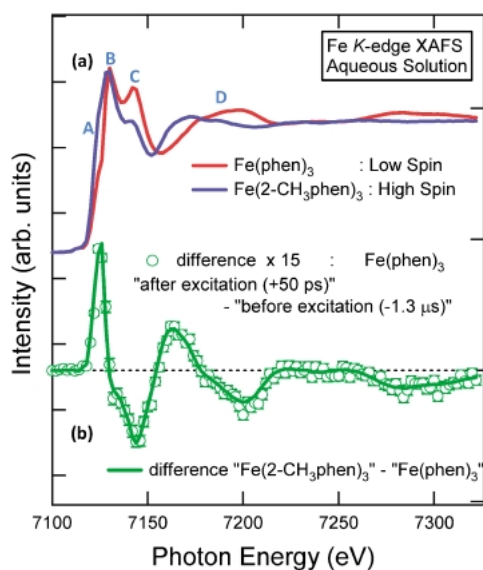


Fig. 8 (a) Fe K-edge XAFS spectra of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3$ (red) and $\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3$ (blue). (b) Difference spectrum of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3$ and $\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3$ (green). Difference spectrum at -1.3 ms before and 50 ps after photoexcitation of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3$ (open circles).

て、室温においても高スピン状態が基底状態となっている。

Fig. 8(a)は定常状態における $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ と参照物質である $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ 水溶液の Fe K 吸収端近傍の蛍光 XAFS スペクトルである。赤色で示したスペクトルは、低スピン状態である $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 、青色で示したスペクトルは高スピン参照物質である $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ に対応しており、Fig. 8(b)の緑色の実線のスペクトルは、この二つの差分スペクトルである。一方、Fig. 8(b)の緑色の丸で示したスペクトルは $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ のレーザー励起後 50 ps と励起前 -1.3 μs のスペクトルとの差分スペクトルを 15 倍しており、定常状態の高スピン参照物質との差分スペクトルと重ねて示している。光励起による差分スペクトルと、高スピン参照物質との差分スペクトルは極めてよく一致しており、光励起によって溶液中に過渡的に生成し、700ピコ秒程度の寿命で基底状態へと戻る中間体状態は、高スピン参照物質と同

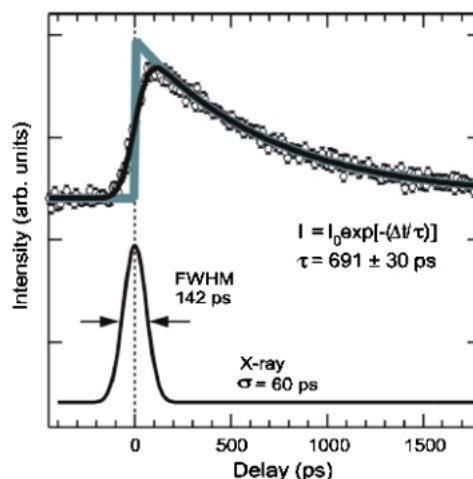


Fig. 9 Time course of the difference fluorescence signal at 7125 eV.

じ構造、電子状態を取っていることが分かる。また、光励起による差分信号が参照物質間の差分信号の 1/15 であることから、この条件での励起分子の生成割合は 6.7% であると結論した。

差分スペクトルに特徴的に表れている A と B の成分は、1s から Fe の非占有軌道である 4s、4p 軌道の遷移による吸収である^{25,26}。Fe の 4s、4p 軌道は、N の 2p 軌道と混成軌道を形成しているため、Fe-N 間の距離に敏感である。光励起により、低スピンから高スピン状態へ転移すると、Fe-N 間の距離が伸びることによって、Fe と N の間の軌道の重なりが減少して配位子場が弱くなり、Fe の 4p 軌道にホールが生成され 4p への遷移確率が高くなるため、A 成分の吸収が増大する。また、この遷移は反結合性軌道への遷移成分も含んでいるため、結合長の伸長は非占有軌道のエネルギーを下げる。この B の成分の低エネルギー側へのシフトはこれを反映していると解釈される。また C、D の成分は、EXAFS 成分であり、差分スペクトルにみられる特徴は、Fe と第一近接原子である N および第二近接原子 C との光電子の散乱過程が変化したことに対応する。

Fig. 8(a)のスペクトル上の A 成分 (7125 eV) の時間発展を Fig. 9 に示す。Fig. 9 は、測定エネルギーを 7125 eV に固定して、レーザー光と X 線の遅延時間を系統的に変化させて測定した差分蛍光 X 線信号の時間変化である。この A 成分の時間変化は、ステップ関数と一次減衰指数関数を X 線時間幅 ($\sigma = 60$ ps) に相当するガウス関数で畳み込んだ関数でフィッティング解析した。その結果、 1A_1 から 1MLCT への励起は、装置の時間分解能幅以内に終了し、その後 700 ps の寿命で 5T_2 から 1A_1 へ減衰することが明らかになった。この結果は、高速分光の結果と良い一致を示している²⁴。現在、プリエッジ領域や EXAFS 領域の時間変化についても、詳細な検討を進めている。

4. 時間分解 X 線測定装置の開発と利用研究 ～(2)ピコ秒時間分解 X 線溶液散乱測定

二番目の例として、ピコ秒時間分解 X 線溶液散乱測定について解説する²⁷⁾。XAFS 法が吸収原子およびの近傍原子に関する局所的かつ元素選択的な情報を与えるのに対して、X 線溶液散乱法は溶質と溶媒を含めたすべての原子間の二体分布関数に関する情報を与えるため、2つの手法により、溶液中の分子に関する相補的な情報が得られることが期待される²⁷⁻³⁴⁾。現状では、光励起により変化する X 線散乱の差分信号強度をなるべく大きくするために、X 線溶液散乱測定の対象としてヨウ素など比較的重い原子を含んだ分子種を対象とすることが多いが、徐々に軽原子のみからなる分子やタンパク質分子に対する適用が進みつつある³⁴⁾。我々のグループでは、これまでにピコ秒時間分解 X 線溶液散乱の装置開発を進め、三ヨウ化物イオン (I_3^-) のメタノール溶液中での光解離反応の時間分解 X 線溶液散乱測定を通じて装置評価と改善を行ってきた。

4.1 装置配置の概略

Fig. 10 にピコ秒時間分解 X 線溶液散乱測定の様式図を示す。2.4で述べたとおり、X 線溶液散乱のように広い q 空間に亘ってなだらかな信号を与える場合には、入射光のエネルギー分解能をそれほど必要としない。このような場合には、 $\Delta E/E \sim 1-5\%$ 程度の多層膜ミラーを使ってエネルギーバンド幅を広げ、1パルスあたりの入射光子数をなるべく多く担保することにより、実効的な測定時間を短縮することが可能となる。**Fig. 11** にヨウ素原子を含む有機分子 ($C_2H_4I_2$) が光解離する反応について、X 線溶液散乱の差分曲線と入射 X 線のエネルギーバンド幅との関係をシミュレーションした結果を示す。この結果から、通常の Si(111) 反射を用いて得られる単色 X 線のエネルギーバンド幅 ($\Delta E/E \sim 10^{-4}$) と多層膜ミラーを用いて得られる 5% のエネルギーバンド幅で得られる散乱曲線の振幅はほぼ同程度である。しかし、入射光として NW14A アンジュレータ U20 の一次光を用いることを想定し、そのエネルギー分解能である 15% と低エネルギー側にテールを引いた非対称な形状を仮定すると、差分散乱曲線の振幅は著しく低下することが分かる。このため、時間分解 X 線溶液散乱実験では、深さ方向の面間隔を変化させた Ru/C 多層膜ミラー ($\Delta E/E \sim 5\%$, NTT-AT 社製) を利用した準単色 X 線ビームを入射光として使用することにより、エネルギー分解能と入射光子数の両立を実現している。ただし、アンジュレータから放射された 794 kHz の白色 X 線を直接高速回転型チョッパー¹¹⁾ に入射すると、高強度 X 線によるチョッパーの過熱が問題となるため、直接高速回転型チョッパーの前段にもう 1 台、熱負荷除去用チョッパーを設置して、白色 X 線の繰り返し周波数を 794 kHz から 945 Hz に低下させている³⁵⁾。この熱負荷

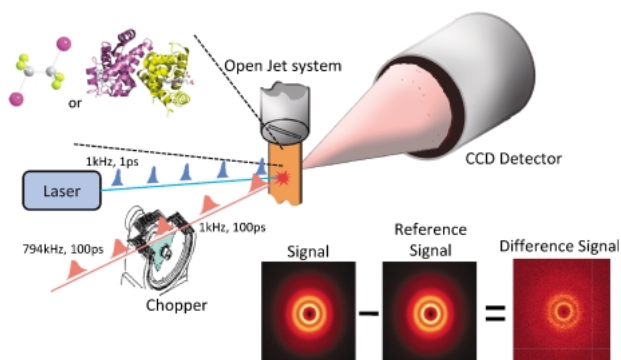


Fig. 10 Schematic drawing of time-resolved solution scattering.

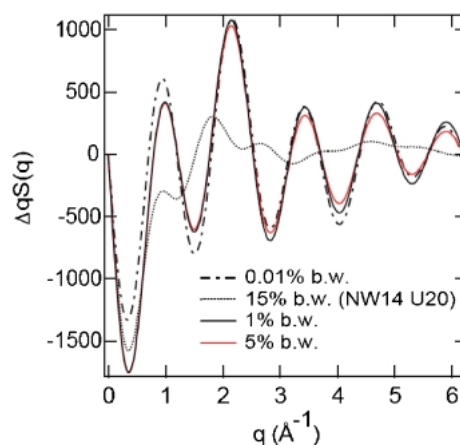


Fig. 11 Debye scattering curves calculated for the model reaction $C_2H_4I_2$ using a 0.01% Gaussian X-ray energy profile (dot-dashed line), 5% Gaussian X-ray energy profile (red line), 1% Gaussian X-ray energy profile (solid line), and 15% default X-ray energy profile of the undulator U20 with a long tail (dotted line).

除去用チョッパーは、開口時間が約15マイクロ秒であり、高速回転型チョッパーと同期して1回に約10個のパルス X 線を通してさせるため、 $15/1000 = 1.5\%$ の X 線を通してさせ、98.5%の熱負荷を吸収することができる。

多層膜ミラーによって準単色化された X 線ビームは、試料位置で縦 $200 \mu m$ × 横 $300 \mu m$ に集光される。一方、レーザー光側は、再生増幅されたフェムト秒 Ti:Sapphire レーザー (945 Hz) を励起光源として用いており、波長 800 nm ($850 \mu J$) のレーザー光を二次高調波 (400 nm, $250 \mu J$) に変換し、レンズによって試料上の X 線ビーム位置に合わせて直径 $300 \mu m$ に集光する点は蛍光 XAFS 測定の場合と同じである。また、レーザービームと X 線ビームとの位置合わせについても、蛍光 XAFS 法の時と同様に光励起による差分信号を指標とした FOM スキャンを行うが、FOM スキャンの指標とする信号の取り出し方が異なるので、その詳細については後で述べる。

一方、溶液試料からの散乱 X 線は X 線 CCD 検出器 (Rayonix 社 marccd165) を使用して検出する。この CCD

検出器はPMTのようなゲート機能を持たないため、入射X線を高速回転シャッターによりレーザー光の繰り返し周波数である945 Hzまで間引いて測定を行う。溶液散乱測定の場合も、X線とレーザー光による試料の損傷を防ぐために溶液試料の循環は必須であり、溶液試料をマグネットギアポンプによって流速180 ml/minで循環させ、サファイヤ製のジェットノズルによって幅7 mm、厚さ300 μmのシート状ジェットに整形している。

4.2 レーザー位置の2次元スキャンによる放射光とレーザー光の位置最適化

ポンプ・プローブ時間分解溶液散乱測定においても、レーザー光の位置をX線ビームの集光位置に合わせ込むためにレーザービーム位置の2次元FOMスキャンを行うが、その指標となる光励起の差分信号は、蛍光XAFS測定の場合とは当然異なる。溶液試料を高強度のレーザーパルスにより光励起する場合、溶液中に溶解している物質によらず、光励起後30ナノ秒から数マイクロ秒の時間領域において低角領域にX線溶液散乱の差分信号が現れる³⁶⁾。この変化は、溶媒全体がパルスレーザー光の吸収と加熱により膨張すると同時に温度上昇が起こるために生じることが知られている。この現象を利用し、光励起から1マイクロ秒後のX線散乱強度の差分信号を最大にするようにFOMスキャンを行うことにより、レーザー光の位置をX線ビームの集光位置に合わせ込む。

4.3 X線溶液散乱の差分信号の取り出しと溶液中の分子構造解析

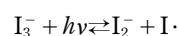
溶液試料から発生する散乱X線信号はX線CCD検出器を使用して検出しているが、散乱X線信号のほとんどは溶液中の大部分を占める溶媒分子に起因しており、光励起後の溶質分子の構造変化に起因する信号は通常全体の散乱信号の1%以下に過ぎない。このような微弱なX線溶液散乱の差分信号を精度良く検出するためには、いくつかの工夫が必要となる。特に時間に依存した入射X線強度変動の影響をできるだけ除く必要があり、X線CCD検出器の散乱イメージとして励起前の散乱イメージと励起後の散乱イメージを必ずペアとして測定して差分を取る。これにより時間変動の影響を比較的効果的に低減することができる。

光励起前後でX線溶液散乱の差分信号が得られれば、これを動径方向に積分して一次元の散乱曲線とし、溶液中の分子の構造解析に進む。ここで光励起後のX線溶液散乱の差分信号として測定される情報には、光励起によって分子構造を変化させている溶質分子からの情報だけが含まれているわけではない³⁰⁾。光励起によって溶質分子の構造が変化することにより、溶質分子と溶媒分子の相互作用が変化し、またすでに述べたように溶媒自身が熱膨張によって溶媒自身の構造を過渡的に変化させる。これらの効果

をすべて含んだ形でX線溶液散乱の差分信号を解析しなければならず、その結果は解析に用いる溶媒構造モデルに大きく依存する。現状では、溶媒分子の熱膨張の項については、溶媒のみにパルスレーザー励起を行って熱膨張に伴う差分信号を別途測定し、実測した散乱曲線の形状を解析に用いており、溶媒構造のモデル化を排除している。一方、溶質分子と溶媒分子間の相互作用の効果については、分子動力学計算により溶媒と構造をシミュレートし、その情報を解析に取り入れている。このような外部情報を用いて一次元の散乱曲線のフィッティングを行い、最終的に溶質分子の光励起による構造変化を導く。時間分解X線溶液散乱のデータを観る際には、測定結果の解釈にどのようなモデル化を行っているかについて十分注意する必要がある。

4.4 三ヨウ化物イオン (I_3^-) 溶液を用いたピコ秒時間分解X線溶液散乱の測定例

上記のようなポンプ・プローブ時間分解X線溶液散乱測定装置を用いて、メタノール溶液中の三ヨウ化物イオン (I_3^-) の光解離と再結合反応に伴うX線溶液散乱の差分信号の時間変化を観測した。三ヨウ化物イオン (I_3^-) は400 nmの光励起により、以下に示すような光反応で解離した後に再結合することが知られている。



試料は、メタノール中に、ヨウ素 (I_2) とヨウ化カリウム (KI) を溶解させて10 mMの濃度で調製した。試料に入射する準単色X線のピークエネルギーを18 keVに設定し、溶液試料からCCD検出器までの距離を50 mmとしてX線溶液散乱測定を行った。レーザー光と放射光の遅延時間を100ピコ秒から3マイクロ秒まで変化させ、光励起前後のX線溶液散乱の差分信号を動径方向に積分して、一次元の散乱曲線としたデータをFig. 12に示す。励起直後100ピコ秒から約50ナノ秒に亘って観測される強度変化は、主に I_3^- が光解離した後に再結合することによる溶質分子の分子構造変化に対応している。一方、30ナノ秒から3マイクロ秒に亘って $q = 0.5 \sim 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲に観測される強度変化は、前述の溶媒分子の熱膨張によるものである³⁶⁾。遅延時間100ピコ秒でのX線溶液散乱の強度変化に対するグローバル・フィッティング解析から、光解離前の I_3^- イオンの2つのI-I間の結合距離は2.76 Åおよび2.87 Åと求められた。このような3つのヨウ素原子間の結合距離の非対称性 (三ヨウ化物イオン構造の対称性の破れ) は I_3^- イオンを取り巻く溶媒分子の極性と相関があり、この測定で初めて直接的かつ定量的に測定された。現在、I-I結合距離の溶媒効果について、詳細な検討を進めている。

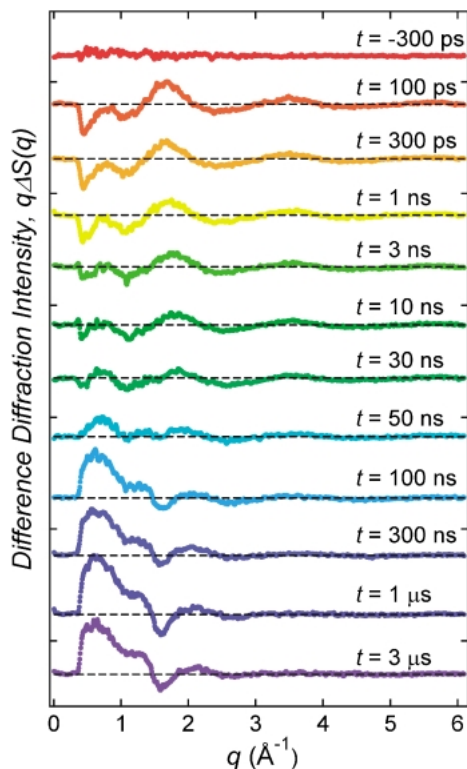


Fig. 12 Time-resolved difference X-ray scattering signal of I_3^- in methanol solution as a function of time delay. The differential diffraction intensity was obtained by subtracting the diffraction signal at a reference negative time delay (-3 ns) from the diffraction signal at each time delay.

5. おわりに

以上、PF-ARのシングルバンチ運転を活かしたレーザー・放射光ポンプ・プローブ時間分解X線測定法について解説した。ここでは紙面の制限から、ピコ秒時間分解蛍光XAFS測定およびX線溶液散乱測定について比較的詳しく解説したが、これら以外にもピコ秒時間分解X線結晶回折、粉末回折、位相コントラストイメージング、磁気円二色性など様々な時間分解測定手法が国内や世界各地で開発されつつあり、様々なノウハウの蓄積が進んでいる³⁷⁻⁴⁰⁾。ポンプ・プローブ時間分解X線測定法はまだ確立しておらず、今後も測定手法が更新されてゆくはずである。特に最近のピクセルアレイ型二次元X線検出器技術の進展は目覚ましく、近い将来には高速ゲート動作可能な二次元検出器が実現し、高速回転X線シャッターが不要になるであろう。検出器側で時間分解測定が可能になれば、二次元検出器を必要とするX線回折・散乱・イメージングの時間分解測定がより簡便な測定手法となるに違いない。放射光のパルス特性を活かした時間分解測定は、次世代パルスX線光源利用研究とも絡んで、今後の展開がますます期待される。

謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業「腰原 ERATO 非平衡ダイナミクスプロジェクト（研究総括：腰原伸也教授）」により、PF-ARのNW14AにおいてS1型研究課題2004S1-001の下で遂行された。

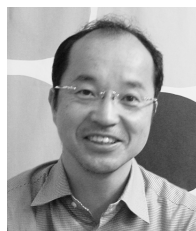
本稿で解説した測定法の開発は、2000年度のSPring-8高度利用技術研究開発課題に端を発し、2003年からは、PF-ARを本拠地としてPFの光源加速器関係者、放射光科学第一・第二研究系関係者そして共同研究者の方々との地道な共同作業により初めて実現したものである。また、理研播磨研究所の田中義人氏、ESRFのMichael Wulff氏からは、多くの有益な助言と励ましをいただいた。関係者の方々に対して、ここに深く感謝の意を表したい。なお本研究は、藤井浩博士（自然科学研究機構）、Hyotcherl Ihee博士、Kyung Hwang Kim氏（韓国KAIST）、Mathieu Chollet博士（Argonne National Laboratory）らとの共同研究である。

参考文献

- 1) 菊田惺志：放射光 **21**, 155 (2008).
- 2) <http://www-xfel.spring8.or.jp/>
- 3) <http://lcls.slac.stanford.edu/>
- 4) <http://xfel.desy.de/>
- 5) K.-J. Kim, Y. Shvyd'ko and S. Reiche: Phys. Rev. Lett. **100**, 244802 (2008).
- 6) K. Moffat, D. Szebenyi and D. Bilderback: Science, **223**, 1423 (1984).
- 7) T. Mitani, H. Okamoto, Y. Takagi, M. Watanabe, K. Fukui, S. Koshihara and C. Ito: Rev. Sci. Instrum **60**, 1569 (1989).
- 8) Y. Tanaka, T. Hara, H. Kitamura and T. Ishikawa: Rev. Sci. Instrum., **71**, 1268 (2000).
- 9) R. W. Schoenlein, W. P. Leemans, A. H. Chin, P. Volfbeyn, T. E. Glover, P. Balling, M. Zolotarev, K.-J. Kim, S. Chattopadhyay and C. V. Shank: Science **274**, 236 (1996).
- 10) 絵面栄二：OHO '03「加速器の基礎と先端加速器」高周波加速入門
- 11) 足立伸一，田中義人：放射光ビームライン光学技術入門第12章 光の時間構造を使う（日本放射光学会，2008）283.
- 12) 豊川秀訓，兵藤一行：放射光 **22**, 256 (2009).
- 13) T. Ejdrup, H. T. Lemke, K. Haldrup, T. N. Nielsen, D. A. Arms, D. A. Walko, A. Miceli, E. C. Landahl, E. M. Dufresne and M. M. Nielsen: J. Synchrotron Rad. **16**, 387 (2009).
- 14) S. Nozawa, S. Adachi, J. Takahashi, R. Tazaki, L. Guérin, M. Daimon, A. Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, H. Cailleau, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, H. Sasaki, T. Mori, K. Ichiyanagi, H. Sawa, H. Kawata and S. Koshihara: J. Synchrotron Rad. **14**, 313 (2007).
- 15) T. Ohshima, Y. Fukuyama, J. Kim, Y. Tanaka, E. Nonoshita and H. Sengoku: Proc. APAC **02A05**, 145 (2007).
- 16) K. Ichiyanagi, S. Adachi, S. Nozawa, Y. Hironaka, K. G. Nakamura, T. Sato, A. Tomita and S. Koshihara: Appl. Phys. Lett. **91**, 231918 (2007).
- 17) T. Sato, S. Nozawa, K. Ichiyanagi, A. Tomita, M. Chollet, H. Ichikawa, H. Fujii, S. Adachi and S. Koshihara: J. Syn-

- chrotron Rad. **16**, 110 (2009).
- 18) L. X. Chen, W. J. H. Jager, G. Jennings, D. J. Gosztola, A. Munkholm and J. P. Hessler: *Science* **292**, 262 (2001).
- 19) W. Gawelda, V. T. Pham, M. Benfatto, Y. Zaushitsyn, M. Kaiser, D. Grolimund, S. L. Johnson, R. Abela, A. Hauser, C. Bressler and M. Chergui: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057401 (2007).
- 20) M. Khalil, M. A. Marcus, A. L. Smeigh, J. K. McCusker, H. H. W. Chong and R. W. Schoenlein: *J. Phys. Chem. A*, **110**, 38 (2006).
- 21) M. Saes, C. Bressler, R. Abela, G. Grolimund, S. L. Johnson, P. A. Heimann and M. Chergui: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 047403 (2003).
- 22) M. Saes, F. van Mourik, W. Gawelda, M. Kaiser, M. Chergui, C. Bressler, D. Grolimund, R. Abela, T. E. Glover, P. A. Heimann, R. W. Schoenlein, S. L. Johnson, A. M. Lindenberg and R. W. Falcone: *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 24 (2004).
- 23) T. Kudo and H. Tanida: *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 033104 (2007).
- 24) J. K. McCusker, K. N. Walda, R. C. Dunn, J. D. Simon, D. Magde and D. N. Hendrickson: *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 298 (1993).
- 25) C. Hannay, M.-J. Hubin-Franskin, F. Grandjean, V. Briois, J.-P. Itie, A. Polian, S. Trofimenko and G. J. Long: *Inorg. Chem.* **36**, 5580 (1997).
- 26) V. Briois, Ph. Saintavit, G. J. Long and F. Grandjean: *Inorg. Chem.* **40**, 912 (2001).
- 27) K. Ichiyonagi, T. Sato, S. Nozawa, K. H. Kim, J. H. Lee, J. Choi, A. Tomita, H. Ichikawa, S. Adachi, H. Ihee and S. Koshihara: *J. Synchrotron Rad.* **16**, 391 (2009).
- 28) A. Plech, M. Wulff, S. Bratos, F. Muirloup, R. Vuilleumier, F. Schotte and P. A. Anfinrud: *Phys. Rev. Lett.* **92**, 125505 (2004).
- 29) J. Davidsson, J. Poulsen, M. Cammarata, P. Georgiou, R. Wouts, G. Katona, F. Jacobson, A. Plech, M. Wulff, G. Nyman and R. Neutze: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 245503 (2005).
- 30) H. Ihee: *Acc. Chem. Res.* **42**, 356-366 (2009).
- 31) H. Ihee, M. Lorenc, T. K. Kim, Q. Y. Kong, M. Cammarata, J. H. Lee, S. Bratos and M. Wulff: *Science* **209**, 1223 (2005).
- 32) T. K. Kim, M. Lorenc, J. H. Lee, M. Russo, J. Kim, M. Cammarata, Q. Kong, S. Noel, A. Plech, M. Wulff and H. Ihee: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 9410 (2006).
- 33) Q. Kong, J. H. Lee, A. Plech, M. Wulff, H. Ihee and M. H. J. Koch: *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 5550 (2008).
- 34) M. Cammarata, M. Levantino, F. Schotte, P. A. Anfinrud, F. Ewald, J. Choi, A. Cupane, M. Wulff and H. Ihee: *Nature Methods* **5**, 881 (2008).
- 35) M. Gembicky, S. Adachi and P. Coppens: *J. Synchrotron Rad.* **14**, 295 (2007).
- 36) M. Cammarata, M. Lorenc, T. K. Kim, J. H. Lee, Q. Y. Kong, E. Pontecorvo, M. Russo, G. Schiro, A. Cupane, M. Wulff and H. Ihee: *J. Chem. Phys.* **124**, 124504 (2006).
- 37) F. Schotte, M. Lim, T. A. Jackson, A. V. Smirnov, J. Soman, J. S. Olson, G. N. Phillips, Jr, M. Wulff and P. A. Anfinrud: *Science* **300**, 1944 (2003).
- 38) Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, Y. Tanaka, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, T. Ohshima and M. Takata: *Appl. Phys. Express* **1**, 045001 (2008).
- 39) A. G. MacPhee, M. W. Tate, C. F. Powell, Y. Yue, M. J. Renzi, A. Ercan, S. Narayanan, E. Fontes, J. Walther, J. Schaller, S. M. Gruner and J. Wang: *Science* **295**, 1261 (2002).
- 40) J. Raabe, C. Quitmann, C. H. Back, F. Nolting, S. Johnson and C. Buehler: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217204 (2005)

● 著者紹介 ●



足立伸一

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授

E-mail: shinichi.adachi@kek.jp

専門分野：構造生物，高速時間分解 X線計測

【略歴】

1992年京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士課程終了，博士（工学）。日本学術振興会特別研究員（高エネルギー物理学研究所），理化学研究所生体物理化学研究室を経て，2003年8月より現職。



野澤俊介

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特別助教

E-mail: noz@post.kek.jp

専門分野：光物性，高速時間分解 X線計測

【略歴】

2002年東京理科大学理学研究科物理学専攻博士課程修了，博士（理学）。名古屋産業科学研究所研究補助員，高エネルギー加速器研究機構研究機関研究員，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員を経て，2009年4月より現職。



佐藤篤志

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・博士研究員

E-mail: tokushi.sato@kek.jp

専門分野：光物性，高速時間分解 X線計測

【略歴】

2009年東京工業大学理工学研究科・物質科学専攻博士課程修了，博士（理学）。2009年4月より，現職。



河田 洋

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

E-mail: hiroshi.kawata@kek.jp

専門分野：X線回折・散乱を用いた物性研究

【略歴】

1982年東京工業大学大学院・理工学研究科博士課程修了・理学博士。1982年富山大学理学部助手，1983年高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設助手，1992年高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設助教授を経て，2000年より現職。2006年同機構・ERL計画推進室長を兼務。



一柳光平

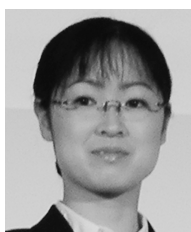
東京大学大学院新領域創成科学研究科・物質系専攻・助教

E-mail: ichiyana@k.u-tokyo.ac.jp

専門分野：高圧物性

【略歴】

2006年東京工業大学大学院総合理工研究科物質科学創造専攻博士課程修了，博士（理学）。高エネルギー加速器研究機構博士研究員，科学技術振興機構 ERA-TO 腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト研究員を経て，2009年2月より現職。



富田文菜

東京工業大学大学院・理工学研究科・物質科学専攻・博士研究員

E-mail: atomita@chem.titech.ac.jp

専門分野：光物性，構造生物

【略歴】

2009年東京工業大学理工学研究科・物質科学専攻博士課程修了，博士（理学）。2009年4月より，現職。



星野 学

東京工業大学大学院・理工学研究科・物質科学専攻・日本学術振興会特別研究員 (PD)

E-mail: mhoshino@chem.titech.ac.jp

専門分野：結晶化学，光励起分子種の精密結晶構造解析

【略歴】

2009年東京工業大学理工学研究科・物質科学専攻博士課程修了，博士（理学）。2009年4月より，現職。



腰原伸也

東京工業大学大学院・理工学研究科・物質科学専攻・教授

E-mail: skoshi@cms.titech.ac.jp

専門分野：光物性

【略歴】

1985年東京大学大学院理学系研究科修士課程修了，1986年同大学理学部助手，1991年理化学研究所フォトダイナミクス研究センター研究員，理学博士（東京大学）。1993年東京工業大学理学部助教授，2000年同大学大学院理工学研究科教授を経て，2005年より同大フロンティア研究センター教授，2009年より現職。

Picosecond time-resolved Laser pump/X-ray probe experiments using pulsed nature of synchrotron radiation sources

Shin-ichi ADACHI¹, Shunsuke NOZAWA¹, Tokushi SATO¹,
Hiroshi KAWATA¹, Kouhei ICHIYANAGI², Ayana TOMITA³,
Manabu HOSHINO³, Shin-ya KOSHIHARA³

¹Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

²Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo,
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

³Department of Materials Science, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 Oh-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

Abstract Picosecond time-resolved Laser pump/X-ray probe experiments are becoming general and powerful tools to explore structural dynamics in materials and biological sciences. In order to perform time-resolved experiments, we constructed the beam line NW14A at the Photon Factory Advanced Ring, KEK. This beam line is designed to conduct a wide variety of time-resolved X-ray measurements, such as time-resolved X-ray diffraction, scattering, spectroscopy and imaging. Experimental protocols for time-resolved fluorescence XAFS and X-ray solution scattering measurements are presented.
