

時間分解測定法とその放射光 X 線・XFEL 利用実験への適用 ～本企画のイントロダクション～

田中義人

兵庫県立大学大学院物質理学研究科 〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-2-1



本特集に向けて、放射光 X 線や X 線自由電子レーザー (XFEL) を使った動的観測法である時間分解計測について、その対象となる現象および得られる情報を整理した。また、光源の特徴とその手法について概説し、より高速な計測および長時間計測についての将来展望に触れた。

1. はじめに

計測法が成熟してきたら、静的な観測から動的な観測へと進展する。これは、光で物質を“観る”ときに、まずはその形や状態を知りたいと思ひ、そのうえで、その形や状態がどのように動いているか、機能しているかを観たくなる、と考えると自然な流れといってもよいだろう。

放射光や XFEL を用いた X 線計測法においても、様々な手法でものの形や状態が観測されてきた。静的な観測にも、実空間で観るイメージング法や、逆空間で観る X 線回折・散乱法などがある。従来の方法に限って言えば、これらは絶対座標を知りたいのか、相関距離を知りたいのかなどによっても使い分けられる。動的挙動の観測法も同様に、実時間で観る時間分解測定法と、エネルギー(周波数)でみるエネルギー分解計測がある。これも動的な現象の時刻を知りたいのか、周期や寿命を知りたいのかでも使い分けられる。Fig. 1 にこれらの4つの計測パラメータとその分解能を示した。上段が静的、下段が動的挙動に關与するパラメータで、左右の矢印は、相補的な關係を示す。本企画は、Fig. 1 下段左にある「時間分解」測定にスポットをあてて、時間軸で現象を追う放射光実験について考えてみようというものである。

あるエネルギー状態にある物質の動的な挙動を調べるために時間分解測定法を採用するメリットは何だろうか。Fig. 1 でも示したエネルギー幅と時間幅は、お互い逆比例する關係にあるため、超高速の現象であればエネルギー幅は広がり、観測系としては高い感度は求められるが分解能はさほど求められないため、場合によっては短寿命の現象の計測も可能である。それに比べて、短寿命の系の時間分解計測は、高い時間分解能が要求されるため難度が高い。それでも高速の時間分解計測を行う魅力はどこにあるのだろうか。現象の起こる順序をより直接的に測ることができるため、因果律をもとに、その原因がわかることではないだろうか。すなわち、早い時間に起こったことが原因で、

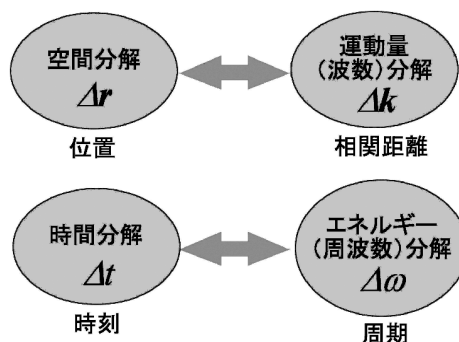


Fig. 1 Measuring parameters and the resolutions.

時間が経ってから始まる現象は、その反応経路の順序が判別できるということである。集団的に起こる現象や、過渡的(一過的)な現象を対象としたときに、特にその威力を發揮する。

Fig. 2 に放射光施設で広く行われている静的観測手法をいくつか並べてみた。これら全ての計測法に対して、時間分解計測が適用できる。こうしてみると、時間分解計測は横断的な手法であることが再認識できる。X 線回折法に時間分解計測を組み合わせたら、「時間分解 X 線回折」¹⁾、XAFS に時間分解を組み合わせたら、「時間分解 XAFS」で、「QXAFS」(Quick XAFS) や分散型 XAFS (DXAFS)²⁾ が適用される。硬 X 線光電子分光の場合は、「時間分解硬 X 線光電子分光」となるが、短く表現するときは trHAXPES³⁾ といった具合である。また、3次元イメージングに対して、時間發展を取り入れた場合は「4D イメージング」とも呼ばれる。

また、時間分解実験といっても、対象とする現象によって、その要求される時間分解能も異なる。本企画のタイトルは「時間軸でみる」利用研究となっており、幅広い一連の時間スケールを意識している。ここで本特集の企画説明記事の Fig. 1 の上部のバーに着目いただきたい。1秒を基

準に、短い方へは、ミリ秒、マイクロ秒、ナノ秒、ピコ秒、フェムト秒というように3桁のステップで刻まれており、その速さの指標として、フェムト秒時間分解（あるいは時分割）計測、ピコ秒時間分解計測などと、SI接頭語を使って示すことが多い。英語では、Picosecond time-resolved-, Femtosecond time-resolved measurement, ...といった具合である。ところが、1秒より長い方向へ、分、時間、年などとなると、時間分解という用語が使われなくなることが多い。英語表記では、Time-elapse..., Time-evolution...などと表現されているものもあり、この区切りは、1秒より長くなると、時間を分割・分解するのではなく、時間経過、時間発展をみる感覚になるのであろう。10進法ではなく、SI単位でもないことを鑑みると然りだ。生物学的、天文学的にはこれらの周期が絡んだ現象があるからだろう。しかしながら、本特集では物理学的な立場で時間軸そのものはシームレスなものとして取り扱うことにした。

本稿では、時間分解能にかかわらず、時間変化を興味の対象として、放射光 X 線、XFEL を用いて計測を行うときの手法について概観する。第2章では、時間分解計測の基礎と題して、現象を分類して、それぞれに対応する手法を示す。続いて第3章で、放射光やXFELの時間構造と、測定手法について解説し、必要とされる装置性能について記述する。第4章にて、応用例としての具体的かつ

重要な例、すなわち、本特集号で紹介されている例について、時間スケールと手法の特徴を第2章および第3章の内容と対応させながら概観する。最後に第5章にて、今回の特集号で紹介する範囲外の時間分解能や今後の展望について触れる。

2. 時間分解計測の基礎

時間分解計測では、あるタイミングで対象とする反応を発現させるために刺激を与える必要がある。この刺激は、電気信号であったり、光照射であったり、熱であったり、あるいは、異なる物質との混合状態であったりする。この刺激の時間構造については、系の反応時間より十分短い時間に設定することが重要である。電気刺激や熱刺激でのナノ秒スケールの反応を観測しようとする、それより短い時間幅をもつ刺激を与える必要があるが、これらを直接与えることは容易ではない。そこで、光パルスを紹介して試料全体に励起キャリアを生成したり、それに続く発生熱を利用したりすることが多い。それ故高速の時間分解計測では、光パルスで刺激するポンプ・プローブ法がよく採用される⁴⁾。

ここでは、時間分解計測の対象となる反応現象を、繰り返し現象か否か、すなわち可逆現象なのか、不可逆現象なのか、また、可逆な場合でもどれくらいの時間がかかるか等に分類してその手法を整理してみる。対象とする現象が繰り返し再現性良く起こることは、特に高速現象の計測時には感度を稼ぐために大変重要な要素であるからである。

ここでインパルス的な刺激が与えられた系を考える。

Fig. 3に、対象の系が時定数 τ_1 で反応して、それが再び時定数 τ_2 で自然に初期状態に戻る、単純化した系のイメージを示す。例えば、光パルス照射を行い、注目すべきある状態（すなわちプローブしている状態）に移るまでの反応時間が τ_1 に対応し、それが緩和して元の状態に戻る時定数が τ_2 である。実際には、反応過程において中間状態が存在したり、経路が複数あったりすることを発見することが目的であることもあり、プローブする状態や時定数もより複雑であることが多い。

Fig. 3で、インパルス的な刺激 $I(t)$ に対して、どれくらいの速さで注目している反応状態に向かうかが興味の対象

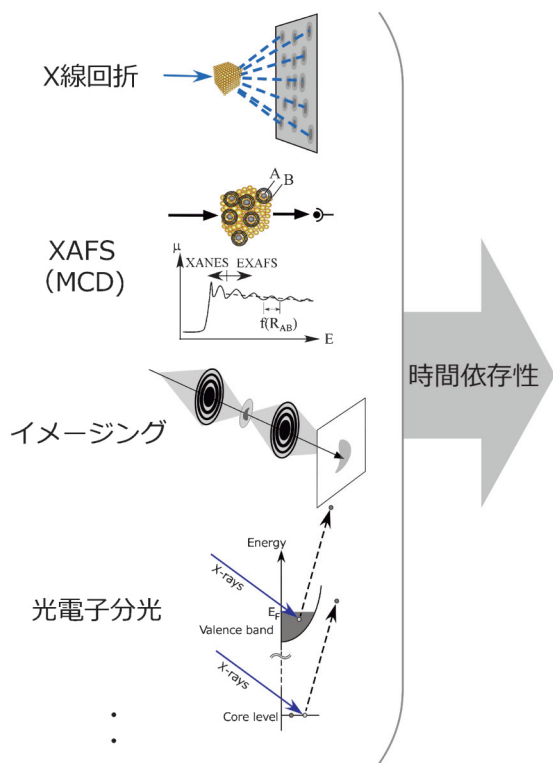


Fig. 2 (Color online) Measurement methods widely used in synchrotron facilities and the time-resolved scheme.

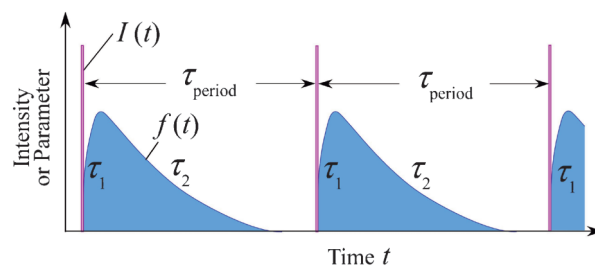


Fig. 3 (Color online) Periodic impulse and the sample response.

であれば、 τ_1 を知りたいことになる。この場合、緩和の時定数 τ_2 が十分大きい系であれば、純粋に τ_1 を知ることができる。ただし、繰り返し測定においては、初期状態に戻る時刻まで、次の測定を待たなければならない。すなわち、時定数 τ_2 より十分大きい時間間隔において測定の繰り返し周期 τ_{period} を設定する必要がある。これは、いわば、家康方式である(注1)。この場合、2つの時定数の関係は、

$$\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_{\text{period}} \quad (1)$$

である。実際の実験では、計測の繰り返し周期 τ_{period} を短くすることが、特にビームタイムが限られている放射光実験には重要となる。そこで、次に考えられるのが、積極的に初期状態に戻す方法(秀吉方式(注1))である。反応経路の異なる刺激があって、それが、お互い逆方向に向かう場合に有効である。例えば、青い光パルスで試料が歪んでそれがキープされ、赤い光パルス照射で歪が無くなる現象があるとして、試料が歪む速さを知りたい場合には、試料に青い光パルスを照射して歪ませた後に、赤い光パルスを照射して強制的に戻すことができる。この場合は、計測の繰り返し周期、すなわち青い光パルス同士の間隔 τ_{period} の条件は、(1)に代わり、 $\tau_1 \ll \tau_{\text{period}} < \tau_2$ とできる。また、試料を周期 τ_{rot} で循環させながら計測を行う方法もある。ある程度の量の均一な試料が必要にはなるが、赤い光パルスを用いずとも、 $\tau_2 \ll \tau_{\text{rot}}$ を満たすことができればよい。ただし、試料を連続的に動かす場合には、1回の計測の間では、試料が止まっていると近似できる条件である必要があるなどチェック項目がある。詳しくは参考文献5)を参照されたい。

なお、時定数 τ_2 が知りたい対象であることも多い。例えばパルス刺激(高温状態など)で状態を乱した場合、時定数 τ_2 をもつ緩和の様子から、元々の(初期)状態が、どのように出来上がるかその復元力を含めた創成ルートを知ることができる。この場合は、条件(1)が要求される。

次に、緩和も含めて初期状態に戻す反応がない場合、すなわち、不可逆過程を考える。破壊現象もこれに含まれる。この場合は、 τ_2 が無限大のケースに相当するため、常に初期状態である対象物を順々に交換しながら短パルス刺激を与えて時間発展を調べる以外に術がない。一旦使用したら戻すことはないため、試料は捨てることになる。これは言わば信長方式(注1)である。プレート状の試料、あるいは、プレート上に規則正しく試料を並べて、試料を移動させながら、繰り返し測定を行うことになる。液状の試料であれば、循環させずに一方向に流すことになる。大量に均一な試料が必要となる。破壊現象は、刺激パルスによるものに限らない。高パワー密度でのXFELプローブ実験などは、プローブ光で破壊される系である。

(注1) 信長方式、秀吉方式、家康方式とは、それぞれ、「鳴かぬなら殺してしまえホトトギス」(織田信長)、「鳴かぬなら鳴かせてみせようホトトギス」(豊臣秀吉)、「鳴かぬなら鳴くまでまとうホトトギス」(徳川家康)に対応させた印象づけのための本稿独自の指標である。

3. 放射光・XFELの時間構造と時間分解計測法⁶⁾

プローブ光に放射光X線・XFELを用いた場合の、時間分解計測法について簡単にまとめる。Fig. 4(a)に、例としてSPring-8およびSACLAのX線パルスの時間構造を示す。SPring-8のパルス時間幅は蓄積リングの運転条件にもよるが、半値全幅で約50 psである。蓄積リングでは、フィリングパターンによってパルス間隔は最小で2 ns、最大で5 μ sとなる。また、XFELであるSACLAの場合は、パルス時間幅は10 fsまたはそれ以下といわれており、時間間隔は約33 msである。

まず、蓄積リングでの時間分解測定の場合、最も密なフィリングの場合、放射光の繰り返し周期が数 ns 程度のため、数 ns より十分遅い時間スケールでの測定では、疑似CW(連続)光源とみなすことができ、非同期で検出器・検出系の時間分解能を活かした測定ができる(Fig. 4(b)-(i))。より高速の領域(Fig. 4(b)-(ii), (iii))では、パルス性を利用したポンプ・プローブ法が有効である。第2章で紹介した例では、刺激光をポンプとして、遅延時間を変えながらパルスX線でプローブする。このとき、放射光と刺激光発生用パルスレーザーとの時間同期が必要となる⁷⁾。このポンプ・プローブ法の時間分解能は、刺激パルス光、プローブX線パルスの時間幅、またはその制御時間精度で決まる。このように放射光やXFELのもつ時間特性をうまく利用することにより、超高速の振る舞いから、長時間の挙動まで眺めることができる。

時間分解能向上のための開発要素技術としては、大きく分けて2つある。一つは、パルス光の時間幅短縮とそのタイミングの制御、もう一つは検出器のスピードの更新である。前者については、加速器で電子ビームを短バンチ化する方法、タイミングについては、Time stampによる補正方法などの開発が絶え間なく進められている。後者の検出器⁸⁾については、2次元検出器でも高速化が進んでおり、時間分解能そのものに直結するが故、目が離せない。

4. 応用例

本特集号には放射光X線およびXFELを用いた具体的かつ重要な時間分解計測例が紹介されている。ここでは、各掲載内容が、上述のどのあたりの時間スケールの現象か、どの手法に対応しているかを照らし合わせながらその

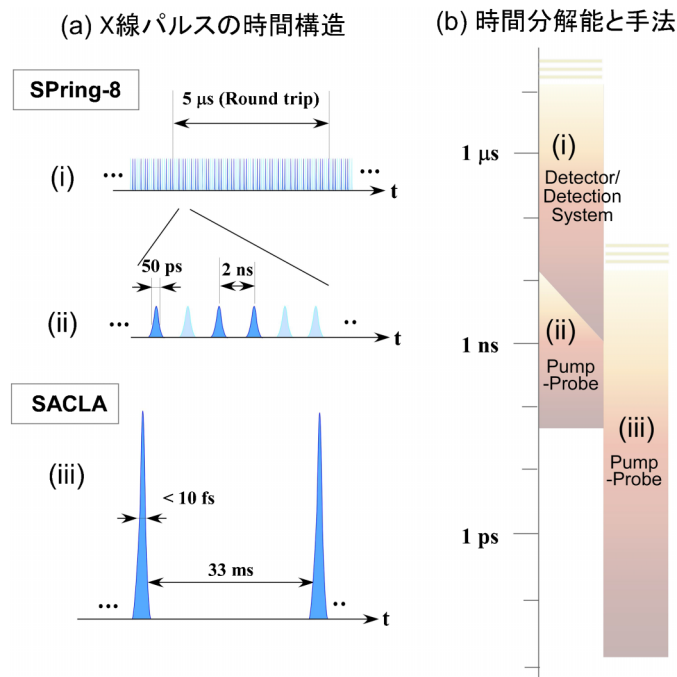


Fig. 4 (Color online) Time resolution of X-ray detectors, and pump-probe method using the time structure of synchrotron radiation and XFEL.

特徴を紹介する。

- (A) 「X線自由電子レーザー SACLA を用いた超高速サイエンスの開拓 ～核波束振動を捉えるフェムト秒 X線分光～」(片山氏) では、ポンプ・プローブ法で時間分解能も数フェムト秒という最も高速な現象に対応できる手法が用いられている。化学反応を起こすきっかけを探る超高速ダイナミクス領域である。この時間領域になると、ポンプ光とプローブ光のパルス毎のタイミングジッターが時間分解能に影響を与えるが、その対策についても記述されている。
- (B) 「SACLA を用いた衝撃圧縮の研究 ～超高压・超高エネルギー密度における物質の振る舞い～」(尾崎氏) は、過渡的にしか起こせない極限的な物質の状態についての研究であり、繰り返し現象ではない。上述の“信長”方式での研究例となる。観測は100 ps 程度のステップであり、必ずしもフェムト秒オーダーの時間分解能を必要とはしてはいないが、シングルショットで十分な X線回折パターンを取得できる X線パルスエネルギー密度を活用した例である。
- (C) 「SACLA 時分割結晶構造解析による動的構造生物学研究～酵素反応の可視化に向けた分子動画～」(久保氏) は、生体物質に対しポンプ・プローブ法を適用した構造ダイナミクス研究である。光刺激で酵素反応を開始させ、ナノ秒からミリ秒と幅広い時間スケールで、フェムト秒 X線回折パターンの取得が巧に行われている。生体環境で構造ダイナミクスを調べることの神髄、単結晶

環境でのダイナミクスとの違いなど、分野ならではの時間分解計測の注意点を知ることができる。

- (D) 「SPring-8 と SACLA を用いた遷移金属化合物のダイナミクス研究～偏光 X線パルスでみる光誘起磁気効果の超高速応答～」(和達氏) は、SACLA, SPring-8 両方でポンプ・プローブ法を適用し、マイクロ秒からサブピコ秒までの幅広い時間範囲および分解能で偏光分光計測を行い、遷移金属化合物におけるスピンダイナミクスの時間発展を議論した例である。
- (E) 「先端放射光を利用した超高速溶液反応ダイナミクスの研究 ～MHz 繰り返しが可能にする高品質データ～」(足立氏) では、溶液中の化学反応について時間分解 X線回折法を適用した例で、APS と PF-AR でのポンプ・プローブ法でナノ秒ダイナミクスを調べた例が紹介されている。特に、質の良いデータを得るために、MHz オーダーの高い繰り返し周波数での計測が重要であり、その威力が示されている。
- (F) 「放射光を利用した蓄電池反応の時間追跡 ～時空間分解 XAFS によるオペランド計測～」(雨澤氏) は、放射光の疑似連続性を利用して、電池におけるキネティクスが調べられた例である。検出系の分解能で時間発展をみる実験手法に該当する。インパルス的な刺激ではなく、 $I(t)$ が矩形の場合に相当し、ある時刻から一定の電圧を印加した後の分 (min) から時間 (hour) スケールでの反応が観測されている。繰り返し計測法については、繰り返し再現性そのものも研究対象となるが、秀吉方式の一つに分類できる。しかもイメージングと組み合わせる

ことにより、不均一な現実の系での研究に対応できている。

いずれの項目においても、得たい情報に対して、工夫された時間分解計測法が適用されている。

5. 将来展望

本企画では、フェムト秒から分のオーダーに至るタイムスケールの時間分解計測について紹介されている。さらに「時間軸でみる放射光利用研究」に関する将来展望となると、現在取り上げられている時間スケールを超える領域の可能性であろう。そこで、より長い時間スケールの計測、および、より高速の現象に向けた計測の展望について1件ずつ紹介する。

材料系の産業界においては、耐久性という観点から、より長時間の時間発展に照準が当てられるケースがある。例えば金属材料の機械特性はこの典型的なターゲットである。金属材料の劣化や亀裂のメカニズムとなると、非破壊で、転位から結晶粒界ネットワークのスケールまでの複雑で不均一な構造を観察することが求められる。この分野では透過率の高い高エネルギー領域の放射光ビームを用いた走査型3DXRD法^{9,10)}が提案され、その有用性が示されて注目を浴びている。時間スケールの単位が日(day)ともなると、放射光施設における利用システムの改革も検討されることになるかもしれない。

一方、より高速の時間分解計測には、より短いパルス光が待たれる。究極の超短パルス光は、X線領域での単一サイクル光であろう。アンジュレーターで起こるスリッページ効果を抑制することによって、単一サイクルFELを発生させる提案がなされている¹¹⁾。現在、放射光施設ニュースバルにおいて、可視光領域であるが、この原理実

証実験計画が進められている。この計画では蓄積リングの直線部にテーパアンジュレーターを2台直列に設置し、パルス幅十数フェムト秒のシードレーザーを1台めのアンジュレーター内に入射する方式が採られる。不等間隔のマイクロバンチが、さらにチャープ光を発生させて、単一サイクル分のみ光電場が干渉によって強め合う条件をつくるというものである。今後の進展に期待したいところである。

参考文献

- 1) J. R. Helliwell, R. M. Rentzepis ed., Time-resolved diffraction, Oxford Scientific Publications (1997).
- 2) 稲田康宏, 丹羽尉博, 野村昌治: 放射光 **20**, 242 (2007).
- 3) M. Oura *et al.*: Synchrotron Rad. News **31**, 36 (2018).
- 4) 富樫格, 田中義人, 足立伸一: 放射光 **32**, 257 (2019).
- 5) 富樫格, 田中義人, 足立伸一: 放射光 **32**, 314 (2019).
- 6) 放射光ビームライン光学技術入門, 日本放射光学会 (2019).
- 7) Y. Tanaka *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **71**, 1268 (2000).
- 8) 放射光ユーザーのための検出器ガイド, 講談社 (2011).
- 9) Y. Hayashi *et al.*: J. Appl. Cryst. **48**, 1094 (2015).
- 10) Y. Hayashi *et al.*: Science **366**, 1492 (2019).
- 11) T. Tanaka: Phys. Rev. Lett. **114**, 044801 (2015).

著者紹介



田中義人

兵庫県立大学大学院物質理学研究科 教授
E-mail: tanaka@sci.u-hyogo.ac.jp
専門: 時間分解 X線計測, レーザー分光
【略歴】
1991年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程中退。博士(理学)。理化学研究所・ユニットリーダーなどを経て、2014年4月より現職。

Time-resolved measurement scheme and the application to synchrotron X-ray and XFEL experiments —Introduction to the special issue—

Yoshihito TANAKA Graduate School of Material Science, University of Hyogo
3-2-1 Kouto, Kamigori, Ako, Hyogo 678-1297, Japan

Abstract Time-resolved and time-elapse experiments for dynamics studies using synchrotron radiation X-rays and X-ray free electron lasers (XFEL) are reviewed especially on the obtainable information and target phenomenon as a warm-up of the special issue. The features of the light sources and the measurement technique are explained to indicate the corresponding articles in the issue. The future perspective is also described.