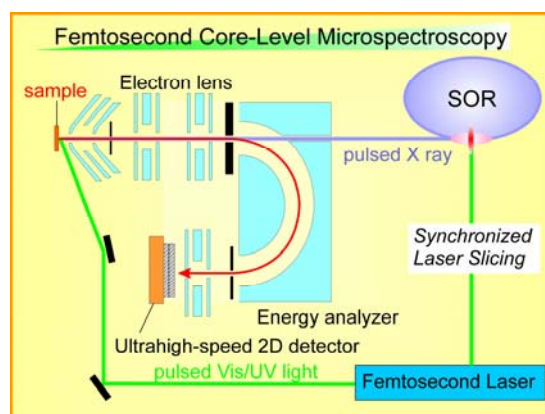


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-6. 放射光科学
小項目	1-6-1. 時間分解内殻分光

概要（200字以内）

今日の時間分解内殻分光は、ポンプ・プローブ型の実験で 100 ps、時系列連続測定型の実験でサブミリ秒の時間分解能で X 線吸収分光スペクトル等が測定できるようになっており、光励起種や反応中間体の構造を調べたり、触媒反応メカニズムの解明に役立てられている。今後は、レーザースライシング法や X 線自由電子レーザーなどによるフェムト秒放射光パルスを用いた時空間分解内殻分光の開発が目標になるだろう。



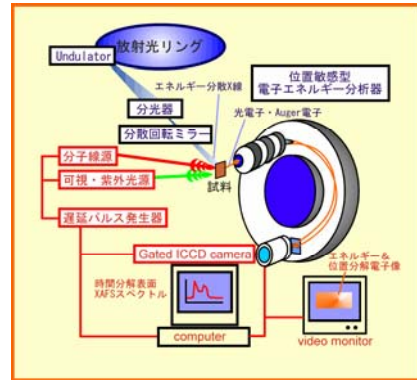
現状と最前線

放射光を用いた内殻分光は分子の電子構造や分子凝集系の構造を調べる手段として広く用いられてきたが、計測時間を要する手法であるため時間分解実験にあまり適しないと考えられてきた。しかし、光源の高度化と検出技術の向上に伴って時間分解実験への取り組みが本格化し、2000 年代になっていくつかの分野では実用に用いられるようになってきている。放射光を用いた時間分解内殻分光は大きく分けて次の二つのカテゴリーに分けられる。一つはシングル電子バンチから得られるパルス光にレーザー光を同期させてポンプ・プローブ実験を行う方法、もう一つはマルチ電子バンチによる分光信号を時間ゲートのかかる検出器でとらえ、何らかの外場印加をトリガーにした系の時間発展を調べる方法である。上記の二つのアプローチについて、それぞれの現状と最前線について以下にまとめる。

シングル電子バンチからのパルス放射光を用いる方法の時間分解能は放射光のパルス時間幅で決まり、米国の APS や ALS で行われている時間分解実験の分解能は 100 ps 程度である。応用例としては、溶液中の金属錯体に可視パルスレーザーを照射して金属の価電子を励起し、その緩和過程を時間分解 X 線吸収分光で調べる実験が行われている。緩和過程で生じるナノ秒オーダーの寿命の MLCT 状態を捉えることに成功している。また、放射光パルスに同期したパルス磁場を磁性薄膜に印加し、光電子顕微鏡視野内で X 線磁気円二色性の変化として磁壁の移動を観察する研究も行われている。さらに現在では、放射光の短パルス化への取り組みが精力

的に行われている。電子バンチをフェムト秒レーザーでスライスし、そこからの放射光を取り出す技術により 2000 年には 300 fs の放射光パルスが得られているが、photon flux が極めて小さいため、実用可能な photon flux を目指して技術開発が進められている。X 線自由電子レーザー (XFEL) の開発も進んでおり、フェムト秒オーダーの短パルス光源として期待される。

検出系に時間ゲートをかける方法は X 線吸収微細構造分光 (XAFS) や X 線光電子分光で盛んに行われている。特にエネルギー分散光を使った XAFS 法では、繰返し現象ではなく、一つの現象の時系列をミリ秒から秒オーダーの時間分解能で連続的に追跡する方法が用いられている。応用例としては、触媒もしくは固体表面に分子を気相として導入し、触媒反応や分子吸着・反応が進行する様子をリアルタイムで観測し、そのメカニズムを明らかにする研究などがある。最近では X 線検出器の高速化により、マイクロ秒オーダー



での時系列観測が可能になりつつある。繰返し現象を対象にするものとしては、パルス分子線の固体表面への飛来をトリガーにした分子の振る舞いを時間分解型の X 線光電子分光や表面 XAFS 法で調べる実験が行われており (図参照)、ミリ秒以下の寿命の過渡的吸着状態が捉えられている。これらの実験の時間分解能を決めているのは photon flux と検出器の信号検出効率、時系列測定の場合には信号読み出し速度も関係するが、photon flux の増加は試料の破壊を招く傾向があるので、検出系のさらなる革新が必要である。分子集合体の物理化学現象は様々な時間スケールの動的プロセスを含むので、秒からサブピコ秒までのダイナミックレンジの広い時間分解分光を目指して開発が進められている。

最後に上記の二つのカテゴリとは同列に扱えないが、時間領域の情報が得られる内殻分光の応用形として、内殻空孔の寿命を内部時計にして、緩和過程の分岐比率から励起電子のフェムト秒オーダーの電荷移動時間を求める方法もあることを付記しておく。

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ レーザースライシング法もしくは XFEL によるフェムト秒放射光パルスを用いた超高速内殻分光の確立が望まれる。
 - ・ 高輝度化しても試料を破壊することなく測定する効果的な対策が必要であるとともに、試料からの信号を極限まで効率よく検出できる検出器の開発が必要である。
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 極短パルス時空間分解内殻分光の確立と超高速現象のナノスケールでの観測が望まれる。そのためには、何らかの増強効果を利用した革新的な局所検出法の開発も必要であろう。

キーワード

超高速内殻分光、フェムト秒放射光パルス、時空間分解、高効率検出器

(執筆者： 近藤 寛)