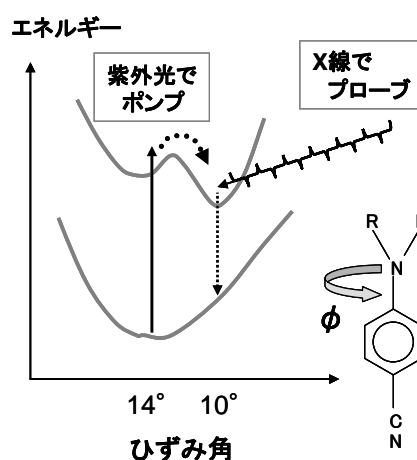


ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-1. 光化学計測
小項目	1-1-6. 時間分解 X 線回折

概要（200字以内）

ピコ秒程度のパルス X 線発生法が開発されて、極短パルス光照射下における X 線回折の測定が可能になった。レーザーを用いたパルス X 線の幅は 500 fs 程度と見積もられており、この時間分解能で格子間隔の変化が原理的には観測できる。これまでの対象は結晶などの固体が主であり、しかも強い励起光下でアブレーションを起こしている場合が多い。今後、溶液内分子の励起状態における構造変化が調べられるようになる。



現状と最前線

およそ 10 年前より、レーザーを用いて発生させたピコ秒程度の時間幅を持つ X 線が、回折実験に使われるようになった。パルス X 線の発生法としては、高圧をかけた X 線管の電極にレーザー光を集光して間接的に発生させる方法と、レーザーを金属などのターゲットに集光してプラズマを作り、直接的に発生させる方法が主として取られている。この他、シンクロトロン放射光を用いても短パルス X 線を得ることは可能であるし、パルス電子線をレーザー光に当ててトムソン散乱により X 線を生じさせる方法も提案されている。これらのパルス X 線発生法は日々進歩しており、近い将来、レーザーと同期が取りやすく、高繰返しで、高出力のフェムト秒 X 線が容易に研究室で使えるようになると予想される。

最初にデモンストレーションとして行われた研究は、金の温度上昇による格子間隔の広がりを検出し、温度変化の時間スケールを調べたものである。この研究では X 線管が用いられており、時間分解能は 10ps 程度であった。これに続き、集光フェムト秒レーザーにより発生したピコ秒以下のパルス X 線を用いて、ラングミュアプロジェクト法により積層したアラキジン酸カドミウム膜の時間分解測定が行われた。この場合には、極めて早いレーザー加熱により膜構造が乱れて破壊される時間スケールがサブピコ秒で観測された。同様のパルス X 線を用いて、砒化ガリウム結晶における格子緩和の研究も行われている。これら、初期の研究に共通し

ているのは、観測している現象が光熱変換過程とそれに続く格子の緩和過程であり、光化学に大きく貢献する結果は得られていない。

5年ぐらい前からシンクロトン放射光を用いて、有機結晶の時間分解X線回折の研究が行われるようになった。当時のシンクロトン放射光により発生するX線のパルス幅は100～数10ps程度であるから、時間分解能はこれによって制限されている。グルノーブルのシンクロトン放射光施設とドイツの光化学グループの共同研究により、桂皮酸の固体内光二量化反応が70ps以下で起こることが示されるなど、幾つかの興味深い結果が得られている。特筆すべきは、ジイソプロピルアミノベンゾニトリル結晶の光励起による構造変化である。長年、光化学分野においては、光励起分子内電荷移動に伴うアミノ基の回転が話題となってきたが、パルスX線を用いた回折実験によれば、光励起によって生成する電荷移動状態の平衡配置はむしろ平面性が高い(図参照)。ただし、時間分解能が低いために蛍光スペクトルの時定数11psに対応する変化が直接得られてはいない。このように、X線回折は直接的に格子間隔を求めて構造変化を調べることができるが、有機結晶に限れば時間分解能はまだフェムト秒領域に達していない。ごく最近になって、液体や溶液の時間分解X線小角散乱が観測されるようになり、液体構造の時間変化が観測されるようになってきた。しかし、時間分解能は100ps程度に留まっている。

最近、サブピコ秒の時間分解能を有するX線回折の研究は、主としてアンチモン化インジウムやタンタル酸リチウムなど半導体を対象とする方向にシフトしている。この理由としては、より短い時間のX線検出をするためにX線強度が高くなって、試料に対する損傷が激しくなることが考えられる。実際に、ほとんどの研究がレーザー照射により試料に不可逆的損傷を引き起こしており、そのことによって起こる変化を観測している。このため、光化学的に興味ある系を溶液中で観測するためには、弱い強度のX線を用いる必要がある。弱い信号を検出するためには、高繰り返しで積算回数を多く取ることが考えられる。これはレーザー技術の進歩によって可能になるであろう。

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

放射光施設の活用によって、半導体、有機結晶などの光励起に伴う構造変化が、ピコ秒程度の分解能で、容易に測定できるようになる。

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

100kHz程度の高繰り返しレーザーの開発によって、微弱なX線を積算してデータが取得できるようになり、溶液内蛋白質などの電子・振動励起に伴う構造変化がフェムト秒の時間分解能で測定できるようになる。

キーワード

レーザー プラズマ シンクロトン放射光 極短パルスX線 励起状態 構造変化

(執筆者： 福村裕史)