



フェムト秒 X 線プローブで探索する 超高速格子ダイナミクス

羽田 真毅¹⁾・松尾 二郎²⁾

概要 近年、フェムト秒のパルス幅を持つ極短パルス X 線源の発展により、化学反応中の原子・分子ダイナミクスを直接的に可視化することが可能となってきた。本稿では、コンパクトなフェムト秒 X 線源の開発およびその X 線の発生メカニズムについて述べる。さらに、この X 線源を用いたフェムト秒時間分解 X 線回折実験を紹介する。我々は、二酸化バナジウムの金属・絶縁体相転移現象において、その数十ピコ秒に特異な原子の揺らぎの観測に成功した。また最近、次世代の高輝度 X 線源・電子線源の開発が進み、より複雑な物質の反応ダイナミクスの観測の可能性が広がっている。このような次世代の X 線源・電子線源の進展も紹介する。

キーワード 超高速現象, フェムト秒レーザー, X 線回折法, 相転移物質

原稿提出日 2012年9月5日

Abstract Extremely short pulsed X-ray sources have attracted considerable attention for unique use in time-resolved X-ray diffraction measurements to investigate the molecular dynamics of chemical reactions in real time i.e., to make “molecular movies”. The development of a compact pulsed X-ray source and its X-ray generation mechanism are discussed from both the experimental and theoretical viewpoints. We also demonstrate the application of ultrafast X-ray diffraction measurements in the phase transition of vanadium dioxide using the laser-induced plasma X-ray source. The series of real-time structural observations with pulsed X-ray sources contributes towards understanding the mechanism of photo-induced nonequilibrium process.

Key words Ultrafast phenomena, Femtosecond laser, X-ray diffraction, Phase transition material

-
- 1) ハンブルグ大学マックスプランク構造ダイナミクス研究科自由電子レーザー科学センター
Max Planck Research Department for Structural Dynamics, Center for Free Electron Laser Science, University of Hamburg
 - 2) 京都大学大学院工学研究科附属量子理工学教育研究センター
Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University

1. はじめに

近代科学が体系的な学問として発達して以来、科学者は原子・分子を基本的な元素としてあらゆる物質の構造を考えてきた[1]。物理学者は原子座標から格子振動や相変化を説明し、化学者は化学反応を原子・分子モデルを用いて説明してきた。さらに、生物学者はタンパク質の折りたたみ、DNA の巻き戻し反応などの生物反応を原子の立体構造モデルを用いて議論している[2,3]。近年、電子顕微鏡や走査型トンネル顕微鏡などの顕微鏡技術、また放射光を用いた X 線回折技術の発達とともに、これらの原子・分子の一つずつ位置を直接的に観測することが可能となった。それでは、我々は化学反応の様子を時間と原子・分子の位置を追いつつ観測することは可能であろうか。言い換えれば、化学反応中の“原子・分子の動画 (Molecular movie)” を撮影することはできるのだろうか。まず初めにこの問いに答えるためには、分子運動の速さを議論することとなる。ボルツマン物理において、典型的な分子運動の速さは音速 (~ 1000 m/s) であり、分子結合距離は ~ 0.1 nm である。このことから、化学反応中における原子・分子運動は ~ 100 fs の時間スケールで起こっていると推測される。すなわち、原子・分子の動画を撮影するためには、 ~ 100 fs の時間分解能 (フレーム) と ~ 0.1 nm の空間分解能 (ピクセル) を有する観測手法が必要となる。

1980年代前半に、100 fs 程度のパルス幅をもつフェムト秒レーザー (可視光～近赤外光域) を用いたポンプ・プローブ分光法が確立され、1999年に A. H. Zewail が「フェムト秒分光を用いた化学反応の遷移状態の研究」でノーベル化学賞を受賞している [4]。この研究では真空中に取り出した孤立分子のフェムト秒時間領域における振動・回転などのダイナミクスを解明したものであり、フェムト秒時間領域の研究の基礎になると同時に超高速過程の物理学の重要性を示したものである。1980年後半から、さらに複雑な固体物質におけるフェムト秒時間スケールの光反応ダイナミクスも赤外光を用いたポンプ・プローブ分光法を用いて解明されるようになった。最も代表的な超高速光誘起現象は、半導体・半金属中に見られる集団的原子振動 (コヒーレントフォノン) である[5・7]。コヒーレントフォノンはフェムト秒からピコ秒の時間スケールで生じる協働的な原子運動であり、既存のボルツマン統計物理学 (熱・統計力学) では説明できない非平衡現象である。すなわち、このようなフェムト秒時間スケールの現象には「熱」が定義できないということを意味する。このコヒーレントフォノンの発生メカニズムの解明には新しい物性物理理論が必要で

あり、これらのメカニズムは物質の光吸収の有無、電荷極性の有無から、Displacive excitation of coherent phonon, Impulsive stimulated Raman scattering, Ultrafast screening of space-change fieldなどに大別される。コヒーレントフォノン物質と光との相互作用で最も初期の反応であり、その発生はランダムな原子運動である「熱」には関係しない純粋な物質の光応答である。したがって、現在ではコヒーレントフォノン測定は新しく作り出された物質の性質を調べる際の基本的な手法の一つとして位置づけられている。

フェムト秒レーザーを用いたポンプ・プローブ分光法は、フェムト秒の時間スケールにおける現象を観測する有力な測定手法であったが、分光法で得られる情報はその物質の双極子モーメントの変化のみであり、フェムト秒の時間領域における物質中の原子・分子運動を直接的に理解することはできない。1990年代後半から2000年代にかけて、パルスX線を安定に発生する技術が開発され、X線回折法とポンプ・プローブ分光法を組み合わせたフェムト秒時間分解X線回折法が報告されるようになった[8・11]。X線回折は原子・分子の位置情報に敏感な測定手法であり、フェムト秒時間分解X線回折法により光反応中の原子・分子の運動を時間を追って直接的に観測することが可能となった。反応中の原子・分子の運動を直接的に可視化する“Molecular movie”技術は、「その化学反応が成立するために、分子中のどの原子がどのタイミングでどのように動いたのだろうか。」という科学の原始的な問題の解を提示し、さらに化学反応を制御し新しい物質を作り出すことを可能とすると期待される。本稿では、テーブルトップ型のフェムト秒レーザーを用いた高輝度かつコンパクトなフェムト秒パルスX線源の開発について述べる。さらに、パルスX線を用いたフェムト秒時間分解X線回折システムの構築および、二酸化バナジウム(VO_2)の光誘起相転移反応中の分子の運動ダイナミクスを記す。 VO_2 は代表的な金属-絶縁体相転移物質であり、約67℃で絶縁体から金属へと相転移するため、超高速スイッチやフォトアクティブフィルター、機能性窓材などへの応用が期待されている。本研究では、フェムト秒時間分解X線回折法を用いて、 VO_2 の相転移反応の反応開始から数百ピコ秒間の格子運動の様子を時間を追って観測した。X線回折線の変化から、10 ps程度の時間スケールにのみ存在するバナジウム原子の揺らぎを観測することに成功した。このような光励起によるピコ秒の時間スケールで誘起する VO_2 の格子中の原子の揺らぎは本研究により、世界で初めて観測に成功したものである。

語句の説明

1 ns (ナノ秒) : 10億分の1秒, 1 GHz の PC の1クロックのパルス幅

1 ps (ピコ秒) : 1兆分の1秒, 1 ns の1000分の1

1 fs (フェムト秒) : 1000兆分の1秒, 1 ps の1000分の1

1 nm (ナノメートル) : 10億分の1メートル, 0.1 nm が原子の大体の大きさ

1 pm (ピコメートル) : 1兆分の1メートル, 1 nm の1000分の1

2. フェムト秒 X 線の発生

フェムト秒のパルス幅を持つ X 線源には, 大型のシンクロトロン加速器を用いる手法, フェムト秒レーザーと物質との相互作用を用いる手法, およびそれらを組み合わせる手法に大きく分けられる[12]。一般に, シンクロトロン加速器の電子バンチを100 ps 程度に電気的手法を用いてパルス化する手法は, 非常に高輝度 ($\sim 10^{12}$ cps/0.1%b.w.) の X 線が得られることが特徴である[13・15]。この高輝度 X 線を用いて, 気体や液体状態の物質, さらには結晶状態のタンパク質の光反応の様子をサブナノ秒の時間分解能で各原子の位置を追いながら観測することが可能である[16]。このシンクロトロン加速器の電子バンチにフェムト秒レーザーを相互作用すること (スライシング技術) により, 100 fs 程度のパルス幅を持つパルス X 線を得ることが可能である[17・19]。ただし, スライシング技術で得られる X 線強度は, シンクロトロン X 線に比べて10万分の1程度に低下してしまう。このような低輝度の X 線を用いる場合, 一回の測定で十分な X 線回折線を得ることは不可能であるため, 繰り返しを用いてその時間分解 X 線回折線を得ることになる。すなわち, 可逆反応性物質を光で励起し, その状態の X 線回折線を得た後, 十分な時間を経て基底状態に戻し, 再び光励起を行い X 線回折線を得るという手法である。繰り返しを用いたフェムト秒時間分解 X 線回折法では, 結晶性がよく回折強度が非常に高いサンプルもしくは可逆反応が起こり繰り返しに耐えることが可能であるサンプルのみが観測可能である。現在, フェムト秒のパルス幅を持つ高輝度のパルス X 線源 (X 線自由電子レーザー: XFEL) の開発・利用が世界中で進められている。2009年にアメリカのスタンフォード線形加速器センターで, 初の XFEL の発振が確認され, すでに利用が開始されている[20,21]。また2011年に, 日本の Spring-8で XFEL (SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser: SACLA) の利用が開始された[22]。XFEL は, 高輝度 ($\sim 10^{12}$ cps/0.1%b.w.) かつ高コヒーレント長 (transverse coherence length 100%, longitudinal coherence length 1%), 極

短パルス幅 (~100 fs) を実現するパルス X 線源である。XFEL を用いることにより、従来法では不可能であった生体分子の単分子もしくはナノ結晶における分子の反応過程をフェムト秒の時間スケールで直接的に観測することが可能であると期待されている[23]。

大型の加速器施設を用いなくとも、実験室系でフェムト秒のパルス幅を持つパルス X 線を発生させることは可能である。100 fs のパルス幅をもつ 1 mJ/pulse 以上のフェムト秒レーザーを固体ターゲット表面上に集光すると、光電場により固体中の電子が束縛ポテンシャルを脱出し、プラズマが生成する。このプラズマ中の電子が光電場により加速され、ターゲット原子と相互作用することによって特性 X 線が放出される。このとき放出される X 線は入射パルスと同程度のパルス幅を持つと考えられ、100 fs から 1 ps 程度のパルス幅になる。我々は強度 3.5 mJ/pulse・繰り返し 1 kHz の高繰り返しフェムト秒レーザーを用いて、大気圧下 He 雰囲気中におけるフェムト秒 X 線を発生するレーザープラズマ光源の開発を行った[24]。一般的にフェムト秒 X 線発生システムでは、強度 100 mJ/pulse 以上、繰り返し 10 Hz の高強度フェムト秒レーザーが用いられてきたが、このような高強度レーザーではレーザーそのものの大きさが非常に巨大であり、複雑な真空システムを必要とした[25]。このような真空下の高強度レーザーを用いたフェムト秒 X 線発生システムでは、真空チャンバーの大きさによりターゲットの大きさや形状に制限があり、またターゲット原子がレーザーアブレーションにより集光レンズや真空チャンバーの窓などに付着するデブリ問題もあった。真空を用いない大気圧下でのフェムト秒 X 線発生システムでは、固体ターゲットの大きさや形状に制限がなく、大気圧下ではデブリが集光レンズやその他の光学素子まで届くことがないためデブリの問題も解決され、コンパクトかつシンプルなフェムト秒 X 線発生システムとなる。さらに、低強度レーザーを用いたフェムト秒 X 線源では、X 線パルス幅が 100・200 fs 程度となると理論的に予想されている[26]。このフェムト秒 X 線のパルス幅は、これまでに開発されている強度 100 mJ/pulse 以上・繰り返し 10 Hz 以下の高強度・低繰り返しレーザーを用いたフェムト秒 X 線発生システムの X 線パルス幅 300 fs から 2 ps と比べ短いものである。したがって、我々の開発した低強度・高繰り返しフェムト秒レーザーを用いた X 線光源を用いてフェムト秒 X 線回折ポンプ・プローブ実験を行うことにより、従来の高強度フェムト秒レーザーを用いたシステムに比べて非常に高い時間分解能で超高速現象を観測することが可能になると考えられる。

波長 800 nm, パルス幅 100 fs, 強度 10 nJ/pulse, 繰り返し 80 MHz のフェムト秒レーザーは再生増幅器により、強度 3.5 mJ/pulse, 繰り返し 1 kHz に増幅される。この増幅されたフェムト秒レーザーはアクロマートレンズにより銅回転ターゲット表面に集光され、銅

の $K\alpha$ X線 (8.05 keV) が発生する。発生する $K\alpha$ X線のパルス幅は、フェムト秒レーザーのパルス幅と同程度である。銅の回転ターゲット表面はアンギュラーベアリングとスプリングの張力を利用して、 $1\ \mu\text{m}$ の精度で制御されており、銅の固体表面の雰囲気は空気・ヘリウム・真空 (20 mtorr~100 torr) と変化させることが可能である。このとき発生するフェムト秒X線はPIN-Si 検出器を用いてその強度及びエネルギーを観測した。図1に $1.5 \times 10^{15} \sim 4.0 \times 10^{16}\ \text{W}\mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ のプラズマ強度での空気・ヘリウム・真空 (20 mtorr~100 torr) 雰囲気下における銅の $K\alpha$ X線の強度を示す。図2から大気圧下ヘリウム雰囲気中において、 $2.0 \sim 4.0 \times 10^{16}\ \text{W}\mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ のプラズマ強度で、 $2.6 \sim 5.4 \times 10^9\ \text{cps}/\text{sr}$ の $K\alpha$ X線強度が得られていることがわかる。これは空気中における X線強度の60倍であり、ほぼ真空中で得られた X線強度と同程度である。一般にフェムト秒 X線回折ポンプ・プローブ実験には $10^9\ \text{cps}/\text{sr}$ の X線が必要であると言われるが、我々の大気圧下におけるフェムト秒 X線発生システムにおいては、 $5.4 \times 10^9\ \text{cps}/\text{sr}$ と十分に高強度な X線が得られた。

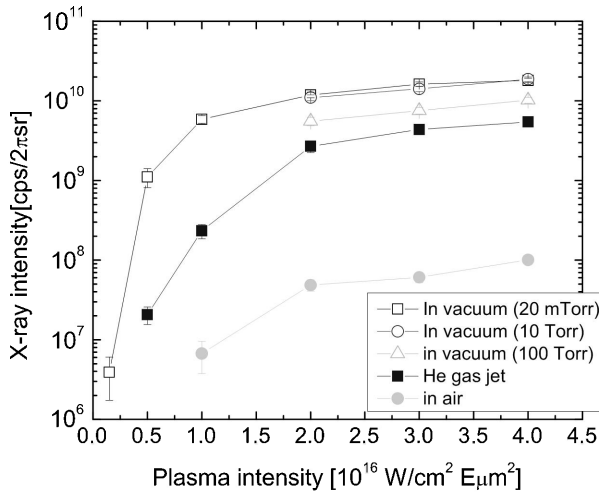


図1 大気，ヘリウム雰囲気，真空中 (20 mtorr~100 torr) におけるレーザープラズマ X線源から出力される銅 $K\alpha$ X線の強度 (source: Hada, et al.,[12] © John Wiley and Sons, with permission)

X線強度とターゲット表面の雰囲気の関係は、その雰囲気中における電子の平均自由行程を用いて、説明することが可能である。レーザープラズマにより発生した電子は入射レーザーの光電場によって加速され、ターゲット原子と相互作用し特性 X線を発生する。ここでターゲット表面近傍に雰囲気ガスが存在すると、発生した電子が加速される際に雰囲気

気ガスと衝突し、エネルギーを失いターゲット原子と相互作用しなくなる。雰囲気ガス中の電子の平均自由行程を λ とすると、X線強度は次の式で表すことが可能である。

$$I = I_0 \exp(-A/\lambda) \quad (1)$$

ただし、 I はその雰囲気中で発生するX線強度、 I_0 は集光スポットにおけるX線強度、 A は雰囲気中を電子が移動する距離を表す。図2にこの電子の平均自由行程とX線強度の関係を示す。図2から大気中・ヘリウム雰囲気中・真空中と雰囲気ガスの種類によらず、電子の平均自由行程を用いることによりフェムト秒X線発生量をフィッティングすることが可能であることがわかった。以上の結果から、大気圧下においてもヘリウムガスを導入することにより、真空中とほぼ同程度のX線発生量を得ることが可能であることが示された。

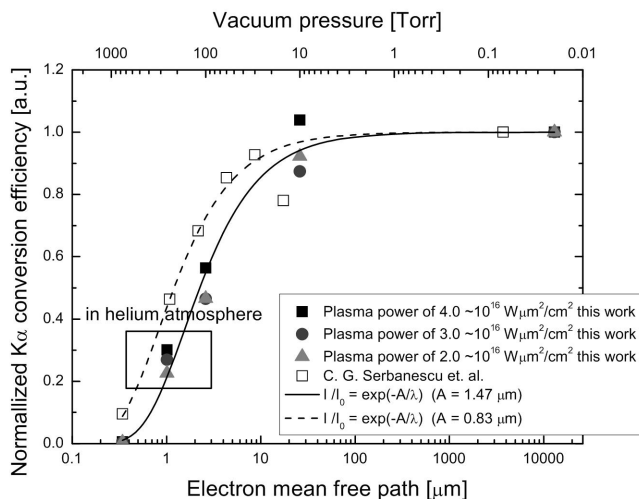


図2 レーザープラズマX線源から出力するX線強度と雰囲気ガス中の電子の平均自由行程の関係 (source: Hada, et al.,[24] © Springer, with permission)

3. 超高速格子ダイナミクスの観測

本研究では、フェムト秒時間分解X線回折システムを用いて、二酸化バナジウム (VO_2)の金属・絶縁体相転移現象における反応中のバナジウム原子の運動を時間を追って観測する[27,28]。図3に低強度・高繰り返しレーザーを用いたフェムト秒時間分解X線回折システムの概略図を示す。再生増幅器から出力する強度3.5 mJ/pulse、繰り返し1 kHzのフェム

ト秒レーザーは、ポンプ光とプローブ光に分けられる。前章で述べたとおり、プローブ光はアクロマートレンズにより銅回転ターゲット表面に集光され、銅の $K\alpha$ X線(8.05 keV)が発生する。発生したパルス X線は、スリットにより 0.3×1 mm に整形され、 VO_2 薄膜サンプルに $\theta = 19.91^\circ$ で入射、回折される。回折 X線は、X線 CCD で検出される。ポンプ光は直径1.7 mm、強度 9 mJ/cm^2 に成型し、光学遅延回路を用いて、 $-50 \text{ ps} \sim 250 \text{ ps}$ の時間遅延をつけてサンプルに照射した。 VO_2 薄膜は、反応性スパッタ法によりサファイア C 面上に280 nm 蒸着したものをを用いた。

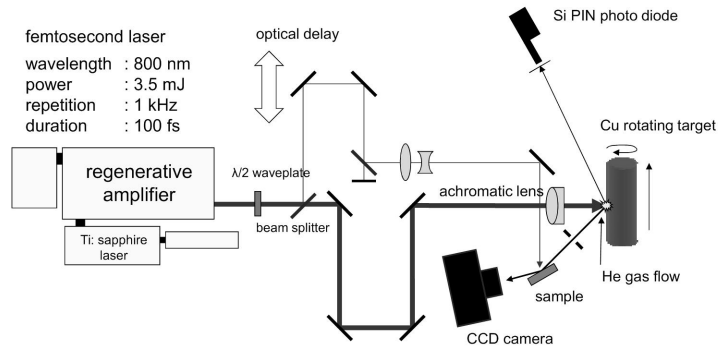


図3 レーザープラズマ X 線源を用いたフェムト秒時間分解 X 線回折システムの概略図 (source: Hada, et al.,[12] © John Wiley and Sons, with permission)

VO_2 は代表的な金属-絶縁体相転移物質であり、超高速スイッチやフォトアクティブフィルター、機能性窓材などへの応用が期待されている。 VO_2 は約340 K (約67 °C) で相転移を生じ、低温では、monoclinic 相 (絶縁体) を、高温では rutile 相 (金属) を示すことが知られている[29]。図4に相転移前後の VO_2 の格子定数と単位格子中のバナジウム原子位置を示す。 VO_2 の相転移前後の格子定数ならびに単位格子内の原子位置は、 VO_2 (020), (040), (200), (022), (40-2)面からの X 線回折線より計算することが可能である。一般に X 線回折線の強度は以下の式で表すことができる。

$$I = G(\vec{K})^2 F(\vec{K})^2 \tag{2}$$

$$G(\vec{K}) = \sum_{u,v,w} \exp[2\pi i \vec{K} \cdot (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})] \tag{3}$$

$$F(\vec{K}) = \sum_{j=1} f_j(\vec{K}) T_j(\vec{K}) \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}_j) \tag{4}$$

ただし, $K, G(K), F(K), f_j(K), T_j(K)$ はそれぞれ波数ベクトル, ラウエ関数, 結晶構造因子, 原子散乱因子, 温度因子である。格子内のそれぞれの原子位置は r_j で表されている。式(3) はラウエ関数と呼ばれ, X 線回折線のピーク位置を決定する。X 線回折線の強度は, 式(4) の結晶構造因子によって決定される。VO₂ の相転移によって原子散乱因子と温度因子は変化しないため, X 線回折線の強度変化は格子内の原子位置の変化によって生じる。図5は相転移前後の VO₂ の(020)面の X 線回折線の変化を示す。変化前は高角側 ($2\theta = 39.86^\circ$) に出ていた回折線が, 相転移に伴って低角側 ($2\theta = 39.77^\circ$) へとシフトし, X 線回折強度が2倍へと変化していることがわかる。この変化は式(2・4)を用いた数値計算により, VO₂ は相転移によって V 原子 V1・V2が y 軸上を17.2 pm, V3・V4が x,y 平面を48.1 pm 移動することに相当することがわかった。また, この原子変位に伴い, 格子定数が x-y 方向に 1.0 pm, z 方向に -3.9 pm 変化する。

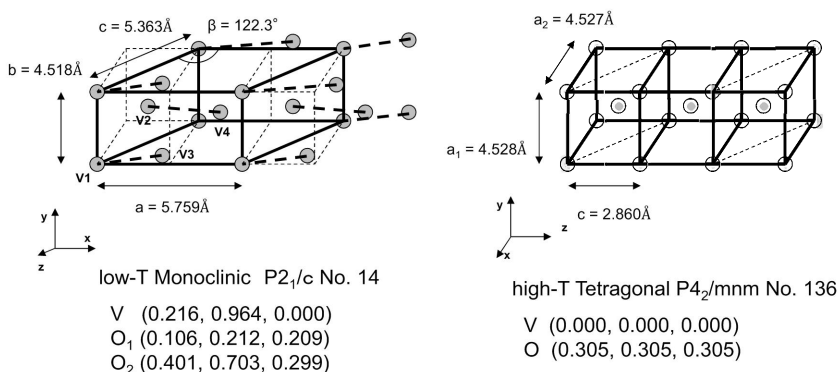


図4 相転移前後の VO₂ の結晶構造と格子定数, 単位格子中のバナジウム原始の位置 (source: Hada, et al.[27])

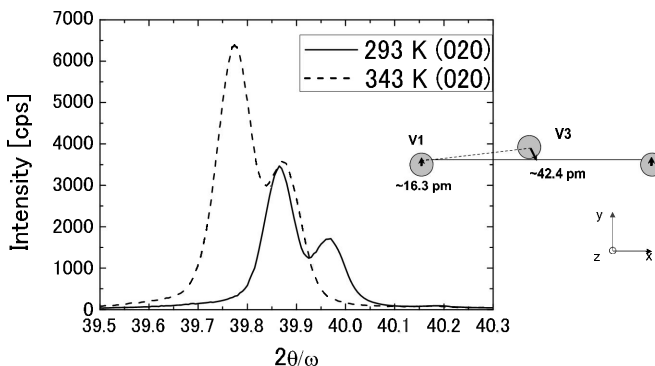


図5 相転移前後の VO₂(020)面の X 線回折線の変化 (source: Hada, et al.[27])

VO₂(020)面に関して、その相転移の時間分解 X 線回折測定を行った。図6に-50, 25, 100, 250 ps における VO₂の X 線回折線を示す。図6から、反応前(-50 ps)は回折線位置が低角側に出ているが、光を照射後十分に時間が経つ(250 ps)と高角側へとシフトしていく様子がわかる。さらに、回折線強度は相転移に伴って約2倍に変化していることがわかる。この変化は、通常の X 線回折で得られた変化と一致する。しかし、光を照射後25 ps から100 ps の時間スケールにおいて、回折線のピーク強度が弱くなり、さらに回折線幅が広がっていることがわかった。我々はこの変化を詳細に分析するために、時間分解 X 線回折線をピーク位置、積分強度、回折線幅へと分解した。図7(a)-(c)は、それぞれ VO₂回折線のピーク位置、積分強度、回折線幅の時間変化である。式(3)より、X 線回折のピーク位置の変化は、ラウエ関数からその格子面間隔の変化に相当する。図3(a)から、非常に早い時間スケール(<25 ps)で格子全体が monoclinic 相から rutile 相に相転移することがわかる。しかし、図3(b)から積分強度は~100 ps 程度の時間をかけて徐々に変化することが示されている。これは、VO₂の単位格子は monoclinic 相から rutile 相へと<25 ps で遷移するが、rutile 相の格子位置を中心として各原子位置がその変位の方向に対して揺らぎもしくは変位を生じていると考えることができる。この原子位置の揺らぎ(インコヒーレントな振動)もしくは変位は、~100 ps 程度の時間スケールで等方的な格子運動とカップリングし、減衰していくと考えられる。この時間スケールは、P.Baum らがフェムト秒電子線回折実験で観測したせん断モードの格子カップリングの時間スケールと非常によく一致している[30]。さらに図3(c)から<25 ps の時間スケールで0.1° の回折線幅が2~3倍に広がり、~100 ps 程度の時間スケールで再び0.1° 程度へと元に戻る様子が示されている。この半値幅の変化もまた原子位置の揺らぎもしくは変位を示している。このような光励起によるピコ秒の時間スケールで誘起する VO₂の格子中の原子の揺らぎは本研究により、世界で初めて観測に成功したものである。

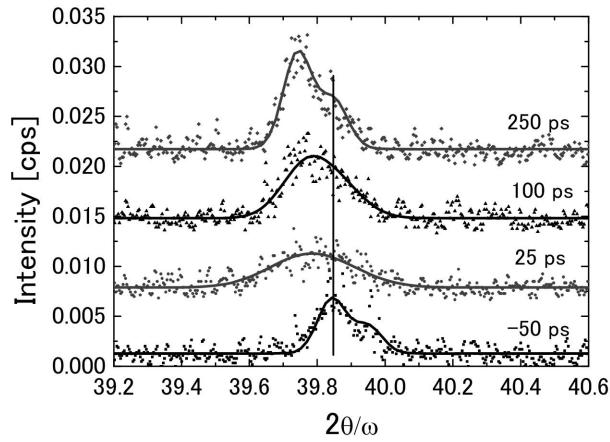


図6 VO₂(020)面の時間分解 X 線回折線 (source: Hada, et al.[27])

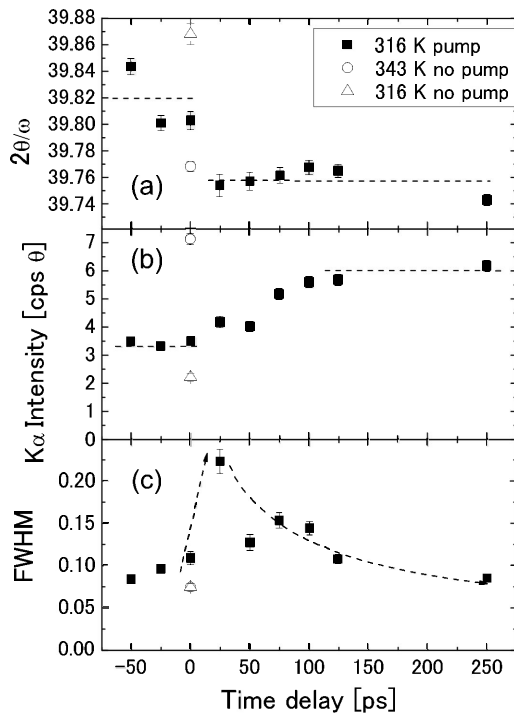


図7 VO₂(020)面の X 線回折線の回折ピーク位置(a), 積分強度(b)および回折線幅(c)の変化 (source: Hada, et al.[27])

4. 結論および将来展望

化学反応における原子・分子の運動は、フェムト秒からピコ秒の時間スケールから生じ始める。フェムト秒レーザーを用いたポンプ・プローブ分光実験によって、化学反応における最も初期の原子・分子の運動が明らかにされてきた。さらに、近年の X 線技術の進歩により、より直接的に原子・分子の運動を時間を追って観測することが可能となった。本研究では、コンパクトなフェムト秒レーザーを用いたパルス X 線源を開発し、本 X 線源を用いたフェムト秒時間分解 X 線回折法により、VO₂の金属・絶縁体相転移現象を観測した。VO₂(020)面からの X 線回折線の回折ピーク位置、積分強度、回折線幅の変化から、反応後～10 ps 程度の時間スケールに特異な原子の揺らぎを観測することに成功した。この揺らぎは、～100 ps 程度の時間をかけて格子と熱カップリングし、VO₂は絶縁体から金属への相転移を完了する。このように大型加速器施設を用いないコンパクトなパルス X 線源を用いたフェムト秒時間分解 X 線回折法は、化学反応中の分子ダイナミクスを直接的に観測し、その化学反応の詳細を理解するうえで非常に有力な測定手法であると期待される。

本研究のようなコンパクトな X 線源は分子ダイナミクスを観測する上で非常に有用であるが、観測する材料に制限がある。すなわち、コンパクトな X 線源は輝度が低いため、可逆反応性物質もしくは非常に結晶性のよい物質しか観測することができない。しかし、世の中の化学反応のほとんどは不可逆反応であり、また結晶化する物質は限られている。現在、より複雑な結晶化しにくい物質の不可逆反応の反応過程を時間と原子・分子の位置を追って観測する技術が求められている。このためには、より高輝度な光源開発が必要となってくる。一つの大きな流れは、前述の X 線自由電子レーザーを用いたフェムト秒時間分解 X 線回折実験である。アメリカのスタンフォード加速器センターでは、孤立系のバイオナノ結晶を真空中に取り出し、飛行中のナノ結晶の X 線回折パターンを得る実験が進められている[23]。もう一つの大きな流れは、次世代のパルス電子線回折実験である[31]。電子は粒子であるとともに波の性質を持っており、電子線を用いることによって、物質からの回折線を得ることができ、X 線と同様の時間分解回折実験が可能である。X 線と電子線の主な相違は、物質との散乱断面積である。X 線や電子線は主に物質中の電子と相互作用するが、電子と電子の散乱断面積は、X 線と電子との散乱断面積に比べて1万倍高く、必要とする電子線の強度も1万分の1で十分である。さらに、電子線は物質との非弾性散乱断面積が X 線に比べて小さく、物質にダメージを与えることなく物質の反応ダイナミクス

を観測することが可能であると期待されている。このような次世代のパルス X 線, 電子線源を用いた時間分解回折実験により, これまでは観測不可能であった生体高分子やタンパク質などの不可逆な光誘起反応ダイナミクスが観測され, その反応の詳細が解明されると期待される。

謝 辞

本稿をまとめるにあたり, 京都大学の瀬木利夫講師, 青木学聡講師, ほか多くの方々にご協力をいただいたことをここに深く感謝申し上げます。また, 八木章教授には竹中育英会奨学生として, 大変お世話になりました。八木章教授のご退官を記念し, ご健康とさらなるご活躍を心より申し上げます。

文 献

- [1] J. B. Perrin, The Nobel Prize in Physics 1926.
- [2] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature (London)* **171**, 737 (1953).
- [3] F. H. C. Crick, J. D. Watson, M.H.F. Wilkins, The Nobel Prize in Physiology or Medicine 1962.
- [4] A. H. Zewail, The Nobel Prize in Chemistry, 1999.
- [5] S. Desilvestri, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, E. B. Gamble Jr., L. R. Williams, K. A. Nelson, *Chem. Phys. Lett.* **116**, 768 (1985).
- [6] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **45**, 768 (1992).
- [7] T. K. Cheng, S.D. Brorson, A.S. Kazeroonian, J.S. Moodera, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, E.P. Ippen, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 10 (1990).
- [8] C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P.-A. Albouy, J.-P. Geindre, P. Audebert, J.-C. Gauthier, E. Forster, J.-L. Martin, A. Antonetti, *Nature (London)* **390**, 490 (1996).
- [9] C. Rose-Petruck, R. Jimenez, T. Guo, A. Cavalleri, C. W. Siders, F. Raksi, J. A. Squier, B. C. Walker, K. R. Wilson, C. P. J. Barty, *Nature (London)* **398**, 310 (1999).
- [10] D. M. Fritz, D. A. Reis, B. Adams, R. A. Akre, J. Arthur, C. Blome, P. H. Bucksbaum, A. L. Cavalieri, S. Engemann, S. Fahy, R. W. Falcone, P. H. Fuoss, K. J. Gaffney, M. J. George, J. Hajdu, M. P. Hertlein, P. B. Hillyard, M. H. Hoegen, M. Kammler, J. Kaspar, R. Kienberger, P. Krejcik, S. H. Lee, A. M. Lindenberg, B. McFarland, D. Meyer, T. Montagne, E. D. Murray, A. J. Nelson, M. Nicoul, R. Pahl, J. Rudati, H. Schlarb, D. P. Siddons, K. Sokolowski-Tinten, T. Tschentscher, D. von der Linde, J. B. Hastings, *Science* **315**, 633 (2007).
- [11] E. Collet, M.-H. Lemeé-Cailleau, M. B.-L. Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, S. Techert, *Science* **300**, 612 (2003).
- [12] M. Hada, J. Matsuo, *X-ray Spectro.* **41**, 188 (2012).
- [13] D. Bourgeois, T. Ursby, M. Wulff, C. Pradervand, A. Legrand, W. Schildkamp, S. Laboure, V. Srajer, T. Y. Teng, M. Roth, K. Moffat, *J. Synchrotron Radiat.* **3**, 65 (1996).
- [14] Y. Tanaka, T. Hara, H. Yamazaki, H. Kitamura, T. Ishikawa, *J. Synchrotron Radiat.* **9**, 96 (2002).
- [15] K. Ichiyanagi, T. Sato, S. Nozawa, K. H. Kim, J. H. Lee, J. Choi, A. Tomita, H. Ichikawa, S. Adachi, H. Ihee, S. Koshihara, *J. Synchrotron Radiat.* **16**, 391 (2009).

- [16] F. Schotte, M. Lim, T.A. Jackson, A.V. Smirnov, J. Soman, J.S. Olson, G. N. Phillios Jr., M. Wulff, P.A. Anfinrud, *Science* **300**, 1944 (2003).
- [17] R. W. Schoenlein, W. P. Leemans, A. H. Chin, P. Volfbeyn, T. E. Glover, P. Balling, M. Zolotarev, K.-J. Kim, S. Chattopadhyay, C. V. Shank. *Science* **274**, 236 (1996).
- [18] R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, C. V. Shank, A. A. Zholents, M. S. Zolotarev. *Science* **287**, 2237 (2000).
- [19] A. Cavalleri, M. Rini, H. H. W. Chong, S. Fourmaux, T. E. Glover, P. A. Heimann, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 067405 (2005).
- [20] R. F. Service. *Science* **298**, 1356 (2002).
- [21] L. Young, E. P. Kanter, B. Krassig, Y. Li, A.M. March, S. T. Pratt, R. Santra, S. H. Southworth, N. Rohringer, L. F. DiMauro, G. Doumy, C. A. Roedig, N. Berrah, L. Fang, M. Hoener, P. H. Bucksbaum, J. P. Cryan, S. Ghimire, J. M. Glowina, D. A. Reis, J. D. Bozek, C. Bostedt, M. Messerschmidt. *Nature (London)* **466**, 56 (2010).
- [22] D. Pile. *Nat. Photo.* **5**, 456 (2011).
- [23] A. Barty, C. Caleman, A. Aquila, N. Timneanu, L. Lomb, T. A. White, J. Andreasson, D. Arnlund, S. Bajt, T. R. M. Barends, M. Barthelmess, M. J. Bogan, C. Bostedt, J. D. Bozek, R. Coffee, N. Coppola, J. Davidsson, D. P. DePonte, R. B. Doak, T. Ekeberg, V. Elser, S. W. Epp, B. Erk, H. Fleckenstein, L. Foucar, P. Fromme, H. Graafsma, L. Gumprecht, J. Hajdu, C. Y. Hampton, R. Hartmann, A. Hartmann, G. Hauser, H. Hirsemann, P. Holl, M. S. Hunter, L. Johansson, S. Kassemeyer, N. Kimmel, R. A. Kirian, M. Liang, F. R. N. C. Maia, E. Malmerberg, S. Marchesini, A. V. Martin, K. Nass, R. Neutze, C. Reich, D. Rolles, B. Rudek, A. Rudenko, H. Scott, I. Schlichting, J. Schulz, M. M. Seibert, R. L. Shoeman, R. G. Sierra, H. Soltau, J. C. H. Spence, F. Stellato, S. Stern, L. Strüder, J. Ullrich, X. Wang, G. Weidenspointner, U. Weierstall, C. B. Wunderer, H. N. Chapman, *Nat. Photo.* **6**, 35 (2012).
- [24] M. Hada, J. Matsuo. *Appl. Phys. B* **99**, 173 (2010).
- [25] C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, T. Guo, C. Toth, R. Jimenez, C. Rose-Petruck, M. Kammler, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde, K.R. Wilson, C. P. J. Barty, *SPIE Proceedings* **3776**, 302 (1999).
- [26] C. Reich, P. Gibbon, I. Uschmann, E. Forster. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4846 (2000).
- [27] M. Hada, K. Okimura, J. Matsuo. *Phys. Rev. B* **82**, 153401 (2010).
- [28] M. Hada, K. Okimura, J. Matsuo. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 051903 (2011).
- [29] F. Morin. *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
- [30] P. Baum, D.-S. Yang, A. H. Zewail. *Science* **318**, 788 (2007).
- [31] G. Sciaini, R. J. D. Miller, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 096101 (2011).