総合論文

フェムト秒レーザーを用いる各種パルス X 線発生法と時間分解 X 線分析への応用の可能性

畑中 耕治¹, 三浦 聡文¹, 尾高 英穂¹, 小野 博司¹, 福村 裕史^{®1}

Various methods for X-ray pulse generation using a femtosecond laser and
their potential for time-resolved X-ray analyses

Koji HATANAKA¹, Toshifumi MIURA¹, Hideho ODAKA¹,
Hiroshi ONO¹ and Hiroshi FUKUMURA¹

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi,
Miyagi 980-8578

(Received 28 January 2003, Accepted 17 February 2003)

Three different methods for X-ray pulse generation with femtosecond laser pulses were outlined. The first method was with a photo-excitabile X-ray tube irradiated by femtosecond laser pulses. The X-ray emission spectrum was composed of a broad component and some characteristic X-ray lines. The X-ray pulse width was calculated to be about 20 ps, based on an equation of the electron motion in the tube. The second method was by the irradiation of focused femtosecond laser pulses onto electrolyte aqueous solution jets, such as a cesium chloride aqueous solution. The X-ray emission spectra showed solute-dependent characteristic X-ray lines and broad bremsstrahlung backgrounds up to 40 keV. Under double-pulse excitation onto a distilled water jet, the X-ray intensity was about 10³-times higher than the case excited by single pulse. The third method was by the irradiation of focused femtosecond laser pulses onto cassette tapes. The characteristic X-ray lines of Fe K α and K β were clearly observed in addition to a broad bremsstrahlung background. By using this X-ray pulse source, an X-ray diffractometer was developed. An X-ray diffraction image of LiF (200) was clearly taken by an X-ray image intensifier and a cooled CCD camera.

Keywords : X-ray pulse; femtosecond laser; electrolyte aqueous solution; photo-excitabile X-ray tube; cassette tape.

1 はじめに

分析化学において X 線が果たしてきた役割やその重要性は、いまやだれもが疑わないであろう。X 線イメージング、X 線回折、蛍光 X 線分析など X 線に関連する分析手法は数多く¹⁾、これまで分析化学において重要な地位を占めてきたばかりでなく、今なお新たな手法が開発されつつある²⁾。そうした様々な X 線分析法を支えてきたのは X 線源に関する技術であり、X 線源の性能の向上が X 線分

析技術の飛躍的な進展を促してきたことは間違いない。近年におけるその好例としては、シンクロトロン放射光を挙げることができる³⁾⁴⁾。X 線小角散乱や X 線ホログラフィー、X 線吸収微細構造 (XAFS) など、X 線発光強度が高く、スペクトルが平坦であり、指向性が高いといった放射光の特長に由来する新たな測定手法も現実のものとなっている。

X 線を電磁波の一種ととらえると、もう一つ重要なパラメーターとしてはパルス幅を上げることができる。European Synchrotron Radiation Facility においては現実的な最短パルス幅としては 60 ps から 100 ps 程度と報告さ

¹ 東北大学大学院理学研究科: 980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

れている⁵⁾⁶⁾。一方、赤外、可視、紫外光領域においては、レーザー技術の進展が著しく、今や数十 fs のパルス幅を有するレーザーシステムが市販されている。光強度に関しても 1 mJ/pulse を越え、数百 fs のパルス幅で繰り返し周波数が 1 kHz といった性能を有するシステムも市販されている。こうした成熟したレーザー技術を用いたパルス X 線発生に利用する取り組みが近年精力的に行われるようになっており、同時にパルス X 線を用いた時間分解測定も行われるようになりつつある^{7)~9)}。

著者らのグループもフェムト秒レーザーを用いてパルス X 線発生に関する実験を行っているが、その最大の目的は温度上昇や化学反応、あるいはそうした現象に伴って引き起こされる試料の巨視的な形態変化現象（レーザーアブレーション）に伴う原子・分子間距離の変化を実時間でとらえることにある。これまでにポリマー¹⁰⁾¹¹⁾や有機液体¹²⁾のレーザーアブレーションの分子論的機構に関して精力的に研究を進めてきたが、ポリマーのような複雑な分子構造や π 電子凝縮系であるベンゼン液体を試料とした場合、従来の時間分解可視・紫外吸収もしくは発光分光測定では電子状態に関する知見は得られるものの、原子間距離を直接測定することはほぼ不可能であった。同時に時間分解干渉測定¹³⁾や表面散乱画像撮影¹⁴⁾などの種々の画像撮影法を駆使したところで、得られる空間分解能はたかだか数十 nm 程度であり、“分子論的議論”にはほど遠い。このようなジレンマから、パルス X 線の物理化学への応用に挑戦したいというのが著者らの研究グループのパルス X 線に関する研究を始めた動機であった。

本稿ではフェムト秒レーザーをベースとするパルス X 線発生法を三つ紹介する。それらは光励起型 X 線管とフェムト秒レーザーを組み合わせて用いる方法、フェムト秒レーザーパルスを電解質水溶液ジェットに集光照射する方法、同じくフェムト秒レーザーパルスをカセットテープ表面に集光照射する方法である。最後に、パルス X 線源を光源とする X 線回折計の試作についても述べる。

2 フェムト秒レーザーを用いた各種パルス X 線光源

2.1 光励起型 X 線管を用いた方法¹⁵⁾

Fig. 1 に光励起型 X 線管（浜松ホトニクス）を用いたパルス X 線発生法の概略を示す。フェムト秒レーザー（Clark-MXR, CPA-2001, 130 fs, 775 nm, <0.8 mJ/pulse, 1 kHz）から得られるレーザーパルスを X 線管のフォトカソード（S-1 光電面）に照射することにより電子線パルスを発生させ、定常的に印加してある高電圧により加速する。この際実験上の安全を考慮し、X 線出射側をグラウンドとし負の高電圧をフォトカソード側に印加している。加速された電子線パルスがタングステンターゲットに衝突することで、制動放射に基づくパルス X 線が発生する。更

Fig. 1 An X-ray pulse generation method using a photo-excitable X-ray tube and femtosecond laser pulses

Fig. 2 (a) An X-ray emission spectrum from the photo-excitable X-ray tube irradiated by femtosecond laser pulses. (b) An estimation of X-ray pulse width and a fluorescence rise and decay time profile of BaF₂ irradiated by X-ray pulses from the photo-excitable X-ray tube

に出射口としてのベリリウム窓からパルス X 線を外部に取り出している。

得られるパルス X 線の発光スペクトルを高純度ゲルマニウム半導体検出器（Aptek, PS25D7.5C）で測定した結果を Fig. 2(a) に示す。このとき印加した定常電圧は 15 kV であった。制動放射に基づくブロードな発光に幾つかの特性 X 線が重畳して観測されているのが分かる。特性 X 線に関しては文献値¹⁶⁾との一致から低エネルギー側から、Cr K α 線 (5.41 keV), Fe K α 線 (6.39 keV), Ni K α 線 (7.47 keV), W L 線 (8.39, 9.67, 9.96 keV) とそれぞれ同定された。Cr, Fe, Ni は電極材料として用いられて

おり, 特性 X 線として観測されるのは妥当である. 照射するレーザー光強度が十分低ければ光強度に対して線形に X 線強度が増加すること, また印加する電圧の増加に対しても通常の X 線管と同様の動作をすることが確認されている¹⁵⁾.

パルス X 線として最も興味深いパラメーターは言うまでもなくそのパルス幅である. ピコ秒もしくはそれ以下のパルス X 線の時間プロファイルを直接的に測定する手法は, 高価な X 線ストリークカメラを用いる方法¹⁷⁾や, イオン化現象を利用した手法¹⁸⁾が提案されているものの現在のところ確立されていない. ここではこれらに代わり, X 線管内での電子飛行に関する運動方程式を解くことにより X 線パルス幅を推測することを試みた {Fig. 2(b)}. この計算からパルス幅は半値全幅にしておよそ 20 ps と求められた. また X 線管内の電子飛行のためにフォトカソードへのフェムト秒レーザー照射に対して, パルス X 線の出射が 1 ns 程度遅れることも明らかとなった. この計算結果を実験的に確認するために, 内殻励起による cross luminescence 強度の立ち上がりがピコ秒以下と報告されている BaF₂ 粉末¹⁹⁾を試料として, ストリークカメラにより時間分解蛍光測定を行った. これによると蛍光強度の立ち上がりは, ストリークカメラの装置関数を考慮した X 線パルスの立ち上がりと一致した. これより計算により得られたパルス幅 20 ps は妥当な値と考えられる. 但し, フォトカソードへ照射するレーザー光強度が高すぎると, 電極間の一時的電圧降下に基づく発光スペクトルの変化だけでなく, フォトカソードから出射する電子管の反発による X 線パルス幅の伸びが起ることから, 照射するレーザー光強度には十分配慮すべきである.

光励起型 X 線管の利点は, 安定な動作, パームトップサイズといった省スペース性, 更には照射するレーザーによってパルス幅や繰り返し周波数がある程度自在に制御できるというレーザーとの相性の良さが挙げられる. また入力面に光電面を用いていることからレーザー光強度は極端に高い必要はない. また光源の形状は直径 3 cm 程度の円形であり, X 線イメージング用光源 (Fig. 3) やシンチレーターなどの材料を励起するための光源としての利用が考えられる. 一方で X 線回折などの目的のためにはスリットなどを介して光源形状を整形する必要がある, X 線発光強度の損失が避けられない. X 線源を点光源化するためには X 線管内の構造に工夫が要するが, 同時に高強度化を求めると電子間のクーロン反発が避けられなくなることから, パルス X 線点光源をこうした光励起型 X 線管で実現することは現在のところ困難であると考えられる.

光励起型 X 線管は従来の X 線管の動作原理に基づいており, X 線源開発における本質的なブレイクスルーとは言えない. レーザーが有する高強度性, 短パルス性, 集光が

Fig. 3 An X-ray emission image of the photo-excitable X-ray tube and X-ray transmission images of a leaf with a scotch tape, an anthracene pellet, and a dibromoanthracene pellet

可能であるといった特長を生かした X 線発生方法の開発が不可欠であり, そうした取り組みがこれまでにない新たな X 線源の開発につながると著者らは考えている. 続いて, 高強度フェムト秒レーザーパルスをレンズで集光し試料に照射することによってパルス X 線を発生させる手法を二つ紹介する.

2・2 蒸留水もしくは電解質水溶液を用いた方法^{20)~23)}

光子エネルギー 1.6 eV の近赤外光を数十 keV のパルス X 線に変換する (変換率にして 1 万倍) ためには, レーザーパルスを集光し単位面積当たりのレーザーパワーを稼ぐしかない. mJ 程度のフェムト秒レーザーパルスをレンズによって完全に集光すると, 後述するように, 焦点におけるレーザーパワーはベタワット程度に達する. パルス X 線を発生させるために焦点位置に試料を置けば当然アブレーションが誘起されることになる. 1 kHz の繰り返し周波数で長時間安定にパルス X 線を発生させるためには, 焦点位置に常にフレッシュな試料表面が用意されなければならない. このような観点から著者らは, ポンプで循環させることで常にフレッシュな試料表面が得られる液体, 特に代表的な溶媒である水に着目した. 同時に水素と酸素といった比較的軽い元素から成る水では明るい X 線は期待できないと考え, 塩化セシウムなどといった水に対する溶解度が極めて高く, かつ原子番号が高い電解質を溶質として添加することを考えた. こうした試料を用いることで, 応用上の利点だけでなく基礎科学的にも, パルス X 線発生に対する溶質の原子番号や濃度, 陽・陰イオンの組み合わせの効果などに関する議論が可能となり, ベタワットレーザー場と物質との相互作用に関する新たな知見が得られると期待される.

蒸留水もしくは塩化セシウムなどの電解質水溶液を用い

Fig. 4 An experimental setup of X-ray pulse generation and X-ray emission spectroscopy with solution jets irradiated by femtosecond laser pulses

The inserted image represents a side view of air plasma at the laser focus.

たパルス X 線発生及び X 線発光スペクトル測定のための実験系を Fig. 4 に示す。蒸留水もしくは電解質水溶液をガラスノズルを通してポンプにより循環させることで、水溶液ジェット（液膜厚 $\sim 100\ \mu\text{m}$ ）を生じさせた。この水溶液ジェット表面上に、対物レンズ（Mitsutoyo, M Plan Apo 10x, $\text{NA} = 0.28$ ）を用いてフェムト秒レーザーパルス（Clark-MXR, CPA-2001, 130 fs, 775 nm, $< 0.8\ \text{mJ/pulse}$, 1 kHz）を集光照射した。空気中におけるプラズマ発光を横から撮影した写真を Fig. 4 左上に示す。これより焦点におけるレーザースポットのビームウエストはおよそ $17\ \mu\text{m}$ 程度と求められる。パルス X 線が発生しているのは励起光強度が十分高い所に限られると推測されることから、パルス X 線源としての光源の大きさは数 μm 程度と推測される。またビームウエストの値から励起光強度が $0.6\ \text{mJ/pulse}$ のときの焦点におけるレーザーパワーは $2 \times 10^{15}\ \text{W}$ 程度と求められる。このような高強度励起条件下では、パルス X 線発生とともに白色光発生を伴う水溶液のアブレーションが誘起される。水溶液の飛まつによる光学系の損傷を防ぐため、励起光側には合成石英製のガラス基板、検出器側には Kapton フォイル（膜厚 $7.5\ \mu\text{m}$ ）を配置した。このとき発生する X 線の発光スペクトルを高純度 Ge 半導体検出器（EG & G Ortec, GLP-25440-S もしくは ApteK, PS255D7.5C）を用いて測定した。X 線フォトンカウンティングを行うため、検出器の前には直径 1 mm の開口を有する鉛板（1 mm 厚）を配置し、検出器に入射する X 線強度を十分低くした。この検出器により測定できる X 線のエネルギー範囲は 3 keV 以上（波長にして $0.41\ \text{nm}$ 以下）である。実験は室温、大気圧下で行われた。

Fig. 5 に蒸留水、塩化セシウム水溶液（ $6.5\ \text{mol/dm}^3$ ）

Fig. 5 X-ray emission spectra of distilled water, CsCl aqueous solution, and KBr aqueous solution

The vertical axes are normalized by their maximum intensities.

及び臭化カリウム水溶液（ $4.0\ \text{mol/dm}^3$ ）を試料としたときに得られる X 線発光スペクトルの一例を示す。このときの励起光強度はいずれの場合も $0.58\ \text{mJ/pulse}$ であった。ここに示すスペクトルは空気や Kapton による吸収の影響を補正していないので、低エネルギー側の X 線強度は低く観測される。こうした効果を除けば、共通して高エネルギー側にすそを引くブロードな成分に加えて、鋭い線スペクトルが観測されている。線スペクトルは溶質の種類に依存して変化し、文献値¹⁶⁾（Cs : $\text{K}\alpha = 31\ \text{keV}$, $\text{K}\beta = 35\ \text{keV}$, $\text{L}\alpha = 4.3\ \text{keV}$, $\text{L}\beta = 4.6\ \text{keV}$, $4.9\ \text{keV}$, K : $\text{K}\alpha = 3.3\ \text{keV}$, Br : $\text{K}\alpha = 12\ \text{keV}$, $\text{K}\beta = 13\ \text{keV}$ ）と一致することから、溶質イオンからの特性 X 線であると思われる。塩素（ $\text{K}\alpha = 2.6\ \text{keV}$ ）の特性 X 線は観測可能範囲外である。レーザー光からパルス X 線へのエネルギー変換効率率は、塩化セシウム水溶液の場合では、空間に対して等方的に発光しているとの仮定の下 $3 \sim 60\ \text{keV}$ の範囲で 1×10^{-8} と求められた²⁰⁾。

次に塩化セシウム水溶液（ $6.5\ \text{mol/dm}^3$ ）を試料としたときの X 線発光スペクトルの励起光強度依存性を Fig. 6 に示す。積算時間は 30 分であった。ここでは空気、Kapton、検出器の窓材であるベリリウム板及びゲルマニウム不感層による吸収の効果を補正している。励起光強度の増加に伴い発光強度が増加するだけでなく、ブロードな発光成分の傾きが緩やかになり、より高エネルギーの X 線が発生していることが分かる。このエネルギー領域における X 線発生の機構は主に制動放射と考えられ、この機構に基づく X 線発光スペクトルはボルツマン分布で表さ

Fig. 6 X-ray emission spectra of CsCl aqueous solution as a function of femtosecond laser pulse intensity. Those values in the unit keV represent electron temperatures calculated from the Boltzmann distribution.

れる²⁴⁾.

$$I_{\text{brems}}(E, T_e) = \exp(-E/k_B T_e) \times \text{const.}$$

ここで I_{brems} は X 線発光強度, E は X 線光子エネルギー, T_e は電子温度, k_B はボルツマン定数である. この式を用いてブロードな発光成分に対してフィッティングを行い電子温度を求めたところ, 励起光強度が 0.11 mJ/pulse と比較的低いときは一つの電子温度 (1.01 keV) で記述できるものの, 励起光強度が増加するにつれて二つの電子温度 (2.67 keV, 9.83 keV) を考慮しないとフィッティングできないことが明らかとなった (Fig. 6). このようにして求めた電子温度の励起光強度, 溶質濃度, 溶質の原子番号に対する依存性を Fig. 7 に示す. 蒸留水 (1.9 keV) を試料とした場合と比べて, 総じて電子温度が増加しているのが分かる. また Fig. 7(a) に示すように, 励起光強度の増加に伴い低い電子温度の成分の増加傾向は緩やかであるのに対し, 高い電子温度の増加傾向はより著しい. 更に実験を繰り返しデータの確度を高める必要はあるものの, 溶質濃度 [Fig. 7(b)] や原子番号 [Fig. 7(b)] に対しても, 傾向としては励起光強度に対する依存性と同様であり, 二つの電子温度の成分が見られ, 濃度や原子番号の増加に伴い電子温度が増加しているのが分かる. 溶質の原子番号依存性 [Fig. 7(c)] において, 臭化カリウムや塩化ルビジウムで高い電子温度の成分の値が低く求められているのは, 臭素やルビジウムの特性 X 線 ($\text{Rb}: K\alpha = 13 \text{ keV}$, $K\beta = 15 \text{ keV}$) や吸収端 ($\text{Br } K_{\text{abs}} = 13.5 \text{ keV}$, $\text{Rb } K_{\text{abs}} = 15.2 \text{ keV}$) による影響を解析的に除去しきれないためと考えている.

Fig. 7 Electron temperatures calculated as functions of laser intensity (a), CsCl concentration (b), and atomic number of solute electrolyte (c)

Closed circles and squares represent the values of higher electron temperature component. Open circles and squares represent the values of lower electron temperature component.

また, 試料として蒸留水を用い, 励起光をシングルパルスとした場合 (0.6 mJ/pulse) とダブルパルスとした場合 (0.3 mJ/pulse $\leftarrow$ 10 ns $\rightarrow$ 0.3 mJ/pulse) での違いを示す. シングルパルス励起の場合では検出感度を上げるため, Fig. 4 における鉛板を外して実験を行った. また 0.3 mJ/pulse のシングルパルスで励起した場合, 蒸留水を試料とする場合は X 線を検出できなかった. このような条件で実験を行った結果を Fig. 8 に示す. 鉛板を外したことによる感度の違いを考慮すれば, ダブルパルス励起の場合ではシングルパルス励起の場合に比べて, X 線発光強度が 10^3 のオーダーで増強されていることになる.

以上の実験結果をまとめると, 光子エネルギーがより高く, 明るいパルス X 線を得るためには, 塩化セシウムな

Fig. 8 X-ray emission spectra of distilled water under single pulse or double pulse excitation condition

Under the single pulse excitation condition, the sensitivity of the X-ray detector was made 625 times higher than that in the case of the double pulse excitation

どの高い原子番号を含む溶質を、より高い濃度で溶かし込んだ電解質水溶液を用いればよいということになる。また条件によっては、励起光をダブルパルス化して水溶液ジェットに照射したほうがより高いX線発光強度が期待できる。本研究のように、フェムト秒レーザーパルスを液体表面に集光照射させることによってパルスX線を発生させる実験例²⁵⁾²⁶⁾は極めて限られており、そのため励起光強度依存性や溶質濃度依存性といった基礎的なデータも得られておらず、パルスX線発生機構に関しても依然不明な点が多い。その点でここに示した各種データはパルスX線発生機構を明らかにする上で貴重な基礎データであるといえる。著者らの研究グループは、高強度フェムト秒レーザーパルスと物質との相互作用の結果誘起される普遍的現象の一つとして、電解質水溶液からのパルスX線発生機構について物理化学的見地から研究を続けている。詳細は他²³⁾に譲るが、現在検討しているX線発生機構は次のとおりである。励起レーザーパルスのごく初期において、3光子吸収に基づくイオン化により伝導電子が放出され、続くレーザー振動電場により伝導電子は周囲の水分子や各種イオンと衝突を繰り返す。この逆制動放射と呼ばれる吸収過程を通じてレーザー光を吸収するが、この効率は低く結果としてより低いエネルギーのX線しか発生させることができない。初期の多光子イオン化や逆制動放射により伝導電子が分子やイオンと衝突する過程で2次電子イオン化も促進され、伝導電子密度は非線形的に増加することになる。その結果、伝導電子密度が臨界密度に達すると、もはや水溶液表面は金属的な振る舞いをし、レーザー光のエネルギーはその界面において共鳴的に吸収される(共鳴吸収)。これにより伝導電子は効率よくエネルギーを吸収することになり、制動放射によってより高いエネルギーを有

Fig. 9 An experimental setup of X-ray pulse generation from a cassette tape irradiated by femtosecond laser pulses

(a) a photo, (b) a schematic diagram

するX線を発する。溶質濃度や原子番号が高い電解質を含む水溶液では、伝導電子の散乱断面積が大きく、2次電子放出確率も高くなり、結果として共鳴吸収に寄与するレーザーのエネルギーの割合が高くなり、より高いエネルギーのパルスX線が発生するのではないかと考えている。またダブルパルス励起条件下では、第1の励起光によって生成した伝導電子が緩和の過程で周囲の水分子にとらえられ、溶媒和電子として準安定化する。溶媒和電子は励起波長(775 nm)付近にブロードな吸収帯を有すること²⁷⁾が知られており、第2の励起光がその溶媒和電子によって効率よく吸収されるため、パルスX線の発光強度が劇的に増加したのではないかと推測される。

2・3 カセットテープを用いた方法²⁸⁾

固体であっても、レーザーパルスの繰り返し周波数に応じた速さで試料交換できれば問題はない。実際、銅フィルム²⁹⁾やチタンワイヤ³⁰⁾を移動機構に取り付けて用いたり、銅ディスク³¹⁾を回転させて用いることにより安定にパルスX線を発生させているグループもある。著者らもより簡便にパルスX線を発生させるためにカセットテープを用いている。Fig. 9にカセットテープを用いたパルスX線発生法の概略を示す。パルスX線源としての応用を考慮して、携帯型のカセットテーププレーヤーを若干改造し、光源部分をコンパクトな形状にした{Fig. 9(b)}。これにフェムト秒レーザーパルス(Clark-MXR, CPA2001, 150 fs, 780 nm, 1 kHz)をレンズ(NA = 0.28)で集光し、カセッ

Fig. 10 X-ray emission spectra of the cassette tape as a function of laser intensity

A base line for each spectrum is shifted every 100 counts for the readers to distinguish those spectra easily.

トテープ表面に対して垂直に照射した。レーザーパルスの照射位置が μm 程度ずれても X 線の発生効率が変化することから、集光レンズ及びカセットテーププレーヤーはそれぞれ微動が可能な XYZ ステージに取り付けてある。得られる X 線の発光スペクトルを、光源から 30 cm 離れた所に置いたゲルマニウム半導体検出器 (Aptek, PS255 D7.5C) により測定した。サムピークによるスペクトルのひずみを避けるため、検出器の入力面には開口 (1 mm 径) を有する鉛板を置いた。

Fig. 10 に X 線発光スペクトルの励起光強度依存性を示す。制動放射に基づくブロードな成分と鉄に由来する特性 X 線 ($\text{Fe K}\alpha = 6.4 \text{ keV}$, $\text{Fe K}\beta = 7.1 \text{ keV}$) が特徴的に観測されている。電解質水溶液の場合とは対照的に、ブロードな成分の強度は特性 X 線の強度に比べてより低く、単色性に富んだ光源であることが分かる。カセットテープには Cr 等の他の遷移金属も微量含まれているものの、それらの特性 X 線は全く観測されない。また、励起光強度が 0.13, 0.32, 0.70 mJ/pulse と増加するにつれて、 $\text{Fe K}\alpha$ 線のカウント数は 94, 577, 2247 と非線形的に増加しているのが分かる。これは 2 次電子衝突などの影響で電子数が非線形的に増加していることを示唆している。X 線発光強度の安定性は極めて高く、カセットプレーヤーのオートリバースの機能を利用すれば、長時間にわたって安定にパルス X 線を得ることが可能である。

3 パルス X 線源を用いた X 線回折計の試作

本稿の初めにも述べたように、著者らの研究グループの最終的な目標は光によって誘起される物理的、化学的变化における原子配置の変化を実時間でとらえることにある。

Fig. 11 An experimental setup for X-ray diffraction using X-ray pulses from the cassette tape

Fig. 12 An X-ray diffraction image of a LiF (200) crystal using X-ray pulses from cassette tapes irradiated by focused femtosecond laser pulses

こうした取り組みは既に精力的に行われており、ピコ秒オーダーのパルス X 線をプローブ光とする時間分解 X 線回折に関しては数多く報告されている⁸⁾。著者らのグループにおいても、カセットテープから得られるパルス X 線をプローブ光とする X 線回折計を試作した。実験系を Fig. 11 に示す。Fig. 9 に示す方法と同様にしてパルス X 線を発生させた。得られるパルス X 線をスリットにより空間的に制限した上で代表的な X 線分光結晶である LiF (200) ($25 \times 75 \times 5 \text{ mm}^3$) に照射した。そこから反射するパルス X 線を X 線イメージインテンシファイア (Hamamatsu, V7739P) で可視光画像に縮小変換した上で対物レンズ (20 倍) を取り付けした冷却 CCD (Andor, DV435-BV, 1024×1024 channels) で画像撮影した。

得られた結果を Fig. 12 に示す。鉄に由来する特性 X 線が明りょうに観測されているのが分かる。こうした X 線回折画像は、LiF(200) 湾曲結晶や Ge(110) 分光結晶を用いた場合でも明りょうに観測された。このことは、カセッ

トテープから得られるパルス X 線をプローブ光として用いても、安定に X 線回折の実験が行えることを実験的に示した例である。上述の電解質水溶液を用いた場合は、比較的白色に近いスペクトル形状を有することから、XAFS などの X 線吸収スペクトル測定にも応用可能と期待される。また既に述べたように、パルス X 線源の大きさは数 μm と推測されることから、局所的な X 線吸収スペクトルの測定も可能となると思われる。

4 ま と め

本論文では、フェムト秒レーザーを基盤とする様々なパルス X 線発生手法の特徴について述べてきた。パルス X 線源としての評価は主に X 線発光スペクトルに限られ、パルス幅や可干渉性、光源の形状など、評価すべき特性は多く残されている。特に電解質水溶液を試料とする場合は、物理化学的にもそのパルス X 線発生機構はいまだ不明な点が多く、引き続き機構解明に向けた実験が続けている。また、最終的な目標である時間分解 X 線構造解析に関しては、今回示した例だけでなくエネルギー分散型 X 線回折や XAFS などの測定にも取り組んでいるところである。ここまでパルス X 線源の開発として述べてきたが、電解質水溶液やカセットテープからのパルス X 線発生は、少し見方を変えればフェムト秒レーザーを用いた蛍光 X 線分析ともいえる。微量分析という意味でどこまでの検出感度が望めるかは現在実験を繰り返し検討しているところであるが³²⁾、主成分が何であるかを比較的短時間の間に明らかにする手法の一つとしてとらえることもできる。著者らのグループではこのような視点でもこの現象を研究しており、様々な標準試料にフェムト秒レーザーパルスを集光照射することで得られる X 線蛍光スペクトルを測定しているところである。こうしたフェムト秒レーザーを基盤とする種々の取り組みを通じて、将来的に分析化学にも貢献することができればと考えている。

本研究の一部は科学研究費補助金 (12750004, 14077202) を基に行われた。光励起型 X 線管、ストリークカメラ用高速掃引ユニット、半導体検出器、高圧電源をそれぞれお貸し出しいただいた、浜松ホトニクス(株)、増原 宏 (阪大院工)、宇田川康夫 (東北大多元研)、菊地昌枝 (東北福祉大)、関根 勉 (東北大院理) の諸先生に深くお礼申し上げます。また、X 線回折計の試作に当たって多大なご支援を賜りました渡辺洋右 (東北大金研)、桜井健次 (材料・物質研究機構)、栗林 勝 (理学電機)、飯島孝夫 (学習院大) の諸先生に深くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 加藤誠軌: “X 線で何が分かるか”, (1995), (内田老鶴圃).
- 2) 合志陽一監修, 佐藤公隆編集: “X 線分析最前線”, (2002), (アグネ技術センター).
- 3) 菅野 暁, 藤森 淳, 吉田 博編: “新しい放射光の科学”, (2002), (講談社サイエンティフィク).

- 4) 尾嶋正治編: “極限状態を見る放射光アナリシス”, (2002), (学会出版センター).
- 5) S. Techert, F. Schotte, M. Wulff: *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2030 (2001).
- 6) F. Schotte, S. Techert, P. Anfinrud, V. Srajer, K. Moffat, M. Wulff: “*Handbook of Synchrotron Radiation*”, Vol.5, Edited by D. Mills, (2000), (Wiley).
- 7) K. Nakajima, M. Deguchi (Eds.): “*Science of Super-Strong Field Interactions*”, (2002), (AIP).
- 8) J. R. Helliwell, P. M. Rentzepis (Eds.): “*Time-resolved Diffraction*”, (1997), (Oxford University Press).
- 9) D. Attwood: “*Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation*”, (1999), (Cambridge University Press).
- 10) H. Fukumura, K. Hatanaka, J. Hobley: *J. Photochem. Photobiol.*, **C2**, 153 (2001).
- 11) J. Hobley, S. Nishio, K. Hatanaka, H. Fukumura: “*Laser Transfer of Organic Molecules*” in *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, Vol.1, Edited by H. S. Nalwa, (2003), (American Scientific Publishers), in press.
- 12) K. Hatanaka, Y. Tsuboi, H. Fukumura, H. Masuhara: *J. Phys. Chem.*, **B106**, 3049 (2002) and references therein.
- 13) H. Furutani, H. Fukumura, H. Masuhara: *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3413 (1994).
- 14) K. Hatanaka, T. Itoh, T. Asahi, N. Ichinose, S. Kawanishi, T. Sasuga, H. Fukumura, H. Masuhara: *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3498 (1998).
- 15) 畑中耕治, 福村裕史: 分光研究, **50**, 188 (2001).
- 16) 宇田川康夫編: “X 線吸収微細構造”, (1999), (学会出版センター).
- 17) H. Nakano, T. Nishikawa, H. Ahn, N. Uesugi: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2992 (1996).
- 18) K. Oguri, H. Nakano, T. Nishikawa, N. Uesugi: *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4506 (2001).
- 19) C. W. E. van Eijk: *J. Luminescence*, **60&61**, 936 (1994).
- 20) K. Hatanaka, T. Miura, H. Fukumura: *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3925 (2002).
- 21) K. Hatanaka, T. Miura, H. Ono, Y. Watanabe, H. Fukumura: “*Science of Super-Strong Field Interactions*”, Edited by K. Nakajima, M. Deguchi, p. 260 (2002), (AIP).
- 22) 畑中耕治, 福村裕史: 特願 2001-232038 号.
- 23) 畑中耕治, 福村裕史: 放射線化学, **75**, 41 (2003).
- 24) プラズマ・核融合学会編: “プラズマ診断の基礎”, p. 183 (1990), (名古屋大学出版会).
- 25) R. J. Tompkins, I. P. Mercer, M. Fettweis, C. J. Barnett, D. R. Klug, G. Porter: *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 3113 (1998).
- 26) T. D. Donnelly, M. Rust, I. Weiner, M. Allen, R. A. Smith, C. A. Steinke, S. Wilks, J. Zweiback, T. E. Cowan, T. Ditmire: *J. Phys.*, **B34**, L313 (2001).
- 27) B. Migus, Y. Gauduel, J. L. Martin, A. Antonetti: *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1559 (1987).
- 28) 畑中耕治, 小野博司, 福村裕史: 分光研究, **52**, 31 (2003).
- 29) H. Azuma, Y. Nishimura, A. Sakata, A. Takeuchi: *Appl. Surf. Sci.*, **197-198**, 224 (2002).
- 30) C. Rose-Petruck, R. Jimenez, T. Guo, A. Cavalleri, C. W. Siders, F. Rksi, J. A. Squier, B. C. Walker, K. R. Wilson, C. P. J. Barty: *Nature*, **398**, 310 (1999).
- 31) M. Yoshida, Y. Fujimoto, Y. Hironaka, K. G. Nakamura, K. Kondo, M. Ohtani, H. Tsunemi: *Appl.*

Phys. Lett., **73**, 2393 (1998).

- 32) 福島美智子, 小野博司, 畑中耕治, 福村裕史: 未発表データ.

要 旨

フェムト秒レーザーを用いた 3 種類のパルス X 線発生法について紹介する. 光励起型 X 線管にフェムト秒レーザーパルス照射をすることによって発生したパルス X 線の発光スペクトルは従来の X 線管の場合と同様であり, パルス幅については計算からおよそ 20 ps に延びることが明らかとなった. 電解質水溶液ジェットにフェムト秒レーザーパルスを集光照射した場合, 最高で 40 keV に及ぶ高エネルギー X 線が発生し, スペクトル形状は励起光強度, 溶質濃度, 溶質の原子番号に依存して変化することが明らかとなった. またダブルパルスで励起することにより, X 線発光強度の増加も観測された. カセットテープにフェムト秒レーザーパルスを集光照射した場合, 鉄に由来する特性 X 線が特徴的に観測された. また X 線回折計を自作し, LiF(200) 分光結晶からの X 線回折画像を撮影した.