



展 TENBO 望

XFEL による 2 光子過程で見えてきた 高強度 X 線と物質との相互作用



玉作 賢治
Tamasaku Kenji
(独)理化学研究所

1 はじめに

1960 年のルビーレーザー発振から半世紀たった 2009 年に米国カリフォルニア州 SLAC 国立加速器研究所の LCLS にて遂に X 線領域でもレーザーが利用可能になった¹⁾。遅れること 2 年で日本の兵庫県西播磨 理化学研究所の SACLA でも X 線自由電子レーザー (XFEL, X-ray free-electron laser) の発振に成功した²⁾。現在はこの 2 か国のみであるが、スイス、ドイツ、韓国にて建設中であり、数年後にはこれらの国々でも XFEL が利用できるようになる。XFEL が、放射光コミュニティだけでなく、様々な分野で広く注目を集めている 1 つの理由は、そこで使える X 線がこれまでとは比べ物にならないくらい“明るい”ためである。世界でも有数の性能を持つ第 3 世代放射光施設である SPring-8 と比較しても、XFEL からのパルスは SPring-8 の 100 万倍もの光子数が 1 万分の 1 の時間幅に詰まっているので 100 億倍明るいことになる。

このような XFEL の短パルスで強い X 線によって、これまで不可能であった測定ができるようになってきた。例えば、試料が壊れる前に

X 線を回折させて、放射線損傷なしのタンパク質構造解析が報告された³⁾。また、タンパク質のナノ結晶を集光ビーム中に噴霧して、多数の回折パターンから構造を決定する SFX (serial femtosecond crystallography) と呼ばれる測定法も実現された⁴⁾。

しかし、一方で次のような根本的な疑問も生じている。例えば、ナノ結晶や微粒子といった小さな試料で、より高分解能の回折パターンを得ようとすれば、より多くの光子が必要になり、結果として X 線強度が高くなる。一般に X 線が原子に当たると、強弱に関係なく内殻の電子が光イオン化されて、コアホール (内殻の空孔) ができる。通常のこの状態はフェムト秒かそれ以下で緩和するので、その存在は無視して問題ない。ところが、フェムト秒で強い XFEL パルスの場合、コアホールが空いている原子に X 線が当たる可能性が無視できなくなってくる。つまり、これまで X 線はほぼ基底状態にある原子と相互作用するという暗黙の仮定のものに測定や解析を行ってきたが、この仮定が XFEL を前にして揺らいでいるのである。特に、ホールが K 殻 (1s 軌道) にできると、構造因子、吸収係数、吸収端が大きく変化

する⁵⁾ので、その効果は無視できない可能性がある。これらは広い意味でのX線領域の非線形光学とも関連しており、基礎的にも興味深いテーマである。

前置きが長くなったが、本稿では、最近筆者らが観測に成功したX線の2光子過程を簡単に紹介し、高強度X線と物質との相互作用に関して議論してみたい。

2 ダブルコアホールの生成

1つ目の2光子過程は、逐次的な光イオン化によるK殻でのダブルコアホール(DCH, double core hole)の生成である(図1)。まず、1つ目のX線光子でK殻の電子を1つイオン化して、シングルコアホール(SCH, single core hole)状態にする。SCH状態が緩和してホールが埋められる前に、もう1つのX線光子で残りのK殻電子をイオン化できれば、DCHを生成できるはずである。

実験では、SACLAからの15 keVのX線を $1.2 \times 1.3 \mu\text{m}^2$ まで集光して、Krを満たしたガスセルに照射した⁶⁾。X線のパルスエネルギーはショットごとに測定し、その平均値は60.1 μJ であった。この強度は160 photons/ \AA^2 に達する。DCHを直接観測することは困難であるので、そこからの蛍光X線を測定した。DCH状態からの蛍光X線は、通常のもの、つまりSCH状態からのものより高エネルギー側にシフトするので弁別できる。これは、DCH状態ではK殻の電子によるスクリーニングが効かなくなるためである。

図2に測定された蛍光X線のスペクトルを示す。通常の蛍光X線、 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の高エネルギー側の裾に、ハイパーサテライトと呼ばれるDCH状態からの蛍光X線、 $K^h\alpha_1$ と $K^h\alpha_2$ が観測された。ハイパーサテライトの光子エネルギーは理論計算とよく一致していた。また、 $K^h\alpha_2$ の強度は照射したX線のパルスエネルギーの2乗に比例しており(図3)、これが2光

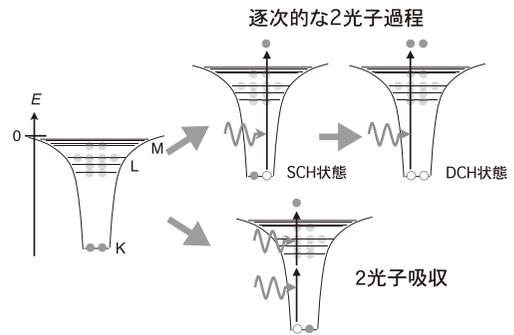


図1 本稿で扱う2種類の2光子過程の模式図
逐次的な2光子過程ではSCH状態を経由してDCH状態に至る(上段)。一方の2光子吸収では中間状態は存在しない(下段)

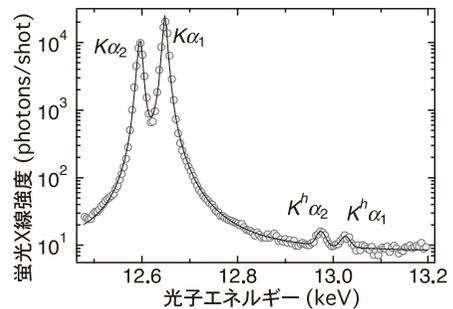


図2 Krからの蛍光X線スペクトル
通常の蛍光線($K\alpha_{1,2}$)の高エネルギー側にDCH状態からの蛍光線($K^h\alpha_{1,2}$)が観測された。参考文献6)の図2を修正して掲載

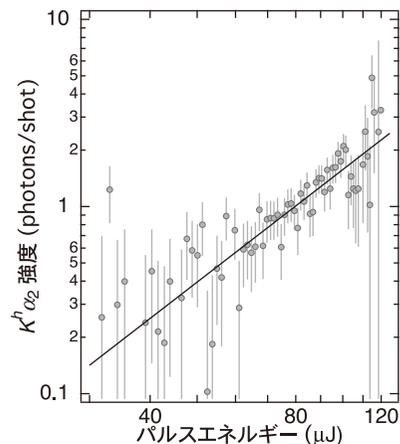


図3 ハイパーサテライトのパルスエネルギー依存性
実線は傾き2の直線。参考文献6)の図3を修正して掲載

子過程によって生じていることを示している。以上から、確かに2光子による逐次的な光イオン化で、DCHが生成できたことが確認された。

さて、これまでのX線光源では逐次的な2光子過程でDCHを作ることはできない。なぜなら、Krの場合、SCH状態の寿命が僅か0.17フェムト秒に過ぎないので、その間に同じ原子で2度目のイオン化ができないからである。したがって、図2が示す2光子によるDCHの生成は、XFELのような高強度X線であれば寿命0.17フェムト秒のSCH状態の原子とも相互作用できることを実証している。今の場合、SCH状態との相互作用は吸収による光イオン化であるが、同じようにSCH状態の原子による散乱も起こっている。さらに、X線が強くなるとDCH状態での吸収や散乱が起こることも分かる。

ところで、2光子以上の多光子過程の効率は、パルス幅に依存する。つまり、同じパワー（パルスエネルギー）のビームでも、パルス幅が短い方が多光子過程は起こりやすい。一方で、1光子過程はパルスエネルギーに比例して、パルス幅には依存しない。したがって、測定された $K^h\alpha$ と $K\alpha$ の強度比、 3.95×10^{-4} 、からパルス幅を見積もることが可能である。この見積りはXFEL光の統計的な性質（強度相関）の議論が必要であるが、ここでは詳細は省略する。時間波形をガウス型と仮定すると、その全幅は2.5~2.8フェムト秒と見積もられた。この値は、電子ビームを使って独立に見積もられた値とよく一致している。

3 2光子吸収の観測

DCHの生成は、中間状態であるSCH状態を経由した逐次的な2光子過程であった。これとは別に、中間状態を経由せずに2光子を同時に吸収する過程、いわゆる2光子吸収が起こる(図1)。これはよく知られた3次の非線形光学過程の1つである。可視光領域では、超分解能

顕微鏡や自己相関器など、広く利用されている。2光子吸収を観測するためには、非常に強いX線が必要となる。このため、以下で見ていくように、試料が破壊されていく過程と2光子吸収が同時に進行し競合が起こる。その結果、X線が強くなると例えばパルス幅が短くても、試料本来の情報を得ることが困難になってくることが分かる。

実験では高いピーク強度を持つX線を得るために、SACLAのビームを $110 \times 140 \text{ nm}^2$ まで集光した⁷⁾。試料はGeの薄板である。GeのK吸収端(11.1 keV)の半分より少し高い5.6 keVのX線を照射し、2光子吸収の結果放出される $K\alpha$ 線の強度を測定した。この時のX線の強度は $14,000 \text{ photons}/\text{\AA}^2$ を上回る。1ショットで試料に穴が空くので、ショットごとに移動させながら測定を行った。図4に測定された $K\alpha$ 線強度のパルスエネルギー依存性を示す。2光子過程に特徴的な2乗の依存性を示しているが、よく見ると高強度側で2乗の予測を下回っている。この理由は、2光子過程と並行して起こる1光子の光イオン化によってK殻の束縛エネルギーが大きくなり、5.6 keVの2光子

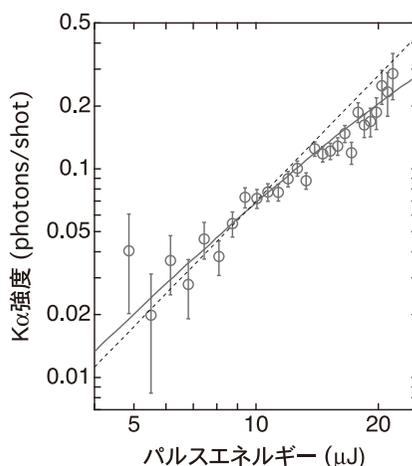


図4 2光子吸収によるGeからの蛍光X線強度のパルスエネルギー
破線は傾き2の直線、実線はシミュレーションによるフィッティング。参考文献7)の図2を修正して掲載

では届かなくなっていくためである。

図4の依存性を定量的に理解するためには、1光子過程や逐次的な多光子過程、及び励起状態からの緩和過程を全て取り入れた解析を行う必要がある。このような解析では様々な状態間を結び付けたレート方程式を解くことになる。XFEL実験での類似の解析では、2千万状態のレート方程式をモンテカルロ法で解いた例もある⁸⁾。今回の場合、2光子吸収に着目しているので、パルス時間内のみを考慮すればよく、したがって、寿命の長い状態に辿り着いたら打ち切れば良い。これによって、レート方程式は大幅に簡略化できて、百数十状態を考えるだけで良くなる。さらに、それらの状態はまとめることができ、最終的に13状態のレート方程式をルンゲクッタ法で解くことで、各状態の時間発展のシミュレーションを行った。

2光子吸収に関する主要な状態の存在確率の時間発展を図5に示す。これはパルスエネルギーが20 μJ と最も高い時に軸上で見積もったものである。パルスの立ち上がりで急激に中性の原子の割合が減少していくことが分かる。これはL殻が光イオン化されるためである。L殻のホールはオージェ過程により緩和し、M殻に2つのホールを残す。これらの内、L殻にホールがある状態はK殻の束縛エネルギーが大

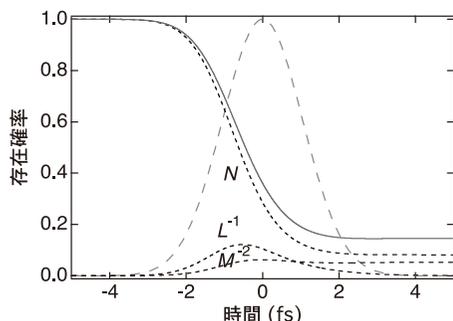


図5 2光子吸収に関する状態の存在確率の時間変化
中性 (N), L殻に1つのホールがある状態 (L^{-1}), M
殻に2つホールがある状態 (M^{-2}), 2光子吸収できる
状態の割合 (実線), パルス波形 (破線)。参考文献7)
の図3を修正して掲載

きいので、5.6 keVでは2光子吸収することはできない。

図5のような様々な状態の時間変化の中で2光子吸収可能なものの割合を考慮して、2光子吸収の強度依存性を計算すると、図4のように実験結果をよく再現できることが分かった。図4では2光子吸収断面積のみをパラメータとしてシミュレーションと実験結果を合わせた。この時フィッティングによって決められた2光子吸収断面積は $6.4 \times 10^{-60} \text{ cm}^4 \text{ s}$ であった。これは原子番号でスケールした水素様Ge (Ge^{31+})の理論値、 $1.0 \times 10^{-59} \text{ cm}^4 \text{ s}$ に近い値となっている。

2光子吸収では遷移の選択則が1光子吸収と異なる。つまり、1光子吸収では1s電子はp軌道に励起されるが、2光子吸収ではd軌道に上げることが可能になる。物性や材料分野で注目を集めている高温超伝導体をはじめとする3d遷移金属化合物では、3d電子が重要な役割を担っている。選択則のため、通常のX線吸収分光で3d電子を直接見ることは難しい。もし、2光子吸収を使って分光を行えば、それが可能になると考えられ、幅広い応用が期待される。

4 まとめ

本稿ではXFELを用いて初めて可能になった2光子過程を概説してきた。逐次的な2光子過程であるDCHの生成が確認されたことは、1フェムト秒にも満たない短寿命のSCH状態の原子がX線と相互作用することを示している。今回、実験に用いたX線強度ではSCH状態での光イオン化は全体の0.04%に過ぎず、問題になるレベルではない。しかし、本稿執筆時点ではSACLAの出力は、DCHの実験を行った2012年比べて5倍程度向上している。現在も世界中でXFELの高出力化や短パルス化が研究されており、今後もピーク強度は継続的に増大していくと期待される。また、光学系の発展も

目覚ましく、より高効率の集光システムによって、試料位置での X 線強度は更に高くなっていくと予想される。

X 線の散乱や吸収では K 殻の電子が大きな役割を担っており、K 殻での SCH 状態や DCH 状態は、測定結果に大きな影響を与える。例えば、ピーク強度が DCH の実験時より 2 桁高くなると、数%の影響が現れることになり、精密な測定は行えない可能性がある。多光子過程であるそれらの影響は、ピーク強度に対して非線形な依存性を示すため、規格化が困難になる。この規格化の問題は、集光点内での試料位置や XFEL の強度揺らぎによって、より深刻になる。このことが、従来の測定方法に強度の上限を与える可能性がある。一方で、従来の枠組みを超えて、非常に強い X 線を用いた新しい測定法の研究も始まっている。例えば、構造解析に必要な位相を決定する MAD (multiwavelength anomalous diffraction) 法を、高強度領域に拡張する試みがなされている⁹⁾。

X 線 2 光子吸収では、実際に SCH 状態のような過渡的な状態との相互作用が顕在化する事例を見た。強力な X 線により原子のイオン化が進行し、フェムト秒のパルス時間内で電子配置が刻々と変化していく。電子状態によっては 2 光子吸収が起こらないため、強度依存性は簡単には説明できないことが判明した。しかし、電子配置の時間発展をシミュレーションすることで、試料本来が持っていた物理量である 2 光子吸収断面積を見積もれることが示された。このような解析方法が、2 光子吸収分光のような

応用に使える精度を持っているのかどうかは今後の研究を待たなければならない。

XFEL の出現によって、これまで手が届かなかった高強度 X 線領域での測定が可能となった。その結果、タンパク質の構造解析などで大きな成果が上げられている。同時に、従来型の測定法での問題点も明らかになってきた。一方で、高強度 X 線を用いて初めて可能となる測定方法も出てきており、一種の分水嶺にたどり着いているようである。いずれに向かうにしても今後の展開が楽しみである。

本稿で紹介した研究は参考文献 6, 7) の共著者との共同研究であり、JSPS 科研費 (23360038) の助成を受けて、SACLA の BL3 にて行った (課題番号: 2012A8025, 2012B8006, 2013A8002)。

参考文献

- 1) Emma, P., *et al.*, *Nature Photon.*, **4**, 641–647 (2010)
- 2) Ishikawa, T., *et al.*, *Nature Photon.*, **6**, 540–544 (2012)
- 3) Hirata, K., *et al.*, *Nat. Methods*, **11**, 734–736 (2014)
- 4) Chapman, H.N., *et al.*, *Nature*, **470**, 73–77 (2011)
- 5) Son, S.-K., *et al.*, *Phys. Rev. A*, **83**, 033402 (2011)
- 6) Tamasaku, K., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 043001 (2013)
- 7) Tamasaku, K., *et al.*, *Nature Photon.*, **8**, 313–316 (2014)
- 8) Fukuzawa, H., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 173005 (2013)
- 9) Son, S.-K., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 218102 (2011)