

# 直接 2 光子吸収を用いた X 線非線形分光法の実現

玉作 賢治  
Tamasaku Kenji

## 1. はじめに

X 線自由電子レーザーが 2009 年に LCLS (Linac Coherent Light Source, 米国) が発振して以来 10 年間、日本の SACLA (SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser 2011 年発振) と 2 台で、超短パルス・高強度 X 線の利用研究を牽引してきた。LCLS は繰返し周波数とパルスエネルギーで勝り、SACLA は高い安定性で対抗してきた。SACLA には、もう 1 点、X 線集光ミラーの世界的な開発拠点の SPring-8 サイトに建設されたという地の利がある。これが SACLA の安定性と組み合わせ、高ピーク強度 (パルスエネルギー / パルス幅 / 断面積) の利用では一段有利であった。実際、SACLA の 50 nm 集光装置を使えば、 $10^{20}$  W/cm<sup>2</sup> という桁違いの高ピーク強度が実現できる<sup>1)</sup>。そして、高ピーク強度が必要な X 線領域の非線形光学過程<sup>2,3)</sup>では、SACLA から多くの初観測が報告されてきた。

しかし、X 線非線形光学過程を応用した新手法を考えたとき、高ピーク強度が仇となる場合がある。例えば、 $10^{20}$  W/cm<sup>2</sup> という高ピーク強度は、光子エネルギー 10 keV 換算で、6,000 光子 / Å<sup>2</sup> / fs に相当する。パルス幅が 10 fs 程度なので、多数の X 線光子が励起状態の原子と相互作用してしまう。つまり、高ピーク強度では試料の本来の状態 (基底状態) の計測は難しいと考えられる。著者のグループでも X 線非線形光学過程の 1 つである直接 2 光子吸収過程で、このような状況を観測してきた<sup>4,5)</sup>。

本稿では、直接 2 光子吸収が単なる学術的な興味を超えて物質研究に役立つこと、及び、そのために取り組んできた研究について紹介する<sup>6)</sup>。なお、直接 2 光子吸収を逐次的な 2 光子吸収と混同する恐れ

がないので、以下では単に 2 光子吸収と呼ぶことにする。

## 2. 2 光子吸収とその可能性

2 光子吸収では、2 つの光子を同時に吸収する。「同時」とは、途中で現実の状態に移行しないという意味である。量子力学的描像では、途中は仮想的な状態にあると考える。例として、原子内で一番内側の電子軌道 (1s 軌道) から、自由空間に電子を励起する場合を考える。束縛を解くのに必要な最小のエネルギー (吸収端) を  $E_k$  とし、X 線の光子エネルギーは  $E_k/2$  とする。このとき 1s 電子が 1 光子だけ吸収して、自由状態に仮想的に移ると考える。この仮想的な状態はエネルギーが  $E_k/2$  以上足りない。しかし、不確定性原理により、ごく短時間であれば許される。その時間は不足エネルギーの逆数程度、つまり  $2\hbar/E_k$  程度 (0.1 アト秒程度) になる。ただし、 $\hbar = h/2\pi$  で、 $h$  はプランク定数である。最終的に、もう 1 光子吸収してエネルギーの辻褄の合う現実の状態に移る。0.1 アト秒内に 1 原子に 2 光子当てるので、かなりのピーク強度が必要になる。

ところで、直接 2 光子吸収には、まさに 2 光子を吸収することによる面白い性質がある<sup>2,3)</sup>。それは、1 光子吸収で移れる電子軌道と 2 光子吸収とではパリティが違う点である (図 1(a))。1 光子吸収で移動できるのは s 軌道と p 軌道の間 ( $s \leftrightarrow p$ ) や  $p \leftrightarrow d$  で、 $s \leftrightarrow s$  や  $s \leftrightarrow d$  は禁制となる。この選択則が 2 光子吸収では反転する。例えば、 $s \rightarrow d$  のとき途中で仮想的に p 軌道に移って  $s \rightarrow p \rightarrow d$  となるためである。高温超伝導体等の機能性材料が数多く発見されている 3d 遷移金属化合物では、3d 電子が重要な役

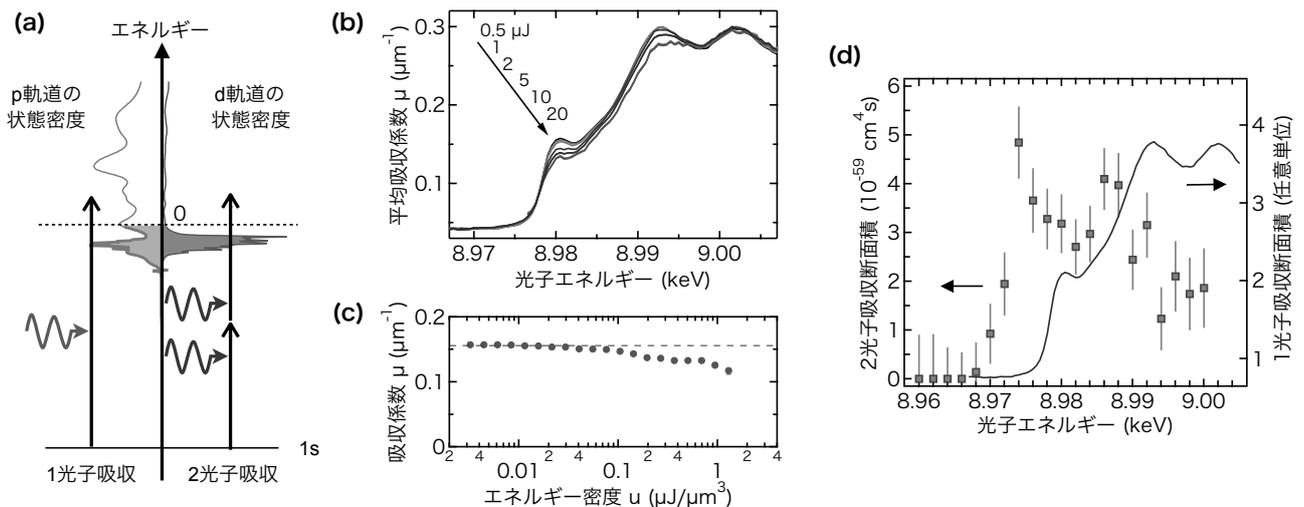


図1 銅における直接2光子吸収分光

(a) 1光子吸収と2光子吸収の模式図。1s電子が1光子吸収すると4p軌道に移る。2光子吸収では3d軌道に移れる。(b) 1光子吸収スペクトル(XANES)の強度依存性。(c) 8.98 keVでの吸収係数のエネルギー密度依存性。(d) 2光子吸収スペクトル。比較のために1光子吸収スペクトルも重ねて表示した

割を担っていると考えられている。現在は、3d電子を調べるのに2p→3d遷移が使われるが、これは軟X線になるので制約が多い。もし、2光子吸収を使った分光ができれば、硬X線で1s→3dを使う新しい計測法が実現すると期待される。

### 3. 高強度X線の影響

これまで2光子吸収は $10^{19}$ W/cm<sup>2</sup>程度の高ピーク強度で観測されてきた<sup>4,5,7)</sup>。しかし、この強度になるとパルス幅内で電子状態が変化してしまい、試料本来の状態を測定できない。似たような問題にタンパク質結晶構造解析がある。タンパク質は線量が高くなると構造が壊れてしまう。これを回避するためにdiffract-before-destroy法が開発された。構造喪失に時間がかかることを利用して、それより短いパルスの高強度X線を使って損傷前に1ショットで測定するというアイデアである。これは構造解析には有効だが、今の問題を解決できない。その理由は2つある。まず、電子状態の変化はフェムト秒以下の超高速現象であること。そして、吸収分光に必要な光子エネルギー分解能、例えば1eV、ではフェムト秒以下のパルスを作れないためである。フーリエ限界のため1eVのバンド幅では、パルス幅は1.8 fs以上になるためである。

このため、試料本来の電子状態を2光子吸収で調

べるには、

(A) 試料本来の電子状態が測定できなくなる閾値しきいの決定。

(B) 閾値以下で直接2光子吸収を測定する技術開発。が必要となる。やや専門的な(B)は次節で簡単に触れることにして、(A)を詳しく見ていく。

まず、原子単体で考える。原子の吸収断面積を $\delta$ とすれば、あるフルエンス $F$ (光子数/断面積)で吸収が起こる確率 $P$ は、 $P=F\delta$ となる。もし、 $P>1$ となれば、パルス内で原子は1回は励起される。このとき、測定に励起状態の情報が混ざる可能性が高い。なお、 $\delta=10^{-20}$ cm<sup>2</sup>、パルス幅10 fs、光子エネルギー10 keVとすると、 $10^{19}$ W/cm<sup>2</sup>で $P\sim 1$ になる。逆に、 $P\ll 1$ ならば問題なさそうである。

しかし、この単純な見積もりは固体には使えない。吸収で生じた光電子が周囲の原子に衝突して、電離してしまうためである。この衝突電離のため1回の吸収(光電効果)で大量の電子(2次電子)が、しかも、10 fs程度で生じる<sup>8)</sup>。局所的に同時に光電効果が起こると、電子系の温度は急上昇し、試料はプラズマ化する。このため、 $P\ll 1$ であっても試料本来の電子状態が測定できない可能性が高い。

現時点では閾値を理論的に求める方法はない。そこで、通常(1光子過程)のX線吸収端近傍構造(XANES, X-ray absorption near edge structure)を高強度で測定して実験的に決定した。図1(b)に銅箔

の XANES のパルスエネルギー依存性を示す。パルスエネルギーが増えると吸収端付近の構造に変化が現れ、高パルスエネルギーでは吸収端が移動していくことが分かる。なお、この測定での集光径は  $1.5 \times 1.6 \mu\text{m}^2$  で、パルス幅は 8 fs である。後で述べる 2 光子吸収分光も同様であるが、1 ミクロンの集光径を保ったまま光子エネルギーをスキャンが可能なのは、SACLA のビームと光学系が非常に安定しているためである。

さて、スペクトル変化からは  $2 \mu\text{J}$  あたりが閾値に思えるが、それほど単純ではない。試料内を進むにつれて、吸収によりパルスエネルギーが減るためである。測定されるのは、パルスエネルギーに対応した吸収係数の深さ方向の平均にすぎない。そこで、測定した透過率のパルスエネルギー依存性を再現するような吸収係数  $\mu$  の関数形を求める必要がある。また、スペクトル変化は 2 次電子が原因と考えられるので、 $\mu$  は吸収したエネルギー密度  $u$  で決まると考えるのが自然である。

図 1 (c) に XANES の最初のピークで  $\mu(u)$  を求めた結果を示す。これから閾値は  $u=0.02 \mu\text{J}/\mu\text{m}^3$  付近にあり、それ以上で  $\mu$  が減少することが分かる。この閾値を原子あたりに換算すると、 $1.5 \text{ eV}/\text{atom}$  に相当する。比較対象として適切かどうか議論の余地があるが、銅の融点でのエネルギー密度は  $0.1 \text{ eV}/\text{atom}$  程度なので、それよりはかなり高い。

## 4. 2 光子吸収分光

試料本来の電子状態を測定できる閾値が決まり、2 光子吸収分光が可能となった。銅の 1s 電子で直接 2 光子吸収をさせる場合、励起 X 線は  $E_k/2=4.5 \text{ keV}$  付近となる。ここで光子エネルギーを変えながら、2 光子吸収のパルスエネルギー依存性から断面積を求め、2 光子吸収スペクトルを得る。吸収全体に対する 2 光子吸収の寄与は微小なので、これを透過率からは決定できない。そこで、2 光子吸収した励起状態からの蛍光 X 線を測定する。このとき、1 光子吸収で蛍光 X 線が発生すると、2 光子吸収の寄与が見えなくなる。そこで、X 線自由電子レーザーからの 2 次光 (9.0 keV) と 3 次光 (13.5 keV) を除去する必要がある。今回の光学系では、2 次と 3 次はそれぞれ 15 桁と 11 桁(共に理論値)も弱くできている。この結果、

パルスエネルギーが  $1 \mu\text{J}$  程度でも 2 光子吸収断面積が決定できるようになった。集光径は  $1.5 \times 1.6 \mu\text{m}^2$  で、パルス幅は 8 fs なので、ピーク強度は  $10^{15} \text{ W}/\text{cm}^2$  程度である。これは以前より 4 桁も低い。なお、この条件では  $u=0.093 \mu\text{J}/\mu\text{m}^3$  となり、先の閾値を超過する。しかし、このエネルギー密度でも図 1 (c) で示した吸収係数の変化は十分小さいので、ほぼ基底状態を反映していると考えている。

図 1 (d) が今回測定された銅の 2 光子吸収スペクトルである。比較のために、1 光子吸収スペクトルも重ねて表示してある。2 光子吸収スペクトルの横軸は励起光子エネルギーの 2 倍にしてある。

図から明らかなように、2 光子吸収スペクトルにも吸収端が存在する。しかし、2 光子吸収の吸収端はエネルギーが低く、ピークの位置等スペクトルの形状も異なる。これらに違いについて順番に考察する。

銅は金属なので、両吸収端とも 1s 電子がフェルミ面上に励起されるエネルギーに対応している(図 1 (a))。したがって、1 光子と 2 光子でも同じエネルギーに吸収端が現れるはずである。実は、この違いが 2 光子吸収で 3d 軌道が見えていることを支持している。吸収により 1s 電子がいなくなると、原子核の遮蔽が弱まる。そして、電子はより強く束縛される。このとき、原子核に近い 3d 軌道のエネルギーの低下は、4p 軌道に比べて大きい。この差が吸収端の移動の原因と考えられる。実際に数値計算で求めた束縛エネルギーの減少と吸収端の移動量はよく一致している。

次に、スペクトル形状では、吸収端に向けた発散的な依存性が特徴的である。これは、Al 等の単純金属の吸収スペクトルと同様に、アンダーソンの直交定理で説明できると考えられる<sup>9)</sup>。しかし、スペクトル形状と 3d 電子の状態の対応を定量的に議論するためには、より詳細な理論研究を待たなければならない。

## 5. 展望

今回、著者のグループは世界で初めて 2 光子吸収を利用した X 線非線形分光法に成功した。この成功により、X 線自由電子レーザーによる X 線非線形光学の研究は、基礎研究だけでなく応用も視野に入

れるフェーズに移行したと考えている。現在は、基底状態が測定できなくなるエネルギー密度の閾値や2光子吸収スペクトルの解釈等の理論研究が遅れており、今後の進展が望まれる。特に、XANESの変化が比較的低強度で見られたことは、X線自由電子レーザーを使う様々な測定の設定に影響すると思われる。今後の応用展開には、閾値より低いピーク強度で2光子吸収スペクトルを測定する技術開発が必要と思われる。

2017年にはEuroXFEL（ドイツ）、SwissFEL（スイス）、PAL-XFEL（韓国）と立て続けに新施設が登場した。そして、LCLSはアップグレード工事に入った。X線自由電子レーザーは一部の専門家が使う特殊な装置ではなくなっている。これに呼応して、X線の非線形光学が様々な分野で役立つと期待している。

## 参考文献

- 1) Mimura, H., *et al.*, *Nat. Commun.*, **5**, 3539 (2014)
- 2) Boyd, R., *Nonlinear Optics* (2003)
- 3) 玉作賢治, X線の非線形光学 (2017)
- 4) Tamasaku, K., *et al.*, *Nature Photon.*, **8**, 313-316 (2014)
- 5) 玉作賢治, *Isotope News*, No.725, 2-5 (2014)
- 6) Tamasaku, K., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **121**, 083901 (2018)
- 7) Ghimire, S., *et al.*, *Phys. Rev. A*, **94**, 043418 (2016)
- 8) Hau-Riege, S.P., *High-Intensity X-rays-Interaction with Matter* (2011)
- 9) de Groot, F., *et al.*, *Core Level Spectroscopy of Solids* (2008)

((国研)理化学研究所)