

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610081

研究課題名(和文) X線非線形光学を用いた可視光領域のミクロな感受率の解明

研究課題名(英文) Investigation of microscopic susceptibility in visible region using X-ray nonlinear optics

研究代表者

玉作 賢治 (Tamasaku, Kenji)

独立行政法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・チームリーダー

研究者番号：30300883

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：光学応答は物性の理解に極めて有効であるが、回折限界のため原子分解能を達成できないという制限がある。一方で研究代表者はX線パラメトリック下方変換を利用することで、真空紫外光に対する物質の光学応答をX線の持つ原子分解能で解明することに成功している。本研究では、この手法を可視光領域に応用してミクロな光学応答を解明することを目指した。微弱な非線形光学過程を測定できるようns精度の同時係数回路と可視光およびX線の高効率検出システムを開発した。しかしながら、試料の蛍光とBragg反射されたX線の偶発的な同時計数を十分に抑えることができず、可視光へのX線パラメトリック下方変換の観測には至らなかった。

研究成果の概要(英文)：The optical response of solid is useful to understand the physical property of materials. However, the spatial resolution cannot reach the atomic level due to the diffraction limit. Recently, we succeeded in visualizing the optical response to the vacuum ultra-violet light with an atomic resolution using X-ray parametric down-conversion (XPDC). Based on this result, the aim of this research was set to reveal the microscopic optical response to the visible light by XPDC. To measure the weak signal, a coincidence circuit with a ns-time resolution and high-efficiency detecting systems for the visible and the X-ray photons were developed. Nevertheless, suppression of the accidental coincidence between the visible fluorescence and the Bragg reflected X-rays was not sufficient, which prevented observation of XPDC into the visible region was not observed.

研究分野：X線光学

キーワード：X線 非線形光学 光学応答

1. 研究開始当初の背景

光物性という研究分野は長い歴史をもち、現在も物質の研究手段として中心的な役割を担っている。これは光学的性質が、物質の発現する様々な物性を理解する上でも、また、その性質を利用した各種機能素子・材料を開発する上でも、極めて重要なためである。これまでの光物性の実験的な知見はマクロな、あるいは、平均的な物理量-例えば、反射率、透過率、光学伝導度-に限られてきた。これは回折限界により半波長より細かい構造を見られないためである。言い換えると、物質の光学応答あるいは電荷応答は、運動量空間の原点付近のみしか調べることが出来ない(図1)。一方でもう一つの重要な性質である磁気応答に関しては、中性子非弾性散乱から広い運動量空間で調べられている。このような電荷応答と磁気応答の知見の差は、単に光物性の理解が深まらないだけでなく、物性全体の理解の妨げとなりうる。例えば、高温超伝導体や関連物質では $Q=(\pi,\pi)$ 付近に特徴的な磁気励起があることが知られている。しかし、これと比較すべき電荷応答は原点以外不明である。

これまで、我々はX線領域の非線形光学応答の一種であるX線パラメトリック下方変換を用いて、真空紫外領域の感受率の空間構造、 $\chi(r)$ 、を原子分解能で解明できることを実証してきた[K.Tamasaku *et al. Nature Phys.* **7**, 705 (2011).]。しかし、真空紫外領域より低エネルギー側での測定は報告がない。もし、我々の手法を可視光領域まで拡張できれば、光物性研究に大きく貢献できると期待される。

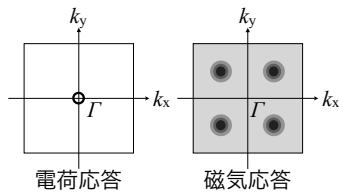


図1. 運動量空間で見た低エネルギー励起の模式図。電荷応答はΓ点近傍しか測定できないが、磁気応答は広い範囲を見ることが出来る。

2. 研究の目的

上記のような状況のもとで、本研究では、

- (1) X線からX線と可視光に分かれるX線パラメトリック下方変換の世界初観測。
 - (2) 2次のX線非線形感受率を決定し、可視光に対するマイクロな感受率との関係を解明する。
- ことの2点を目標とした。

3. 研究の方法

前述のように我々はX線と真空紫外光が係

る2次の非線形感受率から真空紫外光のマイクロな光学応答が解明可能なことを示している。従って、本研究ではX線と可視光に係る2次の非線形感受率を測定できれば良い。このために、まず、X線(X)と可視光(V)の和周波発生($X+V \rightarrow X$)を利用することが考えられる。これは、強力なピーク強度を持つX線自由電子レーザーとチタンサファイアレーザーを用いて最近観測された[T.E.Glover *et al. Nature* **488**, 603 (2012).]。しかし、この方法ではX線レーザーのピークパワーが不明、群速度の整合が困難、侵入長が異なる等の理由で、光物性を定量的に議論するのは難しいと考えられる。一方で、その逆過程であるパラメトリック下方変換($X \rightarrow X+V$)ではX線のみを照射するので、和周波発生より解析が簡単になる。代わりに、可視光へのX線パラメトリック下方変換では、信号が非常に微弱であるという問題がある。このため真空紫外領域での測定とは比較にならない超高 S/N の分光技術を開発しなければならない。

なお、非線形媒質としては可視～紫外領域で透明で、耐放射線性が高く、良質の単結晶が得られるダイヤモンドを選択する。

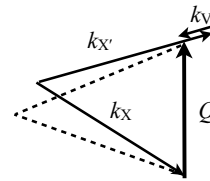


図2. 運動量保存。逆格子ベクトルQを用いて運動量を保存する。 k_x と k_y を反平行にすることで点線のBragg反射から遠ざける。

4. 研究成果

(1)測定方法の検討

可視光へのX線パラメトリック下方変換の観測は非常に困難であることが予想されるので、計測方法に関して十分に検討を行った。

①位相整合条件

X線からX線と可視光に分かれるX線パラメトリック下方変換の条件を検討する。この過程では、エネルギーと運動量の両方が保存されなければならないので、

エネルギー保存則： $|\mathbf{k}_x| = |\mathbf{k}_x'| + |\mathbf{k}_v|$

運動量保存則（位相整合条件）：

$\mathbf{k}_x + \mathbf{Q} = \mathbf{k}_x' + n\mathbf{k}_v$

が満たされる必要がある。ここで、媒質中の波数を \mathbf{k} 、屈折率を n とする。添字のXとVは、それぞれX線と可視光の物理量を示す。また、 \mathbf{Q} は逆格子ベクトルである。 \mathbf{Q} を使うため、X線パラメトリック下方変換は非線形回折として観測される。

可視光の波数はX線に比べて極めて小さいので、幾何学的にBragg反射($\mathbf{k} + \mathbf{Q} = \mathbf{k}_0$)の近傍でX線パラメトリック下方変換が起こ

る(図2)。少しでも Bragg 反射から遠ざけるために、図2のように可視光とX線が逆向きに発生する配置を選ぶ。それでもX線に比べて可視光の光子エネルギーは4桁程度小さいので、X線パラメトリック下方変換で発生するX線を Bragg 反射などからうまく分離しなければならない。このために光子エネルギー分解能の高い測定システムが必要になる。

②光の計測システムの設計

図2のような配置を選択しても、測定装置の持つ有限のエネルギー分解能のために位相整合条件は広がる可能性がある。そこでダイヤモンドで10 keVのX線から2 eVの光へのパラメトリック下方変換を例に検討した。図2の配置に固定しても、図3に示すように10 keV、2 eV以外にも様々な光子エネルギーの組合せでエネルギー保存と位相整合条件が満たされることが分かる。

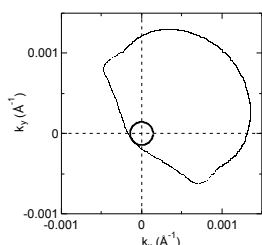


図3. ダイヤモンドの位相整合面の断面。Bragg 反射から0.06度ずらした場合で計算。屈折率の波長依存のため、いびつになる。中央の円は、2 eVの可視光。2つの曲線が接する所で2 eVの光に対して位相整合する。

図3の位相整合面は2 eVの光の円と1点で接するが、入射光や測定装置のバンド幅が有限であるため広い範囲で位相整合条件が満たされる。例えば、バンド幅が1 eVの場合、光は頂角35°程度の円錐の中に放射される。

以上の検討から、可視光へのX線パラメトリック下方変換を効率的に観測するためには、大口径のレンズが必要であることが分かる。普通の球面レンズでは球面収差により分光性能が劣化することが予想される。そこで可視光の放射範囲に合わせて専用の非球面レンズを設計・製作した。

X線を照射するとダイヤモンドからは様々な波長の蛍光が放射される。そのまま計測するとパラメトリック下方変換で生成された光が埋もれてしまうので、分光する必要がある。グレーティングを用いた分光器などは大掛かりで効率も低く問題がある。そこで、干渉フィルターを用いることにした。

分光した光は、後で述べる同時係数を行うために、ナノ秒の時間分解能をもつ光電子倍增管(PM)で光子計数する。PMには特に暗電流の少ないものを選択した。

③X線の計測システムの設計

図3から分かるように位相整合する領域は、可視光から見ると広いが、波数が非常に大きいX線から見るとごく限られている。このため、X線は頂角1 mrad程度の円錐の中に指向性を持って放射される。先に議論したようにBragg反射の近くであるので、分光することで入射光と同じ光子エネルギーを持つX線を除外しなければならない。X線の分光には完全結晶が使われるが、発散ビームではそのまま使うことができない。そこで放物面鏡とチャンネルカット結晶を組合せて分光器を構築する。つまり、放物面鏡でX線を平行化し、それを完全結晶で分光する。

分光したX線はアバランシェフォトダイオード(APD)で計数する。APDを使うのは以下で議論する同時係数を行うためである。

④同時係数装置の設計

ダイヤモンドから放射される光とX線を空間と光子エネルギーで制限しても、X線パラメトリック下方変換の微弱な信号を捉えるのは困難が予想される。そこで、パラメトリック下方変換で生成される光子対(光とX線)の同時性も利用する。すなわち、光とX線が“同時に”計測された時だけ信号と見なすことにする。

実験を行うSPring-8では40 psの幅を持つX線パルスが最小間隔1.96 nsで放射されている。このパルス性を活用するためには、使用する電気回路の時間分解能として1 ns程度が要求される。これは十分に達成可能な値である。そこでNIM規格のモジュールを組合せて、図4の概念図に示すような同時係数装置を構築した。この装置では4つの異なる時間差で同時係数を並行して行えるように工夫することで、位相整合条件依存性だけでなく、光とX線の同時性からもパラメトリック下方変換の判別を行えるようにした。

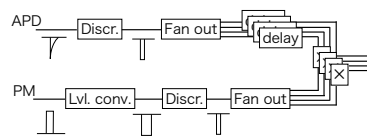


図4. 同時計数回路の概念図。X線と可視光の検出器の出力を整形して、時間をずらせてANDをとる。4つの異なる時間差を並列に測定できる。

⑤同時係数装置の調整

測定で同時係数装置を使用するためには、予め2つの検出器の時間を正確に合わせておかなければならない。実際に信号を見ると、X線の方はSPring-8からのパルスと同期して観測されるが、光の方は連続的であることが判明した。これは比較的寿命の長い蛍光の影響である。このため時間合わせは困難であることが判明した。

そこで孤立バンチをもつ運転モードでの調整を試みた。このモードでは前後に約1.5

μs の間隔をもった単一パルスを利用できる。十分な間隔があるので、蛍光がある時刻から立ち上がるのが観測された。この立ち上がりが単一パルスの時刻に対応する。これによって2つの検出器の時間を合わせることができた。その精度は 1.5 ns であった。

しかし、孤立バンチをもつ運転モードではそれ以外のバンチを測定に使用することができない。このため、パラメトリック下方変換の測定では S/N の向上が難しいことが分かった。

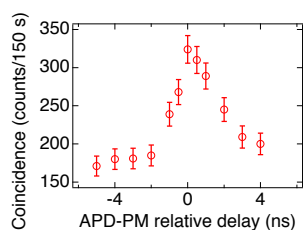


図 5. 孤立 X 線パルスを使わずに時刻を合わせる方法。連続的な X 線パルスでもある程度の間隔があれば、2つの検出器の時刻を ns 精度で合わせられる。

S/N を向上させるには全ての X 線パルスを利用すべきである。しかし、連続する X 線パルスが時間分解能程度になると、異なるパルス間で同時計数する可能性が生じて不都合である。そこで等間隔に X 線パルスが放射されて、かつ、その間隔が 23.6 ns 離れているモードの利用を考えた。

さらに孤立バンチを使わずに時刻を合わせる方法が必要となる。既に孤立バンチを使っている程度の時刻合わせが出来ているので、2つの検出器の相対的な時間差を変えながら同時係数の測定を行った。その結果、図 5 のようにある時刻でピークを持つような依存性が観測された。このピークの条件で2つの検出器の時刻があっていると考えられる。

⑥測定条件の最適化

実際に測定してみると Bragg 反射の影響が非常に強いことが判明した。また、長波長の光では、ダイヤモンドの蛍光が強いことも分かった。これらの効果を2つとも抑えるためには、より短波長の光が生成されるような条件にする必要がある。そこで、可視光領域での測定を諦めて、紫外領域での測定を行った。紫外領域で 350 nm 、 340 nm 、 320 nm の3つの波長で測定を行い、最終的に 320 nm が最も測定しやすいと結論づけた。

また、入射 X 線のバンド幅も最適化する必要がある。そこで、Si220 と Si333 反射のチャンネルカット結晶で分光して測定を行った。その結果、Si333 反射で分光したほうが S/N が良いことが判明した。

⑦測定結果

上記の条件で1点当り63分間積算したデータを図 6 に示す。横軸はダイヤモンド結晶

への照射角依存性であり、Bragg 角からズレで示している。2つのグラフはそれぞれ同時係数率と APD を 4 ns 遅らせた偶発的な同時係数率を表している。同時係数の信号では位相整合条件である 0.14° 付近に信号の増大が観測されたが、統計精度が不十分である。これと比較すべき偶発的な同時係数には、特に増大が見られなかったが、こちらも十分な統計精度が得られていない。

図 6 の結果は合計 20 時間以上の積算で得られた。これ以上測定時間を延長しても S/N の劇的な改善は望めない。すなわち、現在の測定系の S/N では紫外光への X 線パラメトリック下方変換の観測は困難であると考えられる。しかし、今後、光学系の最適化を進めて S/N を数倍改善できれば、観測可能であると期待される。

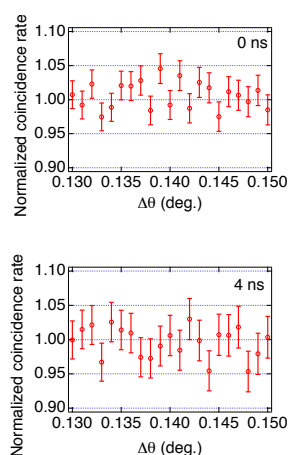


図 6. 同時計数率の位相整合条件依存性。 0.14° 付近で位相整合する。上は同時計数率。下は APD を 4 ns 遅らせた時の偶発的な同時計数率。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

1. 玉作賢治、「X線非線形光学と物質科学」、理研-東大-阪大ジョイントセミナー、2014年10月16日、大阪大学中之島センター(大阪府)
2. 玉作賢治、「結晶によるX線回折と分光器」、第27回放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2014年1月12日、広島国際会議場(広島県)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

玉作 賢治 (TAMASAKU, Kenji)

独立行政法人理化学研究所・放射光科学総
合研究センター・チームリーダー

研究者番号：30300883