

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03597

研究課題名(和文) 高強度X線と物質との相互作用の解明

研究課題名(英文) Study on interaction between intense X-rays and materials

研究代表者

玉作 賢治 (Tamasaku, Kenji)

国立研究開発法人理化学研究所・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) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：高強度X線を照射すると物質の電子状態はフェムト秒で激しく変化していく。このため高強度X線を用いて、物質本来の状態を調べることは困難と考えられてきた。本研究では、X線吸収分光で物質が本来持っているスペクトルを測定できる閾値を初めて実験的に決定した。この閾値は、これまで原子系で考えられてきたようなフルエンスではなく、吸収エネルギー密度で決められていることが判明した。この知見を活かして、X線領域ではじめて2光子吸収分光を行った。また、共鳴2光子吸収過程を調べ、衝突イオン化により電子状態が変化していることを蛍光X線スペクトルから明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Intense X-rays alter the electronic state of materials on the femtosecond time scale. This makes it difficult to study the intrinsic property of materials using intense X-rays. In this project, the threshold below which the intrinsic X-ray absorption spectrum can be measured is determined experimentally. The threshold is not given by the fluence, which is considered to be important for the atomic system, but by an absorbed energy density. Using this new knowledge, two-photon absorption spectroscopy is performed for the first time in the X-ray region. In addition, resonant two-photon process is studied, and it is shown by analyzing the fluorescence spectra that the impact ionization process changes the electronic state.

研究分野：X線光学

キーワード：X線 非線形光学 量子ビーム 高性能レーザー

1. 研究開始当初の背景

X線領域で自由電子レーザーが実現したことで、フェムト秒の時間領域、完全な空間コヒーレンス、高いピークパワーを持つX線が利用できるようになった。その結果、基礎科学から産業応用まで広く利用されているX線計測法に、上の3つの特徴を活かした新しい可能性が与えられた。例えば、フェムト秒のパルス幅を使ったダメージフリーなタンパク質構造解析や、反応過程・構造相転移の時間分解測定などが可能になってきていた。

一方で、X線自由電子レーザーを用いた測定では、従来では考えられないような高強度のX線が試料に照射される。このとき、結晶構造のダメージが無視できるパルス幅であっても、電子構造は大きく変化している可能性が疑われた。実際に、我々の研究により、X線による光イオン化で内殻にホールのできた原子が、X線をもう一度吸収する過程が観測されていた。また、このような過程が、X線の2光子吸収を抑制することも判明していた。これらの研究結果は、高強度のX線を使うときに無条件で物質本来の電子状態を調べられないことを示している。

2. 研究の目的

今後、X線自由電子レーザーの出力が向上していくことは疑いの余地はなく、そのような光源で広範な応用研究を展開していくための基盤として、高強度のX線と物質との相互作用の解明を目的とした。

3. 研究の方法

- (1) X線と物質との相互作用によって放出される蛍光X線を計測するための大立体角・高分解能の発光分光器を開発する。
- (2) 開発した発光分光器を使って、様々な多光子過程に伴う蛍光X線を測定し、そのスペクトルからX線による電子状態の変化を理解する。

4. 研究成果

- (1) 高強度X線による吸収スペクトルの変化

特定の原子に着目したときに、その原子がパルスの終わりまでに光励起されるような強度では、原子本来の電子状態を測定することができなとて考えられてきた。すなわち、その原子の光吸収断面積を σ_{tot} としたときに、フルエンスが、

$$F_c = 1/\sigma_{\text{tot}} \quad (1)$$

を超えてしまうと、励起状態にある原子とX線が相互作用する確率が無視できないレベ

ルに達する。その結果、測定された物理量—吸収係数、散乱強度—は基底状態だけでなく励起状態のものも混ざってしまう。したがって、物質本来の状態を測定しようとするとき、X線のフルエンスは F_c より十分に低くしなければならないと考えられていた。

しかし、本研究で実際にX線強度を変えながら吸収スペクトルを測定したところ、想定より低い強度でスペクトルが変化することが判明した。この実験では銅箔を試料として、その透過率を測定した。スペクトルの測定は2結晶分光器を用いた。また、強度を上げるためにKBミラーで縦1.6 μm 、横1.5 μm まで集光した。X線のパルスエネルギーは、0.5 μJ から20 μJ まで変化させた。パルス幅を8 fsとすると、ピーク強度は $2.6 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ から $1.0 \times 10^{17} \text{ W/cm}^2$ と見積もられる。K吸収端直上(9 keV)でフルエンスを計算すると、 F_c の0.04%から1.7%に相当する。これは先に述べた F_c より十分低いという条件を満たしていると考えられる。

ところが、吸収スペクトルの変化は、2 μJ のパルスエネルギー(F_c の0.17%に相当)で見られることがわかった。さらに、パルスエネルギーを上げていくと、スペクトルが変化する領域が高光子エネルギー側に広がっていくこともわかった。

想定よりも低い強度で変化が見られた理由は次のように考えられる。 F_c は光イオン化しか起こらない孤立した原子に対して見積もった。しかし、固体では直接光励起される以外にも、周囲の原子が光イオン化されて生じる光電子による衝突イオン化も起こる。例えば、ダイヤモンドでの数値計算では、10 fs程度の間に数100個の2次電子が生成されるという報告がある。これがスペクトルに影響していると考えられる。

ところで吸収スペクトルは、試料の厚みに沿った積分値なので、そのままでは定量的な議論できない。試料中を進むにつれて強度が減衰していくためである。そこで透過率のパルスエネルギー依存性を解析して、正確な吸収係数、 μ 、を導き出す必要がある。透過強度、 I 、は、

$$\frac{dI}{dz} = -\mu(u)I \quad (2)$$

という微分方程式を解くことで求まる。ここで、吸収エネルギー密度、 $u=I\mu$ 、を導入した。2次電子の数は、フルエンスよりはむしろ吸収したエネルギー量に依存すると考えられるからである。

低強度の極限での吸収スペクトルから $\mu(u=0)$ が求まる。有限の u に対しては、式(2)を使って、パルスエネルギー依存性のデータにフィッティングすることで求めることができる。その結果、吸収係数が変化し始める閾値は、 $u=0.02 \mu\text{J}/\mu\text{m}^3 (=1.5 \text{ eV/atom})$ であることが判明した。このエネルギー密度は、レーザーアブレーション閾値である0.14 $\mu\text{J}/\mu\text{m}^3$

や溶融するエネルギー密度の 0.3 eV/atom と同程度となっていることも判明した。

(2) 物質本来の持つ直接 2 光子吸収スペクトルの測定

高強度 X 線を使った X 線自由電子レーザーの研究で、注目を集めているテーマの一つが X 線の非線形光学過程である。そこで、上の研究で得られた成果をもとに、銅の 2 光子吸収スペクトルの測定を試みた。

これまで測定された 2 光子吸収過程は、我々の報告も含めて、 F_c 付近の極めて高いフルエンスが使用された。これは 2 光子吸収過程の効率が低いためである。このような高いフルエンスを実現するためには、極限的な集光を行うことはもちろん、X 線自由電子レーザーのピンクビームをそのまま使わなければならない。ピンクビームのバンド幅が 40 eV 程度あるために、2 光子吸収過程を観測することはできても、スペクトルを測定することはできない。したがって、試料の電子状態を変化させない程度 ($0.02 \mu\text{J}/\mu\text{m}^3$ 以下) に弱めた、しかも単色化したビームで微弱な 2 光子吸収過程を測定しなければならない。

このために非常に高感度の計測システムを構築した。まず、高次光による 1 光子吸収は十分に抑える必要がある。そこで高調波除去ミラーとチャンネルカット分光器を組み合わせた。また、銅箔で励起光が散乱されるが、これが検出器に入ってしまうと偽の 2 光子吸収信号を生じる可能性がある。これにはアルミニウムのフィルターを調整して、励起光を十分に弱めることで対処した。さらに、励起光と蛍光 X 線を高精度で弁別できるように光子エネルギー分解能に優れた検出器を使用した。以上の工夫で、世界で初めて X 線領域で 2 光子吸収スペクトルの測定に成功した。

観測された 2 光子吸収スペクトルは、通常の 1 光子吸収スペクトルとは形状が大きく異なっていた。しかも、吸収端が低光子エネルギー側に 6 eV 程度シフトしていることが判明した。吸収端がフェルミエネルギーに対応するので、それより低いエネルギー領域への遷移は、パウリの原理によって禁止されている。

この矛盾は、内殻にホールが作られることで核の遮蔽が弱まる効果を考慮すると解決できる。まず、2 光子吸収では選択則により 1s から 3d への遷移が起きる。3d 軌道は原子核に近いので、核のポテンシャルの影響が大きい。今の場合、1s にホールができていますので、3d 軌道のエネルギーが低くなり、フェルミエネルギーより下に遷移が見えてしまうと考えられる。第一原理計算によれば、1s 軌道にホールができると、占有された 3d 軌道のエネルギーは 6.3 eV 下がることがわかっている。この値は、スペクトルで見られたシフトとよく一致する。逆にこのことが 2 光子吸収で、これまで 1 光子吸収では見ることが難し

かった 3d 軌道が調べられることを示すと考えられる。

(3) 共鳴 2 光子過程に見られる緩和過程の強度依存性

高強度の X 線を使うと内殻にホールができた状態の原子に、もう一度 X 線を相互作用させることが可能である。これを利用して、本来不可能な遷移を観測することができる。その一つとして共鳴 2 光子過程の観測を行った。

この 2 光子過程は逐次的なものである。まず、1 つ目の X 線光子で $L_{2,3}$ 殻にホールを作ると。この内殻空孔状態が緩和する前であれば、2 つ目の X 線光子で K 殻から $L_{2,3}$ 殻に共鳴励起させられる。最後に K 殻のホールが緩和するときに発生する蛍光 X 線を観測すれば、上のような共鳴励起が起こったことがわかる。

この実験も銅箔を用いて行った。励起 X 線の光子エネルギーは $K\alpha_1$ (8.048 keV) 付近に選んだ。蛍光 X 線は $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の両方を本研究で開発した発光分光器で測定した。

まず、励起光子エネルギーを $K\alpha_1$ 付近で走査すると、蛍光 X 線の発光スペクトルに対応する吸収スペクトルが測定できる。このとき吸収スペクトルは、 $1s^1 \rightarrow 2p^1$ に対応するメインのピーク以外に、 $1s^1 3d^1 \rightarrow 2p^1 3d^1$ と $1s^1 3p^1 \rightarrow 2p^1 3p^1$ に相当するピークも観測された。特に後者は、通常の蛍光 X 線スペクトルでは観測されない遷移である。同時に測定した $K\alpha_2$ スペクトルにも見られないことから、共鳴吸収測定が非常に高感度に許容な遷移を調べられることを示している。

次に、励起光子エネルギーが $K\alpha_1$ 線に完全に一致したときの $K\alpha_2$ スペクトルと共鳴蛍光スペクトルを調べた。 $K\alpha_2$ スペクトルでは、励起強度を上げるにしたがって、 $1s^1 3d^1 \rightarrow 2p^1 3d^1$ のサテライトピークが強くなっていくことがわかった。これは (1) で議論した衝突イオン化によって、3d 軌道にホールが作られるためと考えられる。

$K\alpha_2$ に比べて $K\alpha_1$ スペクトルは複雑である。まず、励起強度が弱い領域では、自然幅より狭い $K\alpha_1$ スペクトルが測定された。これは共鳴散乱が起こっているためと考えられる。励起強度を上げていくと、線幅が広がっていき、ついには自然幅より広がる。これは動的シュタルク効果で理解される。すなわち強力な励起光と原子が結合して、ラビ分裂が起こっていると考えられる。本研究で使われた励起強度では、まだ十分にラビ分裂が発達しておらず、サイドバンドは確認できなかった。これには、励起光がコヒーレントでないことも関係していることが数値シミュレーションからわかってきている。

(4) まとめと今後の展望

本研究によって、X 線吸収分光で物質本来のもつスペクトルを測定できる閾値が初め

で決定された。この値は、これまで考えてきた原子の吸収断面積の逆数で与えられるフルエンスではなく、吸収するエネルギー密度で決まることがわかった。これはスペクトル変化をもたらす要因が、固体では衝突イオン化であるためと考えられる。しかし、本研究で決めた閾値は、パルス幅に依存することが予想されるので、より詳細な研究が理論実験の両面から必要と考えられる。

高強度のX線がスペクトルに与える効果の理解をもとにして、世界で初めてX線の2光子吸収分光を行い、銅が本来持っている2光子吸収スペクトルを明らかにした。そして、2光子吸収スペクトルと1光子吸収スペクトルの違いから、これまで直接観測することが困難であった3d軌道を2光子吸収分光によって調べられることを示した。これによって通常の1光子吸収を用いたX線吸収分光法に加えて、それと相補的な情報を与える2光子吸収分光法の応用展開が期待される。

共鳴2光子吸収のスペクトルとそれに伴う蛍光X線スペクトルを調べた。その結果、励起強度を上げていくと3pや3d軌道にホールが生成されることが確認された。これは衝突イオン化によるものと理解される。また、高強度X線と2準位系の相互作用を調べ、動的シュタルク効果を確認した。今後、X線の量子光学への展開が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

1. K. Tamasaku, Y. Inubushi, I. Inoue, K. Tono, M. Yabashi, T. Ishikawa, "Inline spectrometer for shot-by-shot determination of pulse energies of a two-color X-ray free-electron laser", *J. Synchrotron Rad.* **23**, 331 (2016), 査読有り, 10.1107/S1600577515020196

[学会発表] (計6件)

1. K. Tamasaku, "SACLA: A Compact X-ray Free-Electron Laser", The 24th Congress of the International Commission for Optics ICO-24, 21 Aug. 2017, Tokyo, Japan.
2. K. Tamasaku, "Sequential, Resonant, and Direct Two-Photon Absorption of X-rays", Gordon Research Conference X-ray Science, 30 Jul. 2017, Easton, USA.
3. K. Tamasaku, "Ultrafast Interaction between Intense X-rays and Atoms", International Conference on Ultrafast Phenomena, 22 Jul. 2016,

Santa Fe, USA.

4. K. Tamasaku, "X-ray two-photon absorption and application to spectroscopy", 7th Ringberg Workshop on Science with FELs, 8 Feb. 2016, Ringberg, Germany.
5. K. Tamasaku, "What can we see with intense X-rays?", SAGAMORE XVIII, 8 Jun. 2015, Hotel Flamingo Resort, Italy.
6. K. Tamasaku, "X-ray nonlinear absorption and emission processes", SwissFEL Workshop, 19 May 2015, Paul Scherrer Institut, Switzerland.

[図書] (計1件)

1. 玉作賢治、「基本法則から読み解く物理学最前線 1 4 X線の非線形光学 SPring-8 と SACLA で拓く未踏領域」、共立出版株式会社、2017年2月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

玉作 賢治 (TAMASAKU, Kenji)
国立研究開発法人理化学研究所・
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