

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03474

研究課題名(和文) ダメージフリーなX線非線形分光法の研究

研究課題名(英文) Study on damage-free X-ray nonlinear spectroscopy

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) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：実験面では、直接2光子吸収に比べて4桁程度高効率な共鳴2光子吸収の観測に成功し、それを利用した非線形分光を実現した。これにより、原理的にダメージを受けない非線形分光が可能であることが示された。また、共鳴2光子吸収を蛍光X線分光に応用して、特定の発光過程を選択的に調べられることを示した。理論面では、簡約化密度行列方程式の数値解析を通じて、高強度X線パルス照射した銅のK殻吸収スペクトルが、X線強度とともに高エネルギー側にずれることを示した。これは3次の非線形効果であり、その要因が、電子-ホール間の強い引力による内殻軌道エネルギーの実効的な低下に起因することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

X線自由電子レーザーの実現により、フェムト秒の高強度X線が利用可能になったが、そのようなビームが測定対象に与える影響については、定性的にもよく理解されておらず、そもそもどういったことが起こるのかすら不明であった。本研究課題により、比較的低強度でも試料の電子状態の変化が起こること、そしてそれがどのように引き起こされるのかが理論的に明らかにされた。一方で、共鳴2光子吸収分光を用いれば、十分に低い強度で非線形分光が可能であることが示された。本研究で得られた知見が、X線自由電子レーザーを使った最先端計測を行う上で有用な指針を与えると期待される。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in observing resonant two-photon absorption, which is about four orders of magnitude more efficient than direct two-photon absorption, and applied it to realize nonlinear spectroscopy. The result indicates that damage-free nonlinear spectroscopy is possible in principle. It is also shown that the resonant two-photon absorption spectroscopy can study a specific transition in x-ray fluorescence process. Through numerical analyses of the density matrix equations, we have shown that the K-shell absorption spectra of copper undergo shifts toward high-energy side. It is a third-order nonlinear effect, whose origin can be traced to an effective lowering of the core orbital energy due to strong electron-hole attraction.

研究分野：X線光学

キーワード：X線自由電子レーザー X線非線形光学 ダメージ 密度行列理論

1. 研究開始当初の背景

米国のLCLS(2010年)、我が国のSACLA(2012年)の成功によって波長1オングストロームの硬X線領域でも実用的なX線レーザーが利用可能になった。これらX線自由電子レーザー(XFEL)からの高パルスエネルギーの超短パルスX線により、これまで観測できなかったX線と物質の非線形な相互作用、例えば、和周波発生、第2高調波発生、多光子吸収、可飽和吸収、誘導放出が観測され始めていた。本研究課題を開始した時点では、これらの非線形過程を利用した新しい分光法は報告されていなかったが、水面下ではX線非線形分光法の研究は進みつつあった。このようなX線非線形光学過程の分光法などへの応用展開は、これからの研究の重要なフロンティアになると考えられた。

2. 研究の目的

X線領域で非線形現象を起こさせるには、物質がダメージを受けるほどの高ピーク強度が必要とされる。このような高強度X線を照射すると、励起された物質はフェムト秒以下の超高速過程によって緩和し、電子状態が測定しているパルス幅内で変化してしまう。したがって、X線非線形分光、あるいはより一般的に高強度のX線を使って、意味のある情報を得るには、ダメージが起こる過程を理解し、何らかの方法によりその影響を回避する必要がある。そこで本研究課題では、2光子吸収過程に着目し、実験と理論の両面からダメージの影響を受けていない物質本来のスペクトルを測定する分光法の実現を目的とした。

3. 研究の方法

研究は実験的手法と理論的手法を併用して行う。

(1) 実現可能な2光子吸収過程を検討し、その観測を行う。さらに、その2光子吸収過程を用いた非線形分光を実現する。測定された非線形分光スペクトルから、ダメージの影響を含めて、どのような電子状態が見えているのかを検討する。

(2) 量子運動論に基づいて、X線パルスを照射した固体における内殻電子の励起ダイナミクスや、X線吸収スペクトルを算出するための理論的手法を開発する。その上で、銅のK吸収端スペクトルのX線強度に対する依存性や、高エネルギー光電子の衝突緩和・ダメージによる影響を、数値計算によって調べる。

4. 研究成果

(1) 共鳴2光子吸収過程の観測

当初、本研究課題では直接2光子吸収を利用したX線非線形分光を研究する計画であった。しかし、本研究課題に応募してから採択までの期間に直接2光子吸収分光の研究が想定外に進展し、銅箔にてK吸収端の直接2光子吸収スペクトルの測定に成功した。また、並行して行ったK吸収端の吸収スペクトルから、スペクトル形状が変化し始める閾値を決定することにも成功した。閾値は銅が吸収するエネルギー密度で与えられ、その値は $0.02 \mu\text{J}/\mu\text{m}^3$ と見積もられた。直接2光子吸収スペクトルは、 $0.093 \mu\text{J}/\mu\text{m}^3$ 程度で測定された。この値は閾値よりやや高いが、この程度であれば吸収スペクトルの吸収エネルギー密度依存性はまだ小さく、ほぼ銅本来の直接2光子吸収スペクトルが測定できたと考えられる。

一方で、現状の測定系を改良しても、閾値より十分低い強度で直接2光子吸収分光を行うことは困難であると考えられた。しかし、スペクトルに現れる変化が、試料の吸収するエネルギー密度で決まっている点に着目して、以下のような解決策を考案した。まず、パルスエネルギーを小さくして、吸収エネルギー密度を閾値以下にする。パルスエネルギーを小さくした分、パルス幅を短くしてピーク強度を向上させる。残念ながら、この方法には限界がある。通常、吸収スペクトルは1 eV程度のエネルギー分解能で測定する。このとき、パルス幅とエネルギー幅の間の不確定性原理により、1 eVのエネルギー幅のガウス型のパルスは、1.8 fsより短くできない。それでも、直接2光子吸収分光を行ったときのパルス幅が8 fs程度であったことを考えると、1.8 fsまで短パルス化すれば、ピーク強度を変えずに吸収エネルギー密度は閾値付近まで下げることができる。あるいは、吸収エネルギー密度を変えなければ、よりS/Nの高いスペクトルを測定可能である。現在、kHzからMHzといった超高繰り返しXFELの建設が進められている。したがって、将来的には、閾値より十分にパルスエネルギーを下げても信号が弱くなったとしても、現実的な測定時間でX線直接2光子吸収分光が可能と考えられる。ただし、それにはよりS/Nの高い測定系の開発も必要である。

X線直接2光子吸収分光に関する研究が一段落したので、本研究課題では逐次的な2光子吸収過程を用いた非線形分光の検討を開始した。一般に、2光子吸収の断面積 $\sigma^{(2)}$ は、 $\sigma_g \tau_e \sigma_e$ 程度となる。ここで、 σ_g と σ_e は基底状態と1光子を吸収した励起状態の吸収断面積、また、 τ_e は励起状態の寿命である。直接2光子吸収の場合、1光子を吸収した時点で仮想的な励起状態に移るので、 τ_e はほぼ励起X線の逆数程度で与えられ、0.1 アト秒程度になる。一方で、逐次的な2光子吸収の場

合、1光子を吸収した時点で実の励起状態になる。この励起状態では内殻にホールが作られるので、 $\tau_e \sim 1$ fsとなる。どちらの過程でも σ_g と σ_e の大きさは大きく変わらないと考えられるので、逐次的な2光子吸収は直接2光子吸収に比べて、4桁程度大きな吸収断面積を持つと考えられる。したがって、2桁程度ピーク強度を下げられるので、ダメージを回避しやすいと期待される。

逐次的な2光子吸収は自由度が高く、様々な過程が可能である。そこで本研究課題では、2光子目の吸収過程が、蛍光X線発光の逆過程になる場合を調べることとした。蛍光X線スペクトルが物質の電子状態を調べるために利用されていて、これを非線形過程に組み込むことで、より詳しい情報が得られると考えたからである。銅などの3d遷移金属では、蛍光X線は $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線がある。それぞれ、 K 殻のホールを、 $2p$ と $3p$ の電子が埋める時に放出される。 $K\beta$ 線は $3d$ 軌道に近い $3p$ 電子が関与するために、 $K\alpha$ 線より $3d$ の電子状態に敏感であることが知られている。しかし、 $K\beta$ 線の発光効率は $K\alpha$ 線の1/10程度で観測しづらい。

このように、蛍光X線分光の問題点の一つは、発光が制御不能な自発過程であることである。これは共鳴2光子吸収を利用すれば解決できる。 $K\beta$ 線に相当する光子エネルギーのX線を照射すると、 $2s$ 軌道より外側の電子が電離する。このとき、 $3p$ 軌道にホールができれば、2光子目で $1s \rightarrow 3p$ への共鳴励起が可能となる。この吸収過程が起こったことは、 $1s$ にできたホールが緩和するときに放射される $K\alpha$ 線を観測すればわかる。一般に、吸収スペクトルと発光スペクトルは同じであると考えられるので、共鳴2光子吸収により選択的に $K\beta$ スペクトルが測定できると期待される。これまでは、発光分光は占有状態を調べるもので、吸収分光は非占有状態を調べるものとされてきた。しかし、我々の考案した共鳴2光子吸収分光では、吸収分光で占有状態（今の場合 $3p$ 軌道）を調べられる。

図1に銅箔で測定した共鳴2光子吸収スペクトルを示す。励起光子エネルギーは $K\beta$ 線のほぼ全域をカバーする8890～8925 eVとした。2光子吸収して放射される $K\alpha$ 線強度の励起強度依存性から、散乱断面積、 $\sigma^{(2)}$ 、の相対値を見積もった。このとき、 $3p$ 電子を電離する散乱断面積、 σ_g 、と $3p$ ホールの寿命、 τ_e 、は励起光子エネルギーにほとんど依存しないと考えられる。したがって、 $\sigma^{(2)} \propto \sigma_g$ となって、共鳴2光子吸収スペクトルは $K\beta$ スペクトルに一致すると考えられる。しかし、実際に測定した $K\beta$ スペクトルと比較すると、スペクトル形状が違うことがわかる。

スペクトルの成分を議論するために、複数のローレンチアンを組み合わせフィッティングを行った。図1のように $K\beta$ スペクトルは4つのローレンチアンで、共鳴2光子吸収スペクトルは3つで再現できる。このうち低エネルギー側の2つの成分は $K\beta$ スペクトルに対応する成分が見られる。ただし、強度比は $K\beta$ スペクトルと異なる。また、共鳴2光子吸収スペクトルの高エネルギー側の成分は対応するものがない。これらの帰属を明らかにするために第一原理計算と比較したところ、低エネルギー側の2つは $1s^{-1} \rightarrow 3p^{-1}$ と $1s^{-1}3d^1 \rightarrow 3p^{-1}3d^1$ であると考えられる。高エネルギー側は、 $1s^{-1}3p^1 \rightarrow 3p^2$ と考えられる。 $3p$ にホールがあるサテライトが共鳴2光子吸収スペクトルで現れたのは、1光子目の吸収で $3p$ にホールを作るときに、シェークアップでもう一つ $3p$ のホールができたためと考えられる。図1と見ると、共鳴2光子吸収の方が各遷移の線幅が広い。この理由に関しては現時点では判明しておらず、今後の研究により明らかにする必要がある。

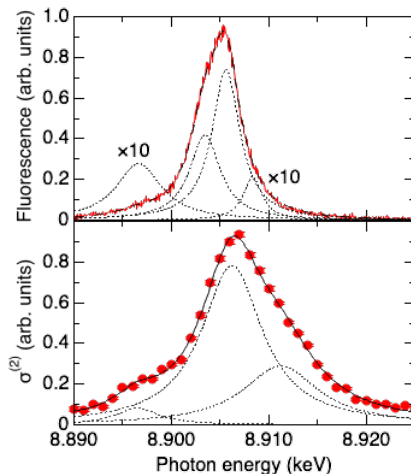


図1. 通常の $K\beta$ 線のスペクトル (上)と共鳴2光子吸収スペクトル (下)。実線は複数のローレンチアンを使ったフィッティング。

(2) 内殻吸収スペクトルに対する非線形効果の理論的説明

高強度フェムト秒X線と相互作用する多電子系に対して、クラスター分子軌道計算と簡約化密度行列の量子運動論を組み合わせた時間依存非制限Hartree-Fock方程式を定式化した。この理論では、密度行列の非対角要素から誘起電気分極の実時間変化が計算でき、そのフーリエ変換から非線形吸収スペクトルが算出できる。さらに、終状態相互作用といわれる多体効果として

- ① 励起された電子が内殻ホールからの引力を受けて散乱される‘励起子効果’
 - ② Fermi面近傍の伝導電子が再配置し、電子-ホール相互作用を弱める‘遮蔽効果’
- を、電子間衝突項を通じてBorn近似の範囲内で取り入れた。

具体例として、半値全幅5.7 fsのX線パルスを銅に入射した際の非線形吸収の数値計算を行ったところ、X線ピーク強度 I_0 の増大とともに、 K 吸収端付近のスペクトルが高エネルギー側にずれることがわかった (図2 a)。この結果は、SACLAでの実験データ [K. Tamasaku *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 083901 (2018)] を定性的に再現する。 $I_0 = 10^{15} - 10^{17}$ W/cm²の領域において、励起された K 殻電子の割合は I_0 に比例することから、スペクトルのシフトは3次の非線形効果といえる。その要因は、 K 殻励起およびその後のAuger崩壊によって生じた K, L 殻ホールの作る引力ポテンシャルが、残存 K 殻電子のエネルギー準位を実効的に低下させる‘繰りこみ効果’として説明できる。実効的な K 殻準位は自己エネルギー行列の対角成分から計算され、励起電子の割合が高々1%程

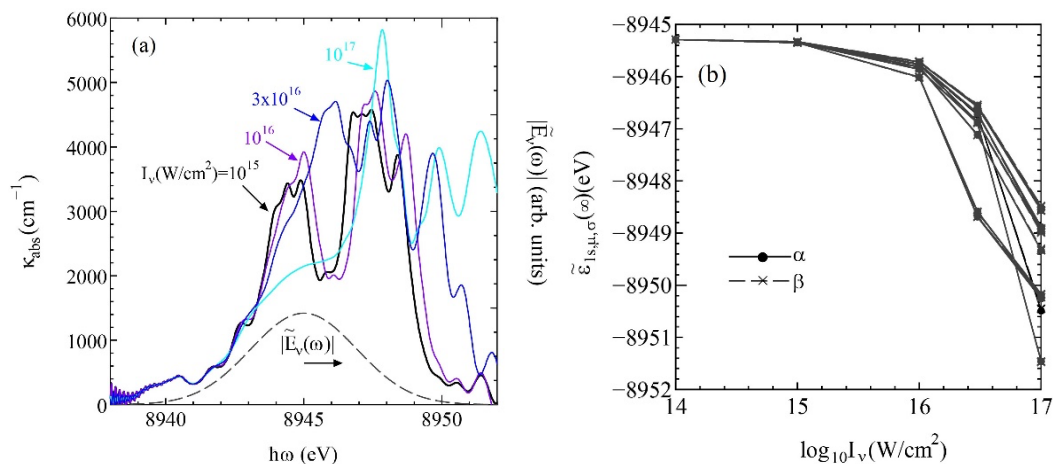


図2. (a)さまざまなX線強度に対する銅のK殻吸収スペクトル。破線はX線パルスの電場スペクトル。(b)X線パルス照射後の各原子における実効的K殻軌道エネルギー (α :上向きスピン、 β :下向きスピン)。

度であっても、準位の低下は数eVに達する(図2b)。これは、近吸収端スペクトルの高エネルギー側へのずれ(図2a)と整合する。

(3) まとめと展望

本研究課題では、直接2光子吸収よりも4桁程度大きな断面積を持つ共鳴2光子吸収過程を利用した非線形分光法を実現した。これによって、ダメージの影響を受けにくい非線形分光法が1つ可能になった。共鳴2光子吸収を使えば、従来は非占有状態を調べる方法であった吸収分光で占有状態を調べられるようになる。また、制御不能な自発的な発光過程と違い、特定の遷移のみを選択的に起こさせることができるようになる。このため微弱な遷移を調べる場合には、蛍光X線分光よりも有効な可能性がある。銅のK β 線を共鳴2光子吸収分光で調べたところ、得られるスペクトルは通常の蛍光X線と比較的よく対応していることが判明した。一方で、細かく見るとK β 線スペクトルには見られない遷移が現れたり、線幅が広がったりするなどの異なる点も見つかった。これらの物理的背景に関しては、今後の研究により明らかにしていく必要がある。

本研究での計算結果によると、 $I_v < 10^{17}$ W/cm²の比較的低強度において観測される吸収スペクトルのシフトは、主として内殻電子-ホール間のクーロン相互作用が引き起こす内殻準位低下による3次の非線形効果として解釈可能である。このように局在した内殻軌道が引き起こす非線形光学現象は、空間的に広がった価電子の遷移にともなう可視光領域での非線形現象とはメカニズムが異なる。特に、同一原子内の電子-ホール相互作用は強く、隣接原子の影響を受けにくいため、原子密度の低い系(気体など)に対しても、今回と同様の吸収スペクトル変化が観測される可能性が示唆される。

高エネルギー光電子の衝突緩和にともなうダメージも3次の非線形光学過程の一種であり、吸収スペクトル変化に寄与し得るが、その影響を理論的に取り入れるには、伝導帯の電子構造を高エネルギー領域まで正確に計算する必要があり、今回のように固体を有限サイズのクラスタで近似する手法では精度が悪い。周期境界条件を課した計算法の開発と応用は今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hikaru Kitamura	4. 巻 102
2. 論文標題 Third-order nonlinear effects on femtosecond x-ray-absorption near-edge spectra	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 23120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.102.023120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kitamura Hikaru	4. 巻 53
2. 論文標題 Density matrix formalism for femtosecond x-ray absorption and its excitonic enhancement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics	6. 最初と最後の頁 095602 ~ 095602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6455/ab787c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kitamura Hikaru	4. 巻 232
2. 論文標題 Thermalization dynamics of primary and secondary electrons in metals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena	6. 最初と最後の頁 45 ~ 52
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elspec.2018.12.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 玉作 賢治	4. 巻 47
2. 論文標題 X線自由電子レーザーによるX線非線形光学の発展	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 光学	6. 最初と最後の頁 407~412
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 玉作 賢治
2. 発表標題 2 光子吸収過程を用いたX線非線形分光
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第41回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 玉作 賢治
2. 発表標題 Generation of non-classical x-rays and potential applications by CBXFEL
3. 学会等名 Cavity-based X-ray FEL Workshop（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北村光
2. 発表標題 フェムト秒X線による3次の非線形効果がもたらす内殻吸収スペクトル変化
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 玉作 賢治
2. 発表標題 X-ray nonlinear spectroscopy with two-photon absorption
3. 学会等名 1.XOPT2019 International Conference on X-ray Optics and Applications 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hikaru Kitamura
2. 発表標題 Density Matrix Simulations of Many-Body Effects in Femtosecond X-Ray Absorption
3. 学会等名 International Conference on Recent Progress in Many-Body Theories (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北村光
2. 発表標題 銅のフェムト秒X線吸収における多体効果
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 玉作 賢治
2. 発表標題 X-ray two-photon absorption spectroscopy
3. 学会等名 SRI2018 International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 玉作 賢治
2. 発表標題 X線の2光子吸収過程を用いた非線形分光法の実現と課題
3. 学会等名 超精密加工専門委員会 第72回研究会「量子ビーム計測の最前線」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北村 光
2. 発表標題 Femtosecond thermalization dynamics of keV electrons in metals
3. 学会等名 International Workshop on Radiative Properties of Hot Dense Matter (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 玉作 賢治
2. 発表標題 2光子過程を用いたX線非線形分光
3. 学会等名 第32回日本放射光学会・放射光合同シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 玉作 賢治
2. 発表標題 X-ray nonlinear spectroscopy with direct and sequential two-photon absorption
3. 学会等名 10th Ringberg Workshop on Science with FELs (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	北村 光 (Kitamura Hikaru) (60335297)	京都大学・理学研究科・助教 (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	犬伏 雄一 (Inubushi Yuichi) (40506250)	公益財団法人高輝度光科学研究センター・XFEL利用研究推進室・研究員 (84502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関