

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360038

研究課題名(和文) X線領域におけるフェムト秒光学遅延と自己相関器の研究開発

研究課題名(英文) Investigation of femtosecond optical delay and auto correlator in X-ray region

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・専任研究員

研究者番号：30300883

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,900,000円、(間接経費) 4,770,000円

研究成果の概要(和文)：X線自由電子レーザーからのフェムト秒パルスの時間幅を決定するために自己相関器の研究を行った。自己相関器に必要な2光子過程として、内殻2重イオン化をクリプトンで、また、2光子吸収をゲルマニウムで、それぞれ観測することに成功した。内殻2重イオン化で得られた蛍光X線スペクトルを解析し、パルス幅を2.5 fsと見積もった。また、ゲルマニウムのK殻での2光子吸収が、L殻での1光子吸収と競合していることを発見した。この競合過程を取り入れて解析することで、2光子吸収のパルスエネルギー依存性を再現し、2光子吸収断面積の見積りに成功した。このために自己相関器で利用するためには、強度に上限があることが判明した。

研究成果の概要(英文)：We investigate X-ray auto correlator to determine the duration of femtosecond pulses from X-ray free-electron lasers. We successfully observe double core-hole creation in krypton and direct two-photon absorption in germanium, which are indispensable two-photon processes for the auto correlator. We estimate the pulse duration to be 2.5 fs by analyzing the X-ray fluorescence spectrum from the double core-hole state. We find a competition between K-shell two-photon absorption and L-shell one-photon absorption. We analyze the pulse-energy dependence of two-photon absorption including the competition effect. Finally, we successfully reproduce the observed pulse-energy dependence, and determine the cross section of two-photon absorption. The competition determines the highest intensity for the auto correlator with two-photon absorption.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：X線自由電子レーザー 非線形光学 内殻2重イオン化 2光子吸収 パルス幅測定

## 1. 研究開始当初の背景

2009年に米国で世界初のX線自由電子レーザー(XFEL, X-ray free-electron laser)であるLCLSが発振した。その頃、世界2番目のXFELとなる日本のSACLAが2011年の発振に向けて建設の最終段階に入っていた。XFELが実現するまで、高強度で超短パルスのX線は存在しなかった。このため、高強度下で初めて可能となる2光子吸収といった非線形光学現象の研究は手付かずであった。また、それが必須であるフェムト秒領域でのパルス幅測定も検討されていなかった。一方で、XFELの重要な応用であるタンパク質の1分子構造解析では、XFELを見据えて理論的な研究が進められており、高強度のX線によるダメージを避けるためには10 fsを下回る短パルスが必要であると指摘されていた。言うまでもなく、パルス幅はピーク強度を決定する重要なパラメータであり、その測定はXFELの物理として重要である。

## 2. 研究の目的

上記のような状況のもと、本研究では、

- (1) 自己相関器に必須の2光子過程をX線領域で初観測する。
- (2) X線領域でのフェムト秒の光学遅延を構築する。
- (3) 2光子過程とフェムト秒光学遅延を組合せて自己相関器を構築し、パルス幅を決定することを目標とした。

## 3. 研究の方法

### (1) ガスチェンバとX線発光分光器の開発

2光子吸収過程そのものを測定することは困難である。そこで、2光子吸収過程によって励起された状態からの蛍光X線を測定する。このために、大口径のX線発光分光器を開発する。また、ダメージの問題を回避するために、真空中で気体試料の測定を行えるガスチェンバを開発する。

### (2) 内殻2重イオン化とX線2光子吸収の観測

まず、比較的断面積の大きい逐次的な2光子過程である内殻2重イオン化を測定する。この測定を通じて、X線発光分光器の調整手順、測定手法、データ解析の手法を開発する。その上で、装置の改良を進めて、直接過程である2光子吸収の観測を行う。

### (4) フェムト秒光学遅延の開発

バンド幅の広いX線に対応できるフェムト秒の光学遅延は、ダイヤモンドを用いたプリズムで構築する。

### (5) パルス幅の決定

2光子吸収過程とフェムト秒光学遅延を組合せて、パルス幅の測定を行う。

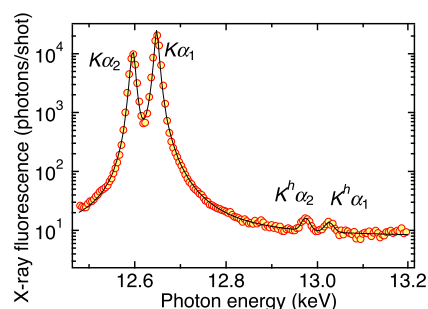


図1. クリプトンからの蛍光X線スペクトル。逐次的な2光子励起で生成されたDCH状態からの蛍光( $K^h\alpha$ )が観測された。論文②より。

## 4. 研究成果

### (1) 内殻2重イオン化の観測

この研究では、2光子で逐次的にK殻を励起して内殻2重イオン化(DCH, double-core hole)状態を生成することを目指した。この逐次的な2光子過程では、中間状態としてK殻に1つだけホールがあるSCH(single-core hole)状態を経由する。中間状態の寿命が僅か0.17 fsであるため、高いピーク強度が必要となり、これまで観測されたことはない。ただし、1光子によるDCH状態の生成は既に報告がある。これは原子内での電子相関により起こる。

DCH状態を生成するために強力なX線を照射すると試料が飛散してしまう。そこで、常温常圧で気体であるクリプトンを用いた。クリプトンのK殻で、SCHからDCH状態へ励起する閾値は14.874 keVであるので、それより高い15.0 keVのX線を使用した。また、KBミラーを用いて $1.2 \times 1.3 \mu\text{m}^2$ まで集光してピーク強度を高めた。この時、集光点でのパルスエネルギーは平均で60.1  $\mu\text{J}$ であった。

図1に測定された蛍光X線のスペクトルを示す。低エネルギー側の2つのピークはSCH状態からの通常の蛍光X線であり、それぞれ $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ と呼ばれる。高エネルギー側の裾に非常に弱いながらも、もう1組のピークが見られる。これらがDCH状態からの蛍光X線であり、それぞれ、 $K^h\alpha_1$ と $K^h\alpha_2$ と呼ばれる。 $K^h\alpha_1$ と $K^h\alpha_2$ は、理論的に予測される光子エネルギーにほぼ一致していた。

また、 $K^h\alpha_2$ のパルスエネルギー依存性を測定したところ、2光子過程に特徴的な2次の依存性を示すことが分かった(図2)。さらに、入射X線の光子エネルギーを14.7 keVに下げると、 $K^h\alpha_1$ と $K^h\alpha_2$ は観測されなかった。基底状態からDCH状態への励起閾値が29.2 keVであるので、14.7 keVならば2光子による直接励起が可能である。しかし、14.7 keVで観測

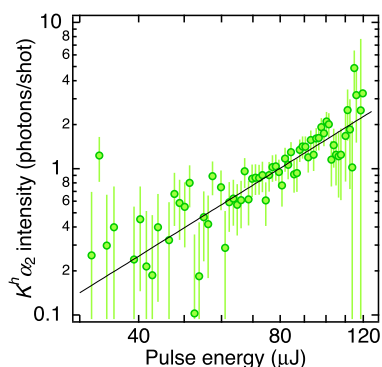


図2. DCH状態からの蛍光X線強度の励起パルスエネルギー依存性。直線の傾きは2である。論文②より。

されなかったことは、直接的な2光子吸収ではないことを示している。以上のことから、初めて、2光子による逐次的な励起でDCH状態の生成に成功したことが確認され、本研究の目的の1つを達成した。

### (2) パルス幅の見積り

DCH状態の生成は2光子過程であるので、パルス幅に依存する。また、SCH状態でのK殻のイオン化断面積は理論計算がある。従って、スペクトルを解析することで、パルス幅を見積もることが可能である。ただし、DCH状態への励起が逐次的な過程であるため、スペクトルの解析はやや複雑であることが判明した。

定常波に対するDCH状態への断面積は、レート方程式を弱励起の極限で解いて、

$$\sigma_D^{(2)} = \sigma_G^{(1)} \tau_S \sigma_S^{(1)} \quad (1)$$

と与えられる。ここで、 $\sigma$ は断面積、 $\tau$ は寿命である。添字のG, S, Dはそれぞれ基底状態、SCH状態、DCH状態の物理量であることを示す。実際のXFELはパルス光源である。また、所謂SASEモードで運転しているため、パルス内にスパイク状の構造を持つ。これらのため、(1)式はそのままでは使えないことが分かった。シミュレーションを交えた考察の結果(1)式に、修正因子をかけることでパルスとスパイクの効果をとり込めることが分かった。

実測された $K\alpha$ と $K^h\alpha$ の強度比、パルスエネルギー、集光径と理論計算による実効的な断面積から、時間軸のパルス形状をガウス型と仮定して、パルス幅を2.5~2.8 fs (FWHM)と見積もった。この値は、加速器側での独立な測定で見積もった電子ビームのパルス幅とよく一致していることが判明した。これによって、自己相関器による測定ではないが、パルス幅を決定するという本研究の目的を達成した。

### (3) X線2光子吸収の観測

直接的な2光子励起である2光子吸収は、仮想的な中間状態を経由して起こる。従って、DCH状態への逐次的な2光子励起に比べて、断面積は遥かに小さくなる。大まかに見積もる

と、式(1)で $\tau_S$ を周波数の逆数の $1/\omega$ で置き換えればよく、4桁程度小さいことが分かる。このために、 $110 \times 140 \text{ nm}^2$ まで集光してピーク強度を上げた。一方で、集光径が小さくなると、励起される試料の体積が減り、測定が困難になる。これを補うために、ガスより密度の高い固体であるゲルマニウムを選んだ。ゲルマニウムのK吸収端は11.1 keVであるので、励起光は5.6 keVとした。こうすると、1光子過程では蛍光X線は出ず、2光子吸収が起こった時だけ $K\alpha$ 線が放出される。この時の集光点での平均パルスエネルギーは13.2  $\mu\text{J}$ であった。試料に穴が空くので、ショット毎に移動させながら測定を行った。

DCHの実験と同様に、蛍光X線のパルスエネルギー依存性を測定したところ、図3のように、ほぼ2乗に比例することが分かった。XFELの2次光や検出器上でのパイルアップの影響評価と合わせて、観測された信号が2光子吸収によることが初めて示された。

ところが、蛍光X線のパルスエネルギー依存性を詳しく見てみると、高強度側で2乗から下にずれて行くことが判明した。解析の結果、このずれは強力なX線によるダメージに起因することが分かった。すなわち、以下の様な機構により、2光子吸収が抑制されると考えられる。まず、強力なX線により、L殻で1光子吸収が進む。L殻に空孔ができるとK殻の束縛エネルギーが11.2 keVより大きくなり、5.6 keVで2光子吸収が起こらなくなる。この一連の過程がパルス内で、2光子吸収と競合して起こると考えられる。

これを確認するために、2光子吸収に重要な13の電子配置を組み込んだレート方程式をたて、それらの存在確率の時間発展を数値的に解いた。この時、パルス幅はDCH実験で求めた2.5 fsを利用した。その例を図4に示す。パルスの立ち上がりで強度が増すと、急激に2光子吸収できる状態の割合が減ることが分かった。

図4のような存在確率の時間依存性を様々な強度で計算し、それを使って2光子吸収の

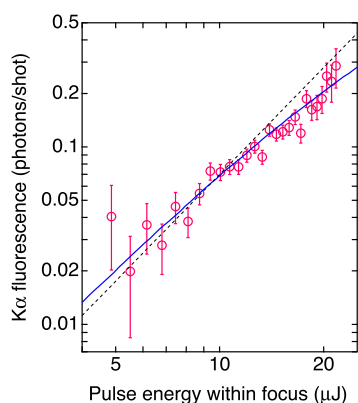


図3. 蛍光X線の励起パルスエネルギー依存性。点線は傾き2の直線。実線は1光子吸収過程との競合を考慮したシミュレーション。論文①より。

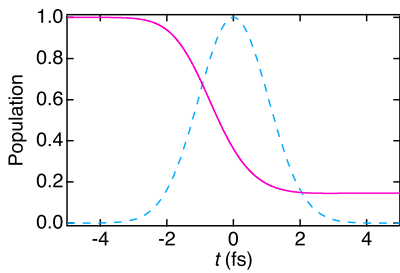


図4. 5.6 keVの励起光で2光子吸収可能な原子の割合の時間依存性。破線は励起パルスの平均時間形状を示す。論文①より。

パルスエネルギー依存性を求めた。このシミュレーションの結果は、断面積だけをパラメータとして実験データにフィッティングできた。その結果、図3のように実験データをよく再現することが分かり、同時に、ゲルマニウムの5.6 keVでの2光子吸収散乱断面積を、 $\sigma_{TPA}^{(2)} = 6.4 \times 10^{-60} \text{ cm}^4/\text{s}$ と見積もった。これは単純なスケールリング則から求めた値、 $1.0 \times 10^{-59} \text{ cm}^4/\text{s}$ と比較的良く一致している。今回実験的に得た散乱断面積に関する詳細な議論は、断面積の理論計算が必要である。

#### (4) まとめ

本研究で、自己相関器に必要な2光子過程として、逐次的なDCH状態の生成と直接2光子吸収の観測に初めて成功した。さらに、DCH状態の生成確率を解析することで、本研究の目標であったパルス幅の見積りにも成功した。DCH状態の生成の方が、2光子吸収より4桁程度効率がよく測定しやすいが、自己相関器として使う場合、以下の2つの問題がある。まず、中間状態を経由するために、パルス幅が短くなると測れなく成ること。例えば、クリプトンでは1 fs程度が下限となる。そして、通常の蛍光X線がバックグラウンドになるため、S/Nが悪いこと。これらを考えると、効率は悪いが、アト秒領域まで測定できて、バックグラウンドがなくS/Nの良い2光子吸収の方が自己相関器として有望であると考えられる。ただし、図3で発見された2光子吸収の抑制が起こらないように、X線のパルスエネルギーを調整しなければならない。

#### (5) 今後の展望

本研究では光学遅延は完成できなかったが、既に加速器側で2つのX線パルスに時間遅延を与えることができるようになっている。今後、2光子吸収を用いて、自己相関測定が可能になると期待される。また、DCH状態の生成や2光子吸収からパルス幅の情報を得ることが可能になっているので、XFELの短パルス化などに貢献すると期待される。

DCH状態を生成できるということは、寿命が僅か0.17 fsのSCH状態とX線が相互作用することを示している。このことは、これまでのX線測定の大前提であった試料が基底状

態にあるという仮定が成立しないことを示している。今後、ますます強度が上がっていくXFELでの測定を考えると、SCHやDCH状態のような励起状態とX線の相互作用、例えば、散乱や吸収が、基底状態とどのように異なるのかを調べていく必要がある。今回開発したX線発光分光器はこのような研究で役立つと期待される。

また、2光子吸収は3次の非線形光学過程として初めて観測されたものである。今回開発した測定手法を発展させていけば、他の3次の非線形光学過程の観測も可能であると考えられる。このようなものには、誘導ラマン散乱、光カー効果、四波混合などがあり、観測そのものに意義があるだけでなく、応用上も非常に期待される。

#### 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2件)

- ① K. Tamasaku, E. Shigemasa, Y. Inubushi, T. Katayama, K. Sawada, H. Yumoto, H. Ohashi, H. Mimura, M. Yabashi, K. Yamauchi, T. Ishikawa, “X-ray two-photon absorption competing against single and sequential multiphoton processes”, *Nature Photon.* **8**, 313-316 (2014), 査読有り, 10.1038/nphoton.2014.10.
- ② K. Tamasaku, M. Nagasono, H. Iwayama, E. Shigemasa, Y. Inubushi, T. Tanaka, K. Tono, T. Togashi, T. Sato, T. Katayama, T. Kameshima, T. Hatsui, M. Yabashi, T. Ishikawa, “Double Core-Hole Creation by Sequential Attosecond Photoionization”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 043001 (2013), 査読有り, 10.1103/PhysRevLett.111.043001.

[学会発表] (計7件)

- ① Kenji Tamasaku, “Experimental requirements for XFEL from X-ray nonlinear optics”, Workshop on Advanced X-ray FEL Development, 2014年5月21日, DESY, Germany.
- ② 玉作賢治, “結晶によるX線回折と分光器”, 第27回日本放射光学学会年会・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.
- ③ Kenji Tamasaku, “Nonlinear response induced by focused X-ray laser”, The

12<sup>th</sup> Symposium on X-ray Imaging Optics,  
2013年11月19日, 大阪大学中之島セン  
ター, 大阪.

- ④ Kenji Tamasaku, “Nonlinear Optics in  
the Hard X-ray Region ” ,  
CLEO-PR&OECC/PS2013, 2013年6月30日,  
国立京都国際会館, 京都.
- ⑤ Kenji Tamasaku, “X- ray nonlinear  
optics at SPring-8&SACLA” , Ringberg  
meeting on FELs, 2013年2月17日,  
Schloss Ringberg, Germany.
- ⑥ 玉作賢治, “非線形応答が支配するXFEL  
利用研究”, 第26回日本放射光学会・放  
射光科学合同シンポジウム, 2013年1月  
13日, 名古屋大学.
- ⑦ 玉作賢治, “非線形光学現象”, 放射光  
将来光源利用サイエンス若手シンポジ  
ウム, 2012年8月18日, 東京大学.

[その他]

ホームページ等

- ① X線の2光子吸収の観測に成功-数百zeptosecond秒の間にほぼ同時に原子を2度打ち-  
[http://www.riken.jp/pr/press/2014/20140217\\_1/](http://www.riken.jp/pr/press/2014/20140217_1/)
- ② X線を2回当てて「中空原子」の生成に世界で初めて成功-量子だるま落としで2段抜き-  
[http://www.riken.jp/pr/press/2013/20130723\\_2/](http://www.riken.jp/pr/press/2013/20130723_2/)

## 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・ビームライン  
基盤研究部・専任研究員  
研究者番号：30300883