

# 研究報告書

## 「X線非線形回折を利用した局所光学応答解析」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 玉作 賢治

### 1. 研究のねらい

光を使ったイメージング法は科学・工学・産業のあらゆる分野において極めて強力な研究手法として知られている。しかしながら、光イメージングの空間分解能には、光の波長による回折限界という厳しい制限がある。例えば、可視光を使った場合、数1,000 Åより細かい構造を見ることはできない。このため結晶構造の中で何処の電子が光に応答しているのかを見ることはできない。回折限界に従うと、空間分解能を高めるには短波長の光を使わざるを得ない。X線であればÅ分解能が達成され、分子や結晶の構造まで見ることができる。ところが、X線では長波長(低光子エネルギー)の光学応答に関する知見は得られない。もし、物質中の個々の電子が光に応答する様子、すなわち、“局所光学応答”を解明できれば、物質の光学的な性質のより深い理解が得られるだけでなく、新しい光機能材料の研究開発に役立つなど、大きな波及効果が期待される。

例として、高温超伝導体や強相関電子系の舞台として近年注目を集めている3d遷移金属酸化物を取り上げる。これらの物質群では、遷移金属の3d電子が重要な役割を担うと考えられている。従来のX線回折法で3d電子の情報を得るためには、K吸収端付近で1s→3d励起を利用しなければいけないが、これは禁制であるため解釈が難しく問題が多い。これを避けるために、近年、軟X線で2p→3d励起(L吸収端)が利用されるようになったが、波長の長い軟X線ではÅ空間分解能は達成できない。軟X線領域でÅスケールの局所光学応答を見ることができれば、3d遷移金属酸化物の研究で強力な手法となる。

上記のような背景のもと、本研究では波長1 Å程度の硬X線領域における非線形光学現象の一つであるX線パラメトリック下方変換(X線PDC、parametric down-conversion)を利用して局所光学応答を解析するという全く新しいイメージング手法の開発を目指した。X線PDCでは物質との非線形な相互作用により、1つのX線光子がX線とより長波長の2つの光子に変換される。このとき、変換効率を決定する2次の非線形感受率が長波長での光と物質との相互作用の強さを反映し、これから長波長の光に対する局所光学応答が解明できると考えた。なお、本研究提案は70年代の理論研究を発展させたものであるが、X線PDCの観測が極めて困難であるため、この分野は40年近くほとんど進展が見られなかった。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究は、X線領域の2次の非線形感受率、 $\chi^{(2)}$ 、の理論的な考察、X線パラメトリック下方変換(X線PDC)の測定、およびX線PDCの高精度観測のための装置開発の3つ柱から成る。また、研究目標達成のために、ダイヤモンドを用いたアイデアの実証とニッケル酸化物を用いた応用の探索の2つのサブテーマを実施した。

まず、70年代の先行研究を元にX線領域での $\chi^{(2)}$ を計算しなおし、 $\chi^{(2)}$ と局所光学応答の関係を実験的に明らかにした。X線PDCでは、 $\chi^{(2)}$ によってポンプX線がシグナルX線とアイドラー光に分裂して、非線形回折が起こる。これを様々な反射面で測定することで、結晶構造解析と同様に、アイドラー光の周波数での局所光学応答が解析できることを理論的に示した。

この理論を実証するために、ダイヤモンドでX線PDCの高精度測定を行った。理論に従って測定データを解析し、60eV(207 Å)の真空紫外光に対するダイヤモンドの局所光学応答を0.54 Å空間分解能で解明した。この分解能は380分の1波長に達し、これまでにない超高分解能が達成された。これによって本研究で提唱した局所光学応答解析のアイデアが成立することを実証した。

並行して、この新しい手法を物質・材料研究に応用するために、より高い精度で、より微弱な信号を測定できるように測定装置の開発と改良を行った。特に、集光装置と放物面鏡を用いた分光光学系の開発によって、研究開始時点に比べて格段に高い精度でX線PDCの測定が行えるようになった。

本研究期間の後半では、物性研究への展開を見据えてニッケル酸化物でX線PDCの測定を試みた。NiO単結晶でアイドラーをNiのM吸収端(3p→3d遷移)に共鳴させてX線PDCの観測に成功した。この結果、X線PDCによる局所光学応答解析を通じて、Å分解能で3d電子の空間情報を得られることを示した。さらに、Nd<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>NiO<sub>4</sub>でNiのM吸収端共鳴を利用して、電荷秩序の直接観測を目指した測定も行った。

## (2) 詳細

以下では本研究の主たる成果として3つのテーマについて述べる。測定装置の開発・改良については紙面の制約により割愛する。

### 研究テーマA「X線領域の2次の非線形感受率の理論的研究」

X線PDCを含む2次の非線形過程では、3つ光子が関与する。X線領域の場合、その内の2つは必ずX線であるが、残りの1つ(以下アイドラーとする)は赤外～X線までの領域で自由に選ぶことができる。本研究では局所光学応答を取り扱うので、特にアイドラーが光学領域にある場合について2次の非線形感受率、 $\chi_Q^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_p = \omega_i + \omega_s)$ を考察した。ここで、添字の*p*、*i*、*s*はそれぞれポンプ、アイドラー、シグナルを意味する。70年代の理論研究を発展させ、より近似の少ない解釈をとることによって、 $\omega_i$ が共鳴から離れており、かつ、非線形結晶が等方的である場合には、

$$\chi_Q^{(1)}(\omega_i) = \frac{2mc\omega_s}{e\theta_{\text{psi}}} \chi_Q^{(2)}(\omega_p = \omega_i + \omega_s)$$

が成り立つことを導き出した(論文1)。ここで、添字のQは物理量を逆格子ベクトルでフーリエ展開したときのフーリエ係数を表し、 $\theta_{\text{psi}}$ は偏光因子を表す。なお、感受率がフーリエ係数として表れるのは、位相整合条件を満たすために回折を利用することに由来する。様々な逆格子ベクトルQ、すなわち反射面について $\chi_Q^{(2)}(\omega_p = \omega_i + \omega_s)$ を測定すれば、フーリエ合成、

$$\chi^{(1)}(\mathbf{r}, \omega_i) = \sum_{\mathbf{Q}} \chi_Q^{(1)}(\omega_i) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})$$

によりÅ分解能で線形感受率の空間構造を明らかにできる。線形感受率は光に対する応答を決定しており、まさに本研究で解明しようとした局所光学応答に他ならない。

### 研究テーマB「ダイヤモンドにおける局所光学応答解析」

研究テーマAで予測した  $\chi^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_p = \omega_i + \omega_s)$  と  $\chi^{(1)}(\mathbf{r}, \omega_i)$  の関係を実証するために、ダイヤモンドを用いてX線PDCの測定を行った。ポンプX線の光子エネルギーは11.107 keVとし、アイドラーは真空紫外から極端紫外領域の60~120 eVとした。測定した逆格子ベクトルは、 $\mathbf{Q}=(1,1,1), (2,2,0), (3,1,1), (2,2,2), (4,0,0)$ である。なお、このように複数の逆格子ベクトルに対して、定量解析可能な精度で測定したのは、世界で初めてのことである。

まず、図1左のような非線形回折のロッキングカーブ、すなわちシグナルX線強度の位相整合依存性を測定した。これから  $|\chi_Q^{(2)}(\omega_p = \omega_i + \omega_s)|$  を求め、研究テーマAの理論式を用いて、 $|\chi_Q^{(1)}(\omega_i)|$  を得た。さらに、結晶構造解析の手法を使って位相を決定した。こうして求めた  $\chi_Q^{(1)}(\omega_i)$  をフーリエ合成して、図1右のような真空紫外領域でのダイヤモンドの線形感受率の空間構造を明らかにした。

図1右より、原子位置と2原子の間とは線形感受率の符号が逆であることが分かる。これは、原子核に強く束縛された1s電子が光に対して同位相で、一方で結合電荷は逆位相で振動していることを示している。この相違は、それぞれの電子の束縛エネルギーの違いに対応している。また、線形感受率の大きさを比較すると、結合電荷が光学応答を支配していることも分かる。特に、局所光学応答から求めた線形感受率の値は、別の独立な手法で決定した電荷密度を使ったローレンツ

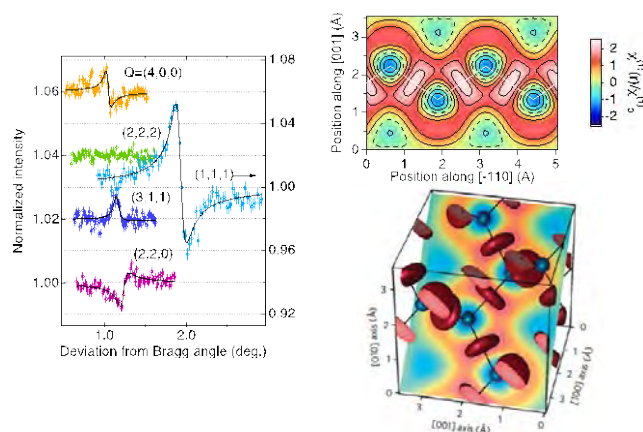


図1. 左:X線非線形回折のロッキングカーブ(シグナルX線強度の位相整合依存性)。右上:(110)面内での  $\chi^{(1)}(\mathbf{r}, 60 \text{ eV})$  のイメージプロット。白線は炭素間の結合を表す。右下:  $\chi^{(1)}(\mathbf{r}, 60 \text{ eV})$  の3次元プロット[Nature Physics 7, 705 (2011)]。

ツ模型と良く一致することが判明した。この一致によって、本研究で提唱した局所光学応答解析のアイデアが正しいことを実証し、同時に、測定データから局所光学応答を得る一連の解析方法を確立した(論文1)。

図1のように、内殻電子と結合電子の違いといった微視的な情報が分かるのは、X線PDCとX線非線形回折を利用した効果であり、実際に図1右の空間分解能は0.54 Åに達する。これは今議論している真空紫外光の波長である207 Åに対して、僅か380分1に過ぎない。この値は回折限界で決められる2分の1波長を遥かに凌駕し、これまで実現されたことのない超高空間分解能が達成されたことを意味する。

### 研究テーマC「共鳴X線PDCの物質科学への応用研究」

X線PDCを用いた局所光学応答の研究手法は、単に光学応答をÅスケールで可視化するだけでなく、光を介して物質の様々な情報を得るために応用できる。この研究テーマでは、ア

イドラー光を3d遷移金属酸化物のM吸収端、つまり3p軌道から3d軌道への光遷移に共鳴させて、3d軌道の情報を得ることを目的とした。

まず、アィドラー光をM吸収端に共鳴させた時に、その効果がX線PDCに現れるかどうかを明らかにしなければならない。そこで、単純な構造を持つNiOで実証実験を行った。ポンプX線の光子エネルギーは7.733keVとし、 $Q=(1,1,1)$ でX線PDCのロッキングカーブを測定した。その結果、確かにM吸収端で非線形回折のロッキングカーブが、共鳴に特有なローレンツ型からファノ型に移行する変化を示すことが分かった。これによって、特定の軌道に共鳴させたX線PDCを測定すれば、その軌道にいる電子に関する空間構造を、共鳴の波長に制限されることなくÅ分解能で調べられることを示した。

なお、吸収の強いNiOで高精度測定を行うための研究開発を通じて、分光技術が格段に進歩した。ここで得られたノウハウは既にX線自由電子レーザーを用いたX線多光子過程の観測に応用され、大きな成果を生んでいる。

次に物性物理の分野でも興味を持たれている $Nd_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$ を研究対象とした。この物質は、典型的な高温超伝導体として知られている $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ と同じ構造を持つ。 $Nd_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$ では強い電子間相互作用により、図3のような電荷の秩序状態が出現すると考えられている。現在、X線構造解析などにより電荷秩序の存在が示唆されているが、直接的な検証は未だに行われていない。本研究では、電荷秩序を特徴付ける逆格子ベクトルでX線PDCにM吸収端の共鳴効果が見られれば、直接的な証拠となることを提唱した。しかし、報告書執筆時点で明確な信号は得られておらず、研究を継続中である。

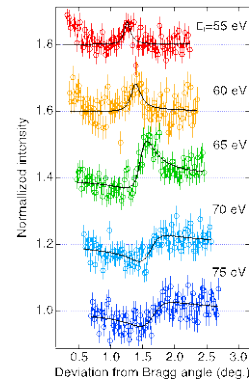


図2. NiOで測定されたX線PDCのロッキングカーブ。アィドラー光がNiのM吸収端(68eV)を超えると、角度依存性に特徴的な変化が表れる。

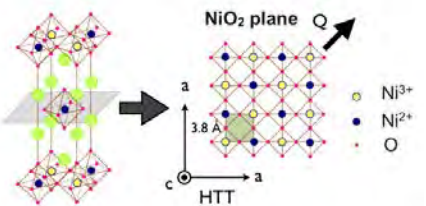


図3.  $Nd_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$ の結晶構造と $NiO_2$ 面での電荷秩序。2価と3価がチェッカーボード型に整列すると考えられている。

### 3. 今後の展開

共鳴X線PDCによる軌道選択的な測定手法を発展させることで、本研究で目指した静的な秩序状態の直接観測だけでなく、ある軌道の動的に揺らいでいる空間構造をも調べられると期待される。これは秩序による格子歪みを測定する旧来の方法では決して知ることが出来ない情報である。また、X線自由電子レーザーからのフェムト秒のX線を使ったポンププローブ法とX線PDCを組み合わせれば、局所光学応答の時分割測定が可能になる。これまでの反射・吸収係数といったマクロな測定に比べて、励起状態の時間発展をマイクロに議論できるという利点がある。以上のような測定が実現されれば、物性・材料研究分野への大きな波及効果が期待できる。

さらに、本研究では2次の非線形過程を研究したが、3次の過程でもX線に特有な機構が考えられ、そこから有用な情報を引き出せる可能性がある。今後、X線領域の3次の非線形過程へと研究を展開する必要がある。

#### 4. 自己評価

本研究は、物質中の電子がどのように光に応答しているかという局所光学応答の解析法を提案し、それを物性・材料研究で注目を集めている3d遷移金属酸化物に応用することを目的とした。3年半の研究により、前半部分に関してはダイヤモンドを用いた測定(図1)により実証できた。後半部分の応用に関しては、ニッケル酸化物(NiO)において確かに3d電子のみを見ることが出来る(図2)ことを示した。残念ながらNd<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>NiO<sub>4</sub>では決定的なデータを得られなかったが、当初の目標はほぼ達成した。特に、本研究の成果である研究テーマAで導出した $\chi_Q^{(2)}(\omega_p = \omega_i + \omega_s)$ の表式、研究テーマBで確立した局所光学応答の解析方法は、将来に渡ってこの研究分野の基礎をなすものであり、「さきがけ」として十分な成果である。

また、本研究に関する関心は国際的に高く、国際会議での招待講演は10回を数え、2013年度も既に2件予定されている。本研究が全く新しいものであることはもちろんであるが、加えて、今まさに立ち上がりつつあるX線非線形光学という新分野で初めて有用な応用(研究テーマC)を示した点が評価されたと思われる。本研究がこの新分野に残した足跡は大きいと評価している。

#### 5. 研究総括の見解

硬X線領域における非線形光学現象の一つであるX線パラメトリック下方変換を利用して局所光学応答を解析する新しい研究手法を提案した。照射する波長1 Å程度の空間分解能と、非線形光学現象により放出される極端紫外～真空紫外光の光学応答を得ることができ、理論計算により確認するとともに、ダイヤモンドを用いた実験を行い、原子の荷電子と原子間の結合電子のそれぞれの分布を得ることに成功した。アイデアの新規性とその実証実験は高い反響を呼んでいる。大型放射光のX線光源を個人研究に駆使したこの研究は、まさに「さきがけ」研究としてインパクトを与えるものであり、今開発した装置を駆使してさらにこの分野を広げてほしい。

#### 6. 主な研究成果リスト

##### (1)論文(原著論文)発表

1. Kenji Tamasaku, Kei Sawada, Eiji Nishibori, Tetsuya Ishikawa. Visualizing the local optical response to extreme-ultraviolet radiation with a resolution of  $\lambda/380$ . Nature Physics 2011, 7, 705–708.

##### (2)特許出願

研究期間累積件数:0件

##### (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)



学会発表(国際会議、招待講演): 10件

1. Kenji Tamasaku, "Recent progress in X-ray nonlinear optics and future perspectives", Workshop on Evolution and control of complexity: key experiments using sources of hard x-rays", 2010/10/12, Argonne USA.
2. Kenji Tamasaku, "Recent progress in x-ray nonlinear optics and future perspectives", 21<sup>st</sup> International Congress on X-ray Optics and Microanalysis (ICXOM21), 2011/9/6, Campinas Brazil.
3. Kenji Tamasaku, "X-ray parametric down-conversion and the second order nonlinear susceptibility", The 42<sup>nd</sup> Winter Colloquium on the Physics of Quantum Electronics (PQE-2012), 2012/1/6, Snowbird USA.
4. Kenji Tamasaku, "Parametric down-conversion of X-rays into the optical region and its applications", International Workshop on ATOMIC PHYSICS, 2012/11/27, Dresden Germany.
5. Kenji Tamasaku, "X-ray nonlinear optics at SPring-8 & SACLA", Ringberg meeting on FELs 2013, 2013/2/17, Munich Germany.

その他の学会発表:

国内会議(招待講演): 3件

国際会議: 1件

総説: 2件

1. 玉作賢治、澤田桂、西堀英治、石川哲也。「光に応答する電子を個別に観察」、化学、2012年、67巻、2号、12-16頁。
2. 玉作賢治。「X線パラメトリック下方変換による局所光学応答解析」、Microoptics News、2012年、30巻、1号、13-18頁。

プレスリリース: 1件

1. 「“姉妹”光子の共同作業で観察波長の限界を突破—物質を調べる波長と分解能を決定する波長を分離する手法を考案—」、平成23年7月18日。  
朝日新聞(7/21)、日経新聞(7/18)、日経産業新聞(7/19)、日刊工業新聞(7/18)、科学新聞(7/29)に掲載