

コヒーレント極紫外光の物性研究への応用

関川 太郎・清水 俊彦・渡部俊太郎

Application of Coherent Extreme Ultraviolet Light to Solid State Spectroscopy

Taro SEKIKAWA, Toshihiko SHIMIZU and Shuntaro WATANABE

Relaxation dynamics of an inner-shell hole of alkali halide crystals was investigated by using high harmonics of femtosecond laser. Lattice relaxation and Auger decay processes induced by inner-shell excitation were clarified by time-resolved spectroscopy.

Key words: high harmonics, inner shell, time-resolved spectroscopy, self-trapping, Auger decay

フェムト秒レーザーを希ガスなどに集光することにより発生する高次高調波は、コヒーレントなパルス極紫外光光源として注目を集めている。一般に高調波発生は摂動論で記述される過程であり、高次の分極は次数が上がるとともに急激に減少する。それに対し、レーザー強度が大きく原子または分子と光電場の相互作用が摂動で扱えない場合、すなわち、レーザー電場が電子の束縛電場と同程度以上の場合、高次高調波の強度分布は次数の低い所では次数とともに急激に減少するが、さらに次数が増加すると高調波の強度変化が少ないプラトー (plateau) とよばれる領域が現れる。それより高い次数になるとプラトー領域は終わり、再び次数とともに急激に強度が減衰する。プラトーの最高次数はカットオフ (cut-off) とよばれている。現在では、カットオフは光の波長にして 2.7 nm 以下 (約 0.5 keV 以上) に達し、水の窓とよばれる水による吸収がなく生体の分光に適した波長領域にまで及んでいる^{1,2)}。そのため、大学の実験室でも発生できるコンパクトな極紫外域・軟 X 線領域のコヒーレント光源として期待されている。

高次高調波発生が発見されたのは 1987 年であり³⁾、それ以来、発生機構、スペクトル分布と位相整合、空間的・時間的コヒーレンスなど、高次高調波の基本的性質を明らかにする研究が盛んに行われている。高次高調波の発生機構の

物理描像として Corkum による 2 段階モデルが広く受け入れられており⁴⁾、その描像を基礎とした理論でプラトー、カットオフなどの高次高調波の特徴とされる現象が説明される。2 段階モデルによると、正弦波電場のある位相で電子が原子から飛び出す。その初期位相に応じて電子は加速され、運動エネルギーを得て再び元の原子へ戻り再結合する。その際に、運動エネルギーとイオン化エネルギーの和のエネルギーをもつ高調波を放出する。モデルによるとその最大エネルギーは 3.17 倍のポンドロモティブエネルギー (ponderomotive energy) と予想され、実験的に得られたカットオフエネルギーとはほぼ等しい値を与えている。

極紫外・軟 X 線領域の光源としては、軌道放射光、X 線レーザー、プラズマ X 線などがある。これらの光源に対する高次高調波の特徴としては、(1) パルス幅がフェムト秒程度で高ピーク強度である、(2) 時間・空間コヒーレンスをもつ、(3) 普通の大学の実験室で展開可能なコンパクトさ、などがあげられる。光源として歴史がある軌道放射光、パルスあたりの光量が非常に多い X 線レーザー、高調波と同様近年研究が進んでいるプラズマ X 線などと高次高調波の一番大きな違いは (2) にあると筆者らは考えている。高次高調波の特徴を引き出すため、筆者らは、超短パルス性が顕著に現れる極紫外域での時間分解分光や非線形光学

現象などの研究を進めている。本稿では、高次高調波を用いた時間分解分光について、筆者らの最近の研究を紹介したい。

1. 内殻励起時間分解分光

フェムト秒レーザーの進歩に伴い可視域では4フェムト秒パルスの発生が可能となり⁵⁾、格子振動に伴う電子状態の変化が観測できる実時間時間分解分光が可能となった。また、パラメトリック増幅を利用した赤外光の発生などを利用して光励起後の物質の構造変化の観測も行われている。さらに、最近ではテラワット級フェムト秒レーザーを金属ターゲットに照射して発生した短パルス特性 X 線を用いて時間分解 X 線回折も行われている⁶⁾。このようにさまざまな波長領域の短パルス光を用いて、光励起後の物質の状態変化を多面的にリアルタイムで追跡することが可能となった。

しかしながら、筆者らが知る限り、これまでの研究は価電子（固体の場合は価電子帯）を光励起した場合に限られている。価電子が物性発現の主役であるため、興味深い自然現象の多くは価電子励起により観測されるのは当然であろう。一方、ほとんどの物質は内殻電子を含んでおり、高輝度の軌道放射光を用いて内殻励起分光が近年盛んに行われ新しい知見が得られている⁷⁾。内殻励起状態は極紫外光・軟 X 線光で生成され、価電子を励起した場合に比べ局在した状態であり電子相関も強い。そのため価電子を励起した場合と異なる超高速現象が起こる可能性がある。例えば、価電子帯の電子が内殻正孔へ無輻射遷移し、その緩和エネルギーと等しいエネルギーを他の価電子帯電子に与えて緩和するオージェ遷移過程は価電子励起では観測されない現象である。軌道放射光はパルス光ではあるが、パルス幅は短いものでもピコ秒のオーダーであるためフェムト秒領域の時間分解分光を行うことはできなかった。フェムト秒レーザーの高次高調波は、内殻励起状態の緩和過程を調べるのに適した光源といえる。

2. アルカリハライド結晶

内殻励起状態の超高速緩和過程の研究を開始するにあたり、筆者らは、アルカリイオンとハロゲン化イオンがイオン結合で結びついているアルカリハライド結晶に着目した。アルカリハライド結晶の内殻励起状態を含む電子状態は、伊藤（信州大工）らにより軌道放射光を用いて研究され、大部分明らかになっている⁸⁻¹¹⁾。そのため、時間分解分光の結果を解釈するために必要な物質情報が押さえられており、アルカリハライド結晶は内殻励起時間分解分光のモ

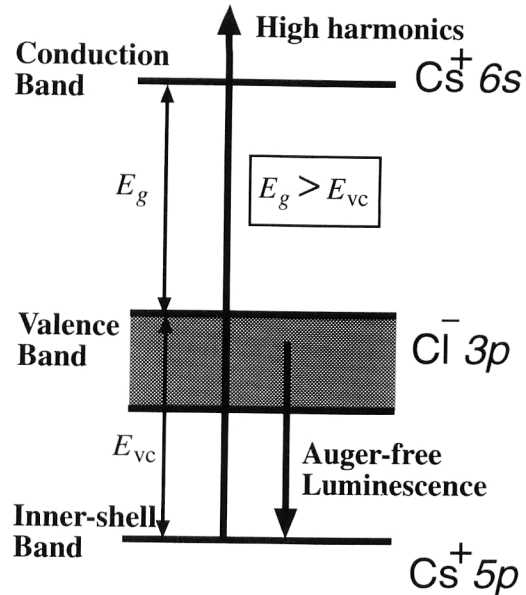


図1 塩化セシウムのエネルギーダイアグラム。

デルとなりうる物質である。

多くのアルカリハライド結晶の中で、本研究では塩化セシウム (CsCl) と臭化セシウム (CsBr) を取り上げる。これらの物質のとくに興味深い点は次の2点である。(1) 内殻励起正孔生成に伴う新たな緩和過程の解明。(2) これまで時間分解されていないオージェ過程のダイナミクスが観測可能である。

以上のような研究が可能となるのは、次のような特徴をこれらの物質がもつからである^{8,9)}。これらの物質ではバンドギャップ (E_g) と価電子帯・内殻準位間のエネルギー差 (E_{vc}) の値が近く、室温で CsCl では $E_g > E_{vc}$ 、CsBr では $E_g < E_{vc}$ となっている (図1)。そのため、前者ではオージェ遷移が禁制で内殻正孔は価電子帯電子との輻射再結合で消滅する。この発光はオージェフリー発光とよばれている。一方、後者では遷移確率が大いオージェ過程で主に緩和し、輻射再結合に伴う発光はわずかに観測されるのみである。したがって CsCl の内殻正孔と価電子帯電子の結合に伴う発光の時間変化を追うことで内殻正孔生成後のオージェ以外での緩和過程の解明、CsBr のそれを追跡することでオージェ過程の観測が期待される。幸いなことに発光は紫外域で観測されるため、これまで培われてきた可視域のフェムト秒時間分解分光の手法を適用することによりダイナミクスの研究が可能となる。

3. 実験方法

内殻励起に伴う発光の時間分解は差周波発生法で行った。この方法は、発光とパルス光の差周波を非線形結晶で

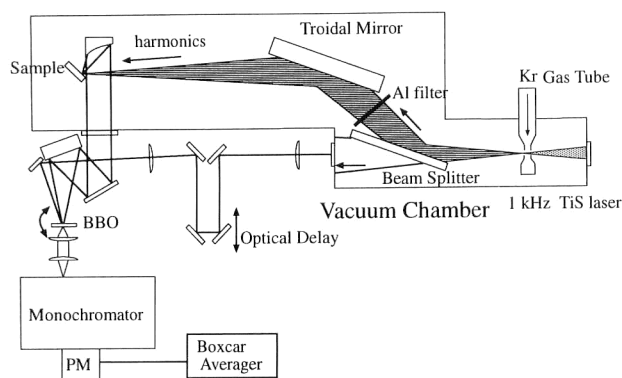


図2 高次高調波を用いた時間分解発光測定システム。

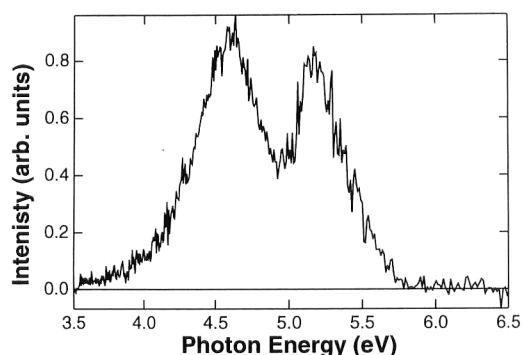


図3 塩化セシウムのオージェフリー発光スペクトル。

とり、その強度のパルス光の遅延時間依存性を測定し時間分解する方法である。図2に実験配置を示す。内殻励起するための高次高調波は、パルスエネルギー8 mJ、パルス幅40 fs、繰り返し1 kHzのチタンサファイアレーザーをKrガスに集光することにより発生した¹²⁾。高調波は、基本波とビームスプリッターとアルミニウム薄膜のフィルターで分けられ、トロイダル鏡で試料に集光される。発光は放物面鏡で集められ非線形結晶BBO上に集光される。パルス光としてはビームスプリッターを透過してきた基本波を用いた。時間分解能を正確に見積もることは難しいが基本波のパルス幅で制限され100 fs以下ではないかと思われる。また、励起に用いられる高調波はフィルターなどで緩やかに制限されており、11次から25次の複数の高調波が選ばれている。通常、複数の次数で励起することは実験結果の解釈を曖昧にするが、今回は、高調波は内殻正孔を生成するのみで、観測する現象の始状態・終状態は明確なので問題ないと考えている。

4. 内殻励起状態の緩和ダイナミクス：CsClの場合¹³⁾

CsClの伝導帯・価電子帯・最上準位の内殻は、主にそれぞれCs原子の6s軌道・Cl原子の3p軌道・Cs原子の5p軌道の電子からなっている。内殻正孔を生成するのに必要

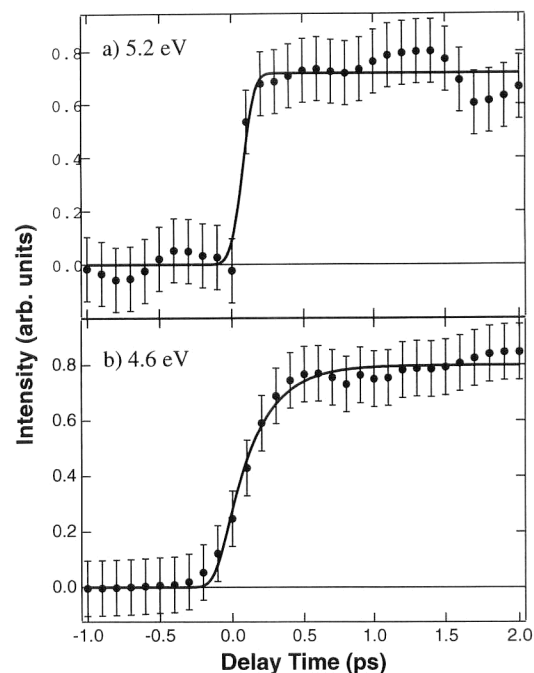


図4 塩化セシウムのオージェフリー発光の時間変化。実線はフィッティングの結果。

な光子エネルギーは14.1 eVでチタンサファイアレーザーの11次以上の高調波で励起することができる。 E_v は5.8 eVでオージェフリー発光の条件を満たす。図3にオージェフリー発光を示す。CsClのオージェフリー発光スペクトルは5.2および4.6 eVに2つのピークをもつ。その寿命は1.3 nsで、内殻正孔は輻射過程で緩和していることがわかる。

しかし、この2つの発光帯の帰属には2説ある。1つはスピン軌道分裂した Cl^- の3p価電子帯($j=3/2$ と $j=1/2$)の状態密度を反映したものという説と¹⁴⁾、もう1つは内殻正孔の自己束縛状態を考慮したものである¹⁵⁾。このモデルでは、内殻正孔がクーロ的な相互作用により周囲の格子を歪ませ自己束縛状態を生成する。この格子歪みは価電子帯にも自己束縛状態をつくり、価電子帯は自己束縛状態と通常の連続状態に分かれる。2つの発光帯は、2状態に分かれた価電子帯電子と内殻正孔の輻射再結合によるものとされる。すなわち、高エネルギー側の発光は、自己束縛状態同士の結合であり、低エネルギー側の発光は自己束縛正孔と連続状態の電子との再結合と説明される。発光スペクトルの温度依存性や理論計算から後者のモデルが有力のように思われるが¹⁰⁾、時間分解分光により別の角度からの知見が期待される。

図4に2つの発光帯の時間依存性を示す。低エネルギー側の発光は高エネルギー側の発光に比べ立ち上がりが遅いことがわかる。実線は三次高調波との交差相関関数を装置

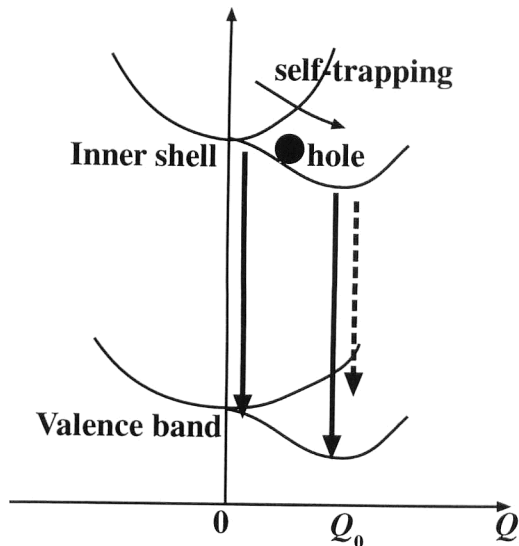


図5 配位座標モデルによる内殻正孔の緩和過程の説明。横軸は配位座標、縦軸は正孔描像でのエネルギーを表す。

関数としてフィッティングしたものである。低エネルギー側は 220 fs の立ち上がり時間があることがわかった。この結果から、発光帯が分かれているのはスピン軌道分裂によるものではない、と考えられる。なぜなら、スピン軌道分裂によるものであれば内殻正孔が存在しない時点から 2 つの状態があり、発光は同時に立ち上がるはずだからである。

自己束縛状態を考慮すると内殻正孔の緩和ダイナミクスは次のように説明される。図5に正孔描像の配位座標モデルを示す。高調波により内殻正孔が生成されると、内殻準位、価電子帯ともに有限の格子歪みにおいて安定化するため、内殻正孔は断熱ポテンシャル上を安定点に向かって運動を始める。低エネルギー側の発光は格子歪みが大きくなるまで観測されないが、高エネルギー側の発光は内殻準位、価電子帯の断熱ポテンシャルがともに歪むため内殻励起直後から観測されるものと考えられる。格子が歪むまでの時間が立ち上がり時間に相当し、相互作用するフォノンの周期に対応する。発光スペクトルの温度依存性から示唆される相互作用するフォノンのエネルギーは 20 meV で、その周期は 200 fs である¹⁰⁾。これは、時間分解から得られた立ち上がり時間とよく一致している。

これまで、内殻正孔の自己束縛状態をあらわに考慮しなければならぬ事例はなかった。それは、内殻正孔はオージェ過程により格子緩和以前に緩和していたためである。CsCl における内殻正孔のように内殻正孔の格子緩和が現れる例は珍しく、内殻励起が豊富な物理を含んでいることを示唆している。

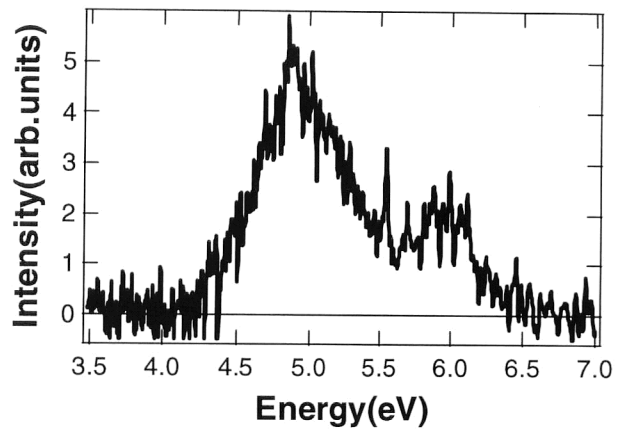


図6 臭化セシウムの発光スペクトル。

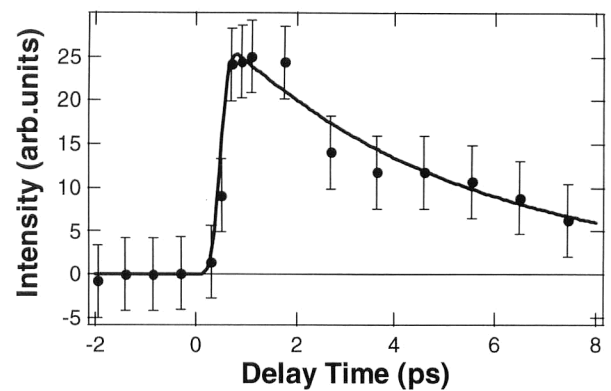


図7 臭化セシウムの内殻発光の時間変化。実線はフィッティングの結果。

5. 内殻励起状態の緩和ダイナミクス：CsBr の場合

CsCl の伝導帯・価電子帯・最上準位の内殻は、主にそれぞれ Cs 原子の 6s 軌道・Br 原子の 4p 軌道・Cs 原子の 5p 軌道の電子からなっている。この物質では、 E_g は 7.3 eV、 E_{vc} は 6.6 eV と見積もられており、やはりオージェフリー発光の条件を満たす。しかし、CsBr の場合、エネルギー差が比較的小さいため、室温ではアーバックテールにより $E_{vc} > E_g$ の状況が生まれ、オージェ遷移許容になっている。そのため、発光寿命に大きな温度依存性が観測されており、温度を低温から上昇させるにつれ、内殻正孔の緩和過程は輻射再結合からオージェ過程へと大きく変化する¹⁰⁾。筆者らは、高い温度領域で、これまで観測されたことのないオージェ過程の時間分解を試みた。

図6はCsBrの室温における発光スペクトル、図7はその6 eVにおける時間依存性である。CsClの場合と異なり5 psの寿命で発光が減衰していることがわかる。低温では1.1 nsの発光寿命をもつことがわかっている。そのため、室温では主にオージェ遷移で内殻正孔が消滅していることがわかる。今後、さらに異なる温度における緩和ダイナミ

クスの測定を行う予定である。

このように内殻励起状態の緩和経路が温度に強く依存する現象は、孤立原子系と異なり多くの原子から構成される多体系であるためである。固体における内殻励起により、さらに興味深い物性が現れることが期待される。

極紫外・軟 X 線領域の超短パルス光である高次高調波の簡単な紹介と、筆者らが行った物性研究への応用について述べた。内殻励起状態の緩和ダイナミクスに関する研究は、これまで適当な光源がなかったため手つかずの分野である。研究対象を広げることにより、今後も、多くの内殻励起ならではの新しい現象が見つかることが期待される。高次高調波はアト秒パルス発生などレーザー物理でも豊富な話題を提供しており、アト秒時間分解分光なども今後の研究課題になるだろう。筆者らは、高次高調波のパルス幅測定の研究も進めており、最近の研究については参考文献 17) を参照されたい。日ごろ、ご議論していただいている信州大学の伊藤稔教授に感謝します。

文 献

- 1) Z. Chang, A. Runquist, H. Wang, M. M. Murnane and H. C. Kapteyn: "Generation of coherent soft X rays at 2.7 nm using high harmonics," *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 2967-2970.
- 2) M. Schnürer, C. Spielmann, P. Wobrauschek, C. Streli, N. H. Burnett, C. Kan, K. Ferencz, R. Koppitsch, Z. Cheng, T. Brabec and F. Krausz: "Coherent 0.5-keV X-ray emission from helium driven by a sub-10-fs laser," *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998) 3236-3239.
- 3) A. McPherson, G. Gibson, H. Iara, H. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer and C. K. Rodes: "Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases," *J. Opt. Soc. Am. B*, **4** (1987) 595-601.
- 4) P. B. Corkum: "Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization," *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 1994-1997.
- 5) A. Baltuka, T. Fuji and T. Kobayashi: "Visible pulse compression to 4 fs by optical parametric amplification and programmable dispersion control," *Opt. Lett.*, **27** (2002) 306-308.
- 6) C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P.-A. Albouy, J.-P. Geindre, P. Audebert, J.-C. Gauthier, E. Forster, J.-L. Martin and A. Antonetti: "Femtosecond time-resolved X-ray diffraction from laser heated organic films," *Nature*, **390** (1997) 490-492.
- 7) A. Kotani and S. Shin: "Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids," *Rev. Mod. Phys.*, **73** (2001) 203-246.
- 8) S. Kubota, M. Itoh, J. Ruan (Gen), S. Sakuragi and S. Hashimoto: "Observation of interatomic transition of valence electrons to outermost-core-hole states in alkali halides," *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 2319-2322.
- 9) M. Itoh, S. Hashimoto, S. Sakuragi and S. Kubota: "Auger-free luminescence due to interatomic transitions of valence electrons into core holes in BaF₂," *Solid State Commun.*, **65** (1988) 523-526.
- 10) M. Itoh, M. Kamada and N. Ohno: "Temperature dependence of Auger-free luminescence in alkali and alkaline-earth halides," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66** (1997) 2502-2512.
- 11) M. Itoh and M. Kamada: "Comparative study of Auger-free luminescence and valence-band photoemission in wide-gap materials," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70** (2001) 3446-3451.
- 12) Y. Nabekawa, Y. Kuramoto, T. Togashi, T. Sekikawa and S. Watanabe: "Generation of 0.66-TW pulses at 1 kHz by a Ti:sapphire laser," *Opt. Lett.*, **23** (1998) 1384-1386.
- 13) T. Sekikawa, T. Yamazaki, Y. Nabekawa and S. Watanabe: "Femtosecond lattice relaxation induced by inner-shell excitation," *J. Opt. Soc. Am. B*, **19** (2002) 1941-1945.
- 14) I. F. Bikimetov, A. B. Sobolev and Y. A. Valbis: "Quasimolecular model of a core hole, and cross luminescence transitions, in cesium chloride and bromide crystals," *Sov. Phys. Solid State*, **33** (1991) 1715-1720.
- 15) Y. Kayanuma and A. Kotani: "Lattice relaxation in Auger decay-free core luminescence," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **79** (1996) 219-222.
- 16) W. B. Fowler: *Physics of Color Centers* (Academic Press, New York, 1968).
- 17) T. Sekikawa, T. Katsura, S. Miura and S. Watanabe: "Measurement of the intensity-dependent atomic dipole phase of a high harmonic by frequency-resolved optical gating," *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) article no. 193902.

(2002年10月17日受理)