

真空紫外・軟X線の光物性物理学

松田巖

東京大学物性研究所

§1 はじめに

光を物質に照射すると、光は物質に吸収され、散乱し、屈折し、また物質から異なる波長の光も発光する。これらの現象は物質との相互作用の結果であり、光が可視光の場合、絵画や空の色などを通じて日常的に「見る」ことができる。一方、我々人間の目では見えない真空紫外・軟X線についても物質と相互作用して同様に光吸収、光散乱、発光などの光学現象が存在するが、「光電子放出」過程などの新しい現象も発現する。

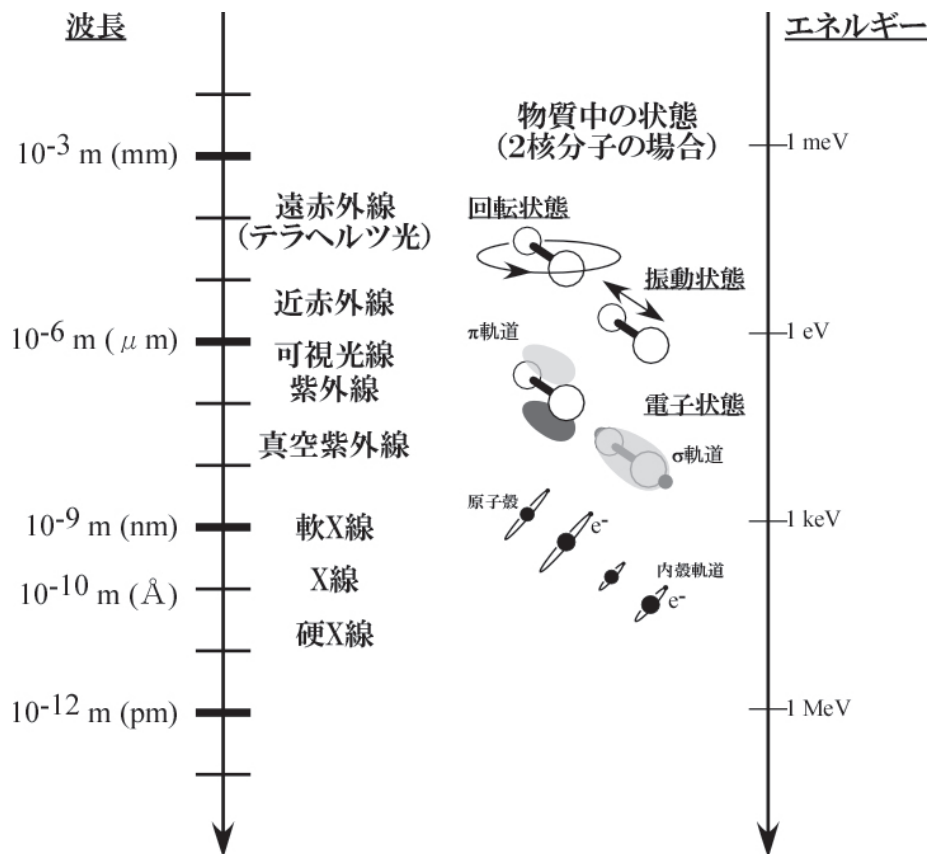


図1 光の波長と各エネルギー状態との関係 (分子を例に)。各状態のエネルギー準位に対応して光との相互作用の仕方が異なる。光の非弾性散乱過程を用いれば、軟X線でも振動準位なども測定することができる。

図1に分子を対象に光エネルギーと物質の各エネルギー準位との関係を示す。光の波長とエネルギーはアインシュタインの式、 $E = \hbar\omega$ を元にエネルギー[eV]と波長[nm]とで $E [\text{eV}] = 1240/\lambda [\text{nm}]$ の変換式で表すことができる。我々の日常の大きさから約1/1000の波長の電磁波は(遠)赤外線領域で分子の回轉・

振動状態のエネルギー差に相当し、これらの運動に伴い(遠)赤外線が分子に吸収される。それよりも短くなると可視光となり、この領域では分子での化学結合に関わる分子軌道間のエネルギー差に相当し、実際いわゆる我々が目にする色に直接関係する。さらに光の波長が短くなって数百nm(約5 eV)以下になると、光照射によって物質から電子が放出される(光電効果)。このとき放出された電子のエネルギーはエネルギー保存則から、各電子状態の分子軌道、内殻軌道のエネルギー準位などを知ることができる。光の波長が原子の大きさ(数Å、ボーア半径: 0.5Å)程度ではX線領域と呼ばれ、物質に照射すると原子構造を反映したX線回折パターンを観測することができる。

真空紫外・軟X線放射光は物質の電子状態を直接調べることができるプローブとして現代の物性実験では欠かすことができない[1-5]。最近ではエネルギー回収型ライナック(ERL)、自由電子レーザー(FEL)、高次高調波レーザー(HHG)など新たな光源開発が進み、真空紫外・軟X線の利用実験法もそれに合わせて進化してきている[6]。本講義では真空紫外・軟X線の光物性物理学の基礎を解説する共に、これら先端光源による研究も系統的に紹介する。

本稿では、§2において光と物質の相互作用の基礎を取り扱う。続いて§3では真空紫外～軟X線を中心に物性実験を解説する。§4では現在及び次世代光源を比較し、これらの実験技術の展開について時間分解測定を中心に実際の我々の研究を例に§5にて解説する。

§2 光と電子の相互作用

物質の性質を決めているのは主に物質中の電子であって、すなわち光と物質の相互作用とは電磁波(電磁場)と電子の相互作用に相当する。そこで半古典的量子論[7,8]にもとづいて、その相互作用を簡単に解説する。

まず電磁場と電子の相互作用のあるシュレディンガー方程式は、ベクトルポテンシャル (\mathbf{A}) とスカラーポテンシャル (ϕ) を用いて

$$H\Psi = \left\{ \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + e\phi + V \right\} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2-1)$$

と表される。 V は電子が電磁波以外に感じる物質中でのポテンシャルである。式中の項を並び替え $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ と変換すると波動方程式のハミルトニアン H は

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V - \frac{e}{2m} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + e\phi + \frac{e^2}{2m} A^2 \quad (2-2)$$

$$= H_0 - \frac{e}{2m} (2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - i\hbar\nabla) + \frac{e^2}{2m} A^2 + e\phi \quad (2-3)$$

となり、 H_0 は電磁場を含まない物質中の電子のハミルトニアンである。 \mathbf{A} の1次項を取扱い、ゲージ不変性から $e\phi = 0$ と $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ の放射ゲージ条件を選ぶと[8]、結局ハミルトニアンは

$$H = H_0 - \frac{e}{m} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) \quad (2-4)$$

$$= H_0 + H_{op} \quad (2-5)$$

と簡単になる。電磁場と物質の相互作用のハミルトニアン H_{op} の大きさが H_0 に比べて十分小さければ H_{op} に摂動論が適用される。量子力学では現象の発現は確率的に表され、電子と電磁場の相互作用が起こる

前の始状態 $|i\rangle$ が、その後の終状態 $|f\rangle$ に遷移する確率 (P) は1次、2次の摂動論で以下のようにになる。

1次摂動

$$P_1 \propto \left| \langle f | \frac{e}{m} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) | i \rangle \right|^2 \quad (2-6)$$

2次摂動

$$P_2 \propto \left| \sum_n \left(\frac{\langle f | \frac{e}{m} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) | n \rangle \langle n | \frac{e}{m} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) | i \rangle}{E_n - E_i - \hbar\nu - i\Gamma_n} + \frac{\langle f | \frac{e}{m} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) | n \rangle \langle n | \frac{e}{m} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) | i \rangle}{E_n - E_i + \hbar\nu + i\Gamma_n} \right) \right|^2 \quad (2-7)$$

ここで $\langle f | H_{op} | i \rangle$ はマトリックス(matrix)と呼ばれ、光と電子を含めた系の始状態 $|i\rangle$ と終状態 $|f\rangle$ の波動関数 Ψ_i と Ψ_f を用いた積分 $\iiint \Psi_f H_{op} \Psi_i dx dy dz$ と一致する。遷移確率がこのマトリックスの2乗で表されることは一般にフェルミの黄金律「Fermi's Golden Rule」と呼ばれている。2次摂動では中間状態 $|n\rangle$ が現れることが特徴で、式(2-7)はKramers-Heisenberg-Diracの分散式である。 Γ_n は中間状態の寿命に対応するエネルギー幅である。

場の量子論を用いると、ベクトルポテンシャル演算子 \mathbf{A} は光子の生成演算子と消滅演算子に対して線形で、それらの複素共役の形で含んでいる。すなわち、 \mathbf{A} を1つ含む1次摂動の遷移確率、式(2-6)は光の吸収または発光(蛍光)過程に対応する。一方 \mathbf{A} を2つ含む2次摂動の遷移確率、式(2-7)では光の消滅と生成の2つの過程が起きているので光の散乱に対応する。実際1次摂動の過程では異なるエネルギー状態への励起(excitation)しかできないが、2次摂動の過程では中間状態を経て元のエネルギー状態に戻ることができる(弾性散乱、レイリー散乱)。図2と図3はこれらの過程をまとめたものである。尚、式(2-2)で無視した A^2 項の1次摂動も同様に散乱過程でトムソン散乱に対応する。エネルギーの高いX線ではその効果が現れる。

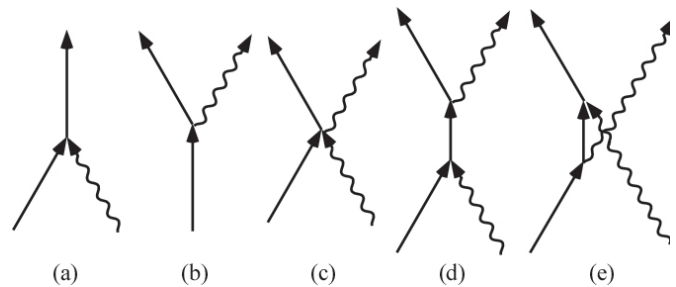


図2 光と電子の相互作用のファインマンダイアグラム。実線が電子で波線が光子である。(a) 1光子吸収、(b) 1光子放出、(c) 1光子吸収・1光子放出、(d)中間状態を介した1光子吸収・1光子放出、(e) 中間状態を介した1光子吸収・1光子放出

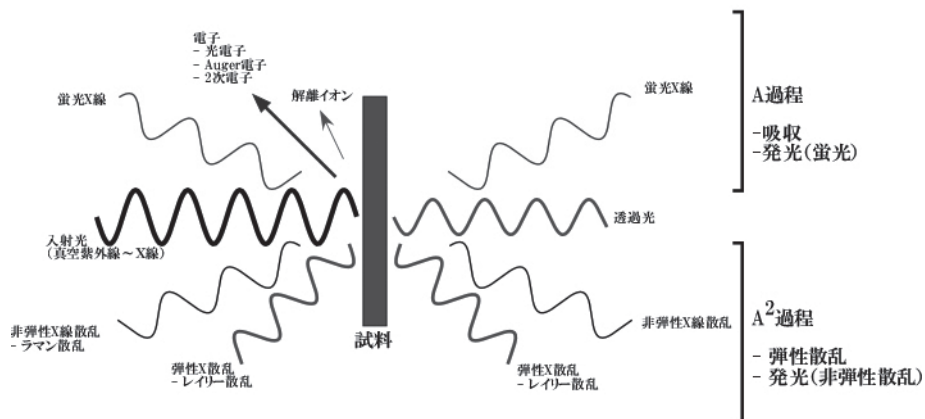


図3 真空紫外・X線と物質の相互作用の様子

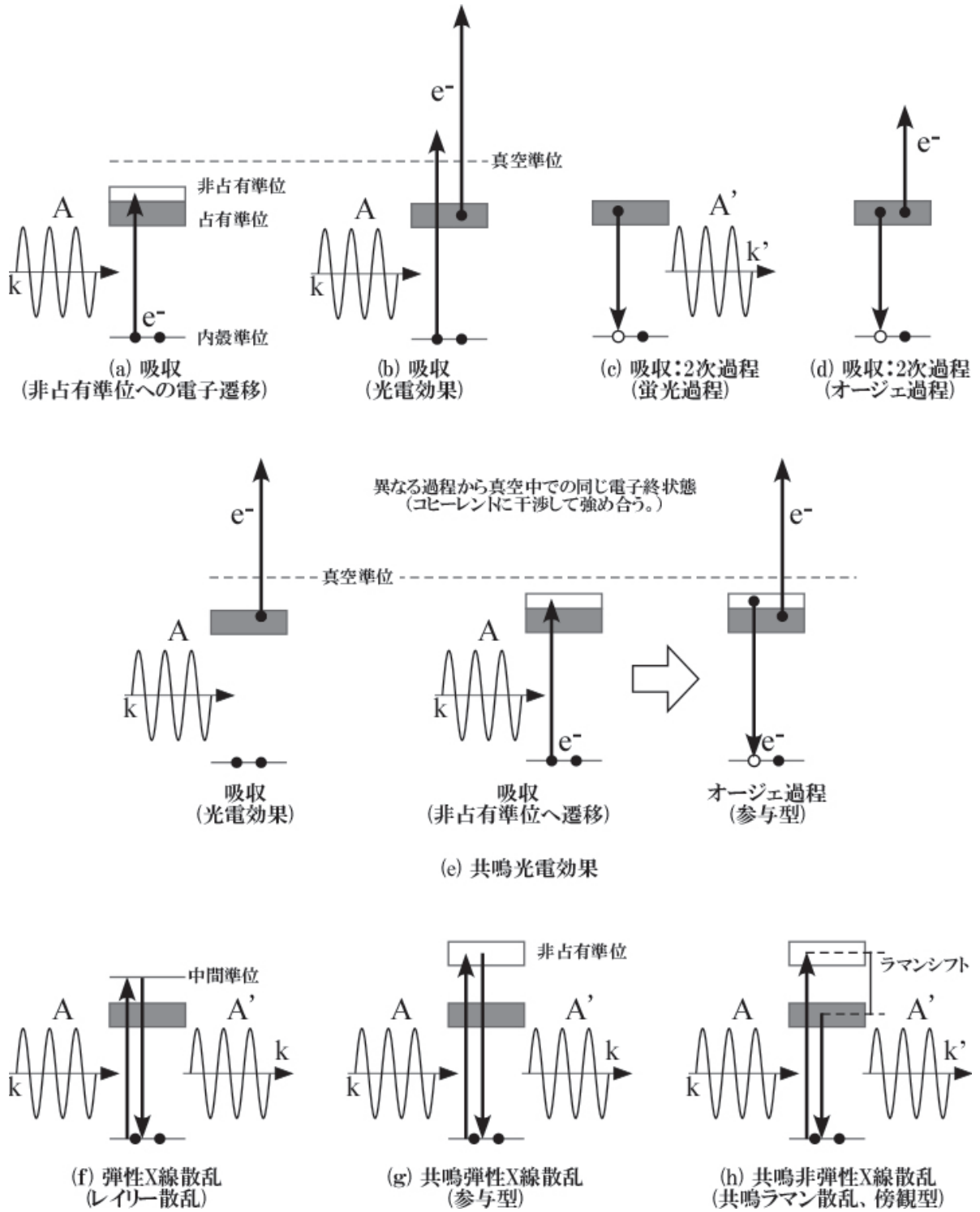


図4 吸収・散乱における過程。A は光のベクトルポテンシャルである。(a)吸収 (真空準位よりも下のエネルギー準位への電子遷移)、(b) 吸収(光電効果)、(c)蛍光過程(吸収:2次過程)、(d)オージェ過程(吸収:2次過程)、(e) 共鳴光電効果、(a)、(b)、(d)が混ざった過程です、(f) レイリー散乱 (弾性 X 線散乱)、(g)共鳴弾性 X 線散乱、(g)共鳴ラマン散乱(共鳴非弾性 X 線散乱)

図 4 (a–e)は吸収に過程に関連する事象である。吸収では光遷移エネルギーが(a)真空準位以下の場合。電子は非占有準位への遷移に留まるが(b)真空準位を超えた場合は真空中に放出する (光電効果)。(a,b)の過程では内殻準位に正孔が生成され、いずれも(c,d)の吸収の 2 次過程を伴う。(c)では価電子帯の電子が内殻準位へ遷移することで光が発生する蛍光過程で、(d)は価電子帯から内殻準位への電子遷移に伴い価電子帯のその他の電子が真空中に放出する非輻射のオージェ過程である。(e)は共鳴光電効果と呼ばれる過程で、(a),(b),(d)が絡んだものである。すなわち内殻準位と非占有準位のエネルギー差に合わせた入射光を用いると、光電効果の過程と吸収–オージェ過程の 2 つの過程において、真空中に同じエネルギーを持った電子が終状態として放出される。この 2 つの終状態の波動関数は同等であるため干渉して強め合い、結果として大きな光電子強度が生み出される。そのため共鳴光電効果では非占有状態と同じ起源の軌道の占有状態の光電子強度が選択に増大する。図 4(e)では、オージェ過程として参与(participator)型が図示されている。これはオージェ電子の放出が吸収励起した電子が内殻準位に戻ることで参与している。一方、オージェ過程では傍観(spectator)型もあり、これはオージェ電子放出では異なる電子が内殻準位に戻る際に発生するため、励起電子はそれを傍観しているようになっている。

図 4 (f–h)は散乱に関する事象である。(e)のレイリー散乱(弾性 X 線散乱)では内殻準位の電子が中間準位への遷移を経て元のエネルギー準位に戻る。その結果、入射光と出射光の波数(波長)は変化しない。(f)のように中間状態と非占有準位が一致すると、式 (2-7) の共鳴項が増大しその結果散乱が著しく起きやすくなる (共鳴効果)。このような散乱は共鳴弾性 X 線散乱と呼ばれる。(g) **A** を 2 つ含む散乱過程において、2 つの電子遷移について一方が内殻準位から非占有準位で他方が価電子帯の占有準位から内殻準位の場合、入射光に対して出射光は低波数 (長波長) になる。このような散乱は共鳴ラマン散乱 (Resonant Raman Scattering)あるいは共鳴非弾性 X 線散乱(Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)と呼ばれる。図 4(g)の発光は吸収励起した電子が内殻準位に戻ることで発生するため、(c)の対比から「参与型」と呼ばれ、図 4(h)の発光はそれとは異なる電子が内殻準位に戻るため「傍観型」と呼ばれる。

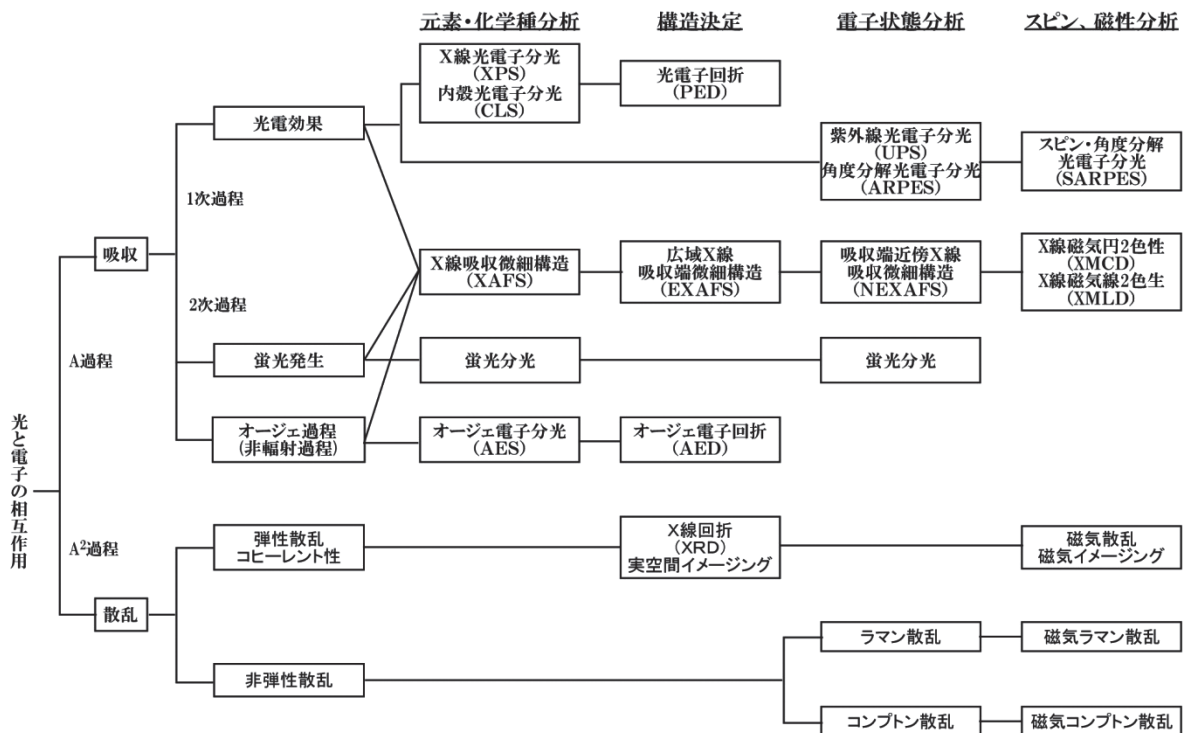
光と電子の相互作用は電子のスピン状態の情報も与える。その際は以下のようなスピン (σ) を含めた電子と電磁場の相互作用ハミルトニアンを取り扱う [8]。

$$H'_{\text{op}} = -\frac{e}{m}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2m}A^2 - \frac{e\hbar}{2m}\sigma \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) - \frac{e^2\hbar}{4(mc)^2}\sigma \cdot \left(\frac{d\mathbf{A}}{dt} \times \mathbf{A}\right) \quad (2-8)$$

実際にこのハミルトニアンを元に遷移確率を求めると、上記と同様に **A** のマトリックス項が現れる。第 1,2 項は上記で説明したもので、第 3 項はスピンと磁場との相互作用に対応し、第 4 項は相対論的補正項である。磁気やスピンに対応した吸収などの遷移確率(断面積)を求めるには **A** の 1 次の項を集め、散乱の場合は 2 次の項をまとめてから計算を行う。

§3 真空紫外・X線実験ガイド

VUV～X線照射で発生した光や粒子をプローブとした無数の測定法が存在し、それらは物質の元素・化学分析、構造決定、電子状態分析、スピン・磁性分析などに用いられる。図5は”吸収・散乱”と各分析法との関係をまとめたものである。吸収と散乱は電磁波(光)のベクトルポテンシャル(A)の1次過程と2次過程としてそれぞれ区別することができる。各手法の詳細は文献をご参照いただきたい[9-13]。



Abbreviations

- XPS: X-ray photoemission (photoelectron) spectroscopy
- CLS: Core-level photoemission (photoelectron) spectroscopy
- PED: Photoelectron Diffraction
- UPS: ultraviolet photoemission (photoelectron) spectroscopy
- ARPES: angle-resolved photoemission spectroscopy
- SARPES: spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy
- XAFS: X-ray absorption fine structure
- EXAFS: Extended X-ray absorption fine structure
- NEXAFS: Near-edge X-ray absorption fine structure
- XMCD: X-ray magnetic circular dichroism
- XMLD: X-ray magnetic linear dichroism
- AES: Auger electron spectroscopy
- AED: Auger electron diffraction
- XRD: X-ray diffraction

図5 光と電子の相互作用(吸収、散乱)と、各測定法との関係。それぞれの手法により得られる情報及び本文で説明される過程との関連も合わせ載せている。

§4 光源について

光物性実験において、光源は不可欠である。赤外線～X線領域についてはレーザーとシンクロトロン軌道放射(放射光)がこれらの特性に優れた極めて強力な光源として近年登場し、現在物性研究に日常的に利用されている。今回寄稿させていただいたOHO'15では、従来の円形型の放射光光源だけでなく、エネルギー回収型ライナック (ERL) や自由電子レーザー (FEL) といった第4世代(4th G)放射光光源の解説があると思うので、光源についてはここでは説明をしない。さて、急速に短波長化の開発が進んでいる高次高調波レーザー (High Harmonic Generation, HHG) や実験室光源のX線管やガス放電管と合わせると、現在光物性研究者には様々な種類の真空紫外・軟X線光源が存在する。

図6に上記に取り扱った光源の波長とパルス幅の比較を示す。原子分解の基準である長さ1 Åを指標とすると放射光光源はその波長領域まであらゆる波長の光を発生することができる。放射光光源のパルス幅は一般的に50ピコ秒以下に下げるのは難しく、これは電子を蓄積リング内で周回運動させる制限による。一方、レーザーではチタンサファイヤ(Ti:S)レーザーなどの技術開発により、いわゆる超高速現象と呼ばれるフェムト秒領域までパルス幅は容易に縮めることができる。また最近のレーザーの短波長化は著しく、HHGレーザー光源開発における波長は数nmに達し、光電子分光などの時間分解実験においても既に数10nmの波長のものが利用されている (§5.3)。

図7は様々な光源の平均輝度とピーク輝度を比較したものである。現在ではこのデータより

は更新されており、実際のXFELでは目標値をほぼ達成し、HHGレーザーの各輝度も少し大きめになっている。アンジュレータ光の数値も光源加速器の発展と共に改善されており、そのため平均輝度ではXFELと比べて現在では遜色はあまりない。しかしながらピーク輝度で比べるとXFELが放射光に対して圧倒的な性能を示し、また真空紫外線領域ではHHGレーザーの方が放射光よりも高くなっている。

このように各光源が発生する光の波長領域が同じであっても、光源のパルス幅、平均輝度、ピーク輝度は大きく異なり、さらにコヒーレンス性、単色性、波長可変性などの違いもある。そのため、実際の実験では、研究の目的に応じて光源を上手に使い分ける必要がある。

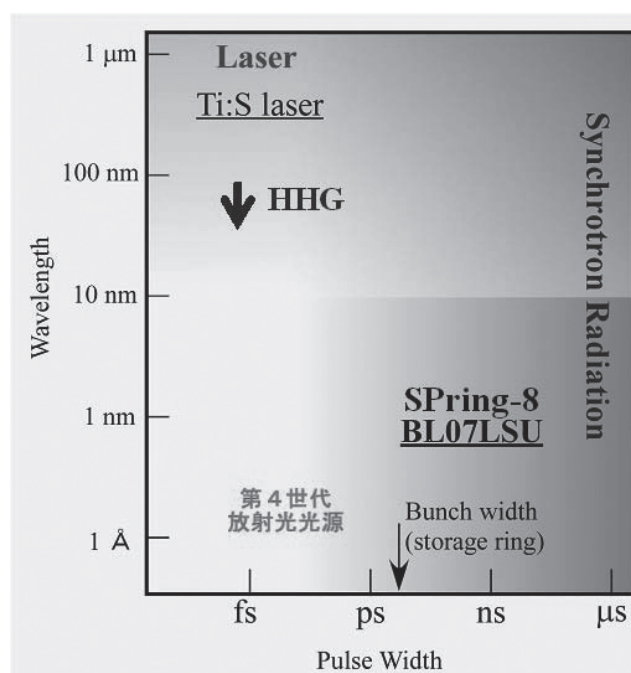


図6 レーザーと放射光光源の波長及びパルス幅領域の比較。

§5 各種軟X線パルス光源を用いた研究例

真空紫外・軟X線の光物性研究では光の特徴を活かした実験をそれぞれ進めるべきである。放射光、第4世代光源(ERL, XFEL)、HHGレーザーの1つの使い分け方は時間分解実験によるダイナミクス研究である[14]。図8に各時間スケールにおける動的現象と測定条件を示す。第4世代光源やHHGレーザー

ではパルス幅はフェムト秒領域にあるので、時間分解実験はフェムト秒及びそれよりも遅い時間スケールで実施できる。既存の高速検出器の時間分解能は数ナノ秒なので、時間分解測定はポンプ-プローブ

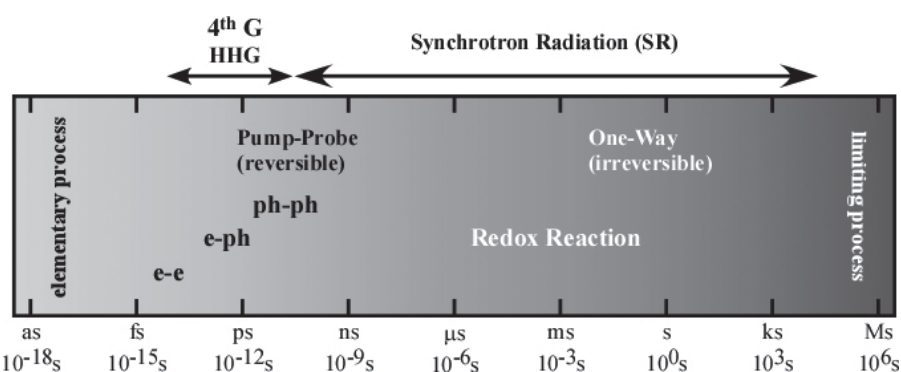


図8 各時間スケールにおける動的現象、時間分解測定法、利用光源の関係図

に利用される。そのため、可逆的動的現象が不可欠なポンプ-プローブ法だけでなく、不可逆的動的現象も逐次的な時間分解測定で追跡することができる。ただし一般的にビームタイムの1シフトは8時間であるので、研究対象とする動的現象は数10ksよりも早い方が良くであろう。

時間分解測定では、物質に対して外的刺激を与え、その後の過渡現象をリアルタイムで追跡する[14]。一般的には超短パルスレーザーをポンプ光として使い、プローブ光との時間差は遅延時間(delay time)と呼ばれる。レーザーをポンプ光にした場合、図8のようにフェムト秒の遅延時間では光励起キャリアの電子-電子(e-e)散乱や電子-フォノン(e-ph)散乱が支配的である。その後で電子と格子系が平衡状態となると、格子間の相互作用(ph-ph)が進行していく。いずれも動的現象の素過程(elementary process)であり、図8より光源との相性を考えるとこれらの研究は第4世代光源(ERL, XFEL)、HHGレーザーが適していることが分かる。一方、遅延時間がナノ秒よりも遅い場合には無数の現象があるが、放射光実験の共同利用ではエネルギー活性化型の緩和現象や化学反応(酸化還元反応、Redox Reaction)の研究をよく目にする。これらの動的現象を決定しているのは律速段階(limiting process)すなわち現象の最も遅

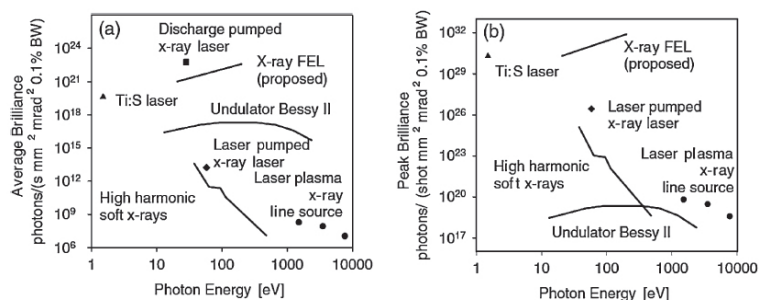


図7 各種光源の(a)平均輝度と(b)ピーク輝度の比較 [Reprinted from T. Pfeifer *et al.*, Rep. Prog. Phys. 69 (2006) 443]。ここで Ti:S レーザーと HHG レーザーの繰返し周波数は通常 kHz であり、XFEL では数 10Hz である。

法で行われる。ポンプとプローブ光の時間差は空間的な光路差で制御されるので、光学ステージの大きさを考えると遅延時間はピコ秒領域までが妥当である。一方、放射光光源のパルス幅は約50ピコ秒であるので、時間分解実験はサブナノ秒よりも遅い現象

い過程であり、放射光を利用した時間分解実験ではこのような目的で使用するのに向いている。

以下に放射光、FEL、HHGレーザーを利用して、実際に我々が行った時間分解実験についてそれぞれ解説する[15-20]。

§5.1 シード型FELによる共鳴磁気光学効果のフェムト秒時間分解測定[15]

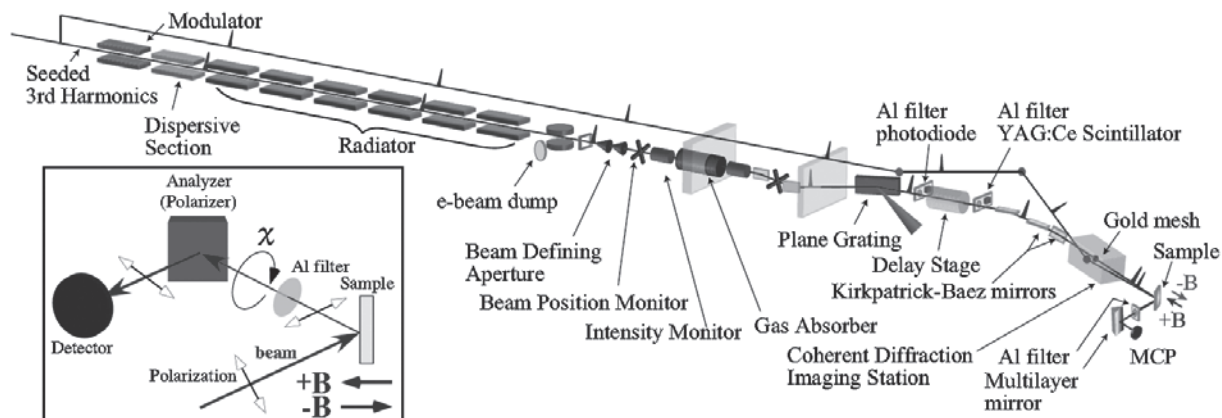


図9 イタリア FEL 施設 FERMI@ELETTRA のシード FEL 光を用いた時間分解磁気光学カー効果測定の様子[15]。挿入図：磁気光学カー効果測定で実施した回転エリプソメトリー法の様子。

近年、Femtomagnetismと呼ばれる超高速磁気現象が相次いで観測され、そのスピンの動的機構に学問及び技術的な注目が集まっている。そこでこの超高速スピンドYNAMICSをリアルタイムで直接観測できる測定手法としてFELのフェムト秒パルス性と軟X線の元素選択性を組み合わせた軟X線磁気光学効果の時間分解実験技術の開発を行った。

図9は実験を行ったイタリアのFERMI@ELETTRAのシード型FELの様子である。シード型FELではFEL光発生に不可欠なマイクロバンチ形成を誘発するレーザーを元にポンプ光レーザーが用意されている。元となるレーザー光源が同じであるため、時間誤差を原理的に0にすることができる。一方、放射光に比べてFELでは1パルスあたりの強度は非常に大きいものの(図7)、現時点ではショット毎で強度が大きく変化してしまう。そこで測定ではFELの各パルスショットに対して強度を規格化しながら信号検出を行った。

試料としてフェムト秒パルスのレーザーに対して磁化が反転することが知られているフェリ磁性合金のGdFeCoを選んだ。実験では光エネルギーをFeのM殻吸収位置に合わせた共鳴磁気光学カー効果の測定を行った。図10はフェリ磁性合金のGdFeCoに対する測定結果であり、磁気光学カー回転角は逆方向の磁場で測定したエリプソメトリー曲線の差から求めた。図10のようにポンプレーザーを照射した200フェムト秒後で2つのエリプソメトリー曲線が入れ替わっており、Fe原子のスピンのフェムト秒で反転していることが直接分かる。

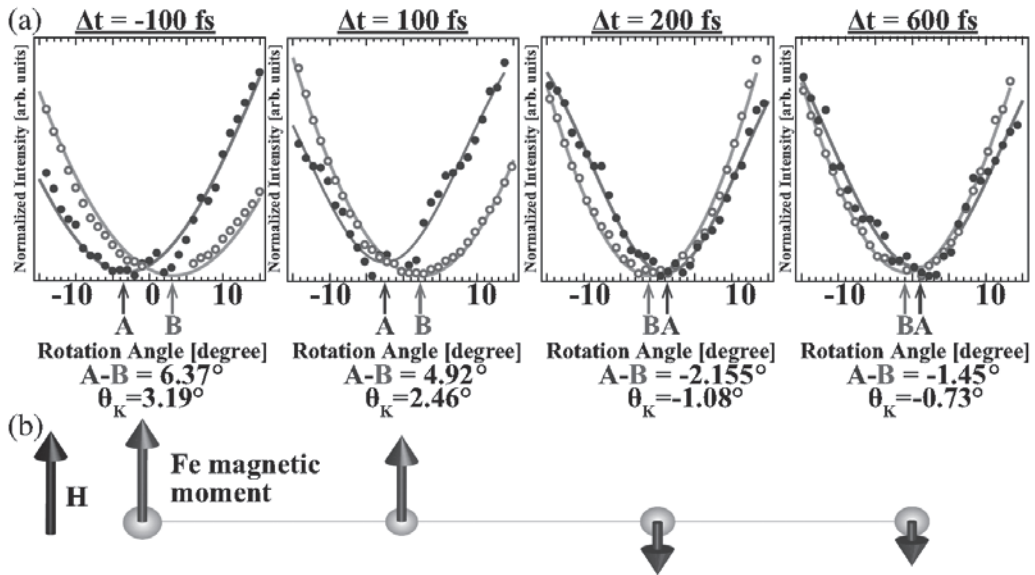


図 10 (a) 回転エリプソメトリ法で測定した GdCoFe 合金における共鳴磁気光学カー効果の時間分解測定の様子。光源はシード型 FEL を用い、光エネルギーは 53eV で Fe の M 殻吸収端に合わせてある。2つのエリプソメトリ曲線は互いに逆の磁場で測定したものであり、磁気光学カー回転角はその差の半値として求めている。(b) GdCoFe 合金内の Fe の磁気モーメントを時間ごとにベクトルで示したものの。

図5で解説したように、放射光では吸収分光によるスピン・磁性分析としてこれまでXMCDやXMLDといった測定法が使用されてきた。これらの方法では、ある光エネルギー範囲の吸収スペクトルを測定するからこそ総和則などが適用できるため、物質中の各元素の磁気モーメントを決定することができた。FELではむしろその単色性を活かした1つの光エネルギーで行うような測定法との相性が良い。

本稿で紹介した共鳴磁気光学カー効果は、一般的な可視光MOKEと比べてカー回転角が10倍以上大きくなることが分かっている[16]。そのためこの方法は元素選択性や大きな信号強度を利点から、今後FELなどの第4世代光源での研究展開が期待される。

§5.2 HHGレーザーによる時間・角度分解光電子分光バンドマッピング[17,18]

図5で示した角度分解光電子分光法は、物質の電子状態（バンド構造、フェルミ面）を直接測定できる。そのため、その時間分解測定は物質中の電子状態の動的変化をエネルギー及び運動量に分けてリアルタイムで調べることができる。ここではその例としてグラフェンのディラック電子系での研究結果について紹介する。

図11は今回使用したHHGレーザーシステムである。ハイパワーのTi:Sレーザー光源を希ガスに照射することで超短パルスの真空紫外線を発生させ、光電子分光を行った。一般的なTi:SレーザーでもBBO

などの非線形結晶を用いることでエネルギー4~6eVの光を生成することはできるが、電子構造解析としては Γ 点近傍のものしか分らない。一方で今回のHHGレーザーのように光エネルギーが27eVに達すると全ブリルアンゾーンに対して電子構造を調べることができる。

図12はゾーン境界（K点）におけるフェムト秒時間分解光電子分光スペクトルである。ポンプレーザーの照射後にフェルミ準位近傍の電子状態が著しく変化し、また元の状態へ緩和していく過程が分かる。解析をすると、この時間変化は光励起で高エネルギー状態となった電子が緩和する際、ディラック系の電子が励起され実質的な伝導キャリアが増加すること（キャリアマルチプレクション現象）に対応していることが分かっている。

このように光電子分光法とフェムト秒パルス光源を組み合わせれば、超高速現象における電子状態のエネルギー、運度量、時間変化を直接捉えることができる。しかしながら、超短パルスで放出した光電子は時間的に狭い領域に存在し、その結果互いのクローン力の影響を受けやすくなる。すなわち、ワンショット当りの強度が大きすぎるとこのような「スペースチャージ効果」によって、真空中の光電子の運動が変化してしまう。超高速時間分解光電子分光を実施する場合は、パルス光源の繰返し周波数を上げワンショット当りの強度を抑える必要がある。

§5.3 高輝度放射光による時間分解内殻光電子分光実験[19,20]

蓄積リング型の放射光光源はパルス光源であるが、通常の測定では多数の電子バンチによる光を利用するため連続光源とみなして使用されている。一方、時間分解実験は一般的にシングルバンチが数個を伴う特殊な運転モード（セベラルバンチモード）で実施される。放射光施設ではX線領域までの光を安定に発生するため、時間分解X線回折や時間分解光電子分光実験が最近では定常的に行われるようになった。ここでは、その中でも軟X線を用いたピコ秒時間分解内殻光電子分光の研究について紹介する。

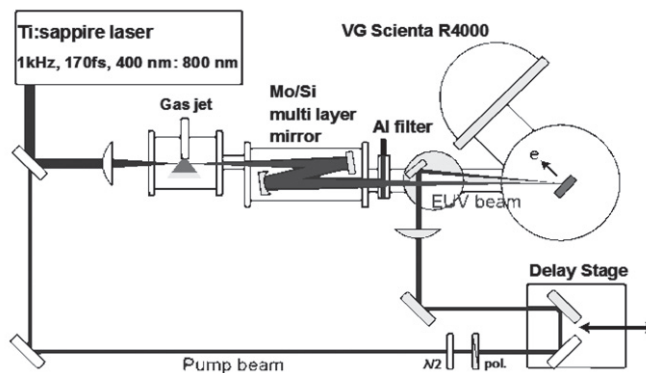


図 1 1 HHG レーザーを用いた時間分解実験システムの様子[18]。

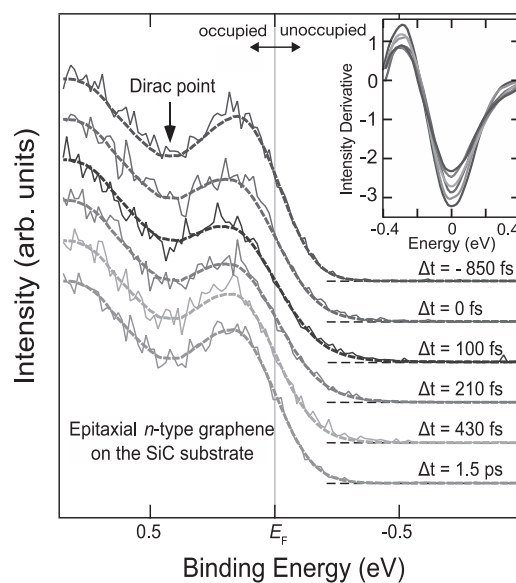


図 12 グラフェン表面のゾーン境界（K点）におけるフェムト秒時間分解光電子分光スペクトル[17,18]。プローブ光の光エネルギーは 28.26 eV でポンプ光は 3.14 eV (250 μ W/cm²)である。挿入図：フェルミ準位近傍の微分スペクトル。

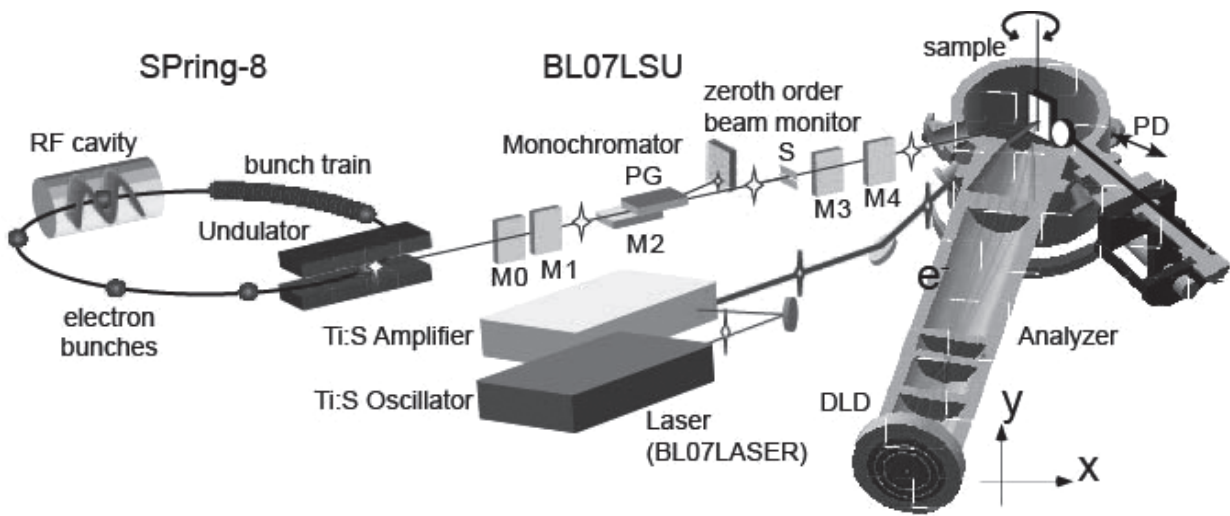


図 13 SPring-8 軟 X 線ビームライン BL07LSU における時間分解光電子分光システムの様子[19]。時間分解実験は SPring-8 のセバラルバンチモード運転(シングルバンチ+バンチトレイン)にて実施される。ビームラインには Ti:S レーザーシステム(BL07LASER)が整備されており、ポンプ光に用いられる。電子分析器は検出効率を上げるため飛行時間型と 2 次元ディレイライン検出器 (DLD) を組み合わせたものを使用している。

図13はSPring-8 BL07LSUで行われている時間分解実験システムの様子である。シングルバンチによるアンジュレータのパルス光をプローブとし、ビームラインに設置された超短パルスレーザーのパルス光をポンプとしている。蓄積リングのセバラルバンチモード運転ではシングルバンチが複数個存在するため、それぞれから発生した放射光パルスを用いたワンポンプ・マルチプローブ (one pump・multi probe) 法を適用することもできる。この放射光・レーザーのシステムでは2種類の独立な光源を用いているため、両者のタイミングを揃える必要があり、我々は蓄積リングのRFキャビティを制御するマスターオシレーターを基準とした同期・遅延回路を用いている。

図 1 4 はSi(111)結晶表面上に作成した $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面秩序相における超短パルス光でポンプした後のSi 2*p*内殻光電子分光スペクトルの時間変化である。この表面では光を照射すると光起電力効果が発生し、それに伴いSi 2*p*の光電子エネルギー位置も変化する。この時間変化からこの効果の緩和過程を追跡し、表面及びバルクでのキャリアダイナミクスを調べることができる。

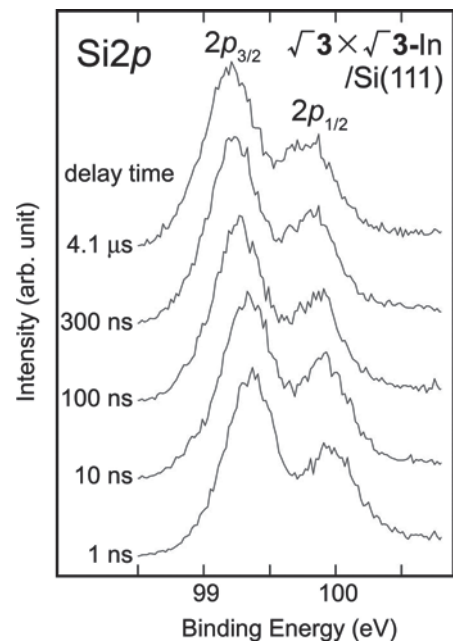


図 14 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In 表面の Si 2*p* 内殻光電子分光スペクトルの時間分解測定の結果[20]。放射光の光エネルギーは 252 eV でポンプ光は 1.5 eV (3.1 $\mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$)である。

このように放射光施設での時間分解実験は各ビームラインにおいて安定して実施できるようになった。現在では測定装置の高度化が進められており、例えば雰囲気光電子分光装置の時分割測定システムが建設されているなど、実際の化学反応下でのオペランド(*operando*)測定が始められつつある。

§ 6 おわりに

真空紫外・軟 X 線を用いた光物性実験は単純な測定原理により、物質の元素、化学種、構造、電子状態、スピン及び磁性状態を直接調べることができ、これまでに様々な測定法が存在する。一方、真空紫外・軟 X 線も従来の X 線管や放電管、放射光光源に加えて、最近では第 4 世代放射光光源 (ERL, FEL) や HHG レーザーなど新しい超短パルス光源も誕生した。同じ波長領域の光源であっても、光はパルス幅、コヒーレンス、ピーク輝度、平均輝度など様々な光学性能がある。また真空紫外・軟 X 線実験にとっても、測定法としての境界条件があるため、各光源との相性をスマートに考えて研究を展開する必要がある。そして各光源での実験を相補的に組み合わせることによって、より深いサイエンスも実施できるようになる。

参考文献

- [1]大柳宏之編『シンクロトロン放射光の基礎』(丸善, 1996).
- [2]渡辺誠, 佐藤繁編『放射光科学入門』(東北大学出版会, 2004).
- [3] 日本表面科学会編『新訂版・表面科学の基礎と応用』(エヌ・ティー・エス, 2004).
- [4] 日本化学会編『実験化学講座 10, 物質の構造 II, 分光下, 第 5 版』(丸善, 2005).
- [5] 加藤誠軌編『X線分光分析』(内田老鶴圃, 1998)
- [6] ジェン・アルスニールセン他著『X線物理学の基礎』(講談社, 2012)
- [7] L. Schiff, Quantum Mechanics, (McGraw-Hill, 1969).
- [8] 荒木源太郎著「量子力学」(培風館, 1962)
- [9] S. Hufner, Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications (Springer, 2003)
- [10] F. GEL'MUKHANOV and H. AGREN, RESONANT X-RAY RAMAN SCATTERING, (ELSEVIER, 1999).
- [11] J. Stohr, NEXAFS Spectroscopy, (Springer, 2003).
- [12] 太田俊明編『軟 X 線吸収分光法～XAFS とその応用～』(アイピーシー, 2002).
- [13] 横山利彦, 太田俊明編著「内殻分光－元素選択性をもつ X 線内殻分光の歴史・理論・実験法・応用－」(アイピーシー, 2007).
- [14] S. Yamamoto and I. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn., 82, 021003-1, 021003-18 (2013).
- [15] Sh. Yamamoto, M. Taguchi, T. Someya, Y. Kubota, S. Ito, H. Wadati, M. Fujisawa, F. Capotondi, E. Pedersoli, M. Manfreda, F. Casolari, Maya Kiskinova, J. Fujii, P. Moras, T. Nakamura, T. Kato, T. Higashide, S. Iwata, S. Yamamoto, S. Shin, and I. Matsuda, RSI, accepted
- [16] Sh. Yamamoto, M. Taguchi, M. Fujisawa, R. Hobara, S. Yamamoto, K. Yaji, T. Nakamura, K. Fujikawa, R. Yukawa, T. Togashi, M. Yabashi, M. Tsunoda, S. Shin, and I. Matsuda, Phys. Rev. B **89**, 064423 (2014).

- [17] T. Someya, H. Fukidome, Y. Ishida, R. Yoshida, T. Iimori, R. Yukawa, K. Akikubo, S. Yamamoto, S. Yamamoto, T. Yamamoto, T. Kanai, K. Funakubo, M. Suemitsu, J. Itatani, F. Komori, S. Shin, and I. Matsuda, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 161103 (2014).
- [18] 染谷隆史, 吹留博一, 石田行章, 吉田力矢, 山本達, 板谷治郎, 小森文夫, 幸埴, 松田巖、表面科学 8 月号 (2015) .
- [19] M. Ogawa, S. Yamamoto, Y. Kousa, F. Nakamura, R. Yukawa, A. Fukushima, A. Harasawa, H. Kondo, Y. Tanaka, Ak. Kakizaki, and I. Matsuda, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 023109 (2012).
- [20] M. Ogawa, S. Yamamoto, K. Fujikawa, R. Hobara, R. Yukawa, Sh. Yamamoto, S. Kitagawa, D. Pierucci, M.G. Silly, C.-H. Lin, R.-Y. Liu, H. Daimon, F. Sirotti, S.-J. Tang, and I. Matsuda, *Phys. Rev. B* **88**, 165313 (2013).