# 元素選択的な非線形光学応答の検出に成功

X線自由電子レーザーによる高調波発生

### <u>1. はじめに</u>

近年のレーザー光源開発により、これまでにない光学応 答がさまざまな物質で観測されている。レーザー開発では 特に短波長化が最近著しく進展しており、X線自由レー ザー施設 SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser (SACLA)などでは軟X線~X線領域の光が利用でき る。この波長領域は物質を構成する原子の内殻電子のエネ ルギー準位に相当しており、吸収分光では物質の吸収端と 呼ばれる。この共鳴効果を用いると元素選択的に光物性実 験を実施することができ、X線吸収微細構造、広域X線吸 収微細構造や共鳴X線散乱などの実験法はこれまで物質科 学の発展に大きく貢献してきた。

一方、レーザーを用いると光と物質の非線形光学効果も 観測でき、物質中の特殊な秩序や物質界面など、従来の光 学実験では視ることのできなかった信号を検出することが できる。しかし実際の観測で主に使われている基本波の波 長領域はまだ可視光~赤外線である。そのため、さらに短 い波長領域での非線形光学効果の研究はまだ未開拓であっ た。X線自由電子レーザーは大強度と超短パルス性を有し ており、さらに物質吸収端に合わせたエネルギーの光を調 整できる。そのため本光源を用いれば、図1のような元素 選択的な非線形光学の測定が期待でき、反転対称性が破れ た環境情報と組み合わせた高度な物性実験が可能である。

## <u>2.実験結果と議論</u>

我々は、軟X線レーザーを用いて代表的な非線形光学効 果である第 2 次高調波発生について検証した。実験は SACLA 施設の軟 X 線自由電子レーザー(SXFEL)ビームラ イン BL1 で行った。試料は反転対称性が破れた GaFeO3 結晶を用いた。図2のように入射した光(振動数 $\omega$ )に対す る第2次高調波(2 $\omega$ )のエネルギーが物質吸収端(内殻軌道 と非占有バンドのエネルギー差)に相当する時、共鳴効果 で第2次高調波発生(Second Harmonic Generation, SHG) が増強されることが期待される。

図 3(A)はビームライン及び測定システムの全体図であ る。測定系は反射配置をとり、試料からの光は分光器を通 してマイクロチャンネルプレート(MCP)で検出される。

# 物性研究所 松田 巖、赤井 久純

図のように MCP の位置によって、基本波( $\omega$ )と第2次高 調波( $2\omega$ )の強度  $I_{\omega}$ と  $I_{2\omega}$ を区別して測定した。図 3(B)は GaFeO<sub>3</sub>結晶の Fe 3p 吸収スペクトルであり、これによる と Fe 3p の吸収端は光エネルギー55 eV 付近にあるので SXFEL の光エネルギーをこの半分に設定する。入射光の エネルギーを $\hbar\omega$  = 27.5 eV として、入射強度  $I_0$ に対して、  $I_{\omega}$  と  $I_{2\omega}$ をプロットすると図 3(C)と(D)のようになり、 $I_{\omega}$ では比例するが  $I_{2\omega}$ では非線形な依存性が見られる。また吸 収端より低い光エネルギー( $2\hbar\omega$  = 53 eV,  $\hbar\omega$  = 26.5 eV) では、 $I_{2\omega}$ の強度は大幅に小さくなる。図中の点線は  $I_0^{\beta}$ に比例する関数でフィッティングしたもので、 $I_{\omega}$ では指 数は $\beta$  = 1.0( $\hbar\omega$  = 27.5 eV) であるのに対して、 $I_{2\omega}$ では β = 1.8 ( $2\hbar\omega$  = 55 eV),  $\beta$  = 2.0 ( $2\hbar\omega$  = 57 eV),  $\beta$  = 2.0 ( $2\hbar\omega$  = 59 eV)となり、軟 X 線領域での GaFeO<sub>3</sub>結晶から の SHG 光の検出を意味する。



図1 GaFeO<sub>3</sub>結晶における軟X線非線形光学効果の様子。入射 した光(振動数:ω)に対して、その第2次高調波の光(2ω)が構成 する Fe 原子の内殻共鳴で増大して発生する[1]。



**図2** GaFeO<sub>3</sub> 結晶の SHG 発生におけるエネルギーダイアグラ ム。アルファベットの g, n', と n はそれぞれ基底状態、中間状 態、励起状態に対応する[1]。



図3 (A) SACLA で実施した軟 X 線自由電子レーザーによる実験の様子。試料から反射してきた基本波(ω)と第2次高調 波(2ω)を回折格子で分光して検出した。入射光強度(I<sub>0</sub>)に対して(C)の基本波強度(I<sub>ω</sub>)は比例した(線形)が、(D)の第2次高 調波(I<sub>2ω</sub>)は2次曲線となった(非線形)。信号は(D)のように Fe 元素の内殻吸収端の55eV で顕著に観測され、そこからわ ずかに外れた53 eV では(E)のように信号強度が極端に減少した [1]。

この GaFeO<sub>3</sub>結晶の SHG 非線形感受率について量子力 学計算を実施したところ、実験結果を再現することができ た[1]。一方で、この軟 X 線の第 2 次高調波発生には共鳴 効果が 1)鉄原子の内殻電子状態と 2)鉄サイトに染み出し た酸素原子の波動関数の裾が、2 重で効いていることも明 らかになった。図4はその計算結果の1部で、(i)にその様 子が示されており、この場合 n'状態が酸素のエネルギー 準位に相当する。そして、Fe 3p 吸収端の光エネルギー



図4 SHG 非線形感受率の量子力学計算の結果[1]。赤線が (i)GaFeO3 結晶の結果である。Fe 3p 内殻電子状態(g)に加えて酸 素原子の波動関数の裾が n' 状態に寄与することで 2 重に共鳴効 果が効いたことが分かった。青線は(ii) n'状態のエネルギー位置 が理想的に吸収端のちょうど半分に位置した時の結果である。

(55eV)で強度の増大が見られるが、中間状態の n'状態 が(ii)のようにちょうど半分の位置にあると吸収端での増 大は桁違いになる。このような計算は従来複雑で困難で あったが、AkaiKKR 法によって定量性高く観測データを 再現することができた。

### <u>3. まとめと将来展望</u>

本研究では反転対称性の破れた結晶構造を持つ GaFeO<sub>3</sub> 結晶に対して軟X線自由電子レーザー用いた非線形光学実 験を行なった。その結果、入射した光(振動数ω)に対して 第2次高調波(2ω)を観測し、さらに GaFeO<sub>3</sub>結晶を構成 するFe 原子の内殻共鳴に波長を合わせると非線形なSHG 信号が増強することも確認された。

このような非線形光学効果は、反転対称性が破れた表面 系でも観測されるはずである。実際、我々の論文の発表と 同じ年に、イタリアの XFEL 施設 FERMI@ELETTRA に おいて、グラファイト表面からの軟 X 線 SHG が観測され、 さらに炭素吸収端で信号強度が増大することが報告された [2]。共鳴 SHG は元素選択な非線形分光やイメージングな ど、新たな実験プローブとして、今後様々な分野の物性研 究に貢献することが期待される。

## 謝辞

本研究は国立研究開発法人科学技術振興機構「X線自由 電子レーザー施設重点戦略課題推進事業」と公益財団法人 ひょうご科学技術協会「学術研究助成事業」のご支援で実 施することができました。

## 参考文献

- Sh. Yamamoto, T. Omi, H. Akai, Y. Kubota, Y. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Hirata, K. Yamamoto, R. Yukawa, K Horiba, H. Yumoto, T. Koyama, H. Ohashi, S. Owada, K. Tono, M. Yabashi, E. Shigemasa, S. Yamamoto, M. Kotsugi, H. Wadati, H. Kumigashira, T. Arima, S. Shin, and I. Matsuda, Phys. Rev. Lett. 120, 223902 (2018).
- [2] R. K. Lam, S. L. Raj, T. A. Pascal, C. D. Pemmaraju, L. Foglia, A. Simoncig, N. Fabris, P. Miotti, C. J. Hull, A. M. Rizzuto, J.W. Smith, R. Mincigrucci, C. Masciovecchio, A. Gessini, E. Allaria, G. De Ninno, B. Diviacco, E. Roussel, S. Spampinati, G. Penco, S. Di Mitri, M. Trovò, M. Danailov, S. T. Christensen, D. Sokaras, T.-C. Weng, M. Coreno, L. Poletto, W. S. Drisdell, D. Prendergast, L. Giannessi, E. Principi, D. Nordlund, R. J. Saykally, C. P. Schwartz, Phys. Rev. Lett. **120**, 023901 (2018).