

# 論文の内容の要旨

**論文題目:** レーザ励起超短パルス X 線源を用いた超高速軟 X 線吸収分光法の研究

**氏名:** 小栗 克弥

## 1. 背景

近年の超短パルス X 線発生技術の進展により、X 線発生・計測技術を基礎に強力な物性測定手法として発展してきた X 線科学分野と、超短パルスレーザー技術から発展した超高速光物理分野が融合した「超高速 X 線科学」と言われる新しい分野が生まれつつある。従来の X 線科学分野では、X 線回折法・X 線吸収分光法・X 線光電子分光法などの測定手法により平衡状態にある静的な系を主に測定対象としてきたのに対し、超高速 X 線科学分野は、ピコ秒やフェムト秒スケールの時間変化をする非平衡な系の動的変化にまでその測定対象を拡張することが期待されている。超高速現象を時間軸上で測定する最も基本的な手法は、超高速光物理分野で発展してきたポンプ・プローブ時間分解計測法である。超高速 X 線科学では、ポンプ(励起)光をレーザーパルス、プローブ(検出)光を X 線パルスとして利用し、レーザーパルスの照射により開始した物性変化の時間発展を X 線パルスによる内殻励起分光、回折効果、光電子放出等を通して検出する。この手法により、化学反応や相転移などの中間状態における X 線物性測定が可能となれば、物質のダイナミクス解明の強力な手法となるであろう。これまでのところ、このような研究は、時間分解型の X 線回折技術の開発に主眼が置かれて研究が進展しているが、X 線回折法に対して相補的な手法である X 線吸収法、特に X 線吸収微細構造法に関しては、時間分解型手法の開発が進展しない状況である。

本研究の目的は、超短パルス X 線を用いたポンプ・プローブ時間分解計測法、特に時間分解 X 線吸収分光法を実証することにより、この超高速 X 線科学分野の開拓に貢献することである。本研究では、超短パルス X 線光源として、高強度超短パルスレーザー光と物質の相互作用を利用したレーザー励起 X 線源を用いた。レーザー励起 X 線源は、加速器を利用したパルス X 線光源であるシンクロトロン放射光や自由電子レーザー等に比べて、容易に超短パルス X 線が発生できると同時に、一つのレーザーパルスを分岐してポンプ光並びに X 線発生用のレーザーパルスとして利用すればよいため、両者は本質的に同期がとれている

などポンプ・プローブ型時間分解計測法の光源として優れた特性を持っている。本論文では、レーザー励起超短パルス X 線源を用いて行った二つの研究について述べる。一つ目は、超短パルス X 線発生技術の評価パラメータとして最も重要であり、ポンプ・プローブ型実験系の時間分解能を決定するパラメータでもある X 線パルスの時間波形計測法の開発である。二つ目は、本研究の主目的である X 線吸収法のポンプ・プローブ時間分解計測法への応用とその有効性の実証である。

## 2. 実験

### (1) 光電界イオン化を利用した超短パルス軟 X 線の時間波形計測法の実証

超短パルス X 線の時間波形計測法の開発では、光電界イオン化を利用した相互相関法を提案した。従来、X 線パルス波形は、検出器の高速応答性を利用した X 線ストリークカメラ等による直接計測が行われてきたが、その時間分解能は通常数ピコ秒程度であるため、X 線の短パルス化に伴い、新たな計測方法が必要になってきた。レーザー光パルスと X 線パルスの相互相関をとる本方法は、高強度レーザー光を物質に照射した際に普遍的に起こる光電界イオン化によるイオンの超高速密度変化を X 線の吸収変化として利用することで X 線パルスの時間情報を得るものである。本方法は、光電界イオン化の強い非線型性のため高い時間分解能が期待できると同時に、強度の十分大きなレーザー光によりイオン化を起こさせることにより高い測定感度も兼ね備えている。我々は、光電界イオン化の一般的な時間発展を簡単なモデルで考察することにより、イオン化に伴う密度変化が、X 線パルス波形計測においてスイッチとして動作する場合とゲートとして動作する場合の二つの可能性があることを見出した(図 1)。我々は、本方法の有効性を実証するために、レーザープラズマ X 線とレーザー高次高調波と呼ばれる二つのレーザー励起超短パルス X 線の波形計測を行った。レーザープラズマ X 線は、固体ターゲット表面に高強度超短パルスレーザー光を照射した際に誘起される高温・高密度プラズマからの X 線放射であり、その波長は硬 X 線領域にまで達する。我々は、本方法におけるスイッチ動作のスキームを用いて、15.6 nm のタングステンプラズマ X 線を計測し、パルス幅約 4 ps が得られた(図 2)。この結果は X 線ストリークカメラによる計測においても裏付けられ、本方法のスイッチスキームの妥当性が検証できた。一方、レーザー高次高

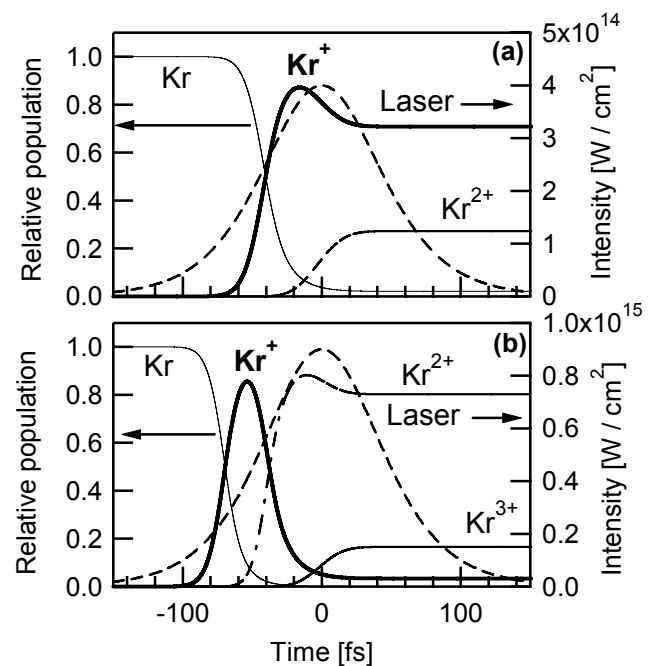


図 1. 尖頭強度  $4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  (a)と  $9 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  (b)のレーザーパルス照射時における Kr イオン密度の時間発展

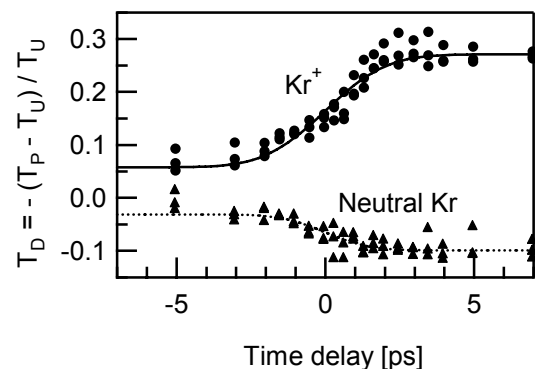


図 2.  $\text{Kr}^+$ と中性 Kr の軟 X 線吸収量の遅延時間依存性

調波は、ガスターゲット中に高強度超短パルスレーザー光を照射した際に誘起される高次の非線型分極により発生し、その波長は極端紫外から軟X線領域にまで渡る。我々は、スイッチスキーム並びにサンプリングゲートスキームを用いることによって51次高調波のパルス波形計測に成功し、パルス幅が約220 fsと計測できた(図3)。特に、サンプリングゲートスキームは、光電界イオン化過程において、中性原子から一価イオン、二価イオンとイオン化が段階的に進行する際に生じる一価イオンの過渡的状态を利用している。従って、本方法の実証は、逆にそのような一価イオンの過渡的状态の存在を初めて実時間上で観測したことに対応し、光電界イオン化の超高速ダイナミクス解明の研究につながる意義深い実験結果と言える。

(2) レーザプラズマ X 線を用いた超高速時間分解軟 X 線吸収分光法の実証

X 線吸収法のポンプ・プローブ時間分解計測法への応用については、波長 3 - 20 nm のタンタルレーザープラズマ軟 X 線を用いて、2 つの実験を行った。一つ目は X 線吸収端微細構造(XAFS)に着目した時間分解 XAFS 計測である。XAFS は、X 線吸収端構造(XANES)と広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)の 2 つに分類されるが、両者とも物質の局所構造解析法として非常に有用であり、X 線回折の得意とする結晶の構造解析に加えて非晶質や液体などの構造の乱れた系にも適用可能であるという特徴を持っている。我々はこの XAFS を時間分解計測にまで拡張することを目指し、時間分解 XAFS 計測システムの構築を行った。本システムを用いて、Si 薄膜のレーザー融解過程の時間分解 XAFS 計測を行い、パルス幅 100 fs、ピーク強度  $5 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> のレーザーパルス照射に伴って、Si の L 吸収端近傍のスペクトルと EXAFS が変化する様子を観察することに成功した(図4)。その結果、(i) XANES 構造の変化により Si の半導体的電子構造が、融解の結果金属的電子構造に変化したこと、(ii) Si-Si 原子間距離が融解のため膨張していることが明らかになった。これらの変化は、X 線のパルス幅約 7 ps 以内に起こっており、レーザー励起の超高速融解は、極めて短時間のうちに原子の移動が伴う大きな変化であることが明らかになった。この結果は、従来レーザー融解の研究に用いられてきた超短パルスレーザーによるポンプ・プローブ反射率計測では観測することが不可能であった原子構造に関する情報を直接計測可能であることを初めて実証できた点で大変意義深い。

二つ目の実験としては、この時間分解 X 線吸収分光法をさらに発展させ、空間情報を組み合わせた時間・空間分解 X 線吸収分光システムの構築を行った。X 線吸収スペクトルを時間だけでなく空間情報も同時に計測する

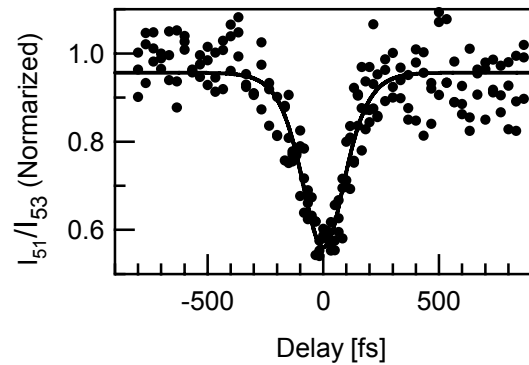


図3. Kr<sup>+</sup>イオンの吸収を利用したサンプリングスキームによる51次高調波パルス波形計測

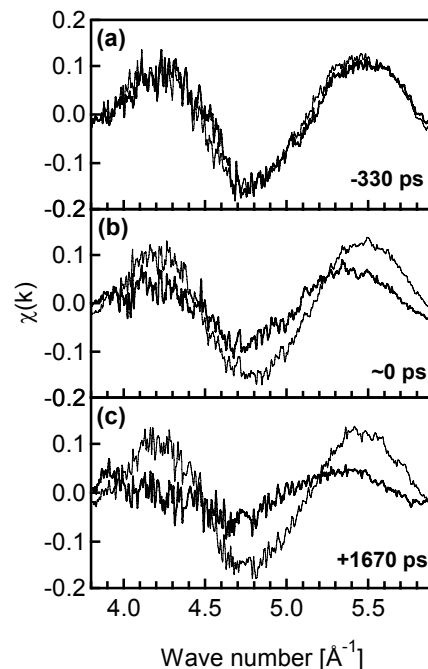


図4. フェムト秒レーザー照射時における Si の L 吸収端 EXAFS スペクトルの時間発展

ことが可能となれば、集光されたレーザパルスのように大きな強度勾配を持つ光子場に晒された分子・原子・プラズマといった系や超短パルスレーザ光により試料表面から噴き出すアブレーションプルームのような時間空間発展する系を観察・測定する有用な手法となることが期待できる。我々は透過型回折格子と Kirkpatrick-Baez 型斜入射反射型結像光学系を組み合わせることで 2 次元検出器上の 1 軸に空間情報、残りの 1 軸に波長情報が得られるシステムを構築した。本システムの時間分解能・空間分解能評価を行い、それぞれ 10 ps 以下、12.5  $\mu\text{m}$  であることが確認できた。このシステムを用いて、Al サンプル表面から噴出するレーザアブレーションプルームの軟 X 線吸収の時空間分解計測を行った。アブレーションによるイオン化の結果、固体状態の場合と比べて、Al の L 吸収端が高エネルギー側へシフトしていることが明瞭に観察され、プルーム中のアブレーション粒子の空間分布のスナップショットを取得することに成功した (図 5)。この結果により、本計測法がフェムト秒レーザアブレーションにおけるプルーム中の粒子挙動の計測に有効であることが実証された。

### 3. 結論

本研究で行った主要な項目と得られた知見は、次の二点にまとめられる。一つ目は、希ガスの光電界イオン化過程における一価イオンのダイナミクスを利用した相互相関 X 線パルス波形計測法の提案し、本計測法によりフェムト秒の時間分解能でレーザプラズマ X 線並びに高次高調波のパルス波形計測に成功した点である。二つ目は、フェムト秒レーザプラズマ軟 X 線のピコ秒パルス幅並びに広帯域連続スペクトルを利用した時間分解 XAFS 計測システムとそれを発展させた一次元空間分解・時間分解 XAFS

計測システムを構築し、L 吸収端の XAFS から得られる局所構造・電子状態の時間発展を追跡することによって、レーザプロセスと関連の深いレーザアニール並びにレーザアブレーション過程のダイナミクス計測に適用可能であることを実証した点である。以上の研究から得られた本論文の最も重要な意義は、時間分解 X 線回折法と並んで超高速 X 線分野の柱の一つになるであろう時間分解 XAFS 計測法にいち早く取り組み、その発展の可能性を指摘した点であると結論できる。

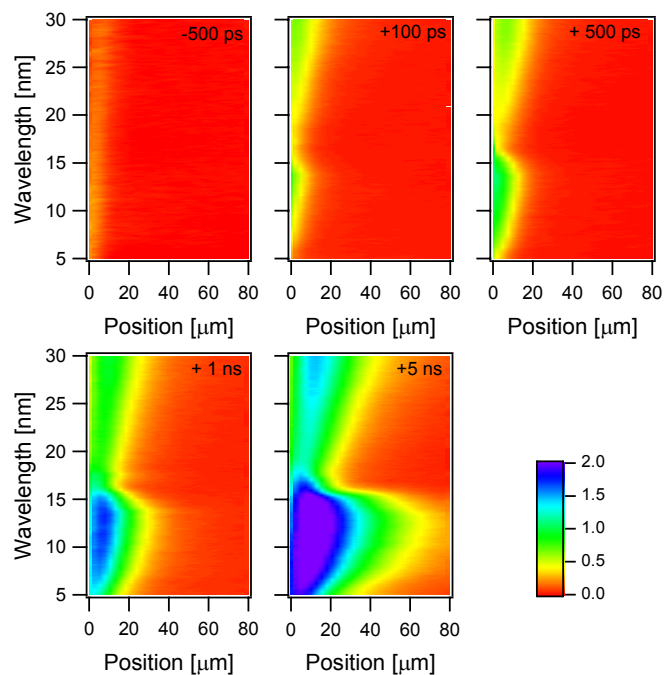


図 5. Al アブレーションプルームの空間分解吸光度スペクトルの遅延時間依存性