レーザーと放射光による2光子励起分光法

辻林 徹

大阪歯科大学 物理学教室 (〒573-1121 大阪府枚方市楠葉花園町8-1)

Two-Photon Spectroscopy Using Laser Light and Synchrotron Radiation

Toru TSUJIBAYASHI

Department of Physics, Osaka Dental University, 8-1 Kuzuha-hanazono, Hirakata, Osaka 573-1121

(Received February 10, 2006)

The accessibility of the two-photon spectroscopy to the forbidden states of the one-photon transition makes it a powerful tool. The two-photon excited core excitons were chosen as an example of a combinational use of laser light and synchrotron radiation. The experiments were performed at Beamline 1B of UVSOR, Institute for Molecular Science. The two light sources were synchronized at a repetition rate of 90 MHz. The single-photon counting method was used for detecting luminescence as the signal of two-photon absorption by the sample. The two-photon excitation spectrum of Auger-free luminescence from the BaF_2 crystal exhibits several peaks due to core excitons. The analysis of the spectrum reveals the spin-orbit splitting and dispersion of the $4f$ and $6p$ states of the Ba ion in BaF_2 . The lifetime of the core exciton is obtained from the time-resolved measurements.

Key Words: Two-photon spectroscopy, Core exciton, Auger-free luminescence, BaF_2

1. はじめに

この稿では、レーザー光と放射光を励起光として内殻電子による2光子吸収を固体内に起こさせ、物質の非占有状態の分布を探る実験¹⁾について紹介する。非占有状態の情報は、物質の励起-脱励起サイクルを調べる際に欠かせない。励起状態の時間変化を調べた実験²⁾についてもあわせて紹介する。一般に、価電子や内殻電子の軌道はs軌道やp軌道であることが多いのに対し、最近の関心は、その外側のd軌道やf軌道といった角運動量が大きい状態に集まっている。通常の光吸収における双極子遷移では角運動量の変化は ± 1 であるが、2光子遷移の選択則では ± 2 の遷移が許容であるので、d軌道やf軌道を調べるのに2光子吸収の手法は威力を発揮すると期待できる。

非占有状態を調べて得られることは、単なる状態分布にとどまらない。固体では同等な電子準位がエネルギーバンドを形成する。一方、d軌道やf軌道はs軌道やp軌道と比べて局在性が強いので、バンド形成の効果が表面上は見えてこない場合があるかも知れない。すなわち、エネルギーバンドを形成すれば、 k -分散が生じ、 $k=0$ (Γ 点)以外の状態が関与した遷移による寄与が観測されるはずであるが、逆に、準位の分裂が観測されたとしても、これを孤立原子が受けるまわりの原子が形成する結晶場の影響として説明できそうである。内殻電子は孤立性が特に強いと思われるので、内殻電子のd軌道やf軌道への励起に

対して、バンドモデルと結晶場近似のどちらの描像が有効であるかは大変興味深い問題である。

2光子分光法の発展は、20世紀最大の科学上の発明であるレーザーの発達と軌を一にしてきたことは言うまでもない³⁾。1960年代のキセノンランプとルビーレーザーによる実験から、1970年代には発振波長可変の色素パルスレーザーを使った実験へと進んだ。このことにより、それまでは大きな一つの構造として観測されていた吸収帯の中に埋もれていた微細な構造を浮き出させることができた。

放射光施設は、20世紀後半における科学上のもう一つの大きな発明であり、分光学に対する影響の大きさはレーザーに勝るとも劣らない。はじめは素粒子実験用の加速器を間借りして使っていたが、専用施設として建設されだしたのが、1970年代後半である。現在ではこの特集の他の記事にも詳しく述べられているように、レーザーと放射光の併用実験は大きな広がりを見せつつあるが、ごく最近まで、レーザーと放射光の2つの光源は全くと言っていいほど異なる性質を持っていると認識されていた。2光子吸収における併用実験の報告は非常に少ないものの、1980年代前半には組み合わせ実験の報告が見られるようになった^{4,5)}。繰り返しが1~100 MHz程度のパルス光源である放射光に対し、繰り返しが100 Hz以下の窒素レーザーやNd:YAGレーザーが初期の実験には使われた。強烈なレーザー光が連続的に試料に当たった状態は、実

験条件として好ましいことではない。レーザー光が必要なときにだけ照射されるためには、放射光のパルスと同期させる必要がある。1980年代後半のモードロックレーザーの出現は両者の時間軸上の特性を非常に似通ったものにさせた。高繰り返しのパルス列という点では両者は同じであるから、周波数と位相をそろえれば、2つの光源を完全に同期させて使うことが可能になったのである。

時間軸上の特性とは対照的に、波長軸上の特性における2つの光源の違いは依然として大きいままである。放射光は赤外からX線まで非常に広範囲の分布をもつ光源である。一方、1990年頃に利用可能となったTi:Sapphireレーザーやその他のレーザーを基本にした倍波発生やラマンレーザーといった手法により、レーザーの発振領域もX線領域に達している。しかしながら、放射光が連続分布を持つものに対して、レーザーの発振波長は離散的である。得られる光の強度についてはレーザーが放射光を大きく凌駕している。1990年代後半に作られた第3世代といわれる放射光施設では、大きな輝度の得られる挿入光源を入れたビームラインの比重が増しているが、挿入光源において波長を連続掃引する測定を実施することは、簡単でないようである。

我々は自然科学研究機構分子科学研究所の放射光施設UVSORのBL1Bで、1995年からほぼ10年にわたって、レーザーと放射光の組み合わせ実験をおこなってきた^{1,2,6-9)}。このビームラインは従来型の偏向電磁石を用いたラインである。以下では、この実験システムを使用した、発光検出による2光子吸収の測定実験について紹介する。

2. 実験装置

Fig. 1は実験配置図である^{7,9)}。放射光は瀬谷・波岡型分光器を通して単色化される。もう一つの光源として、モードロックTi:Sapphire レーザーを800 nm (1.55 eV)で発振させて用いた。基本波をそのまま励起光として使う他に、倍波ユニットを入れて400 nm (3.10 eV)の光源としても使用した。レーザー光の強度はそれぞれ、約90 mWと20 mWであった。レーザー光は50 mの長さの光ファイバを通して測定用ポートに導かれる。ファイバの出口には光学シャッターを配置し、試料への入射を制御した。試料で2光子吸収が起こったことは、放射される発光で検出す

Fig. 1 The experimental setup.

る。目的の発光だけを観測するため、光学フィルターと分光器で発光以外の光を除去し、マイクロプレート型の光電子増倍管(MCP-PMT)で発光を受ける。発光を受けるたびにMCP-PMTはパルスを発し、カウンターで計数される。レーザーを入れたときと、入れないときの計数の差が2光子吸収による信号である。発光は積算量だけでなく、単一光子計数法により時間変化も同時に記録される。時間応答測定に関する詳細は第4節で述べることにする。レーザーパルスは電子機器(Fig. 1のphase shifterとsynchronizer)により放射光パルスと同期される。

2光子吸収は1光子吸収に比べて低い確率でしか起こらない。強度の十分強いレーザー光のみによる2光子励起のときは、中間状態が透明領域にあっても、2光子吸収を観測可能な強度で起こすことができる。ところが、今回の実験における放射光の強度は単位時間あたりに試料に到着する光子数にしてレーザーの約 10^{-7} と遙かに弱いため、中間状態が実状態である共鳴型の吸収になるように2つの光の波長が選ばれていなければならない。中間状態が透明領域にある場合には、1光子吸収が原因となる信号は観測されない。ところが、共鳴条件下では中間状態による1光子吸収が原因の信号も観測されるため、レーザーをオン/オフして差をとる必要が生じる。また、レーザーの波長を変えて観測することが、2光子吸収過程と他の過程を弁別することに役立つ。もちろん、レーザー光だけの2光子吸収により別の発光が生じて肝心の発光の観測を妨げないように波長を選ぶことも必要である。

放射光とレーザー光は試料の表側と裏側から照射した。光が入射する試料の2つの面は劈開(または研磨)して使用した。内殻電子が2光子励起されたことを見るために、オージェフリー発光を検出した。Fig. 2に示したように、オージェフリー発光は最も外側の内殻電子準位が比較的浅い場合に観測される¹⁰⁾。すなわち、Fig. 2 (a)のように内殻電子準位が深い場合は、内殻正孔が価電子と再結合するとともに他の価電子を励起する、いわゆるオージェ過程が起こるが、Fig. 2 (b)のように内殻準位が浅い場合の再結合エネルギーは発光として放出される。これがオージェフリー発光である。この発光が観測される物質は、 LaF_3 、 BaY_2F_6 、 KF などのフッ化物や CsF 、 CsCl 、 CsBr などのセシウムハライドなどで、以下で紹介するの

Fig. 2 (a) A schematic energy diagram of a material without Auger-free luminescence and (b) that of the crystal of BaF_2 , which has the Auger-free luminescence.

はフッ化バリウム(BaF₂)についての実験である。フッ化バリウム結晶は無色透明で、高エネルギー物理学において、シンチレーターとして用いられてきた。価電子帯は主にフッ素の2*p*軌道から、伝導帯は主にバリウムの5*d*軌道から成っている。

3. 測定結果と考察

3.1 スピン・軌道分裂幅

Fig. 3はフッ化バリウムの内殻5*p*電子の2光子吸収が原因となったオージェフリー発光の励起スペクトルである¹⁾。測定されるピークは励起子によるものである。1光子吸収によるオージェフリー発光の励起スペクトルの立ち上がりは17.7 eVであり、これは5*p*-5*d*遷移に相当する。反射スペクトルにおける5*p*-5*d*最低励起子エネルギーは17.2 eVであるので、この励起子の束縛エネルギーは0.5 eVである。Fig. 3内のレベル図では測定した励起子ピークとの対応がわかりやすいように、励起子束縛エネルギーも込めて描いてある。後のFig. 4のレベル図⁹⁾についても同様である。ゼロは5*p*_{3/2}軌道のΓ点に取った。これらのレベル図を得るためには、5*p*軌道や4*f*軌道のスピン・軌道分裂幅を知る必要がある。測定で得られたスペクトルを解析する前に、まず、水素原子様モデルにおいてこれらの値を調べることとする¹¹⁾。

相対論的量子論によれば、中心対称静電場φにおけるスピン軌道相互作用のハミルトニアン*H*_{LS}は、 $\hbar = c = 1$ とする自然単位系($\hbar$ はプランク定数を2πで割ったもの、 c は光速度)において、次式で与えられる。

$$H_{LS} = \frac{e}{2m^2 r} \frac{d\phi}{dr} sl \quad (1)$$

ここで、 e 、 m は電子の電荷と質量、 s 、 l は電子のスピンと軌道角運動量演算子、 r は中心からの距離である。中心に電荷 $-Ze$ の原子核がある場合には、そのポテンシャルエネルギーは $\phi = -Ze/r$ で表される。この期待値を固有状態(n 、 l)について計算すると、

$$\begin{aligned} \langle H_{LS} \rangle_{n,l} &= \frac{e}{2m^2} \left\langle \frac{Ze}{r^3} \right\rangle_{n,l} \langle sl \rangle \\ &= \frac{Z\alpha}{2m^2} \frac{(Z\alpha m)^3}{n^3 l(l+1)(l+1/2)} \langle sl \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

(2)式により、(n 、 l)状態のスピン二重項のエネルギー差 $\Delta_{n,l}$ は、

$$\Delta_{n,l} = Z^4 \alpha^2 \frac{\alpha}{2a_0} \frac{1}{n^3 l(l+1)} \quad (3)$$

ただし、

$$a_0 = 1/m\alpha, \quad \alpha = e^2 (= e^2/\hbar c) \quad (4)$$

である。(3)式を原子に適用するときの Z には、原子番号そのものではなく、(n 、 l)状態より内側の電子が原子核を遮蔽する効果を考慮した値を代入する必要がある。最も外側の内殻電子や価電子、伝導電子の準位を考えると、この遮蔽効果が一定であるとして、次のように、 $\Delta_{n,l}$ の相対値を得ることができる。

$$\Delta_{n,l} \propto (n^3 l(l+1))^{-1} \quad (3')$$

(3')式を使って、5*p*、5*d*、4*f*、6*p*軌道のスピン・軌道分裂幅について相対比を求めると、

$$\Delta_{5p} : \Delta_{5d} : \Delta_{4f} : \Delta_{6p} \approx 3.0 : 1.0 : 1.0 : 1.7 \quad (5)$$

となる。5*p*準位の分裂幅は実験的に2.2 eVと求められているので¹²⁾、他の状態については、

$$\begin{aligned} \Delta_{5d} &= 0.73 \text{ eV} \\ \Delta_{4f} &= 0.73 \text{ eV} \\ \Delta_{6p} &= 1.2 \text{ eV} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。

3.2 フッ化バリウムにおける反射スペクトルの再考

3.1節の計算で求められた5*d*状態の分裂幅はフッ化バリウムにおける5*d*内殻励起子の反射スペクトルの従来の解釈^{13,14)}について疑問を投げかけることとなった。フッ化バリウムにおける最初の精密な内殻励起子反射スペクトルの測定は1972年に報告されている¹³⁾。そのスペクトルは基本的に現在我々が測定して得られるスペクトルと同じであり、Fig. 4の上部に示されている。5*p*-5*d*内殻励起子のピークが17.2、18.0、18.7、19.2、20.0 eVに観測される。文献¹³⁾における解釈を模式的に示すとFig. 4 (a)のようになる。18.7 eVのピークは小さいのでひとまず考察から除外すると、他の4つのピークは、互いに0.8 eV離れた対が、2.0 eV離れて2つあるように見える。前者をバンド理論に基づいた k 分散、後者を内殻5*p*軌道と5*d*軌道の分裂幅の差に帰着したのがこの解釈である。5*p*軌道の分裂幅は2.2 eVであるので、このモデルでは5*d*軌道の分裂幅は0.2 eVとなる。

ひとまずバンド理論を離れ、クラスターモデルで説明を試みる¹⁴⁾。O_h群の結晶場の下では*d*軌道は*d_e*と*d_γ*の2つの準位に分裂するので、 k 分散でΓ点とX点を考えるかわり

Fig. 3 The two-photon excitation spectrum of Auger-free luminescence of BaF₂ using synchrotron radiation and laser.

Fig. 4 (The upper panel) The reflectivity spectrum of BaF₂ in the 5p-5d core exciton absorption region. (The lower panels) Schematic energy diagrams based on different models.

に、この2つの準位を考えれば、反射スペクトルの4つのピークを説明できる。Fig. 4 (b) は結晶場分裂が0.8 eVと仮定した場合の模式図であり、5d軌道の分裂幅は(a)の場合と全く同様に0.2 eVとなる。

結局、Fig. 4 (a) と (b) で表されるモデルでは5d軌道の分裂幅という点からは全く同様に0.2 eVという値が得られる。これは(6)の値に比べて小さすぎる。ここで、もう一度、反射スペクトルを各ピークの相対強度に気をつけながら見てみると、4つのピークのうちの両端のピークが他より強いことがわかる。そこで、これらはすべて $5p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}$ の遷移であるとし、 $5p_{3/2}$ と $5d_{5/2}$ の2つの準位の分散がそれぞれ0.8 eVと2.0 eVであると仮定する。両端のピークは Γ 点とX点における直接遷移、真ん中の2つのピークは $X \rightarrow \Gamma$ 、 $\Gamma \rightarrow X$ の間接遷移であると考え、ピーク間のエネルギー差が簡単に説明できる。実際、最近のバンド計算によると¹⁵⁾、5p軌道の分散が0.8 eV、5d軌道の分散が約2 eVであり、上の推論とぴったりと一致することがわかる。そこで、これまで考察の対象から除外していた18.7 eVのピークは、 $5p_{1/2} \rightarrow 5d_{3/2}$ の Γ 励起子に相当するものとしてみると、5p軌道と5d軌道の分裂幅の差が1.5 eVとなるので、5d軌道の分裂幅は0.7 eVとなり、(6)と一致する。Fig. 4 (c) はこれらのことを図で示したものである。

3.3 フッ化バリウムにおける5p電子の2光子励起スペクトルの解釈

(6)で与えられるスピン・軌道分裂幅に基づいて、Fig. 3のスペクトルのピークに解釈を与えることにする。Fig. 3には、19.7、20.1、20.8、21.1 eVの比較的幅の狭い4つのピークと、21.7、22.5 eVの比較的幅の広い2つのピークの合計6つのピークが確認できる。まず、低エネルギー側の幅の狭い4つのピークについて考察する。挿入図に示され

ているように、最も明確に現れると予想されるピークは Γ 点における $5p_{3/2} \rightarrow 4f_{7/2}$ と $5p_{1/2} \rightarrow 4f_{5/2}$ の直接遷移に対応するものである。二つのピークのエネルギー差は(6)により1.5 eVと求められる。1番目(19.7 eV)と4番目(21.1 eV)のピークの差がこの値にほぼ一致するので、19.7 eVのピークは $5p_{3/2} \rightarrow 4f_{7/2}$ の Γ 点における直接遷移、21.1 eVのピークは $5p_{1/2} \rightarrow 4f_{5/2}$ の Γ 点における直接遷移に対応すると考えられる。 Γ 点における直接遷移の次に強いであろうと思われるのはX点での直接遷移である。3.2節で求めたように、5p軌道の分散が0.8 eVであるので、20.1 eVのピークはこれに該当しない。むしろ、20.8 eVのピークがこれに対応するものと考えられる。20.1 eVのピークは $\Gamma \rightarrow X$ の間接遷移によると考え、4f準位の分散を0.4 eVとするとつじつまが合う。

一方、高エネルギー側の二つの幅が広いピークは6p軌道への遷移 $5p_{3/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ と $5p_{1/2} \rightarrow 6p_{1/2}$ と考えることが出来る。二つのピークの差の0.8 eVは $\Delta_{5p} - \Delta_{6p}$ に相当するので、6pの分裂幅は1.4 eVとなる。この値は(6)の値の1.2 eVよりやや大きい。Fig. 3のスペクトルは高エネルギー側では精度が劣るので、測定誤差の範囲内でつじつまが合っていると言える。

内殻電子の2光子励起スペクトルの解析は、これまでの反射スペクトルの解釈にも変更を強いた。さらに、内殻準位や孤立性が強い準位であっても分散が無視できないほど大きい場合があり、状態の正確な記述のためにはバンド描像によることが必要であることが確認された。

4. 時間応答の測定

4.1 実験手法

キセノンランプとルビーレーザーの組み合わせで行われた初期の2光子吸収の実験と、今回の放射光とTi:Sapphireレーザーの組み合わせ実験とを比較したときに、キセノンランプと放射光とで掃引できる波長領域が大きく異なることはもちろんであるが、最も重要な違いは、励起光の時間特性にある。すなわち、2つの励起光パルスを制御した時間分解測定が可能になったのである。Fig. 1の測定装置のブロック図に描かれているように、励起パルスと発光の光子が到着するまでの時間を時間波高変換器(Time-to-Amplitude Converter, TAC)で測り、測定された時間に応じて多チャンネル分析器(Multi-Channel Analyzer, MCA)の該当チャンネルに1事象ずつ計数していく(単一光子計数法)。このようにして、Fig. 1で示した装置では第3節で考察した静的な特徴を表す時間積分励起スペクトルに加えて、内殻励起子の動的な振る舞いをも測定することができる。TACの時間分解能は10 ps程度あるが、測定システムの時間分解能は励起パルスの幅に大きく左右される。UVSORにおけるシングルバンチ運転時のパルス幅はFig. 5の下部に破線で示されているように0.6 nsであった。レーザーパルスの時間幅はレーザー本体の出射口では0.1 psであるが、Fig. 5の下部に実線で示されているように、50 mの長さのファイバを通過中に0.3 nsまで広がった。コンボリューション解析を使った今回の測定系の分

Fig. 5 Time-responses of laser-induced (and laser-depressed) Auger-free luminescence.

解能は0.1 ns程度である。

時間分解能を向上させる方策として、ファイバ長を短くすれば、レーザーパルスは短くすることができる。しかしながら、レーザーパルスが短くなると、放射光との重なりも小さくなり、その分信号も弱くなる。信号強度を上げるためには、アンジュレータビームラインの使用が不可欠であると考えられる。そのときには、試料の損傷を起こさないように、注意して実験を行う必要があると思われる。

次節ではフッ化バリウムにおいて内殻2光子励起の時間応答を測定した結果を紹介する²⁾。

4.2 フッ化バリウムにおける内殻励起子の寿命

第3節で観測されたフッ化バリウムの内殻励起子の寿命を調べる目的で、2光子励起したときのオージェフリー発光の時間応答を調べた²⁾。Fig. 5に測定した波形を示す。レーザー光と放射光が同時に入射したことで起こった現象による信号を取り出すために、スペクトルを得たときと同様、放射光とともにレーザー光を入射して得られた時間応答の波形から、レーザー光を入射しないで得られた時間応答の波形を引き算した。引き算による計数の減少のため、個々の測定では問題にならない周期的なノイズがFig. 5ではやや目立つ。Fig. 5 (a)には放射光のエネルギーが最低内殻励起子エネルギー(17.2 eV)以下の16.9 eVの場合を、Fig. 5 (b)には放射光のエネルギーが19.6 eVと十分高く、単独で内殻5p電子の伝導帯への励起が可能な場合を示した。レーザー光子のエネルギーは3.10 eVにとった。Fig. 5 (b)の場合は2つの光子エネルギーの和が22.7 eVになるので、2光子吸収により5p_{1/2}-6p_{1/2}励起子が生成される(Fig. 3参照)。Fig. 5 (a)の場合は放射光で局在励起子(励起子が局在化してエネルギーを低下させたもの)が生成され、レーザー光により局在励起子が再励起されることが考えられる。

最低内殻励起子を1光子励起してもオージェフリー発光は観測されないことから、光生成された励起子が再結合するときにはエネルギーがオージェフリー発光として放出されることはなく、一旦、自由正孔と自由電子の対に解離した後初めてオージェフリー発光が放出可能であると考えられている¹⁰⁾。5p-4f, 5p-6p内殻励起子の場合においても同様であると考えられる。また、放射光だけの

照射時にオージェフリー発光が観測されていて、レーザー光の照射により、内殻正孔形成から発光に至る過程に何らかの変化が起こった場合、その分、もとの過程による発光は減ることになる。そこで、2光子励起による内殻励起子の生成が原因となったオージェフリー発光の強度を I_2 、このときの内殻励起子の寿命を κ とし、レーザー光の照射により発光過程が中断されたことによるオージェフリー発光の強度の減少を I_1 、自由な内殻正孔の寿命を τ とすると、レーザーにより誘起および抑制された発光の時間応答は次の式で表すことができる。

$$I(t) = (-I_1 f_{\text{laser}}(t) + I_2 (f_{\text{laser}}(t) f_{\text{SR}}(t)) \otimes \exp(-t/\kappa) \kappa^{-1}) \otimes \exp(-t/\tau) \tau^{-1} \quad (7)$$

ただし、 f_{laser} と f_{SR} はレーザーと放射光のパルス波形を、 $\otimes$ はコンボリューション演算子を表す。発光効率は明示されていないが、係数 I_1 、 I_2 に含まれているものとする。Fig. 5 (b)の実線は(7)によるフィッティングの結果を示している。 τ は通常のオージェフリー発光の寿命と同じ1.2 nsとした。2光子励起により生成された6p励起子の寿命 κ は0.2 nsと求められた。この値はオージェフリー発光の寿命から導かれる内殻正孔の寿命よりはずっと短く、イオン結晶における価電子正孔と伝導帯電子からなる励起子の低温における寿命にほぼ等しい¹⁶⁾。

16.9 eVの放射光のみによる励起では局在励起子が作られ、自由正孔は作られないのでオージェフリー発光は観測されない。そのため、Fig. 5 (a)の時間応答の解析では(7)式の I_1 の項は不要である。レーザーを同時照射したときには局在励起子の励起により自由正孔と自由電子が直接、生成されると考えられるため、発光の時間応答は(7)式を簡略化した次の式で表される。

$$I(t) = I_3 f_{\text{laser}}(t) \otimes \exp(-t/\tau) \tau^{-1} \quad (8)$$

ここで、2光子励起過程と区別するため、発光強度を I_3 とした。Fig. 5 (a)の実線は(8)によるフィッティングの結果を示している。

このように、時間分解測定は、物質の励起-脱励起サイクルを調べる際に有効な情報をもたらすことが示された。

5. おわりに

第1節の中で述べたように、レーザーと放射光の併用実験は両者の時間特性が接近したことによって、新たな局面を迎えることとなった。この稿で紹介した実験では、フッ化バリウムやその他の物質で見られるオージェフリー発光により2光子吸収を検出した。励起状態からの発光過程を持つさまざまな物質について、この測定法は適用可能であると考えられる。

謝 辞

この稿で紹介した一連の研究は以下の方々との共同研究である。東 純平(佐賀大学シンクロtron光応用研究セ

ンター), 鎌田 雅夫(同), 伊藤 稔(信州大学工学部), 渡辺 雅之(京都大学大学院人間・環境学研究科), 有本 收(岡山大学理学部), 中西 俊介(香川大学工学部), 伊藤 寛(同). 実験は分子科学研究所極端紫外光研究施設(UVSOR)における共同利用研究として行われた. 実験遂行と小論作成に際し, ご助力いただいたすべての方に感謝する.

参考文献

- 1) T. Tsujibayashi, M. Itoh, J. Azuma, M. Watanabe, O. Arimoto, S. Nakanishi, H. Itoh, and M. Kamada: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 076401.
- 2) T. Tsujibayashi, M. Itoh, J. Azuma, M. Watanabe, O. Arimoto, K. Toyoda, S. Nakanishi, H. Itoh, and M. Kamada: Phys. Stat. Sol. (c) **2** (2005) 228.
- 3) 長澤 信方:「レーザー光学物性」(シリーズ物性物理の新展開, 丸善, 1993) 第5.3節.
- 4) V. Saile, D. Rieger, W. Steinmann, and T. Wegehaupt: Phys. Lett. **79A** (1980) 221.
- 5) R. Pizzoferrato, M. Casalboni, R. Francini, U. M. Grassano, F. Antonangeli, M. Piacentini, N. Zema, and F. Bassani: Europhys. Lett. **2** (1986) 571.
- 6) T. Tsujibayashi, M. Watanabe, O. Arimoto, S. Fujiwara, M. Itoh, S. Nakanishi, H. Itoh, S. Asaka, and M. Kamada: UVSOR Activity Report 1996 (1997) 52.
- 7) S. Asaka, S. Nakanishi, H. Itoh, M. Kamada, M. Watanabe, O. Arimoto, T. Tsujibayashi, S. Fujiwara, and M. Itoh: Rev. Sci. Instrum. **69** (1998) 1931.
- 8) T. Tsujibayashi, M. Watanabe, O. Arimoto, M. Itoh, S. Nakanishi, H. Itoh, S. Asaka, and M. Kamada: Phys. Rev. B **60** (1999) R8442.
- 9) T. Tsujibayashi, J. Azuma, M. Watanabe, O. Arimoto, M. Itoh, S. Nakanishi, H. Itoh, and M. Kamada: UVSOR Activity Report 2004 (2005) 62.
- 10) M. Itoh: in *Recent Research Developments in Physics Vol.4* (Transworld Research Network, Trivanduram, 2003) Chap. 11.
- 11) 西島 和彦:「相対論的量子力学」(新物理学シリーズ13, 培風館, 1973) 第1章.
- 12) J. Reader and G. L. Epstein: J. Opt. Soc. Am. **65** (1975) 638.
- 13) G. W. Rubloff: Phys. Rev. B **5** (1972) 662.
- 14) M. Yuri, S. Sato, Y. Aiura, A. Yamada, H. Kato, and H. Fukutani: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 2557.
- 15) H. Jiang R. Pandey, C. Darrigan, and M. Rérat: J. Phys. Condens. Matter **15** (2003) 709.
- 16) T. Tsujibayashi, K. Toyoda, and T. Hayashi: Solid State Commun. **105** (1998) 684.

レーザーワード

2光子分光法(Two-photon spectroscopy)

2光子遷移を利用した分光法. 1光子による双極子遷移の場合, 始状態と終状態の角運動量の変化 Δj は ± 1 の場合が許容であるが, 2光子遷移では $\Delta j = 0, \pm 2$ の場合が許容となる. 2個の励起光子のエネルギーや入射方向(角運動量)の値の設定や掃引の自由度が高いので, 1光子励起の

場合と比べて豊富な情報を得ることが可能である. 尖頭値の高い短パルスレーザー光を使うと, 平均エネルギーが大きくなっても2光子遷移を比較的容易に起こすことができる. (辻林 徹)