レーザー駆動XUV～X線の時間分解分光応用

清水 俊彦¹, 猿倉 信彦¹, 中野 秀俊²

¹大阪大学 レーザーエネルギー学研究センター (〒565-0807 大阪府吹田市山田丘2-6)

²日本電信電話(株) NTT物性科学基礎研究所 (〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮3-1)

Time-Resolved Spectroscopy Using XUV/X-Ray Pulses Driven by Laser Pulses

Toshihiko SHIMIZU,¹ Nobuhiko SARUKURA,¹ and Hidetoshi NAKANO²

¹Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

²NTT Basic Research Laboratories, Nippon Telegraph and Telephone Corporation, 3-1 Morinosato Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0198

(Received July 2, 2010)

X-ray pulse generated by an intense femtosecond-laser-pulse is not only short in duration, but also synchronized to the femtosecond laser pulse. This point is extremely important in realizing pump-probe measurements combined with femtosecond laser pulse to observe the dynamic responses of optically excited materials. This article shows examples of picosecond time-resolved X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements using femtosecond-laser plasma soft x-ray as a diagnostic probe, which were conducted by NTT Basic Research Laboratories. Also, the current status of developing zinc oxide (ZnO) scintillator by Osaka University is described. Such a device is useful for adjusting timing and positioning of VUV/X-ray pulses in pump-probe experiments.

Key Words: X-ray spectroscopy, X-ray absorption fine structure, X-ray lasers, Scintillator, Pump-probe measurement

1. はじめに

実験室環境で比較的簡便に高強度レーザー光を利用して極端紫外(XUV: Extreme Ultraviolet)からX線領域の光を得るための典型的な手法として、高次高調波発生法とレーザープラズマX線発生法を掲げることができる。前者はレーザーの性質をそのまま引き継いでおり、現在、短波長領域でコヒーレント光を実現し得る唯一の手法であると共に、適切なフェムト秒レーザー光を用いた場合にはアト秒領域に迫ることもできる特徴を持つ^{1,2)}。高調波の発生法としては、ガス状の媒質を利用する手法³⁾と高密度プラズマ中の電子の相対論的運動を利用する手法^{4,5)}が存在する。これらに対し、高強度フェムト秒レーザー光を固体ターゲット等に照射したときにターゲット表面近傍に生成される高密度プラズマは、インコヒーレント光源ではあるが、数十eVから10 keV以上までの広いエネルギー領域をカバーするテーブルトップサイズの高輝度超短パルスX線源として利用できる^{6,7)}。フェムト秒レーザーから得られるX線パルスはパルス幅が狭いのみならず、レーザーパルスと自動的に高精度同期している。この性質は、レーザー励起によらない他の高輝度X線源(シンクロトロン軌道放射光, X線自由電子レーザーなど)が備えていない著しい利点であり、フェ

ムト秒レーザーパルスとの組み合わせによる高時間分解能のポンププローブ分光を容易に実現可能にすると期待される。例えば、シンクロトロン軌道放射光からレーザー光と同期した短パルスを得るためには、電子ビームをレーザーパルスでスライスする⁸⁾などの特別な措置が必要である。この観点から、フェムト秒レーザー励起X線光源、特にレーザー生成プラズマX線源を用いた時間分解X線回折⁹⁻¹⁶⁾、時間分解吸収分光¹⁷⁻³¹⁾、高次高調波を用いた時間分解光電子分光^{32-36,49-51)}などが積極的に研究され始めている(Table 1)。また、最近では、シンクロトロン軌道放射光施設で、電子ビームをレーザーパルスでスライスすることによって大光量のX線パルスを実現し、これを時間分解X線回折などに応用する報告も増えてきている。Table 1に示した中で、時間分解光電子分光実現例の一部、特にアト秒時間分解計測に関連する実現例は、レーザー支援光電効果を観測しており、時間分解X線回折あるいは時間分解X線吸収分光実現例とは異なった状況を観測している。X線回折は結晶における原子配置、分子構造を直接与えるため、これまでに多くの時間分解X線回折実験の結果が報告されている。これに対して、X線吸収スペクトルからは、特定元素周辺の局所配置、電子準位、化学結合状態などの詳細情報を抽出することができる。中でも、EXAFS(Extended X-ray Ab-

Table 1 Examples of material dynamics probed with femtosecond-laser-generated X-ray pulses.

	Diffraction			Absorption Spectroscopy	Photoelectron spectroscopy
Source	Monochromatic (K_{α}) pulse	hard	x-ray	Pulse with broadband continuum spectrum or Continuously tunable pulse	(Quasi) Monochromatic pulse
Features	Probe ultrafast changes induced by irradiation	structural	changes induced by laser	Probe ultrafast changes in electronic structures, chemical bonds, and local arrangements of atoms induced by laser irradiation	Probe ultrafast changes in electronic structures induced by laser irradiation Surface sensitive (5 – 75 Å)
Examples (demonstrated)	<ul style="list-style-type: none"> • Destruction • Nonthermal melting • Shockwave propagation • Coherent phonon 			<ul style="list-style-type: none"> • Molecular dissociation • Diagnosis of dense plasma • Change in band structure of highly excited semiconductor • Coherent phonon 	<ul style="list-style-type: none"> • Dissociation processes in molecules • Surface chemical reactions • Dynamics of core-electrons

sorption Fine Structure : 広域X線吸収微細構造)は、X線回折法とは相補的な計測手法であり、非晶質相や液相を含む幅広い物質の局所構造(原子配置など)を決定する手法として知られ、高輝度X線光源の開発に伴って広く用いられるようになってきている^{53,54)}。通常の時間分解レーザー分光によって直接観測されるものは価電子のダイナミクスであり、物質構造に関わる情報を直接には得られない。これに対し、X線分光は、原子の特性を反映する内殻電子に関連した情報、物質構造情報を与えてくれる。そのため、短パルスX線をプローブとして利用すれば、特定原子に着目した時間分解分光が実現でき、超短パルスレーザー光電界によって誘起される構造相転移などの動的過程における原子配置、電子エネルギー構造などの高速変化を直接測定することが可能となるであろう。こうした観点から、短パルスX線による時間分解X線吸収分光が関心を集めつつある。また、X線で励起される内殻電子のダイナミクスを計測するような新たな分光への展開も期待される³⁶⁾。

軟X線レーザーあるいは、レーザー光の高次高調波のように、コヒーレンスを有するX線光源の場合には、その出力光の有する可干渉性を活用した時間分解スペックル計測に基づく物質の微小領域での状態変化追跡などへの応用が試みられている。例えば、原子力機構の軟X線レーザー^{37,38)}を利用した時間分解スペックル計測³⁹⁾によってBaTiO₃の相転移温度付近での分極クラスターならびに100 ps程度の時間領域で生じるドメイン構造揺らぎが観測されている⁴⁰⁾。さらに、X線自由電子レーザー(XFEL; X-ray Free Electron Laser)のように非常に高いX線強度を実現可能な光源の登場は、X線領域での様々な高強度現象を追求可能にすると期待される。実際、SPRING-8に建設されたプロトタイプ機⁴¹⁾を利用して、分子の解離⁴²⁻⁴⁵⁾、原子・クラスターのイオン化^{46,47)}、XUV域での過飽和吸収⁴⁸⁾などの観測が実現され、新たな高強度光科学研究の領域が開拓され始めている。軟X線レーザーならびにX線自由電子レーザーに関して、本特集号にそれぞれ解説論文が掲載されているので、それらの応

用研究に関する詳細は各々の論文を参照して頂きたい。

以上に述べたように、レーザー励起X線、X線レーザーを利用した種々の時間分解分光・計測の実現が期待されるが、こうした実験・計測を遂行する上で、光学調整あるいはX線信号検出のために高効率、高速、大面積のシンチレーターが有用な道具となる。すなわち、ポンププローブ型の時間分解計測を行うためには、計測対象となる試料中でポンパルスとプローブパルスとが空間的に一致している必要がある。さらに、時間原点を決定するためには、時間的にも2つのパルスを試料の位置で重ね合わせることが要請される。高効率、高速、大面積のシンチレーターは、このような要請を満たすための光学調整を高い信頼性で実現するための実時間モニタとしても有用である。また、高効率、高速シンチレーターは、空間発展を伴う現象の時間分解計測における2次元検出器としての応用も期待される。

本稿においては、まず、レーザーパルスとレーザープラズマX線パルスとの組み合わせによる時間分解分光の実現例として、NTT物性科学基礎研究所のグループによるフェムト秒レーザー光ポンプ、X線プローブの時間分解吸収分光を中心に、これまでに実証された実験例を簡単に紹介する。次に、高効率、高速、大面積のシンチレーター実現に向けた大阪大学レーザーエネルギー学研究センターのグループによる取り組みを紹介しよう。

2. ポンププローブ法による時間分解軟X線吸収分光

冒頭で述べたように、レーザーパルスと同期したX線パルスをプローブとして用いれば、レーザーパルス照射が誘導する物質の構造・状態変化の時間発展が計測可能になる。本章以降では、レーザー光ポンプ、X線プローブの時間分解吸収分光(XAFS: X-ray Absorption Fine Structureなど)の実現例を紹介したい。

レーザー生成プラズマからのX線パルスをX線吸収分光に適用する試みは、1980年代から散見され⁵⁵⁻⁵⁷⁾、レーザーアブレーション過程⁵⁸⁾、レーザー衝撃過程⁵⁹⁾、レー

ザープラズマの時間発展^{60,61)}などがナノ秒時間分解能で計測された。高強度フェムト秒レーザーの登場によってテーブルトップサイズで実現可能となったフェムト秒レーザー生成プラズマからのピコ秒X線パルスを用い、時間分解XAFSによってSF₆の光解離を観測する試み¹⁸⁾が超高速時間分解XAFSの先駆的研究である。その後、フェムト秒レーザープラズマX線をプローブとした時間分解X線吸収分光によって、高密度レーザー生成プラズマの時間発展^{19,62,63)}、半導体(Si^{20,21)}、GaAs⁶⁴⁾の電子状態変化、金属錯体の光励起過程^{24,65)}などが計測されている。また、レーザープラズマX線プローブによるサブナノ秒時間分解EXAFSとしては、超大型レーザー装置を利用したレーザー圧縮によるFe、V、Tiの構造相転移観測が報告されている⁶⁶⁻⁶⁸⁾。なお、シンクロトロン軌道放射光とフェムト秒レーザーとの同期技術、超高速X線ストリークカメラなどの開拓により、シンクロトロン軌道放射光をプローブとして、金属錯体の光励起過程^{65,69)}、Siの光融解過程⁷⁰⁾などが100 ps以下の時間分解能で観測されるようになって、ポンププローブ法による時間分解X線吸収分光への関心が高まっている。最近では、20 fs程度の高次高調波を利用したEXAFSによるSiのコヒーレントフォノン観測も報告されている^{28,29)}。

半導体産業への応用を目的として、レーザー溶融現象が研究されてきた。その物理的機構を調べるために、従来は、超短パルスレーザー光の反射や表面SHG(第二高調波発生)を用いた時間分解計測が利用されてきた⁷¹⁾。近年、レーザー溶融過程の時間分解X線回折計測が行われ⁷²⁾、結晶秩序が急速に失われる過程が直接的な手法で計測されている。これに対して、時間分解XAFS法は溶融状態の局所構造の情報をも計測できる⁵⁸⁾。NTT物性科学基礎研究所のグループは、これら先駆的な研究では計測が困難であったSiのL吸収端EXAFSに着目し、ピコ秒の時間分解能を有する計測を試み、レーザー溶融状態における原子間距離などの時間分解計測を実現した。同グループは、パルス幅100 fs、パルスエネルギー50 mJの出力を繰り返し10 Hzで与えるTi:Sapphireレーザーを種にし、原子番号の大きな材料をターゲットとして生成されるプラズマから広帯域軟X線を発生させて^{73,74)}、時間分解EXAFS計測システムを構築した。この結果(Fig. 1)は、フェムト秒レーザー生成軟X線をプローブとする時間分解EXAFS計測法が、フェムト秒レーザーパルスを照射された物質の原子配置変化追跡に有効であることの典型例である²⁵⁾。

また、レーザープラズマX線源を用いた時間分解XAFS計測システムと軟X線顕微鏡光学系を融合することによって、レーザー照射された試料の状態変化の時間発展のみならず、空間分布発展も同時計測可能な分光システムを構築することができる。このようなシステムの典型的な応用が、レーザーアブレーションプラズマの時間空間発展計測^{26,27)}である。フェムト秒レーザーアブレーションは、微細加工の他にもナノ粒子生成^{75,76)}、新規物質合成⁷⁷⁻⁷⁹⁾などでも有用な過程として着目されている。こうした工学的な応用における制御性を高めるために

は、フェムト秒レーザー光が物質表面に照射された瞬間から、アブレーションプラズマの放出、膨張に関わる動的過程を詳細に把握することが重要である。アブレーション初期過程へのアプローチ手法として、時空間分解XAFS法を採用する試みは、点集光したプローブX線を利用して走査型配置^{80,81)}、もしくは単純な投影配置⁶³⁾で実施されてきた。これらに対して、図示したシステム(Fig. 2)では、臨界照明の拡大結像光学系を構成することによって、点光源からほぼ等方的に放射されるX線の利用効率を向上し、かつ試料面内での空間分布を同時計測することによって計測に要する時間を短縮できるよう工夫されている。ターゲット表面に生成されたプラズマが軟X線源として利用され、プラズマから放射される軟X線は、回転楕円体面鏡にて試料面上に集光される。このときの集光スポット(〜200 μm)が本システム

Fig. 1 Transient EXAFS spectra at various time delays. The spectrum (a) was obtained where the x-ray pulse passed through the Si sample 330 ps before the arrival of the laser pulse. As shown in (b), the oscillation amplitude decreases with a small peak shift to a lower wave number when the x-ray pulse almost overlapped the laser pulse. The spectrum (c) shows that 1670 ps after the arrival of the laser pulse, the EXAFS becomes too weak to analyze.

Fig. 2 Setup for spatiotemporally-resolved x-ray absorption spectroscopy.

における空間的な視野となる。試料を通過した軟X線は2枚の球面鏡を用いたKirkpatrick-Baez型配置(K-B配置)の結像光学系によって2次元検出器面上に導かれる。本システムでの試料面から検出器への拡大率は、10倍である。この途中に、スリットと透過型回折格子を組み合わせで軟X線光軸上に挿入することにより、スリットの長手方向には空間情報を保持したまま、それと直交する方向にスペクトル情報が得られる(Fig. 3)。この実験系では、スリットの長手方向がレーザーアブレーション粒子の噴出方向に一致するように設定されている。NTTのグループは、こうした時間空間分解XAFSシステムを利用して、Fig. 3のように得られる時間空間分解吸光度スペクトル画像を解析することによって、フェムト秒レーザーアブレーション粒子の同定、拡散速度ならびに温度の時間発展などの詳細情報取得に成功している。同グループによる時間分解XAFSの詳細に関しては、既に「レーザー研究」37巻12号⁸²⁾などに詳しく紹介されているので、そちらを参照して頂きたい。

見方を変え、時間分解分光の対象として、レーザー照射によって瞬時に変化する現象を選べば、X線パルス幅

Fig. 3 Temporal sequence from 0 to 30 ns of spectrally resolved soft x-ray absorbance images in the 71-86 eV energy region of an aluminum plume that was induced by a laser irradiation with an intensity of 4.2×10^{14} W/cm² (a-k). Each image shows the absorbance spectrum of the aluminum plume as a function of the distance from the aluminum tape surface that corresponds to the distance of 0 μ m. An absorbance, μ_d , is defined as $\mu_d = \ln(I_0/I)$, where I_0 and I are the reference soft x-ray flux without the plume absorption and the soft x-ray flux transmitted through the plume, respectively. Each image consists of 3000 shots.

の評価が可能である。例えば、光電界イオン化過程ではレーザー電界によるイオン化が瞬時に進行するので、レーザー電界が印加されている状況下で中性原子、イオンの数が大きく変化する。これに着目すると、レーザーパルスとX線パルスの相互相関が実現され、X線のパルス幅を推定できる^{17,90-93)}。

3. 酸化亜鉛シンチレーターの開発

大阪大学レーザーエネルギー学研究センターでは、XUV/X線レーザーの応用に向けて、酸化亜鉛(ZnO)シンチレーターの開発を行っている。短波長領域の新しいシンチレーターがEUVリソグラフィやポンププローブ研究といった様々な応用に必要とされている。優秀なシンチレーターに求められる条件は高輝度であることと、高い空間分解能と時間分解能を持つことである。ZnOはその光学特性を改良することによって新たな発光ダイオードやナノ構造材料となることが期待されてきた物質である。ZnO結晶は発光効率が高く、水熱合成法という新しい手法により大口径で高品質なものの作製が可能となったため⁹⁴⁾、XUV領域のシンチレーターとして大きな期待を集めている。発光波長も380 nmであり、真空装置が必要となる軟X線をZnOを介して通常の大気中で扱える波長に変換できることも重要である。また最近の研究で金属イオンをドープすることで発光寿命を極めて短くすることもわかっている。

まず、ZnOシンチレーターの空間分解能調査の状況を報告する。EUVリソグラフィのような応用においては、XUV光に対して分解能がどれくらいとれるかが肝要である。大阪大学のグループはかねてより関西原研の波長13.9 nmの軟X線レーザー³⁷⁾使用により、その特性評価を行ってきた⁹⁵⁾。その測定で数ns程度の短い発光寿命を持つことを明らかにした。軟X線レーザーを初めとする光源を使用する上でスポットサイズ計測は重要である。通常、その測定にはナイフエッジ法等が用いられる。しかし、その測定にはショットを何度も繰り返す必要があり、シングルショットでのスポットサイズ計測が必要とされている。そこで、このZnOシンチレーターを使用し空間イメージング手法を用いてビームのスポットサイズ計測を試みた⁹⁶⁾。Fig. 4に結果を示す。軟X線レーザーは焦点距離50 cmの球面鏡を用いて集光された。そしてシュバルツシルト光学系により集光像をCCD面に拡大した。この系の空間分解能は事前にUSAFテストターゲットにより調べてあり、マイクロメートルのオーダーで計測が可能である。実際のスポット像を解析すると、そのサイズは横42 μ m、縦23 μ mであった。球面鏡の焦点距離がそれほど短くないことを考慮すると、リーズナブルな値であると考えられる。この測定はシングルショットで成されており、効率的なスポットサイズ計測の可能性を示した。現在、軟X線レーザーのより細かい集光をゾーンプレートで行い、ZnOシンチレーターの空間分解能の限界調査に取り組んでいる。場合によっては励起子の空間拡散といった現象も観測できることが期待

Fig. 4 Single-shot focal spot image of EUV laser obtained by using a ZnO scintillator. (a) experimental setup. (b) observed spot image.

できる。

次に時間分解能の向上について報告する。時間分解能が必要とされる応用研究には、将来タンパク質等の構造解析や原子・電子のダイナミクスを追うことが可能となるであろうXFELによるポンププローブ実験がある。先の実験でナノ秒の発光寿命を持つことが示されたが、XFELのようなパルス幅のより短い光源に使用するにはこれでもまだ不十分である。今回大阪大学のグループは、これを改善するために鉄イオンを生成段階でドーブすることにより発光の短寿命化に成功した。このZnO結晶がFEL光源のシンチレーターとして使用できるかを確かめるために、現在SPRING-8にて建設が進められているXFELのSCSS (SPRING-8 Compact Selfamplified spontaneous emission Source) 試験加速器⁴¹⁾を使用し発光特性を測定した。アライメントはNd:YAGレーザーの3次高調波を使用している。SCSS試験加速器の波長は51 nm, 56 nm, 61 nmのそれぞれに設定した。パルス幅は200 fs, エネルギーは10 μJ, 繰り返しは20 Hzであった。また、ビームは斜入射凹面鏡により集光されており⁹⁷⁾、サンプルを設置した焦点より5 cm離れた位置でのスポットサイズはおおよそ500 μmであった。発光は石英レンズにより分光器(回折格子600 本/mm)のスリットに集められ波長分解される。そして分光器に接続したストリークカメラ(HAMAMATSU C1587)で寿命が測定された。Fig. 3中の測定結果は56 nm励起によるZnO結晶よりの発光を50000ショット積算したものである。56 nm励起, 61 nm励起でも同様の測定を行い、励起波長による違いが無いことが分かった。今回測定された発光寿命は高速成分で

70 ps, 低速成分で220 psであった⁹⁸⁾。XUVシンチレーターとしては極めて高速な寿命を持っていることが示された。この測定で分かるように寿命が速く、波長依存性もないZnO結晶はXUVシンチレーターとしてとても期待できるものがあるといえる。

より高速な発光の立ち上がりと減衰を持ったシンチレーターを開発することができれば、ポンプ光とプローブ光のタイミング合わせ等も効率的にできるようになり、限られたマシンタイムの節約にもなる。そこで次に、XFELを使用したポンププローブの実験のための準備として、SCSS試験加速器とそれと同期したフェムト秒レーザーのビーム間の相互ジッタをこの鉄ドーブZnOシンチレーターを使用し計測した⁹⁹⁾。計測における注意点として、装置の電氣的なジッタが測定結果に載らないようにしなければならない。発光寿命の測定では、50000ショットもの重ねあわせであり立ち上がり部分が特に広がってしまっている。シングルショットでの測定では原理的にこの電氣的なジッタは現れない。そこでシングルショットベースの測定のため、分光器を通さないことで信号強度を上げることを試みた。さらに、時間分解能を向上させるためにストリークカメラもフェムト秒領域まで測定できるもの(HAMAMATSU, FESCA200)を使用した。また、ポンププローブ実験を想定して、試験加速器と同期したフェムト秒Ti:Sapphireレーザー(波長800 nm, パルス幅30 fs, 繰り返し1 kHz)を同時に入射した。レーザーの同期はCOHERENT社のSynchrolock-APに行っている(Fig. 5)。Fig. 5 (a)に測定された結果を示

Fig. 5 Experimental setup in synchronization measurement of EUV-FEL and Ti:Sapphire laser (upper figure) and result of that (lower figure). (a) Single shot image captured by a streak camera. (b) 200 single shot images summed up to improve the signal-to-noise ratio. (c) temporal profile of (b) showing the fluorescence rise and decay times.

す。S/N的に立ち上がり時間を正確に出すのはやや難しい状態ではあるものの、信号強度が増加したためシングルショットでもストリーク像が測定できた。S/Nを向上させるには積算が有効である。先の電氣的ジッタが現れないように、Ti:Sapphireレーザーの像を時間の基準とし、シングルショット像を何回か取ってそれを時間原点とした後に改めて積算した。Ti:Sapphireレーザーは時間分解能(スリット幅程度で1~2 ps)よりも十分に短い。そのようにして200ショット分を積算したものがFig. 5 (b)である。この時間プロファイルをとったものがFig. 5 (c)であり、立ち上がり時間は3.1 psであった。同期レーザーと試験加速器の相互ジッタ(二つのレーザーの同期タイミングのずれ)はこの信号の立ち上がり時間に含まれている。発光自体の立ち上がりもある程度の時間があるとは推測されるが、この数値は相互ジッタの上限と言え、それが3.1 psということである。ポンププローブ実験を行う上で二つのビームを精密に同期させることは重要であり、その同期の状況を詳しくモニターすることが必要となる。このZnOシンチレーターはまさにそういった目的に使用可能であるといえる。

4. まとめ

フェムト秒レーザー生成プラズマが広い波長領域をカバーする超短パルスX線源であり、こうして得られるX線パルスがレーザーパルスと同期している特徴を活かし、ポンププローブ法による時間分解X線吸収分光への応用例を紹介した。さらに、ポンププローブ実験で必要となるXUV~X線を含む2ビームを時間空間ともに精密に合わせてゆくためのモニタ、あるいは高速検出器としてのシンチレーター材料の開発状況も紹介した。

本稿では、NTT物性科学基礎研究所が取り組んできたフェムト秒レーザープラズマ軟X線をプローブとする時間分解吸収分光の紹介を行ったが、時間分解能はピコ秒程度に制限される。一方、希ガス中での高次高調波発生において、レーザー入射条件などを適切に設定すると、極短紫外~軟X線領域で疑似連続スペクトル^{100,101)}、あるいは、連続波長可変^{102,103)}の高調波が得られると報告されている。このような超短パルスをプローブ光とすれば、本稿で紹介した現象をフェムト秒時間分解能で計測することも可能であろう^{28,29)}。また、高次高調波が超短パルス性と共に高いコヒーレンスを有するという特徴は、時間分解の干渉計測において威力を発揮するであろう。例えば、高い時間コヒーレンスの活用法として、一定の遅延量を与えた2連パルス間の干渉スペクトル変化を用いて、フェムト秒レーザー光による高密度プラズマ生成ならびにその拡散過程をフェムト秒時間分解能で観測することなどが実証されている^{104,105)}。

フェムト秒レーザーをベースとした超短パルスX線源は今後、X線光学技術、X線計測・検出技術の進展と相俟って、原子スケール、フェムト~ピコ秒の時間分解能で物質応答の詳細な機構に迫ることを可能にし、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーなどの発展に大きく貢

献してゆくことが期待される。特に、超短パルスコヒーレントX線のマイクロビーム化、X線顕微鏡技術あるいは、干渉計測技術による空間分解能の飛躍的向上が実現できれば、非常な微小領域に対して、高時間分解能で局在化した原子・分子の動きを追跡可能になるので、一層の付加価値実現が期待できる。

謝 辞

本稿で紹介したNTT物性科学基礎研究所の時間分解X線吸収分光研究は、西川 正主幹研究員、小栗 克弥主任研究員、ならびに岡野 泰彬氏(現在、分子科学研究所)によって、一部、科学研究費助成金特定領域研究「強レーザー光子場における分子制御」の支援を受け、遂行されたものである。また、ZnOの成果に関しては、山ノ井 航平氏、酒井 浩平氏、中里 智治研究員(以上大阪大学)、Dirk Ehrentraut准教授、福田 承夫教授(以上東北大学)、永園 充チームリーダー、富樫 格研究員、松原 伸一研究員、登野 健介研究員、東谷 篤志研究員、矢橋 牧名チームリーダー、木村 洋昭主幹研究員、大橋 治彦グループリーダー、石川 哲也プロジェクトリーダー(以上SPRING-8/XFEL(理研及び高輝度光科学研究センター))によって遂行され、サンプル作成において(株)福田結晶技術研究所の協力を受け、FEL光源の利用に関しては理化学研究所のSCSS試験加速器運転グループ・利用グループの支援を受けた。ここに関係各位に感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 緑川 克美: 応用物理 **78** (2009) 107.
- 2) 「アト秒科学最前線」特集号: レーザー研究 **36** (2008) pp.4-30.
- 3) A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johanson, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rhodes: J. Opt. Soc. Am. B **4** (1987) 595.
- 4) S. C. Wilks, W. L. Kruer, and W. B. Mori: IEEE Trans. Plasma Sci. **21** (1993) 120.
- 5) P. A. Norreys, M. Zepf, S. Moustazis, A. P. Fewes, J. Zhang, P. Lee, M. Bakarezos, C. N. Danson, A. Dyson, P. Gibbon, et al.: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 1832.
- 6) M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, S. P. Gordon, and R. W. Falcone: Appl. Phys. B **58** (1994) 261.
- 7) J. C. Kieffer, M. Chaker, J. P. Matte, H. Péppin, C. Y. Côté, Y. Beaudoin, T. W. Johnston, C. Y. Chien, S. Coe, G. Mourou, et al.: Phys. Fluids B **5** (1993) 2676.
- 8) R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, C. V. Shank, A. A. Zholents, and M. S. Zolotarev: Science **287** (2000) 2237.
- 9) C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P.-A. Albouy, J.-P. Geindre, P. Audebert, J.-C. Gauthier, E. Förster, J.-L. Martin, and A. Antonetti: Nature **390** (1997) 490.
- 10) C. W. Siders, A. Cavalleri, K. S.-Tinten, Cs. Toth, T. Guo, M. Kammler, M. H. von Hoegen, K. R. Wilson, D. von der Linde, and C. P. J. Barty: Science **286** (1999) 1340.
- 11) Y. Hironaka, A. Yazaki, F. Saito, K. G. Nakamura, K. Kondo, H. Takenaka, and M. Yoshida: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 1967.
- 12) A. Rousse, C. Rischel, and J.-C. Gauthier: Rev. Mod. Phys. **73** (2001) 17.
- 13) K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, J. Blums, A. Cavalleri, C. Dietrich, A. Tarasevitch, I. Uschmann, E. Förster, M. Kammler, M. Horn-von-Hoegen, et al.: Nature **422** (2003) 287.

- 14) H. Kishimura, H. Morishita, Y. Okano, Y. Hironaka, K. Kondo, and K. G. Nakamura: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 224301.
- 15) H. Kishimura, A. Yazaki, H. Kawano, Y. Hironaka, K. G. Nakamura, and K. Kondo: *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 10239.
- 16) K. G. Nakamura, S. Ishii, S. Ishitsu, M. Shiokawa, H. Takahashi, K. Dharmalingam, J. Irisawa, Y. Hironaka, K. Ishioka, and M. Kitajima: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 061905.
- 17) M. H. Sher, U. Mohideen, H. W. K. Tom, O. R. Wood II, G. D. Aumiller, and R. R. Freeman: *Opt. Lett.* **18** (1993) 646.
- 18) F. Ráksi, K. R. Wilson, Z. Jiang, A. Ikhlef, C. Y. Côté, and J.-C. Kieffer: *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 6066.
- 19) J. Workman, M. Nantel, A. Maksimchuk, and D. Umstadter: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 312.
- 20) H. Nakano, Y. Goto, P. Lu, T. Nishikawa, and N. Uesugi: *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2350.
- 21) H. Nakano, P. Lu, T. Nishikawa, and N. Uesugi: *Proc. SPIE* **4352** (2001) 175.
- 22) P. Forget, F. Dorchies, J.-C. Kieffer, and O. Peyrusse: *Chem. Phys.* **299** (2004) 259.
- 23) I. V. Tomov, J. Chen, X. Ding, and P. M. Rentzepis: *Chem. Phys. Lett.* **389** (2004) 363.
- 24) T. Lee, Y. Jiang, and C. G. Rose-Petruck: *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 084506.
- 25) K. Oguri, Y. Okano, T. Nishikawa, and H. Nakano: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 011503.
- 26) Y. Okano, K. Oguri, T. Nishikawa, and H. Nakano: *Rev. Sci. Instrum.* **77** (2006) 046105.
- 27) Y. Okano, K. Oguri, T. Nishikawa, and H. Nakano: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 221502.
- 28) E. Seres, J. Seres, and C. Spielmann: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 181919.
- 29) E. Seres and C. Spielmann: *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 121919.
- 30) K. Oguri, Y. Okano, T. Nishikawa, and H. Nakano: *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 165003.
- 31) K. Oguri, Y. Okano, T. Nishikawa, and H. Nakano: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 144106.
- 32) M. Bauer, C. Lei, K. Read, R. Tobey, J. Gland, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 025501.
- 33) P. Siffalovic, M. Drescher, M. Spieweck, T. Wiesenenthal, Y. C. Lim, R. Weidner, A. Elizarov, and U. Heinzmann: *Rev. Sci. Instrum.* **72** (2001) 30.
- 34) L. N.-Glandorf, M. Scheer, D. A. Samuels, A. M. Mulhisen, E. R. Grant, X. Yang, V. M. Bierbaum, and S. R. Leone: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 193002.
- 35) L. N.-Glandorf, M. Scheer, D. A. Samuels, V. Bierbaum, and S. R. Leone: *Rev. Sci. Instrum.* **73** (2002) 1875.
- 36) M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, and F. Krausz: *Nature* **419** (2002) 803.
- 37) T. Kawachi, M. Kado, M. Tanaka, A. Sasaki, N. Hasegawa, A. V. Kilpio, S. Namba, K. Nagashima, P. Lu, K. Takahashi, et al.: *Phys. Rev. A* **66** (2002) 033815.
- 38) Y. Ochi, T. Kawachi, N. Hasegawa, M. Nishikino, T. Ohba, M. Tanaka, M. Kishimoto, T. Kaihori, K. Nagashima, and A. Sugiyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 120212.
- 39) M. Kishimoto, K. Namikawa, K. Sukegawa, H. Yamatani, N. Hasegawa, and M. Tanaka: *Rev. Sci. Instrum.* **81** (2010) 013905.
- 40) K. Namikawa, M. Kishimoto, K. Nasu, E. Matsushita, R. Z. Tai, K. Sukegawa, H. Yamatani, H. Hasegawa, M. Nishikino, M. Tanaka, et al.: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 197401.
- 41) T. Shintake, H. Tanaka, T. Hara, T. Tanaka, K. Togawa, M. Yabashi, Y. Otake, Y. Asano, T. Bizen, T. Fukui, et al.: *Nature Photonics* **2** (2008) 555.
- 42) T. Sato, T. Okino, K. Yamanouchi, A. Yagishita, F. Kannari, K. Yamakawa, K. Midorikawa, H. Nakano, M. Yabashi, M. Nagasono, et al.: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 154103.
- 43) 佐藤 堯洋, 岩崎 純史, 沖野 友哉, 山内 薫, 柳下 明, 矢澤 洋紀, 神成 文彦, 青山 誠, 山川 考一, 緑川 克美, 他: *レーザー研究* **37** (2009) 905.
- 44) H. Fukuzawa, K. Motomura, X.-J. Liu, G. Prümper, M. Okunishi, K. Ueda, N. Saito, H. Iwayama, K. Nagaya, M. Yao, et al.: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** (2009) 181001.
- 45) S. Y. Liu, Y. Ogi, T. Fujii, K. Nishizawa, T. Horio, T. Mizuno, H. Kohguchi, M. Nagasono, T. Togashi, K. Tono, et al.: *Phys. Rev. A* **81** (2010) 031403(R).
- 46) H. Iwayama, K. Nagaya, M. Yao, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, G. Prümper, M. Okunishi, K. Shimada, K. Ueda, T. Harada, et al.: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** (2009) 134019.
- 47) K. Motomura, H. Fukuzawa, L. Foucar, X.-J. Liu, G. Prümper, K. Ueda, N. Saito, H. Iwayama, K. Nagaya, H. Murakami, et al.: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** (2009) 221003.
- 48) Y. Inubushi, H. Yoneda, A. Higashiya, T. Ishikawa, H. Kimura, T. Kumagai, S. Morimoto, M. Nagasono, H. Ohashi, F. Sato, et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **81** (2010) 036101.
- 49) A. Paulus, C. Winterfeldt, T. Pfeifer, D. Walter, G. Gerber, and C. Spielmann: *Rev. Sci. Instrum.* **77** (2006) 043105.
- 50) A. L. Cavalieri, N. Müller, Th. Uphues, V. S. Yakovlev, A. Baltuska, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blümel, R. Holzwarth, S. Hendel, et al.: *Nature* **449** (2007) 1029.
- 51) L. Miaja-Avila, G. Saathoff, S. Mathias, J. Yin, C. La-o-vorakiat, M. Bauer, M. Aeschlimann, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 46101.
- 52) S. L. Johnson, P. Beaud, C. J. Milne, F. S. Krasniqi, E. S. Zijlstra, M. E. Garcia, M. Kaiser, D. Grolimund, R. Abela, and G. Ingold: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 155501.
- 53) 宇田川 康夫編:「X線吸収微細構造-XAFSの計測と解析」, 学会出版センター (1993).
- 54) 太田 俊明編:「X線吸収分光法-XAFSとその応用」, アイピーシー (2002).
- 55) B. Yaakobi, H. Deckman, P. Bourke, S. Letzring, and J. M. Soures: *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 767.
- 56) P. J. Mallozzi, R. E. Schwartzel, H. M. Eaptein, and B. E. Campbell: *Phys. Rev. A* **23** (1981) 824.
- 57) R. W. Eason, B. K. Bradley, J. D. Kilenny, and G. N. Greaves: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** (1984) 5067.
- 58) K. Murakami, H. C. Gerritsen, H. van Brug, F. Bijkerk, F. W. Saris, and M. J. van der Wiel: *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 655.
- 59) B. K. Bradley, J. Kilkeny, S. J. Rose, and J. D. Hares: *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2995.
- 60) J. Balmer, C. L. S. Lewis, R. E. Corbett, E. Robertson, S. Saadat, D. O'Neil, J. D. Kilkeny, C. A. Back, and R. W. Lee: *Phys. Rev. A* **40** (1989) 330.
- 61) A. Klisnick, C. Chénais-Popovics, C. A. Back, P. Zeitoun, P. Renaudin, O. Rancu, J. C. Gauthier, and P. Jaegle: *Phys. Rev. E* **53** (1996) 5315.
- 62) M. Fajardo, P. Audebert, P. Renaudin, H. Yashiro, R. Shepherd, J. C. Gauthier, and C. Chénais-Popovics: *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 1231.
- 63) P. Audebert, P. Renaudin, S. Bastiani-Ceccotti, J.-P. Geindre, C. Chénais-Popovics, S. Tzortzakakis, V. Nagels-Silvert, R. Shepherd, I. Matsushima, S. Gary, et al.: *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 025004.
- 64) B. W. Adams, M. F. DeCamp, E. M. Dufresne, and D. A. Reis: *Rev. Sci. Instrum.* **73** (2002) 4150.
- 65) T. Lee, F. Benesch, Y. Jiang, and C. Rose-Petruc: *Chem. Phys.* **299** (2004) 233.
- 66) B. Yaakobi, F. J. Marshall, T. R. Boehly, R. P. J. Town, and D. D. Meyerhofer: *J. Opt. Soc. Am. B* **20** (2002) 238.
- 67) B. Yaakobi, D. D. Meyerhofer, T. R. Boehly, J. J. Rehr, B. A. Remington, P. G. Allen, S. M. Polla, and R. C. Albers: *Phys. Rev. Lett.* **92** (2005) 095504.
- 68) B. Yaakobi, T. R. Boehly, D. D. Meyerhofer, T. J. B. Collins, B. A. Remington, P. G. Allen, S. M. Pollaine, H. E. Lorenzana, and J. H. Eggert: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 075501.
- 69) A. Cavalleri, M. Rini, H. H. W. Chong, S. Fourmaux, T. E. Glover, P. A. Heimann, J. C. Kieffer, and R. W. Schoenlein: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 067405.
- 70) S. L. Johnson, P. A. Heimann, A. M. Lindenberg, H. O. Jeschke, M. E. Garcia, Z. Chang, R. W. Lee, J. J. Rehr, and R. W. Falcone: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 157403.
- 71) C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann: *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 900.
- 72) A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, Ph. Balcou, E. Förster, J. P. Geindre, P. Audebert, et al.: *Nature* **410** (2001) 65.
- 73) K. Eidmann and T. Kishimoto: *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 377.
- 74) G. M. Zeng, H. Daido, K. Murai, Y. Kato, M. Nakatsuka, and S. Nakai: *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 3355.

- 75) S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, et al.: Phys. Rev. B **69** (2004) 144119.
- 76) S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, G. Ausanio, V. Iannotti, and L. Lanotte: Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 4502.
- 77) F. Qian, R. K. Singh, S. K. Dutta, and P. P. Pronko: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 3120.
- 78) M. Okoshi, S. Higuchi, and M. Hanabusa: J. Appl. Phys. **86** (1999) 1768.
- 79) J. Perrière, E. Millona, W. Seiler, V. Craciun, O. Albert, J. C. Loulergue, and J. Etchepare: J. Appl. Phys. **91** (2002) 690.
- 80) T. Ohyanagi, A. Miyashita, K. Murakami, and O. Yoda: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 2586.
- 81) H. Nakano, K. Oguri, and T. Nishikawa: *Proc. 2001 Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society* (IEEE, Piscataway, NJ, 2001) p.525.
- 82) 中野 秀俊, 小栗 克弥, 岡野 泰彬, 西川 正: レーザー研究 **37** (2009) 886.
- 83) D. Kühlke, U. Herpers, and D. von der Linde: Appl. Phys. Lett. **50** (1989) 1785.
- 84) H. Nakano, T. Nishikawa, H. Ahn, and N. Uesugi: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2992.
- 85) Y. Okano, H. Kishimura, Y. Hironaka, K. G. Nakamura, and K. Kondo: Appl. Surf. Sci. **197-198** (2002) 281.
- 86) K. Oguri, Y. Okano, T. Nishikawa, and H. Nakano: *Proc. 2006 Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society* (IEEE, Piscataway, NJ, 2006) p.891.
- 87) D. Perez and L. J. Lewis: Phys. Rev. B **67** (2003) 184102.
- 88) P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier: Phys. Rev. B **73** (2006) 134108.
- 89) 小栗 克弥, 岡野 泰彬, 西川 正, 中野 秀俊: レーザー研究 **35** (2007) 720.
- 90) Y. Kobayashi, O. Yoshihara, Y. Nabekawa, K. Kondo, and S. Watanabe: Opt. Lett. **21** (1996) 417.
- 91) K. Oguri, H. Nakano, T. Nishikawa, and N. Uesugi: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 4506.
- 92) K. Oguri, T. Ozaki, T. Nishikawa, and H. Nakano: Appl. Phys. B **78** (2004) 157.
- 93) K. Oguri, T. Nishikawa, T. Ozaki, and H. Nakano: Opt. Lett. **29** (2004) 1279.
- 94) E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, and T. Fukuda: J. Cryst. Growth **260** (2004) 166.
- 95) M. Tanaka, M. Nishikino, H. Yamatani, K. Nagashima, T. Kimura, Y. Furukawa, H. Murakami, S. Saito, N. Sarukura, H. Nishimura, et al.: Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 231117.
- 96) T. Nakazato, T. Shimizu, K. Yamanoi, S. Takatori, E. Estacio, M. Cadatal, N. Sarukura, H. Nishimura, K. Mima, M. Tanaka, et al.: Conference on Lasers and Electro Optics/International Quantum Electronics Conference 2009 (CLEO/IQEC 2009), JThE38, Baltimore, MD, USA, May 31- June 5, 2009.
- 97) H. Mimura, S. Morita, T. Kimura, D. Yamakawa, W. Lin, Y. Uehara, S. Matsuyama, H. Yumoto, H. Ohashi, K. Tamasaku, et al.: Rev. Sci. Instrum. **79** (2008) 083104.
- 98) T. Shimizu, K. Yamanoi, E. Estacio, T. Nakazato, K. Sakai, N. Sarukura, D. Ehrentauf, T. Fukuda, M. Nagasono, T. Togashi, et al.: Rev. Sci. Instrum. **81** (2010) 033102.
- 99) T. Shimizu, K. Yamanoi, T. Nakazato, K. Sakai, N. Sarukura, D. Ehrentauf, T. Fukuda, M. Nagasono, T. Togashi, S. Matsubara, et al.: 17th International Conference on Ultrafast Phenomena (UP), WC3, Snowmass, CO, USA, July 18~23, 2010.
- 100) D. G. Lee, J.-H. Kim, K.-H. Hong, and C. H. Nam: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 243902.
- 101) Y. Oishi, M. Kaku, A. Suda, F. Kannari, and K. Midorikawa: Opt. Express **14** (2006) 7230.
- 102) C. Altucci, R. Bruzzese, C. de Lisio, M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, O. Svelto, A. Boscolo, P. Ceccherini, L. Poletto, et al.: Phys. Rev. A **61** (1999) 021801(R).
- 103) H. T. Kim, D. G. Lee, K.-H. Hong, J.-H. Kim, I. W. Choi, and C. H. Nam: Phys. Rev. A **67** (2003) 051801(R).
- 104) P. Salieres, L. Le Déroff, T. Augustine, P. Monot, P. d'Oliveira, D. Campo, J.-F. Hergott, H. Merdji, and B. Carré: Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 5483.
- 105) D. Descamps, C. Lyngä, J. Norin, A. L'Huillier, C.-G. Wahlström, J.-F. Hergott, H. Merdji, P. Salieres, M. Bellini, and T. W. Hänsch: Opt. Lett. **25** (2000) 135.

レーザーワード

ポンププローブ分光 (pump-probe spectroscopy)

ポンプ光を試料に照射することによって、試料中に誘導される応答特性の変化をプローブ光で検出するタイプの分光手法である。ポンプ光、プローブ光ともに短パルスにしておき、ポンプ光パルスとプローブ光パルスとの試料への到着時刻を可変にすることによって、ポンプ光パルスで過渡的に誘導された試料の応答特性変化の時間発展を調べることができる。このとき、時間分解能は、プローブ光のパルス幅、検出器の応答速度のいずれかで決まると考えられる。しかし、その前提として、試料面(内部)において、ポンプ光パルスとプローブ光パルスと

が高精度に同期しており、また、双方が空間的に一致していることが必要である。このような要請を満たすための光学調整を高い信頼性で実現するための実時間モニタは、実験装置の組み立て、評価用のツールとしても有用である。本論文で紹介したポンププローブ型の時間分解分光とは、構造解析に使用するX線(プローブ)を短パルス化することによって、ポンプ光照射によって誘導される物質の過渡的な構造変化の時間発展追跡を可能にしようとするものである。(中野 秀俊)