

SACLA による軟 X 線非線形光学現象の開拓

山本真吾

ドレスデン強磁場研究所 Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 01328 Dresden, Germany

松田 巖

東京大学物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

要旨

空間反転対称性を持たないバルク遷移金属酸化物からの軟 X 線第二次高調波発生の研究結果を紹介する。これまで可視・硬 X 線域では、コヒーレントな信号増幅を伴う透過配置が取られてきたが、軟 X 線では物質の吸収が強く、その測定に制限があった。今回、大強度の軟 X 線自由電子レーザーと、内殻共鳴による増大効果を利用することで、軟 X 線第二次高調波を反射配置で観測した。共鳴下の軟 X 線非線形光学効果は、バルクから薄膜試料に至るまで様々な物質群に対して元素選択的かつ、大域的空間反転対称性の破れに敏感なプローブとして適用できる。軟 X 線自由電子レーザーを用いた非線形光学研究の将来展望についても議論する。

1. 軟 X 線域の非線形光学効果

非線形光学効果は、レーザー技術の開発・深化とともに、様々な自然科学分野で応用され、従来用いられてきた線形光学応答の範囲では捉えられない多くの現象の発見をもたらしてきた。物性分野では、多光子吸収による電子状態や、複数波混合、誘導散乱を用いた磁氣的・結晶学的対称性、低エネルギー励起状態などの精密プローブとして広範に使用されてきた¹⁻³⁾。また、これらを通じた波長変換は、広帯域・超高速な光ファイバ通信や、高繰返し動作下での微細加工技術、量子もつれを用いた情報伝送技術への展開など、応用上も重要である。1960年のルビーレーザーの発明に端を発した約60年の非線形光学効果の研究では、その大部分が実験室系光源をベースにした可視域に限られ、X 線非線形光学効果の研究は、X 線自由電子レーザー(X-ray Free Electron Laser: XFEL)の誕生後⁴⁾、つまりこの約10年で SACLA, LCLS を中心に本格的に始まった⁵⁻⁸⁾。

2 次の非線形光学効果の一つに第二次高調波発生 (Second Harmonic Generation: SHG) がある。物質に光が入射すると、その基本波の光電場による非線形分極が媒質中に誘起され、入射電場の 2 倍の周波数を持つ倍波が生成される。一般的に SHG は、位相を保つ過程で、生成された 2 倍波同士がコヒーレントに強め合って、増幅された信号を実験で検出する¹⁾。実際、これまでの可視・硬 X 線域 SHG 測定では、入射光電場で誘起された 2 倍波同士の位相整合を取るような配置が選ばれてきた^{7,9)}。しかし、軟 X 線では、物質による吸収が強く、透過配置での位相整合を取ることが困難で、軟 X 線 SHG は最近まで未開拓の領域だった。また、軟 X 線では、より広い物質群への

適用に向けて反射配置の観測が望まれた。

本記事では、我々が最近 SACLA で行った反射配置での軟 X 線 SHG 研究を紹介する¹⁰⁾。具体的には、中心反転対称性を欠いたバルク単結晶 GaFeO₃ から、Fe *M* 端 (3*p* → 3*d*) の内殻共鳴による増大効果を利用し、反射配置で軟 X 線 SHG を観測した。倍波のエネルギーが系の吸収端のエネルギーを超えると、SHG 信号が明瞭に観測された。軟 X 線 SHG は、i) 元素選択性、ii) 大域的な反転対称性の破れに敏感という可視域・硬 X 線域の SHG の特徴を兼ね備える。可視域の SHG は、古典的には、入射電場による電子の振動における非調和成分から非線形性が生じる。そのため、双極子近似下では、中心反転対称性を欠いた系から SHG が発生し、特に表面・界面を対象にした研究でその威力を発揮してきた¹¹⁾。一方、硬 X 線 SHG は、調和成分が、非線形性に優位に寄与し、その観測には大域的な反転対称性の破れによる制約はない⁷⁾。摂動論に基づくこれらの寄与の導出は先行文献で示されている^{8,12,13)}。また硬 X 線域は内殻励起に対応するため、元素選択性を有する。この中間の長さの波長を持つ軟 X 線では、対象の周期構造に対する長波長近似が可視域のように成り立ち、大域的な反転対称性の破れを捉えられるのに加えて、硬 X 線のような元素選択性を持つと期待されていた。

次節からの実験の詳細に入る前に、SHG 信号の共鳴下での増大について現象論的に見る。SHG は、2 次の非線形感受率 χ^{SHG}_{ijk} で表される。*i, j, k* はそれぞれ、 2ω の分極 $P_i(2\omega)$ が、入射光電場 $E_j(\omega)$, $E_k(\omega)$ によって誘起されることに対応する。結晶中の原子間隔よりも長い波長領域では χ^{SHG}_{ijk} は、主に以下の(1)式のように表せる¹⁾。

$$\chi^{\text{SHG}}_{ijk}(2\omega; \omega) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar} \sum_{nn'} \left(\frac{\langle i \rangle_{gn} \langle j \rangle_{nn'} \langle k \rangle_{n'g}}{(\omega_{ng} - 2\omega)(\omega_{n'g} - \omega)} \right)$$

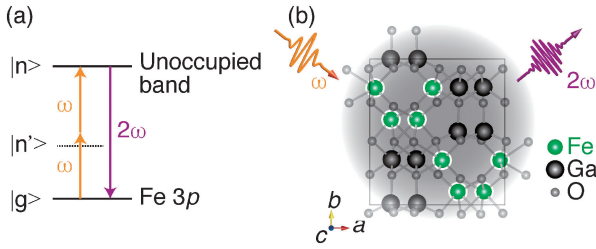


Fig. 1 (Color online) Second-harmonic generation (SHG) in the GaFeO₃ using the resonant effect at the Fe 3*p* edge. (a) Excitation scheme in the SHG. The notations *g*, *n'*, and *n* represent the ground, intermediate, and excited state, respectively. (b) Crystal structure of the GaFeO₃. (reprinted figure with permission from Ref. 10. Copyright (2018) by the American Physical Society).

$$+ \frac{\langle j \rangle_{gn} \langle i \rangle_{nn'} \langle k \rangle_{n'g}}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{n'g} - \omega)} + \frac{\langle j \rangle_{gn} \langle k \rangle_{nn'} \langle i \rangle_{n'g}}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{n'g} + 2\omega)} \quad (1)$$

$\langle j \rangle_{gn}$ は、双極子遷移行列のある座標軸成分、 N は全原子密度を表す。これは、電気双極子近似下では、中心反転対称性があるとゼロになる。そして第一、第二項の分母が共鳴ファクターに相当する。すなわち、 $2\omega = \omega_{ng}$ もしくは、 $\omega = \omega_{n'g}$ の時に χ^{SHG}_{ijk} は増大する (Fig. 1(a))。ゆえに、FEL パルスエネルギーを物質の吸収端に合わせることで、軟 X 線の SHG 信号が増大することが見込まれる。

2. SACLA BL1 での GaFeO₃ に対する測定系

本研究では、バルク単結晶の GaFeO₃ を対象にした。これは、室温で、空間群 $Pc2_1n$ で表される orthorhombic 構

造を持ち、空間反転対称性を欠いた系となっている¹⁴⁾。Fig. 1(b) は、*c* 軸方向から見た結晶構造を示しており、自発分極を *b* 軸方向に持つ。この系では大域的な空間対称性の破れに基づく SHG が、実験室光源の可視域レーザーを使って観測されていた¹⁵⁾。

本測定は、自己増幅自発放射 (Self amplified spontaneous emission: SASE) 型光源である SACLA の軟 X 線ビームライン (BL1)¹⁶⁾ にて反射配置で行った。ここで、この配置での位相関係について触れておく。Fe *M* 端では、媒質中での減衰長が基本波の波長に比べて小さいため、試料表面垂直方向への光子の運動量移行による、2 倍波同士の位相のずれは無視できる。これは、可視域 SHG と異なる点である。また試料表面平行方向については、どのエネルギー領域でもそうだが位相整合が成立する。ゆえに、反射配置では、侵入長の領域内で吸収端であっても位相のずれは問題にならない。

Fig. 2(a) に SACLA の軟 X 線ビームライン BL1 を含む測定系を示す。SACLA では BL1 専用の光源として SCSS + を有しており、電子ビームエネルギーが 400 MeV の下、パルス幅が約 100 fs、ショットあたりのパルスエネルギーが最大 25 μJ の FEL パルスを用いた。*p* 偏光した FEL パルスを試料に 45 度の入射角で照射した。この際、入射パルスの偏光面が試料の自発分極の方向 (*b* 軸) に平行になるよう試料を配置した。スポット径は、試料位置にておよそ 100 μm で、ビームタイム中の試料損傷がないことを確認している。試料からの反射光のエネルギーを回折格子で空間的に分離し、基本波 (I_ω) と、倍波 ($I_{2\omega}$) の光強度をマイクロチャンネルプレート (MCP) で検出した。

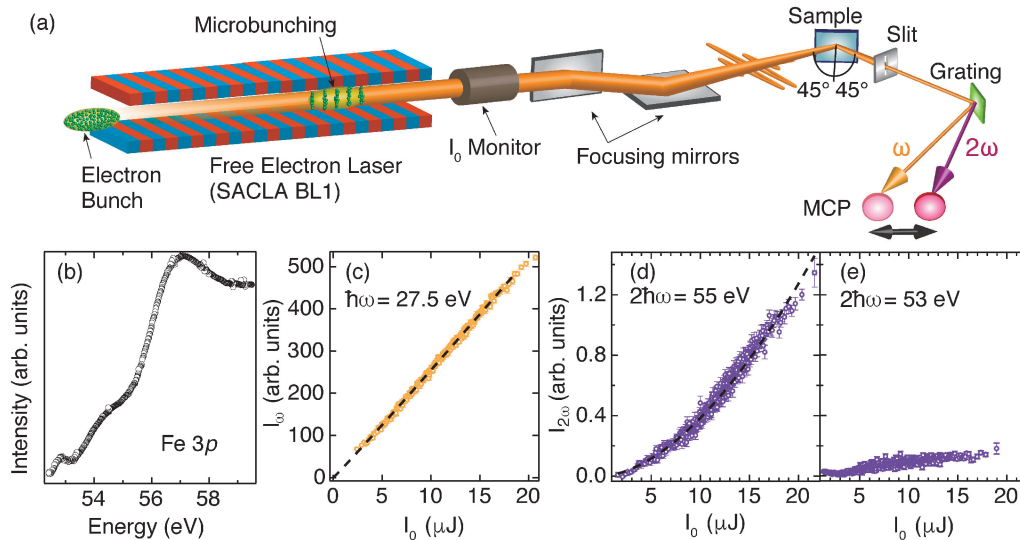


Fig. 2 (Color online) Overview of the measurement scheme of second-harmonic generation (SHG) using a soft-x-ray free-electron laser at SACLA. (a) Schematic diagram of the measurement system. (b) Fe *M*-edge x-ray absorption spectrum of GaFeO₃. (c) Intensity of reflected light with the ω component, I_ω , as a function of incident-light intensity, I_0 , at the photon energy $\hbar\omega = 27.5$ eV. (d), (e) Intensity of reflected light with the 2ω component, $I_{2\omega}$, as a function of I_0 at $2\hbar\omega = 55$ eV, and 53 eV, respectively. (reprinted figure with permission from Ref. 10. Copyright (2018) by the American Physical Society)

すなわち、MCP は、エネルギー分散方向に並進させ、それぞれの周波数に対応する光強度を独立に測定した。軟 X 線域の検出感度を上げるために、表面が CsI コーティングされた MCP を使用した¹⁷⁾。試料への入射強度 (I_0) は、上流の Ar ガスのイオン化電流より測定した。これらの光強度は、光源の繰り返し周波数 60 Hz でショット毎に収録した。 $I_{2\omega}$ に寄与する成分として、本対象の SHG の他に、2 光子吸収を経た指向性のない発光過程が考えられるが¹⁸⁾、MCP を $I_{2\omega}$ の検出位置に置き、試料の方位を鏡面反射配置よりずらした際に、検出可能な信号がないことを確認している。またこの他にアンジュレータ放射の 2 次光が考えられる。軸上では偶数次は発生しないが、そこから外れた位置での 2 次光が影響する可能性もあるが、本実験ではこれが検出にかかる有意な信号では存在しないことを確認している。分光器の前後に 200 μm 開口幅のスリットを置き、 ~ 1 eV 程度の幅を持つ光子が、ある位置に固定した MCP に入射する条件で測定を行った。

本実験では、 $2\omega = \omega_{\text{ng}}$ の共鳴条件で行うために入射 FEL パルスを、Fe の M 吸収端 ($3p \rightarrow 3d$) の半分に相当するエネルギーに合わせる。これにより、Fig. 1(a) に示すように 2 倍波は、Fe $3p$ 準位とフェルミ準位近傍の非占有準位との間のエネルギー差に対応することになる。実際の GaFeO₃ の Fe M 吸収端の吸収スペクトルを UVSOR BL5B¹⁹⁾ にて測定した。Fig. 2(b) にその結果を示すが、 ~ 54 eV より Fe M 端由来の立ち上がりが見られる。

3. 軟 X 線第二次高調波の観測

Fig. 2(c) には、入射エネルギー $\hbar\omega = 27.5$ eV の時の反射光中の線形成分 I_ω の入射光強度 I_0 依存性を示す。破線は、べき乗 ($\propto I_0^\beta$) によるフィッティングを表し、この場合は、指数 $\beta = 1.0$ を得る。一方、この反射光中で $2\hbar\omega = 55$ eV のエネルギーを持つ $I_{2\omega}$ は、Fig. 2(d) に示すように非線形な I_0 依存性が見られる。しかし、Fe $3p$ 端の立ち上がり前の $2\hbar\omega = 53$ eV となるエネルギーを選択すると、 $I_{2\omega}$ の信号強度は $2\hbar\omega = 55$ eV の時に比べて急激に減少している (Fig. 2(e))。Fig. 2(b) の吸収スペクトルと合わせて考えると、 M 端の共鳴下で $I_{2\omega}$ の信号が増大する結果になっている。

Fig. 3 では、対数スケールでいくつかの異なる入射エネルギーに対する $I_{2\omega}$ の I_0 依存性を示す。また、比較のため、 $\hbar\omega = 27.5$ eV の場合の I_ω の I_0 依存性も合わせて示す。 I_ω のべき乗関数によるフィッティングによると、 $\beta = 1.0$ で線形応答を示す。一方、 $I_{2\omega}$ では、その指数は、それぞれ $\beta = 1.8$ ($2\hbar\omega = 55$ eV)、 $\beta = 2.0$ ($2\hbar\omega = 57$ eV)、 $\beta = 2.0$ ($2\hbar\omega = 59$ eV) となる。これらの実験値は、二次の非線形光学効果から期待される、2 倍波の強度が入射強度の 2 乗に比例するという事実と一致する。以上から、 $2\hbar\omega = 55$ eV, 57 eV, 59 eV で観測している $I_{2\omega}$ は Fe の $3p$ 準位の共鳴効果で増強されている GaFeO₃ 結晶からの SHG で

あると考えられる。また、 $2\hbar\omega = 55$ eV での SHG 強度は、 $2\hbar\omega = 57$ eV, 59 eV に比べて SHG 信号強度が 4–5 倍ほど大きい結果となっている。

次節で、 $2\hbar\omega = 55$ eV における共鳴効果の増大機構について考察する前に、SASE 型 FEL による SHG 観測の手法的な特色に触れる。SASE 型 FEL は、光の発生原理上不可避的にパルスごとの光強度のばらつきがある⁴⁾。本実験では、入射 FEL パルスは、変動係数で約 32% のばらつきがあった。SHG スペクトルの定量的議論のためには、Fig. 2(d) のような入射強度に対する $I_{2\omega}$ を測定する必要があるが、この目的のために FEL の持つパルスごとの強度のばらつきはむしろ都合が良い。実際、 I_0 強度を人為的に上流の光学素子等で変えることなく、同一測定環境下にて数分間で Fig. 4 のような $I_{2\omega}$ - I_0 プロットを得ることができた。SASE 型光源は、軟 X 線 SHG 測定との相性が良く、限られた FEL のビームタイムで効率良くデータ収集を行うことができる。

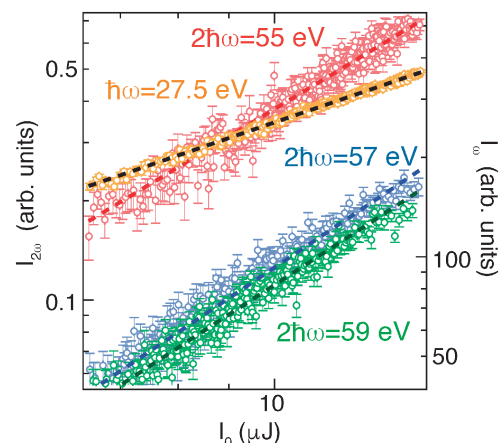


Fig. 3 (Color online) $I_{2\omega}$ vs I_0 for $2\hbar\omega = 55$ eV, 57 eV, and 59 eV. I_ω vs I_0 for $\hbar\omega = 27.5$ eV is also indicated for comparison. The $I_{2\omega}$ depends quadratically on I_0 . (reprinted figure with permission from Ref. 10. Copyright (2018) by the American Physical Society).

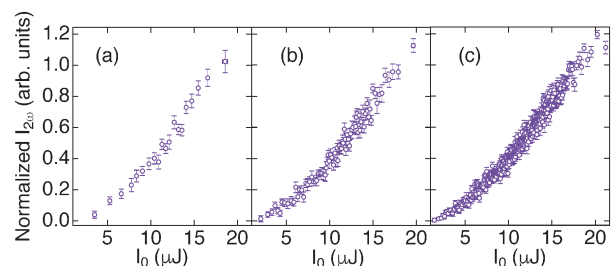


Fig. 4 (Color online) Temporal variation of the $I_{2\omega}$ - I_0 diagram extracted from (a) 320, (b) 1280, and (c) 10800 FEL shots. Data points are derived by averaging every 16 points after sorting in the order of the I_0 intensity. $I_{2\omega}$ - I_0 plot can be measured using an inherent intensity variation of the SASE-type XFEL.

4. 内殻二重共鳴による増大効果の考察

$2\hbar\omega = 55$ eV での SHG 信号の増強について次のような 2 種類の内殻準位を介した二重共鳴過程を検討する。この過程では第一 ($|n'\rangle$), 第二励起過程 ($|n\rangle$) がそれぞれ, 実準位間の遷移に対応する。各励起過程の模式図を Fig. 5 に示す。

- (1) 基底状態 $|g\rangle$ では, $3d^5$ の高スピン状態にあり, 第一励起状態 $|n'\rangle$ で, O $2s$ から Fe $3d$ 準位へ電荷移動が起こり $3d^6L$ に至る。ここで L は酸素のリガンド状態を表し, アンダーラインはホールを意味する。
- (2) 第二励起状態 $|n\rangle$ は, Fe $3p$ から O $2s$ 準位への電荷移動で引き起こされる $3d^6\bar{3p}3p$ に対応する。そして, 二倍波を放出して再び始状態の $3d^5$ に戻る。

(1)の第一励起状態への遷移を検討するために, Photon Factory BL-2A にて X 線光電子分光 (X-ray photoelec-

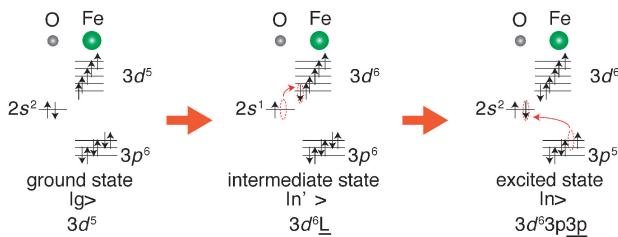


Fig. 5 (Color online) Possible double-resonant mechanism in the SHG from GaFeO₃. Electronic levels of O $2s$, Fe $3p$, and $3d$ are shown for each excitation state.

tron spectroscopy, XPS) を行った。入射光子エネルギーを 56 eV にして測定した光電子分光スペクトルを Fig. 6 (a) に示す。 $\hbar\omega = 56$ eV に対しては, エネルギー分解能が 41 meV であった。スペクトルをピークフィッティングすると, 明瞭な O $2s$ と Ga $3d$ 準位のエネルギー位置が確認できる。両者のピークは一部重なっているが, それぞれのピーク位置は -19.9 eV (Ga³⁺ $3d$) と -22.7 eV (O $2s$) となる。これらのピーク位置は先行研究と整合している^{20,21)}。O $2s$ は, FEL での基本波のエネルギーに相当し, O $2s$ から Fe $3d$ 準位への電荷移動の SHG への寄与を支持する。

(2)の過程について検討するため, 電子状態のエネルギー位置について第一原理計算を行った。これは Fe $3p$ 状態と O $2s$ 状態の両者に重なりがある時に起こる。計算²²⁾による Fe サイトでの局所状態密度を Fig. 6 (c), (d) に示すが, O $2s$ 由来の有限の状態密度が -19 eV 付近に見られる。これは, Fe サイトに O $2s$ 状態の波動関数が広がっていることを意味する。これは, Fe $3p$ と O $2s$ 間の遷移が, 有限な行列要素を持つことを示唆し, この(2)の過程を可能にする。

$2\hbar\omega = 55$ eV での SHG 強度における 2 種類の内殻準位を介した二重共鳴機構による増大効果をさらに定量的に取り扱うために 2 次の非線形感受率の KKR 法による計算²²⁾を行い, 実験結果との比較を行った。非線形感受率テンソルは, 結晶の対称性より有限となる成分がわかる。ここで, x, y, z の定義をそれぞれ GaFeO₃ の a, b, c 軸に平行とすると, GaFeO₃ の点群では, $\chi_{zzz}^{\text{SHG}}, \chi_{yzy}^{\text{SHG}}, \chi_{zyy}^{\text{SHG}}$ のみ

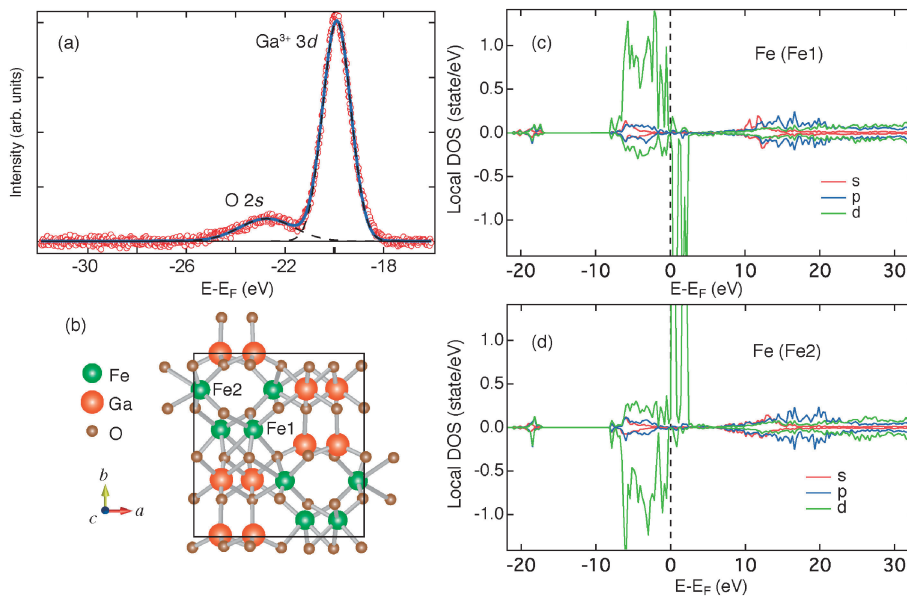


Fig. 6 (Color online) (a) X-ray photoelectron spectrum obtained with the photon energy $\hbar\omega = 56$ eV at room temperature. The energy zero corresponds to the Fermi level. Solid line is the fitting composed of two Gaussian functions. Gaussian-fitting results are given by the dotted lines. (b) Two nonequivalent Fe³⁺ sites, Fe1, and Fe2 of GaFeO₃. Local density of states at the (c) Fe1 and (d) Fe2 site are derived by the first-principles calculation. (reprinted figure with permission from Ref. 10. Copyright (2018) by the American Physical Society).

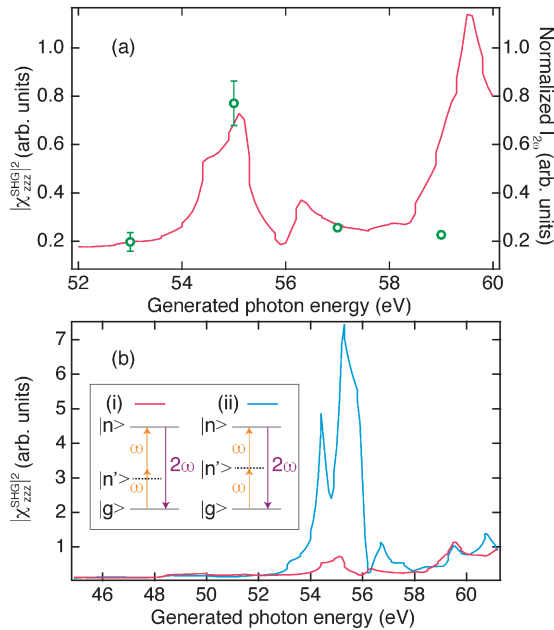


Fig. 7 (Color online) Square of the second-order susceptibility tensor, $|\chi_{zzz}^{\text{SHG}}|^2$, (left) is compared with the $I_{2\omega}$ (right) which is normalized so that the $I_{2\omega}$ equals to the $|\chi_{zzz}^{\text{SHG}}|^2$ at $2\hbar\omega = 53$ eV. The $|\chi_{zzz}^{\text{SHG}}|^2$ is calculated assuming the transition process shown in the inset (i), which corresponds to the case of GaFeO_3 . (b) $|\chi_{zzz}^{\text{SHG}}|^2$ values caused by the excitation process of the inset (i) are compared with that caused by the inset (ii). The inset (ii) is the ideal configuration regarding the double resonance where the intermediate level locates at the very middle of the ground and the excited state. (reprinted figure with permission from Ref. 10. Copyright (2018) by the American Physical Society).

が有限成分を持つ。Fe 3*p* 共鳴の GaFeO_3 の $|\chi_{zzz}^{\text{SHG}}|^2$ への寄与を **Fig. 7(a)** に示す。横軸は、生成される 2 倍波のエネルギーを示す。この計算では **Fig. 7(b)** の挿入図(i)のような遷移の寄与を計算し、第一励起状態が FEL の入射エネルギーの $\hbar\omega$ よりもやや低いという XPS の結果を考慮に入れている。実験結果は、プリエッジの $2\hbar\omega = 53$ eV の $I_{2\omega}$ が、計算結果と一致するように規格化している。この計算結果は、Fe 3*p* 端近傍にピークをもち、実験で見られた非線形信号の増大を再現しており、二重共鳴過程の SHG への寄与を強く示唆する。非線形感受率の表式中で方位に依存しない部分 ((1)式)の分母)が、共鳴による増大をもたらすため、他の有限のテンソル成分 χ_{yzy}^{SHG} , $\omega_{zyy}^{\text{SHG}}$ についても共鳴に対する振る舞いは、ここで示している χ_{zzz}^{SHG} と同様だと予測される。計算結果に見られる 55 eV 近傍のピークは、フェルミ準位近傍の状態への遷移に対応しており、ポストエッジのピーク構造はより高いエネルギー準位のバンド間遷移に由来している。このポストエッジ領域でのずれについては、今後の実験・理論両面からのさらなる研究が必要となる。

本測定では、二重共鳴下条件の寄与があったが、実際の

基本波のエネルギー $\hbar\omega$ は第一励起状態のエネルギー準位よりもやや大きかった。そこで、もしこの第一励起状態が基底状態と第二励起状態のちょうど中間、すなわち理想的な二重共鳴条件下で (**Fig. 7(b)** の挿入図(ii)), SHG 信号の強度がどのように変化するか調べた。その計算結果を **Fig. 7(b)** で比較する。これによると、非線形感受率は、完全な二重共鳴条件を満たす場合、今回の実験の場合 (**Fig. 7(b)** の挿入図(i)) に比べて、10倍ほど大きくなると予測された。このような完全な二重共鳴下の条件では、フェルミ準位直上の非占有状態への遷移による寄与が、フェルミ準位よりも高いエネルギー側へのバンド間遷移による寄与に比べ優位になり、SHG を引き起こす電子励起過程の同定がより確実になると期待される。

最後に軟 X 線 SHG と空間反転対称性の破れの程度の間関係を定性的に述べる。 GaFeO_3 の大域的な反転対称性の破れが、本研究での SHG 生成を可能にしている。しかし、Fe サイトでの 3*p* の core hole が、並進対称性を破り、そのホールが局在しているため、大域的な反転対称性は不要なのではと考えるかもしれない。確かに、ある原子サイトで、光子を吸収し core hole が生じて、もう一つ光子を吸収し、2倍波を放出して始状態に戻る過程が有効的に生じるには、局所的な反転対称性が必要となる。しかし、3*d* 遷移金属 *M* 端の 20–50 nm の長波長近似が成り立つエネルギー域では、局所的な反転対称性の破れ方が逆の 2 つのサイト間で、2倍波が強め合うことはない。そのため、局所的のみでなく大域的な空間反転対称性の破れも、この軟 X 線域の SHG 観測では重要となる。実際、本研究と時期を同じくしてアメリカとイタリアの合同チームが、透過型配置において、微弱ではあるが軟 X 線 SHG を検出しており、表面からの寄与を報告している²³⁾。3*d* 遷移金属 *K* 端の領域では、波長が原子スケールになり、局所的な対称性の破れに起因した 2 倍波の増幅が予測されるので、*M* 端領域よりも局所描像がより重要になると考えられる。

5. まとめと今後の展望

中心反転対称性を持たないバルク結晶より反射配置で初観測した軟 X 線二次高調波の研究を本稿で紹介した。 GaFeO_3 では、基本波のエネルギーが O 2*s*→Fe 3*p* 間と、Fe 3*p*→O 2*s* 間の遷移にほぼ対応し、SHG 信号がこの二重共鳴によって増大することが理論、実験から示唆された。遷移金属酸化物の、酸素 *L*₁ 端と金属 *M* 端の二重共鳴による軟 X 線非線形光学測定は、強相間系のバルク試料や、ヘテロ接合系の薄膜試料といった多様な系に適用可能だと考えられる。本実験では、 10^{12} W/cm² のオーダーの基本波の強度で軟 X 線 SHG を観測したが、これは 10^{16} /cm² の強度が必要だった硬 X 線 SHG と比較して⁷⁾、4桁ほど小さい。すなわち、軟 X 線領域では、より FEL 放射による試料損傷の影響が少ない状況で測定が可能になっている。そのため、European XFEL, FLASH2020, LCLS-II

といった高繰り返し FEL を使った測定でより短時間に、かつよりシグナルノイズ比の良い測定が見込める。これは、強磁場下測定や、時間分解測定などへの更なる展開で有利に働く。

本研究では、結晶が持つ大域的な反転対称性に基づく SHG 信号を共鳴効果により観測した。SHG は、その他にも磁気的構造の対称性の破れによる SHG 信号にも敏感である²⁴⁾。実際可視域では、線形の磁気光学応答では検出できない反強磁性秩序に対する研究でも SHG が広く活用されてきた。双極子近似の範囲で、入射光の周波数の 2 倍の分極成分は、 $\mathbf{P}(2\omega) = \epsilon_0(\chi^{(i)} + \chi^{(c)}) : \mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega)$ と書くことができ、非線形感受率は時間反転操作に対して符号を変えない $\chi^{(i)}$ と、変える $\chi^{(c)}$ に分けられる。本研究では、 $\chi^{(i)}$ 由来の SHG を観測したが、 $\chi^{(c)}$ 由来の SHG 信号を検出することで元素選択的、対称性・磁気秩序に対する敏感性を備えたプローブ手法への展開が考えられ、これは共鳴軟 X 線回折²⁵⁾に対する相補的な手法になり得る。また、FEL の超短パルス性を生かして、磁気秩序の光誘起ダイナミクス²⁶⁾を非線形光学効果でプローブすることで、非平衡状態での系の対称性の動的性質に迫ることも期待できる。

最後に、同じ 2 次の非線形光学効果の中から軟 X 線域の和周波発生 (Sum Frequency Generation: SFG) の可能性を検討する。本研究では、二重共鳴条件が完全に満たされる理想的状況では、SHG 信号強度は更に 10 倍増大することが計算により予測されたが、この理想的な二重共鳴状態は、SFG でより容易に実現できると考えられる。SHG の場合は、同じエネルギーを持つ 2 つのフォトンを利用するが、SFG の場合には、異なるエネルギーを持つフォトンが混合する。そのため、2 つのパルスの光子エネルギーを調節することで完全に二重共鳴を満たすことができる。また SFG では SHG に比べ、より小さなパルス強度で実験可能なので⁵⁾、試料損傷の観点では SHG より更に実験条件の制限が緩やかになる。また軟 X 線 SFG が、共鳴非弾性 X 線散乱 (Resonant inelastic x-ray scattering: RIXS)²⁷⁾と同じ様な情報を与えることは、可視域での SFG とラマン散乱との相補関係から予測される^{2,28,29)}。

Fig. 8 に SHG, SFG, RIXS の模式図を示す。RIXS は等方的な発光を基本的に検出するため信号強度が非常に弱くなるが、共鳴条件下で位相整合条件を満たせば大きな SFG 信号をある方向のみに期待できる。そのため、RIXS の逆過程に相当する共鳴 SFG を使って、対称性の議論を含む低エネルギー励起の研究という展開も、軟 X 線非線形光学効果の応用として考えられる。

謝辞

測定試料 GaFeO₃ は、東京大学有馬孝尚先生のグループより近江毅志氏から提供いただいた。第一原理計算、非線形感受率の計算は物性研究所赤井久純先生にご協力をいただいた。光電子分光測定では Photon Factory の組頭広志先生のグループ、吸収スペクトル測定では、UVSOR の繁政英治先生、FEL での実験では、東京大学有馬孝尚先生のグループ、前東京大学物性研究所の和達大樹先生 (現兵庫県立大学) のグループ、東京理科大学の小嗣真人先生のグループ、東京大学物性研究所の辛埴先生、久保田雄也氏 (現高輝度光科学研究センター)、山本達氏 (物性研究所) との共同研究で行われた。また SACLA の XFEL 研究開発部門グループ、光学系グループと SACLA エンジニアリングサポートチームにご協力頂いた。この場を借りて、深く御礼申し上げる。なお、本稿で紹介した実験は、以下の課題番号のもと行った。(SACLA BL1: 2016B8078, Photon Factory BL-2A: 2016G602)本研究は文部科学省・JST「X線自由電子レーザー施設重点戦略課題推進事業」として実施しました。

参考文献

- 1) R. W. Boyd: Nonlinear Optics (Academic Press, 2008) 1.
- 2) W. H. Weber and R. Merlin: Raman scattering in materials science (Springer, 2000) 151.
- 3) R. Haight: Surf. Sci. Rep. **21**, 275 (1995).
- 4) B. W. J. Mcneil and N. R. Thompson: Nat. Photon. **4**, 814 (2010).
- 5) T. E. Glover, D. M. Fritz, M. Cammarata, T. K. Allison, S. Coh, J. M. Feldkamp, H. Lemke, D. Zhu, Y. Feng, R. N. Coffee *et al.*: Nature **488**, 603 (2012).
- 6) K. Tamasaku, K. Sawada, E. Nishibori and T. Ishikawa: Nat. phys. **7**, 705 (2011).
- 7) S. Schwartz, M. Fuchs, J. B. Hastings, Y. Inubushi, T. Ishikawa, T. Katayama, D. A. Reis, T. Sato, K. Tono, M. Yabashi *et al.*: Phys. Rev. Lett. **112**, 163901 (2014).
- 8) 玉作賢治: X線の非線形光学 (共立出版, 2017) 1.
- 9) F. Bencivenga, R. Cucini, F. Capotondi, A. Battistoni, R. Mincigrucchi, E. Giangrisostomi, A. Gessini, M. Manfredda, I. P. Nikolov, E. Pedersoli *et al.*: Nature **520**, 205 (2015).
- 10) Sh. Yamamoto, T. Omi, H. Akai, Y. Kubota, Y. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Hirata, K. Yamamoto, R. Yukawa, K. Horiba *et al.*: Phys. Rev. Lett. **120**, 223902 (2018).
- 11) Y. R. Shen: Annu. Rev. Mater. Sci. **16**, 69 (1986).
- 12) I. Freund and B. F. Levine: Phys. Rev. Lett. **23**, 854 (1969).

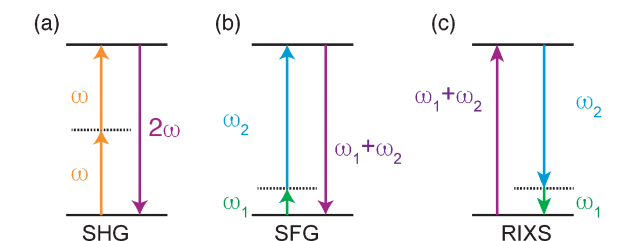
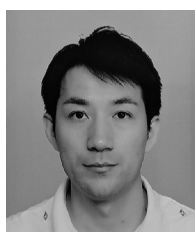


Fig. 8 (Color online) Schematic diagram of electronic processes for (a) second-harmonic generation (SHG), (b) sum-frequency generation (SFG), and (c) Resonant inelastic x-ray scattering (RIXS). (a), and (b) is the coherent process and two seed photons interact in a medium. On the other hand, (c) is the sequential process where a low-energy excited state is passed by.

- 13) P. Eisenberger and S. L. McCall: Phys. Rev. Lett. **26**, 684 (1971).
- 14) T. Arima: J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434211 (2008).
- 15) Y. Ogawa, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu, T. Arima and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **92**, 047401 (2004).
- 16) S. Owada, K. Togawa, T. Inagaki, T. Hara, T. Tanaka, Y. Joti, T. Koyama, K. Nakajima, H. Ohashi, Y. Senba *et al.*: J. Synchrotron Radiat. **25**, 282 (2018).
- 17) C. Martin and S. Bowyer: Appl. Opt. **21**, 4206 (1982).
- 18) M. Rumi and J. W. Perry: Adv. Opt. Photonics **2**, 451 (2010).
- 19) M. Sakurai, S. Morita, J. Fujita, H. Yonezu, K. Fukui, K. Sakai, E. Nakamura, M. Watanabe, E. Ishiguro and K. Yamashita: Rev. Sci. Instrum. **60**, 2089 (1989).
- 20) A. I. Serykh and M. D. Amiridis: Surf. Sci. **604**, 1002 (2010).
- 21) R. Carli and C. L. Bianchi: Appl. Surf. Sci. **74**, 99 (1994).
- 22) H. Akai, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 8045 (1989).
- 23) 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 *et al.*: Phys. Rev. Lett. **120**, 023901 (2018).
- 24) M. Fiebig, P. Manfred V. V. Victor and R. V. Pisarev: J. Opt. Soc. Am. B **22**, 96 (2005).
- 25) J. Fink, E. Schierle, E. Weschke and J. Geck: Rep. Prog. Phys. **76**, 056502 (2013).
- 26) P. Němec, M. Fiebig, T. Kampfrath and A. V. Kimel: Nat. Phys. **14**, 229 (2018).
- 27) L. Ament, M. van Veenendaal, T. P. Devereaux, J. P. Hill and J. van den Brink: Rev. Mod. Phys. **83**, 705 (2011).
- 28) M. Beye, R. Y. Engel, J. O. Schunck, S. Dziarzhytski, G. Brenner and P. S. Miedema: J. Phys.: Condens. Matter **31**, 014003 (2018).
- 29) W. Liu and Y. R. Shen: Phys. Rev. B **78**, 024302 (2008).

著者紹介



山本真吾

ドレスデン強磁場研究所 博士研究員
E-mail: s.yamamoto@hzdr.de
専門：固体物理，強磁場下の X 線磁気分
光

【略歴】

2017年3月東京大学大学院理学系研究科物理学専攻単位取得退学。博士（理学）
2017年4月物性研究所松田巖研究室特任研究員。2017年6月より現職。



松田 巖

東京大学物性研究所 准教授
E-mail: imatsuda@issp.u-tokyo.ac.jp
専門：表面物理，低次元物性，物理化学，放射光科学

【略歴】

2001年3月東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了。博士（理学）。
2001年4月日本学術振興会特別研究員（PD），スイス国チューリッヒ大学にて研究。
2001年9月東京大学大学院理学系研究科助教。2006年12月東京大学物性研究所助教/准教授，現在に至る。

Soft-x-ray nonlinear optical phenomena observed at SACLA

Shingo YAMAMOTO Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD-EMFL), Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 01328 Dresden, Germany

Iwao MATSUDA The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa 277-8581

Abstract We present results of soft-x-ray second-harmonic generation from a bulk transition-metal oxide with lack of space-inversion symmetry. In the visible and the hard-x-ray range, coherent amplification of nonlinear signals has been used in a transmission geometry. However, soft-x-ray light put limitations on the transmission geometry due to its strong absorption by materials. Here, we observed the second harmonics in a reflection geometry through the combination of an ultrabright soft-x-ray free-electron laser and the inner-shell resonant-enhancement effect. This resonant scheme in the soft-x-ray range provides information on inversion symmetry with element selectivity. In addition, future prospects of the soft-x-ray nonlinear-optical effects will be discussed.