

# X線自由電子レーザーが誘起するナノプラズマ誕生の瞬間

熊谷嘉晃

東北大学 多元物質科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

(現所属：東京農工大学 〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16)

福澤宏宣

東北大学 多元物質科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

永谷清信

京都大学 〒608-8503 京都府京都市左京区北白川追分町

和田真一

広島大学 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

上田 潔

東北大学 多元物質科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

## 要旨

X線自由電子レーザー (XFEL) をライフサイエンスやマテリアルサイエンス等の分野へ幅広く利用する上で、XFELと物質の相互作用およびその相互作用が誘起する反応ダイナミクスの理解が必要不可欠である。本稿では、XFEL誘起反応の代表である、XFELパルス照射に由来したナノ結晶からのナノプラズマ生成に着目し、その生成メカニズムについて紹介する。XFELと近赤外波長領域の光学レーザーを組み合わせたポンプ-プローブ法に基づいた時分割イオン分光計測により、XFEL誘起ナノプラズマ誕生の瞬間を捉えた。そして、XFEL誘起ナノプラズマ生成のごく初期段階における電荷再分配ならびにエネルギー移行に対して、二次電子と中性原子の非弾性散乱により生成する励起原子および励起原子間の原子間クーロン緩和が密接に関与していることが明らかにされた。

## 1. はじめに

X線自由電子レーザー (XFEL) は、照射時間わずか数十フェムト秒の短パルスかつ高強度のX線レーザーである。米国のXFEL施設、LCLS<sup>1)</sup>に引き続き日本でもSACLA<sup>2)</sup>が誕生し、世界中の研究者がXFEL施設へ訪れ、タンパク質ナノ結晶の微細構造決定<sup>3)</sup>や超高速光誘起過程の観測<sup>4)</sup>を代表とした新分野を開拓している。さらに近年、韓国のPAL-XFEL<sup>5)</sup>、ドイツのEuXFEL<sup>6)</sup>、スイスのSwiss-FEL<sup>7)</sup>といった新たなXFEL施設が続々と稼働を開始した。また、2020年にはアップグレードしたLCLS-IIの利用が開始される予定である。今後、XFELの超短パルス性と高強度性を利用した研究は、ライフサイエンスやマテリアルサイエンスをはじめとした多様な分野へとさらに広がりを見せると期待される。

XFELを多種多様な研究分野へ利用するためには、XFELと物質の相互作用およびその相互作用が誘起する反応過程<sup>8)</sup>の理解が必要不可欠である。例えば、タンパク質や遷移金属錯体のナノ結晶の結晶構造解析においては、X線吸収により誘起される原子位置の変異や化学結合の

変化・切断ならびに電子密度の変化よりも速くXFELパルスが試料を通過し、X線散乱することで、高い空間分解能が達成される。つまり、X線による結晶中の重原子の内殻光イオン化とそれに引き続き起こるオージェカスケードに起因したエネルギー移行および電荷再分配過程の解明、とくにその時間スケールがXFELパルスを用いた結晶構造解析における空間分解能の向上等において重要である<sup>9)</sup>。

近年、XFELパルス照射によるナノ結晶内原子の内殻光イオン化と後続するオージェカスケードに起因し、ナノプラズマが生成することが明らかにされた<sup>10)</sup>。XFELパルス照射に伴うナノプラズマ誘起反応はあらゆるナノ結晶において起こり得るXFEL誘起反応の代表であるため、そのダイナミクスの理解はXFEL利用研究において不可欠である。本稿では、SACLAにおいて実施した時分割イオン分光計測により捉えられたXFEL誘起ナノプラズマ誕生の瞬間、およびそれにより明らかにされたXFEL誘起ナノプラズマ生成におけるエネルギー移行および電荷再分配過程に対する中性励起原子の寄与について紹介する。

## 2. レーザー誘起ナノプラズマ

XFEL 誘起ナノプラズマの詳細について述べる前に、ナノ結晶に対して赤外波長 (IR) や極紫外波長 (XUV) 領域のレーザーをパルス照射した際に生じるナノプラズマについて触れておきたい<sup>11-13)</sup>。IR や XUV レーザーのパルス照射によるナノプラズマ生成においては、ナノ結晶内の各原子から価電子が光イオン化によって剥ぎ取られ、ナノ結晶の多重イオン化に伴いイオンコアが形成される。この多価イオンコアのクーロンポテンシャルに光電子が束縛され、ナノメートルサイズの局所空間に擬自由電子とイオンコアが凝集したレーザー誘起ナノプラズマが形成される。

ここで、プラズマ内の電離を促進するメカニズムに着目し、XFEL 誘起ナノプラズマとその他のレーザー誘起ナノプラズマを比較する。まず、IR レーザーでは、多光子吸収やトンネルイオン化で生じた光電子の一部がイオンコアに束縛される。さらに、これらの擬自由電子がレーザー光の電場から運動エネルギーを受け取る逆制動放射 (Inverse bremsstrahlung; IBS) によって加速され、ナノ結晶内の原子との衝突イオン化によりプラズマ内の電離が促進される<sup>11,13)</sup>。一方、XUV 波長よりも短波長の領域では、レーザー電場の角振動数が大きいため、IBS の寄与は小さい。XUV レーザー照射においては、逐次的な光イオン化に伴い高運動エネルギーの光電子が生成し、プラズマ内の電離を促進する<sup>12,13)</sup>。

この様に IR, XUV レーザーにおいては、光イオン化によって直接的に生じた光電子がプラズマ生成における主な役割を担う。これに対して、ナノ結晶に XFEL をパルス照射した場合は、X 線吸収により生じた光電子ではなく、内殻光イオン化に続いてカスケード的に放出されるオージェ電子やそれらの電子と周囲の結晶内原子との衝突によって放出される低運動エネルギーの二次電子によりプラズマ生成が進行する。従って、XFEL 誘起ナノプラズマ生成は、間接的なナノプラズマ生成過程と言える<sup>10)</sup>。XFEL 誘起ナノプラズマのみならず、レーザープラズマ生成直後においては、電子系と原子・イオン系はエネルギー的に非平衡状態にある。つまり、直接的・間接的に依らず、如何にして光から獲得したエネルギーを電子系が原子・イオン系へ移行するか、そのエネルギー移行のチャンネルがレーザープラズマ相互作用における問題となる。ここで、間接的なナノプラズマ生成において注意したい点として、X 線を吸収した原子部位がオージェカスケードにより高価数のイオンになるのに対して、オージェ電子との衝突により外殻あるいは浅い内殻電子を放出したイオンはせいぜい 1 価・2 価までしか到達できないことである。つまり、オージェ電子・二次電子の生成直後は、プラズマ内イオンの電荷分布に大きな勾配が存在する。このような電荷勾配を緩和する電荷再分配過程は電子系から原子・イオン系へのエネルギー移行過程に対して密接に関与する。すなわち、

XFEL 誘起ナノプラズマ生成のメカニズムを詳細に理解するためには、如何にして電子系のエネルギーがプラズマ内の原子・イオン系へ移行し、擬自由電子のエネルギーが熱的平衡へ達するとともにプラズマ内の電荷がどのように再分配されるかを明らかにする必要がある。

レーザーのパルス照射により生じたナノプラズマは、レーザーの波長に依らずクーロン爆発<sup>14)</sup>あるいは流体力学的膨張<sup>15)</sup>を経て、最終的には多量の熱電子およびイオンフラグメントを放出し崩壊する。膨張中のナノプラズマにおいては、ナノプラズマからの熱電子放出のみならず、ナノプラズマ内における電子-イオン再結合過程もその崩壊過程に対して重要な役割を果たす<sup>12,13)</sup>。最近、時分割計測法を用いた研究により、XUV レーザー誘起ナノプラズマの膨張過程において、レーザーパルス照射後わずか数ピコ秒 (ps) の間に電子-イオン再結合によって多量の励起原子がナノプラズマ内に生成することが報告されている<sup>16,17)</sup>。

IR レーザーや XUV レーザーによるナノプラズマ生成は、レーザーのパルス幅程度の時間スケールで起こることが容易に理解できる。それに対し、本稿で紹介する XFEL 誘起ナノプラズマ生成は、X 線吸収による内殻光イオン化に伴う二次電子の放出、つまりオージェカスケードと同程度の時間スケールで起こると推測される<sup>10)</sup>。上で述べた様に、レーザープラズマの崩壊過程を捉えるためには、ピコ秒程度の時間分解能で十分であったが、XFEL 誘起ナノプラズマ誕生の瞬間を捉えるためには、フェムト秒 (fs) の時間分解能を有する時分割計測が不可欠であることはそれほど想像に難くない。

## 3. 時分割イオン分光計測

XFEL 誘起ナノプラズマ誕生の瞬間を捉えるために、近赤外 (NIR) 領域のフェムト秒光学レーザーをプローブ光として用いた時分割イオン分光計測を行った。XFEL 誘起ナノプラズマの生成には、SACLA から供給される光子エネルギー 5.5 keV の XFEL を用いた。Fig. 1 に、SAC-

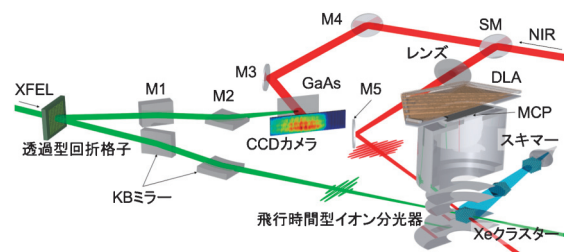


Fig. 1 (Color online) Schematic picture of the XFEL-pump-NIR-probe experiment. The position sensitive detector is constructed with microchannel plates (MCPs) and a delay-line anode (DLA). M1 and M2 are mirrors for XFEL beam, M3-M5 are mirrors for the NIR laser, and SM is a split mirror for the NIR laser. Reprinted from Ref. 19.

LA のビームライン3の実験ハッチ<sup>4)18)</sup>にて実施した実験のセットアップを示す<sup>19)</sup>。超音速ジェット法により平均クラスターサイズ5000アトムのキセノンクラスター( $\text{Xe}_{5000}$ )を生成し、Kirkpatrick-Baez (KB) ミラー<sup>20)</sup>によって集光されたXFELをパルス照射した。飛行時間型イオン分光器<sup>21)</sup>によって、XFEL誘起ナノプラズマから放出されたイオンフラグメントの運動エネルギーおよび収量を計測した。さらに、波長800 nmのNIRレーザーをXFEL誘起ナノプラズマにパルス照射し、XFELパルスに対するNIRレーザーパルスの到達時間差の関数としてイオン収量を測定した。

先に述べた様に、XFEL誘起ナノプラズマ誕生の瞬間を捉えるためには、時分割イオン分光計測法の高時間分解能化が鍵となる。しかし、SACLAにおいてはXFELパルスおよびNIRパルスの到達時間差には1 ps (FWHM)程度の時間揺らぎ<sup>19)</sup>が存在する。つまり、パルス幅<10 fsのXFELおよび~30 fsのNIRレーザーを用いたとしても、二パルス間の大きな時間揺らぎに依存し、時分割イオン分光法の時間分解能は1 ps程度まで悪化してしまう。そこで、本手法では、SACLAにおいて整備されたGaAs薄膜結晶の透過光検出によるアライバルタイミングモニター<sup>22)</sup>を用いてXFELパルスおよびNIRパルス間の到達時間差をショット毎に計測し、ポスト解析によって、その時間分解能をNIRレーザーのパルス幅程度の~50 fsまで大幅に向上することに成功した<sup>19)</sup>。

#### 4. 時間分解能の評価法

Xeクラスターに対する時分割イオン分光計測の結果を示す前に、孤立Xe原子に対する結果を示し、如何にして本手法の時間分解能を評価したか説明する。また、孤立原子系に対するXFELパルス照射により誘起される現象が、ナノ結晶と大きく異なる点も理解されたい。

孤立Xe原子へのXFELパルス照射によって、最高で26価の多価イオンが生成する<sup>23)</sup>。また、イオンの価数分布は $\text{Xe}^{8+}$ にピークを持つ幅広いものになる。Xe原子に対して、5.5 keVのX線を照射すると、L殻の電子が光電子として放出されたのち、オージェカスケードにより電子が次々と放出され、高価数のイオンが生成する。その価数分布は、一光子吸収の場合、最大13価で8価にピークを持つ<sup>24)</sup>。つまり、XFELパルス照射による13価以上の高価数イオン生成は、XFELパルス幅<10 fsの間に逐次的な多光子吸収が起こり、内殻光イオン化およびオージェカスケードが複数回繰り返されていることを意味している<sup>23)</sup>。

この様なXFELパルス照射後の孤立Xe原子に対して、NIRレーザーを照射するとXe多価イオン( $\text{Xe}^{11+}$ ,  $\text{Xe}^{12+}$ ,  $\text{Xe}^{13+}$ )の収量増加が観測された。Fig. 2(a)に $\text{Xe}^{13+}$ の収量曲線を示す。横軸は、XFELパルスに対するNIRパル

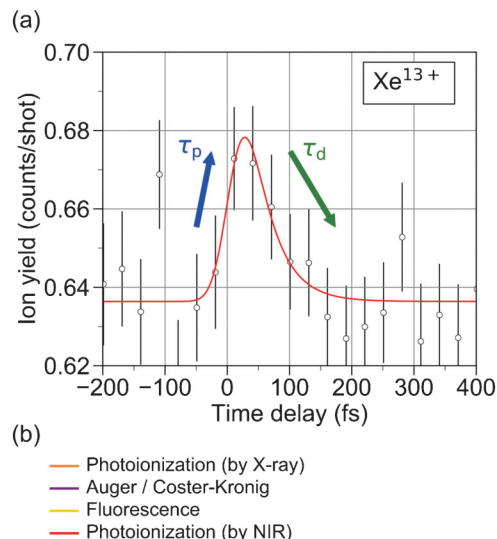


Fig. 2 (Color online) Ionization of  $\text{Xe}^{n+}$  states by the NIR laser in isolated atoms. (a)  $\text{Xe}^{13+}$  yield as a function of time delay of the NIR-probe pulse with respect to the XFEL-pump pulse. White circles and a red solid curve show the experimental results and the fitted result, respectively. (b) Schematic diagram for the ionization of the  $\text{Xe}^{n+}$  ( $n \leq m$ ) states which decay into  $\text{Xe}^{m+}$  ( $m < 13$ ) states without NIR probe. Reprinted from Ref. 19.

スの到達時間差である。このNIRレーザー照射による多価イオンの収量増加は、オージェカスケードを伴う逐次的多光子多重イオン化により生じた過渡的な励起状態( $\text{Xe}^{n+*}$ )がNIRレーザーによってイオン化されることで起こる (Fig. 2(b)参照,  $\text{Xe}^{n+*} + h\nu \rightarrow \text{Xe}^{(n+1)+*} + e^-$ )。

NIRパルスの遅延時間に対する $\text{Xe}^{13+}$ イオンの収量増加から、時分割イオン分光計測法の時間分解能を評価する。内殻光イオン化したのち、Xeイオンはわずか10 fs以内 ( $\tau_p$ ) に過渡励起状態  $\text{Xe}^{n+*}$  へと遷移し、数10 fs ( $\tau_d$ ) の内に後続のオージェ崩壊により失活する。そこで、時定数  $\tau_p$  および  $\tau_d$  を用いた指数関数を用いることで、 $\text{Xe}^{n+*}$  への遷移過程の時間依存性は、

$$f(t) = \begin{cases} 0 & (t < t_0) \\ a \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_p}\right) \right] \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_d}\right) & (t \geq t_0) \end{cases}, \quad (1)$$

となる。ここで、 $t_0$ は遅延時間の原点である。(1)式の指数関数  $f(t)$  を装置関数としてガウス関数  $g(t)$  によりコンボリュートすることで、以下のフィット関数  $F(t)$  が得られる。



$$F(t) = (f * g)(t) + C, \\ g(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right). \quad (2)$$

ここで、 $\sigma$  はガウス関数の幅であり、 $C$  は時間に依存しない定数である。Fig. 2(a)の赤線は、時定数  $\tau_p$  を10 fs と仮定し、(2)式を  $\text{Xe}^{13+}$  イオン収量曲線へフィットした結果である。その結果、時間原点  $t_0$  は  $\pm 20$  fs の精度で得られ、ガウス関数の幅  $\sigma$  は  $\approx 20 \pm 20$  fs、時定数  $\tau_d$  は  $\approx 40 \pm 40$  fs と見積もられた。ガウス関数の幅  $\sigma$  から時分割イオン分光計測法の時間分解能が  $\sim 50$  fs (FWHM) と評価された。各フィット結果の信頼区間の大きさは主に実験データの統計量に由来している (Fig. 2(a)参照)。

## 5. XFEL 誘起ナノプラズマの電荷分布

Xe クラスタに対し XFEL をパルス照射した際は、1 価および 2 価イオン ( $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Xe}^{2+}$ ) が主なイオンフラグメントとして観測された。高価数の多価イオンが観測されないという事実は、オージェカスケードで生じた多価イオンが直ちに電荷をクラスタ内の他の原子・イオンへ再分配していることに他ならない。また、孤立 Xe 原子への XFEL 照射により生じた多価イオン  $\text{Xe}^{m+}$  ( $m=3-21$ ) がほぼ運動エネルギーを持たなかったのに対して、Xe クラスタから放出された  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Xe}^{2+}$  は数10 eV 程度の平均運動エネルギーを持っており、 $\text{Xe}^+$  および  $\text{Xe}^{2+}$  が XFEL 誘起ナノプラズマのクーロン爆発により生じたことは明らかである。

ここで興味深い結果として、XFEL のパルス照射に伴い生じた  $\text{Xe}^+$  および  $\text{Xe}^{2+}$  の運動エネルギー分布が、XUV レーザー誘起ナノプラズマ<sup>25)</sup>において観測されたものとよく一致していた点が挙げられる。XUV レーザー誘起ナノプラズマにおいて、ナノプラズマ膨張よりも迅速に電荷再分配が進み、その結果として、イオンコア表面から生成したイオンの運動エネルギーがイオンコアの径とナノプラズマの総電荷 (イオンコアのクーロンポテンシャルに束縛されることなく放出された電子数) で与えられるのに対して、内部から生じたイオンは 0 eV まで広がる幅広い運動エネルギー分布を示すことが明らかにされた<sup>25)</sup>。XFEL 誘起ナノプラズマにおいても、 $\text{Xe}^+$  が数 eV から 100 eV までの幅広い運動エネルギー分布を示しており、 $\text{Xe}^+$  がイオンコア表面のみならず内部からも生成していることを示唆している。一方、 $\text{Xe}^{2+}$  の運動エネルギー分布 (数10 eV  $\sim$  160 eV) から、 $\text{Xe}^{2+}$  がイオンコア表面から生じていることが示唆された。つまり、XUV レーザー誘起ナノプラズマ<sup>12,13,25,26)</sup>の場合と同じく、XFEL 誘起ナノプラズマにおいても電荷再分配がナノプラズマ膨張過程よりもはるかに迅速に進行すると言える。

ここで、XFEL 誘起ナノプラズマの電荷  $Q$  について考

える。 $\text{Xe}^{2+}$  がイオンコア表面から放出されるという事実から、 $Q$  は静電気力に基づき  $\text{Xe}^{2+}$  の平均運動エネルギー、 $E_m$  と以下の関係を持つ。

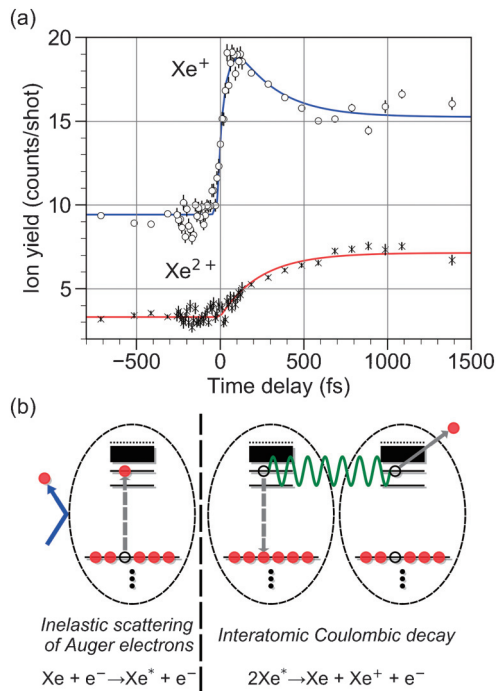
$$E_m = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 q Q}{R}. \quad (3)$$

ここで、 $R$  は  $\text{Xe}_{5000}$  の半径 4.4 nm であり、 $E_m = \sim 80$  eV から  $Q$  は  $\sim 120$  となる。また、総電荷  $Q$  は、総静電エネルギーが最小になる様に各イオンフラグメントへと分配される<sup>25)</sup>。そこで、 $n$  個の  $\text{Xe}^{2+}$  がイオンコア表面にあり、 $(Q-2n)$  個の  $\text{Xe}^+$  が一様に分布している場合、その総静電エネルギー  $E'_2$  は、

$$E'_2 = \frac{3}{5} \frac{(Q-2n)^2 e^2}{R} + (Q-2n) I_{01} \\ + n \left( \frac{2(Q-2n)^2 e^2}{R} + I_{01} + I_{12} \right) + \frac{1}{2} \frac{(2ne)^2}{R}, \quad (4)$$

となる。ここで、 $I_{01}$  と  $I_{12}$  は、それぞれ Xe 原子の第一、第二イオン化ポテンシャルである。(4)式の第一項ならびに第二項は、それぞれ  $(Q-2n)$  個の  $\text{Xe}^+$  の静電エネルギーおよびイオン化エネルギー、第三項は  $n$  個の  $\text{Xe}^{2+}$  と  $(Q-2n)$  個の  $\text{Xe}^+$  間の静電エネルギー、第四項と第五項の和が  $n$  個の  $\text{Xe}^{2+}$  のイオン化エネルギー、第六項は  $n$  個の  $\text{Xe}^{2+}$  の静電エネルギーである。(4)式より、 $Q \sim 120$  の場合、 $E'_2$  が最小になるのは、 $\text{Xe}^+$  および  $\text{Xe}^{2+}$  の比  $(Q-2n)/n$  が  $\sim 2.5$  の時であり、本研究で観測された  $\text{Xe}^+$  および  $\text{Xe}^{2+}$  の収量比 ( $\sim 3$ ) とよく一致していた。

ここで、光子エネルギー 5.5 keV における Xe 原子の光イオン化断面積は  $\sim 0.166$  Mb<sup>23)</sup> であり、本測定における XFEL パルスのピークフルエンス  $\sim 30 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$  から、各 Xe 原子の光イオン化確率は  $\sim 57\%$  となる。Xe 原子の  $L$  殻光イオン化によって、数100 eV の運動エネルギーを持つ光電子が  $\sim 2800$  個放出される。これらの光電子の一部はクラスタ内原子との非弾性散乱によりエネルギーを損失し、イオンコアに束縛されるが、多くはナノプラズマ外へ放出されると予想される。また、Xe の  $L$  殻光イオン化によってカスケード的に平均 8 個のオージェ電子が放出され、その約 10% が 1.5 keV 以上の運動エネルギーを持つ<sup>27)</sup>ためナノプラズマ外へと放出される。(Xe クラスタ内原子の密度および Xe 原子の電子衝突によるイオン化断面積<sup>28)</sup>から、1.5 keV 以上の運動エネルギーを持つ電子の平均自由行程は  $\text{Xe}_{5000}$  の半径よりも長くなる。) 以上より、先に見積もられた総電荷  $Q$  は光イオン化確率から予想されるよりも一桁小さいことが分かる。この不一致の原因は、XFEL の Focal volume に対して、実験結果が平均化され、低強度 XFEL の寄与が大きくなっているためである<sup>12,26,29,30)</sup>。



**Fig. 3** (Color online) Ultrafast dynamics of XFEL-induced nanoplasma. (a)  $\text{Xe}^+$  and  $\text{Xe}^{2+}$  yields as a function of the time delay of the NIR-probe pulse with respect to the XFEL-pump pulse. The experimental  $\text{Xe}^+$  and  $\text{Xe}^{2+}$  yields are given by circles and crosses, respectively. The solid curves show results of the theoretical modeling of the process of NIR laser heating up of XFEL-induced nanoplasma. (b) Schematic diagrams for the inelastic scattering of Auger electrons and the ICD. Reprinted from Ref. 19.

## 6. XFEL 誘起ナノプラズマ生成の瞬間

Xe クラスタに対する時分割イオン分光計測の結果に移る。まずは、 $\text{Xe}^{2+}$  の収量増加に着目する。**Fig. 3(a)** が示す様に、 $\text{Xe}^{2+}$  の収量は遅延時間に対して徐々に増加し、 $\sim 800$  fs 付近で最大となる。この  $\text{Xe}^{2+}$  収量の緩やかな増加は、NIR レーザーパルスによる XFEL 誘起ナノプラズマの表面プラズモン共鳴<sup>11,13)</sup> に由来する。ナノプラズマ内の擬自由電子は IBS により、NIR レーザー電場からエネルギーを吸収することができ、擬自由電子の加速に伴いナノプラズマ内において電子衝突によるイオン化が促進される。しかし、XFEL 誘起ナノプラズマが形成された直後は、NIR レーザー電場が高密度の擬自由電子によって遮蔽されるため、レーザー加熱効率は著しく低下する<sup>11)</sup>。ナノプラズマ内の電子密度はプラズマ膨張<sup>29,31)</sup>、および熱電子放出<sup>10)</sup>、電子-イオン再結合<sup>16,30,32)</sup> により、時間と共に徐々に減少していく。プラズマ内電子密度の減少に伴い、NIR レーザーによるレーザー共鳴加熱の効率は徐々に増加し、結果として XFEL 誘起ナノプラズマの崩壊過程を反映する形で、 $\text{Xe}^{2+}$  収量は遅延時間に対してゆるやかに増加している。

次に、遅延時間 0 fs 付近における突発的な  $\text{Xe}^+$  の収量

増加、および引き続き起こる緩やかな収量減少に着目する。この  $\text{Xe}^+$  収量の遅延時間依存性は、プラズマ膨張よりも遙かに高速な過程に由来している。すなわち、 $\text{Xe}^+$  収量の遅延時間依存性こそが本研究で捉えた XFEL 誘起ナノプラズマ誕生の瞬間を示している。

まず、突発的な  $\text{Xe}^+$  収量の増加について考える。これは、ナノプラズマ内に生成した高励起状態の中性原子  $\text{Xe}^*$  の NIR レーザーによる光イオン化に由来している。では、如何にして XFEL パルス照射に伴い  $\text{Xe}^*$  が生成するのだろうか？  $\text{Xe}^*$  の生成過程として真っ先に挙げられるのが、XUV レーザー誘起プラズマにおいても観測された擬自由電子の三体再結合<sup>16,32)</sup> である。しかし、三体再結合による  $\text{Xe}^*$  生成はプラズマ膨張過程において起こるため、本研究で観測された  $\text{Xe}^*$  生成ほど高速ではない。そこで、高速な  $\text{Xe}^*$  生成過程として、オージェカスケードに伴い放出される電子とクラスター内原子との非弾性散乱による中性励起が想起される (**Fig. 3(b)** 左)。

突発的な  $\text{Xe}^+$  収量の増加がプラズマ内における多量の  $\text{Xe}^*$  生成に起因するのならば、後続する緩やかな収量減少はどの様な過程に由来するのか？ それは、 $\text{Xe}^*$  間における非輻射的なエネルギー交換、原子間クーロン緩和 (Interatomic Coulombic decay; ICD)<sup>33)</sup> により説明できる。クラスター内に形成された二つの  $\text{Xe}^*$  間において ICD が起こると、一つの  $\text{Xe}^*$  はイオン化し、もう一方の  $\text{Xe}^*$  は内部エネルギーを失い基底電子状態へ失活していく<sup>33,34)</sup> (**Fig. 3(b)**)。本研究で用いた NIR レーザーの強度 ( $5 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>) では、ICD 後の基底電子状態の Xe 原子をイオン化するのは難しく、結果として、 $\text{Xe}^+$  収量が減少する。また、クラスター内部に多量の  $\text{Xe}^*$  が存在すると、カスケード的に ICD が起こると期待される<sup>35)</sup>。

それでは、XFEL 誘起ナノプラズマ生成における、オージェ電子との非弾性散乱による  $\text{Xe}^*$  生成および ICD による  $\text{Xe}^*$  失活の時間スケールを明らかにすべく、 $\text{Xe}^+$  および  $\text{Xe}^{2+}$  収量の遅延時間依存性を連立反応速度式に基づいたモデルにより再現する。ここでは、異なる到達時間差において照射された二つのガウシアンレーザー、XFEL および NIR レーザーパルスによる Xe,  $\text{Xe}^*$ ,  $\text{Xe}^+$  および  $\text{Xe}^{2+}$  の生成量の時間発展を連立反応速度式で求めた。そして、各遅延時間における計算結果が実験と一致する様にフィッティングを行なった。

XFEL パルスはある確率で Xe を  $\text{Xe}^*$  へ励起、または  $\text{Xe}^+$  および  $\text{Xe}^{2+}$  へとイオン化する。これらの励起確率およびイオン化確率は、それぞれフリーパラメータである。次に、NIR レーザーパルスは  $\text{Xe}^*$  を  $\text{Xe}^+$  へ光イオン化するだけでなく、レーザー共鳴加熱により Xe を  $\text{Xe}^+$  へ、 $\text{Xe}^+$  を  $\text{Xe}^{2+}$  へイオン化する。ただし、NIR レーザーから XFEL 誘起ナノプラズマのエネルギー吸収量はプラズマ膨張に依存するため、レーザー共鳴加熱によるイオン化確率は、必然的に XFEL パルスに対する NIR レーザーパ

ルスの遅延時間に依存する。そこで、以下の式(5)によって、ある遅延時間  $\tau_0$  におけるレーザー共鳴加熱に伴うイオン化確率  $\kappa$  の時間依存性を表す。

$$\kappa(t) = A\theta(t - \tau_0) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t - \tau_0}{\tau}\right) \right] \quad (5)$$

ここで、 $\theta(t - \tau_0)$  は Heaviside ステップ関数であり、 $A$  および  $\tau$  はフリーパラメータである。また、 $\text{Xe}^*$  から  $\text{Xe}^+$  への光イオン化確率もフリーパラメータである。最後に、ICD 過程は二つの  $\text{Xe}^*$  が遷移確率  $\kappa_{\text{ICD}}$  によって、 $\text{Xe}$  および  $\text{Xe}^+$  へ遷移するとした。ただし、ICD により遷移するものとそうでないもの、二種類の  $\text{Xe}^*$  が XFEL パルス照射により生成すると仮定した。以上より、本手法で用いた連立反応速度式には都合10個のフリーパラメータを含めた。

本モデルにより、 $\text{Xe}^+$  および  $\text{Xe}^{2+}$  の遅延時間依存性を再現した結果、 $\text{Xe}^*$  はわずか  $\sim 12$  fs で生成することが示された。孤立 Xe 原子において、オージェカスケードにより過渡励起状態  $\text{Xe}^{n+*}$  が 10 fs の時間で生成することを思い出すと、Xe クラスターにおける  $\text{Xe}^*$  生成もオージェカスケードの間に起こることが理解できる。さらに  $\text{Xe}^*$  間における ICD の時定数は 250 fs であった。ICD の時定数は、励起状態、励起原子間距離および励起原子数に依存するため、実験的に見積もるのは難しい。また、本手法により得られた ICD の時定数の信頼区間がやや大きかったため、本稿では時定数のスケールについてのみ考える。実験および理論計算<sup>34-36)</sup>により、希ガスクラスターにおける ICD の時定数が数 100 fs であることが明らかにされており、本研究で得られた時定数 (250 fs) もその範囲内であった。

我々は、XFEL 照射直後の Xe クラスターに対して、さらに NIR レーザーをパルス照射することで、 $\text{Xe}^*$  の光イオン化に伴う  $\text{Xe}^+$  収量の突発的な増加を観測した。X 線吸収に伴う深い内殻光イオン化に引き続き起こるカスケード的な原子内・原子間緩和により二次電子が生成され、低速二次電子の捕獲によりナノプラズマ形成される<sup>10)</sup>。XFEL 誘起ナノプラズマ誕生の瞬間における超高速な  $\text{Xe}^*$  生成は、これらの二次電子とクラスター内原子の非弾性散乱に由来していた。わずか  $\sim 10$  fs の間にクラスター内部で  $\text{Xe}^*$  が多量に生成され、ICD ( $\sim 250$  fs) により失活していく現象が、XFEL 照射に伴うナノプラズマ生成への入り口と言える。すなわち、我々は XFEL 誘起ナノプラズマ誕生へ至る入り口を捉えたのである。

おける XFEL 誘起現象の詳細を捉えることに成功した。これまで、XFEL 誘起ナノプラズマ生成において、荷電粒子 (電子およびイオン) が担うと考えられていたエネルギー移行および電荷再分配に対して、中性励起原子の生成・失活もまた重要な役割を担っていることが明らかにされた。また、本手法はあらゆる物質と XFEL パルスとの相互作用によって誘起される電子および原子核のダイナミクスを理解する上で幅広く応用できる。

XFEL 誘起ナノプラズマの研究に関連した XFEL 利用研究の将来展望に触れ、本稿の結びとする。XFEL を用いたナノ結晶の構造決定における空間分解能は、XFEL 誘起ナノプラズマ生成、とくにその時間スケールと XFEL のパルス幅に強く依存する<sup>9)</sup>。そのため、XFEL 誘起ナノプラズマ生成メカニズムの解明が試みられてきた。しかし、Strongly-coupled many-particle 系である XFEL 誘起ナノプラズマの電子・原子核のダイナミクスを記述するのは容易ではない。本研究で明らかにされた中性励起原子のエネルギー移行および電荷再分配への寄与をはじめ、今後の研究により更なる理解が望まれる。また、ナノ結晶の構造決定のみならず、XFEL の超短パルス性と高強度性を利用する限り、XFEL 誘起ナノプラズマ生成は決して避けることが出来ない現象であることを改めて強調したい。筆者自身も XFEL を用いた様々な実験において、ナノプラズマ生成現象に助けられ、あるいは実験を妨害されてきた。世界中で推進されて行く XFEL 利用研究においても、XFEL 誘起ナノプラズマとの上手な付き合い方が肝要となるであろう。

## 謝辞

本研究に対する京都大学の故八尾誠先生の多大なる貢献に対し、深い感謝の意を表します。また、本研究は文部科学省の X 線自由電子レーザー利用推進研究課題および X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題、理化学研究所の SACLA 利用装置提案課題、JSPS 科研費、多元研プロジェクト、人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス、および「物質・デバイス領域共同研究拠点」における「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」の共同研究プログラムの援助を受け行われました。最後に、本研究の遂行に協力頂いた文献<sup>19)</sup>の共著者の方々、とくに理論計算を提供して頂いた Heidelberg 大学の Nikolay Golubev 氏および Alexander Kuleff 氏に感謝を申し上げます。

## 参考文献

- 1) P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt *et al.*: *Nat. Photonics* **4**, 641 (2010).
- 2) T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi *et al.*: *Nat. Photonics* **6**, 540 (2012).
- 3) H. N. Chapman, P. Fromme, A. Barty, T. A. White, R. A.

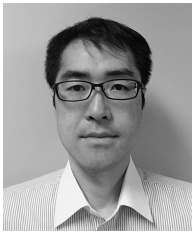
## 7. まとめと今後の展望

本稿では、時分割イオン分光法の高時間分解能化により捉えられた XFEL 誘起ナノプラズマ誕生の瞬間について述べてきた。我々は本手法によって、初めてナノ結晶中に

- Kirian *et al.*: Nature **470**, 73 (2011); M. M. Seibert, T. Ekeberg, F. R. N. C. Maia, M. Svenda, J. Andreasson *et al.*: Nature **470**, 78 (2011); L. Redecke, K. Nass, D. P. DePonte, T. A. White, D. Rehders: Science **339**, 227 (2013).
- 4) R. Mankowsky, A. Subedi, M. Först, S. O. Mariager, M. Chollet *et al.*: Nature **516**, 71 (2014); K. H. Kim, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, K. Y. Oang *et al.*: Nature **518**, 385 (2015); P. Wernet, K. Kunus, I. Josefsson, I. Rajkovic, W. Quevedo *et al.*: Nature **520**, 78 (2015).
  - 5) I. S. Ko, H.-S. Kang, H. Heo, C. Kim, G. Kim *et al.*: Applied Sciences **7**, 479 (2017).
  - 6) T. Tschentscher, C. Bressler, J. Grünert, A. Madsen, A. P. Mancuso, M. Meyer, A. Scherz, H. Sinn and U. Zastra: Applied Sciences **7**, 592 (2017).
  - 7) C. J. Milne, T. Schietinger, M. Aiba, A. Alarcon, J. Alex *et al.*: Applied Sciences **7**, 720 (2017).
  - 8) L. Young, E. P. Kanter, B. Krässig, Y. Li, A. M. March *et al.*: Nature **466**, 56 (2010); S. M. Vinko, O. Ciricosta, B. I. Cho, K. Engelhorn, H.-K. Chung *et al.*: Nature **482**, 59 (2012); H. Yoneda, Y. Inubushi, K. Nagamine, Y. Michine, H. Ohashi *et al.*: Nature **524**, 446 (2015).
  - 9) H. M. Quiney and K. A. Nugent: Nat. Phys. **7**, 142 (2011); B. Ziaja, H. N. Chapman, R. FaÅustlin, S. Hau-Riege, Z. Jurek *et al.*: New J. Phys. **14**, 115015 (2012).
  - 10) T. Tachibana, Z. Jurek, H. Fukuzawa, K. Motomura, K. Nagaya *et al.*: Sci. Rep. **5**, 10977 (2015).
  - 11) T. Ditmire, T. Donnelly, A. M. Rubenchik, R. W. Falcone and M. D. Perry: Phys. Rev. A **53**, 3379 (1996).
  - 12) U. Saalmann, C. Siedschlag and J. M. Rost: J. Phys. B **39**, R39 (2006).
  - 13) T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh and E. Surau: Rev. Mod. Phys. **82**, 1793 (2010).
  - 14) I. Last and J. Jortner: Phys. Rev. A **62**, 013201 (2000).
  - 15) M. Rusek and A. Orłowski: Phys. Rev. A **71**, 043202 (2005); B. Ziaja, H. Wabnitz, E. Weckert and T. Möller: New J. Phys. **10**, 043003 (2008).
  - 16) B. Schütte, M. Arbeiter, T. Fennel, M. J. J. Vrakking and A. Roužee: Phys. Rev. Lett. **112**, 073003 (2014).
  - 17) B. Schütte, F. Campi, M. Arbeiter, T. Fennel, M. J. J. Vrakking and A. Roužee: Phys. Rev. Lett. **112**, 253401 (2014); B. Schütte, T. Oelze, M. Krikunova, M. Arbeiter, T. Fennel *et al.*: New J. Phys. **17**, 033043 (2015).
  - 18) M. Yabashi, H. Tanaka, T. Tanaka, H. Tomizawa, T. Togashi *et al.*: J. Phys. B **46**, 164001 (2013).
  - 19) Y. Kumagai, H. Fukuzawa, K. Motomura, D. Iablonskyi, K. Nagaya *et al.*: Phys. Rev. X **8**, 031034 (2018).
  - 20) H. Yumoto, H. Mimura, T. Koyama, S. Matsuyama, K. Tono *et al.*: Nat. Photonics **7**, 43 (2012).
  - 21) H. Fukuzawa, K. Nagaya and K. Ueda: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **907**, 116 (2018).
  - 22) T. Katayama, S. Owada, T. Togashi, K. Ogawa, P. Karvinen *et al.*: Struct. Dyn. **3**, 034301 (2016).
  - 23) H. Fukuzawa, S.-K. Son, K. Motomura, S. Mondal, K. Nagaya *et al.*: Phys. Rev. Lett. **110**, 173005 (2013).
  - 24) T. A. Carlson, W. E. Hunt and M. O. Krause: Physical Review **151**, 41 (1966).
  - 25) H. Iwayama, A. Sugishima, K. Nagaya, M. Yao, H. Fukuzawa *et al.*: J. Phys. B **43**, 161001 (2010).
  - 26) M. Hoener, C. Bostedt, H. Thomas, L. Landt, E. Eremina *et al.*: J. Phys. B **41**, 181001 (2008).
  - 27) A. G. Kochur, A. I. Dudenko, V. L. Sukhorukov and I. D. Petrov: J. Phys. B **27**, 1709 (1994); A. G. Kochur and V. L. Sukhorukov: J. Phys. B **29**, 3587 (1996).
  - 28) D. Rapp and P. Englander-Golden: J. Chem. Phys. **43**, 1464 (1965).
  - 29) H. Thomas, C. Bostedt, M. Hoener, E. Eremina, H. Wabnitz *et al.*: J. Phys. B **42**, 134018 (2009).
  - 30) T. Gorkhover, M. Adolph, D. Rupp, S. Schorb, S. W. Epp *et al.*: Phys. Rev. Lett. **108**, 245005 (2012).
  - 31) S. Vikrant and Z. Beata: Phys. Plasmas **23**, 012710 (2016).
  - 32) H. Thomas, A. Helal, K. Hoffmann, N. Kandadai, J. Keto *et al.*: Phys. Rev. Lett. **108**, 133401 (2012).
  - 33) L. S. Cederbaum, J. Zobeley and F. Tarantelli: Phys. Rev. Lett. **79**, 4778 (1997).
  - 34) A. I. Kuleff, K. Gokhberg, S. Kopelke and L. S. Cederbaum: Phys. Rev. Lett. **105**, 043004 (2010); P. V. Demekhin, K. Gokhberg, G. Jabbari, S. Kopelke, A. I. Kuleff and L.S. Cederbaum: J. Phys. B **46**, 021001 (2013); B. Schütte, M. Arbeiter, T. Fennel, G. Jabbari, A. I. Kuleff *et al.*: Nat. Commun. **6**, 8596 (2015).
  - 35) K. Nagaya, D. Iablonskyi, N. V. Golubev, K. Matsunami, H. Fukuzawa *et al.*: Nat. Commun. **7**, 13477 (2016).
  - 36) D. Iablonskyi, K. Nagaya, H. Fukuzawa, K. Motomura, Y. Kumagai *et al.*: Phys. Rev. Lett. **117**, 276806 (2016); T. Takanashi, N. V. Golubev, C. Callegari, H. Fukuzawa, K. Motomura *et al.*: Phys. Rev. Lett. **118**, 033202 (2017).



## 著者紹介

**熊谷嘉晃**

東北大学多元物質科学研究所 助教

現所属：東京農工大学 助教

E-mail: kumagai@go.tuat.ac.jp

専門：放射線化学

## 【略歴】

2014年3月東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了，博士（理学），2012年4月日本学術振興会特別研究員，2014年4月より東北大学多元物質科学研究所産学官連携研究員（2016年4月から助教），2017年4月よりアルゴンズ国立研究所（米国）博士研究員，2019年2月より現職。

**福澤宏宣**

東北大学多元物質科学研究所 助教

E-mail: fukuzawa@tohoku.ac.jp

専門：原子・分子・クラスター科学

## 【略歴】

2005年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻博士後期課程修了，博士（理学），首都大学東京大学院理学研究科リサーチ・アシスタント，東北大学多元物質科学研究所教育研究支援者，同産学官連携研究員を経て2009年より現職。

**永谷清信**

京都大学大学院理学研究科 助教

E-mail: nagaya@scpphys.kyoto-u.ac.jp

専門：不規則系物理学

## 【略歴】

1985年京都大学大学院理工学研究科博士後期課程単位取得退学，同年より京都大学理学部教務職員，1998年より京都大学大学院理学研究科助手，2003年博士（理学）取得（京都大学），2007年より現職。

**和田真一**

広島大学大学院理学研究科 助教

E-mail: swada@sci.hiroshima-u.ac.jp

専門：光化学，分子分光學，簡単な分子系での化学反応動力学

## 【略歴】

1997年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻博士後期課程修了，博士（理学），通産省産業技術融合領域研究所博士研究員を経て，1998年広島大学理学部助手，2010-2011年米 SLAC 国立加速器研究所客員研究員，2007より現職。

**上田 潔**

東北大学多元物質科学研究所 教授

E-mail: kiyoshi.ueda@tohoku.ac.jp

専門：原子分子科学，電子分子動力学

## 【略歴】

1982年3月京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了，工学博士，同年4月より東北大学科学計測研究所助手，1985-1987年米国メリーランド大学客員研究員，1990年6月より東北大学科学計測研究所助教授，1992-1993年英国ダズベリー研究所招聘研究員，1996-1997年仏国パリ南大学客員教授，2003年4月より現職。



---

# The birth of a nanoplasma produced by an ultrashort hard-x-ray laser in xenon clusters

**Yoshiaki KUMAGAI** Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan  
(Present: Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo 184-8588, Japan)

**Hironobu FUKUZAWA** Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

**Kiyonobu NAGAYA** Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan

**Shin-ichi WADA** Graduate School of Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, 739-8526, Japan

**Kiyoshi UEDA** Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

---

**Abstract** We have revealed a surprisingly ultrafast population ( $\sim 12$  fs), followed by a slower depopulation ( $\sim 250$  fs) of highly excited states of atomic fragments generated in the process of XFEL-induced nanoplasma formation. Inelastic scattering of Auger electrons and interatomic Coulombic decay are suggested as the mechanisms populating and depopulating, respectively, these excited states. The observed response occurs within the typical x-ray pulse durations and affects x-ray scattering, thus providing key information on the foundations of x-ray imaging with XFELs.