短波長自由電子レーザー照射により発現するクラスターの新規現象

福澤 宏宣, 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)

Novel Phenomena in Clusters Irradiated by Short-Wavelength Free-Electron Lasers

Hironobu FUKUZAWA and Kiyoshi UEDA

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

(Received March 30, 2017)

By electron spectroscopy, we investigated various phenomena that are caused by the irradiation of extreme ultraviolet (EUV) and X-ray free-electron laser (FEL) pulses on rare-gas clusters. The results for the Ne clusters, which were irradiated by EUVFEL pulses at a photon energy of 20.3 eV below the ionization threshold, illustrate that novel interatomic processes yield low-energy electrons. The results for the Xe clusters, irradiated by EUVFEL pulses at a photon energy of 24.3 eV above the threshold, illustrate that nanoplasma is formed as a result of trapping the photoelectrons and consequently emits low-energy thermal electrons. The results for the Ar clusters irradiated by 5 keV XFEL pulses illustrate that nanoplasma is formed by trapping low-energy Auger electrons and secondary electrons in the tens of fs range, and continuous thermal emission from the plasma occurs in the ps range.

Key Words: Free-electron laser, Rare-gas cluster, Interatomic Coulombic decay, Nanoplasma

1. はじめに

自己増幅自発放射 (Self-Amplified Spontaneous Emission: SASE) 型の自由電子レーザー (Free-electron Laser: FEL) の誕生により、極紫外 (Extreme Ultraviolet: EUV) からX線に至る幅広い光子エネルギー領域で、非常に強力かつ、パルス幅が10 fs程度の極短光パルスの利用が可能となった。独国のTESLA test facilityのアップグレード施設であるFree-electron LASer in Hamburg (FLASH)¹⁾に続き、日本でも大型放射光施設SPring-8がある理化学研究所放射光科学総合研究センターに、SPring-8 Compact SASE Source (SCSS) 試験加速器²⁾が、世界で2番目のEUVFEL施設として建設された。SCSS試験加速器は2008年からユーザー運転を開始して2013年まで稼働し、気相系から凝縮系にいたる様々な物質の非線形光学現象の研究分野で多くの成果を創出してきた³⁾。X線FEL (XFEL) 施設も米国のLinac Coherent Light Source⁴⁾に続き、日本にも世界で2番目のXFEL施設SPring-8 Angstrom Compact free electron LASer (SACLA)⁵⁾が2012年からユーザー運転を開始し、世界中の研究者がSACLAを利用した研究を活発に進めている。XFELを利用することで、これまで見ることが出来なかった、超高速・超微細な現象を見ることが出来ると期待されている。これを実現するためには、XFELのような超強力X線を物質に照射した時に、物質そのものに何が起こるのかを理解することが重要である。

本稿では、希ガス原子の集合体である希ガスクラスターを標的試料とし、EUVFELやXFELといった短波長高強度短パルス光を照射することで引き起こされる反応の機構解明を目指した研究例を紹介する。クラスターは孤立した原子・分子と凝縮系の液体・固体との中間に存在する物質系であり、光を吸収した際に周囲へのエネルギーの散逸がない孤立系であるため、光と物質の相互作用の研究に広く用いられてきた系である。特に希ガスクラスターは、サイズを制御した生成が比較的容易であるために、モデル系として頻繁に用いられている。本稿では、特に、FEL照射された希ガスクラスターに誘起される超高速反応として、原子間クーロン緩和とナノプラズマ生成について注目する。原子間あるいは分子間でおこるクーロン緩和 (Interatomic/Intermolecular Coulombic Decay: ICD) は1997年にLorenz Cederbaumらが理論的に予測した過程である⁶⁾。ICDはファンデルワールスクラスターだけでなく、水素結合クラスターや溶液、生体分子や細胞内でも起こる、ごく一般的な過程である⁷⁾。試料や生体に損傷を与える低エネルギー電子とラディカルを生成する機構であるため、放射線損傷や放射線治療の重要な素過程^{7,8)}として、近年、とみに注目が高まっている。ICD過程は、もっぱら放射光を用いて観測されてきた⁷⁾が、最近では、EUVFELを用いて、新たなICD経路の探索⁹⁻¹¹⁾や時間分解計測^{12,13)}が行われるようになってきた。

一方、希ガスクラスターからのナノプラズマ生成は、レーザー誘起プラズマ生成過程として、もっぱら赤外線レーザーを用いて詳細に研究されてきた¹⁴⁾。近年、EUVFEL照射でもXFEL照射でも、プラズマが生成することが明らかになり¹⁵⁻¹⁸⁾、FELを用いて超高速・超微細な現象を見るためにも、パルス照射中に起こる試料の損傷の原因となる超高速過程の解明が不可欠であるとの認識から、盛んに研究されている。

2. 実験

実験装置の概略図をFig. 1に示す。試料となる希ガスクラスターは、直径250 μm のノズルから希ガスを噴出させ、断熱膨張により生成した。ノズルの背圧とノズル温度を変化させることで、平均クラスターサイズ $\langle N \rangle$ を制御することが可能である¹⁹⁾。また、ノズルはパルス動作させることで、クラスター生成真空槽の真空度の悪化を低減させている¹⁹⁾。

反応真空槽中に導入したクラスタービームに、集光したFEL光を照射して放出される電子を速度画像(Velocity Map Imaging: VMI)型の運動量分光装置^{20,21)}により観測した。本装置では、蛍光板付マイクロチャンネルプレート(MCP)検出器で検出された電子の検出イメージを、CCDカメラによりFELショット毎に撮影する。撮影された画像は電子がクラスターから放出された際の3次元運動量分布を、検出面上に投影したものに相当する。得られた画像を逆アーベル変換することで、3次元運動量分布の断面図を得ることが出来る。

3. 多重励起クラスターの原子間クーロン緩和

強力なEUVFELパルスを物質に照射すると、物質中の多数の電子が同時に励起される多重励起状態が過渡的に実現される。この多重励起状態は、電子を放出することでエネルギーを放出し、緩和すると予想されるが、緩和機構の詳細はよく知られていない。本章では、この緩和機構の解明を目指した研究を紹介する。ここでは、Ne原子が集まってできたNeクラスターを標的とし、Ne原子のイオン化エネルギーよりもわずかに低い光子エネルギーのEUVFELパルス照射により放出される電子の運動

エネルギーを計測した。

物質はイオン化エネルギーよりわずかに低いエネルギーに固有の励起状態を複数持つ。光子エネルギーを励起エネルギーに合わせた光を照射する事で、電子を占有軌道から特定の非占有軌道に遷移させて、このような励起状態を生成することが出来る。Ne原子にも複数の励起状態があり(Fig. 2(i))、特定の光子エネルギーのEUV光を用いて特定の原子励起状態を生成することが可能である。従って、SCSS試験加速器の強力なEUVFELパルスの照射により、原子の集団であるクラスター中の多数の原子を同時に励起することで、クラスターの多重励起状態を瞬時に生成することができる。このようなクラスターの多重励起状態は非常に不安定なため、すぐに電子を放出して緩和すると予想される。従って、このような過渡的な短寿命状態を瞬時に生成するには、SCSS試験加速器が提供するパルス幅が30 fs程度のEUVFELパルス

Fig. 1 Experimental setup.

Fig. 2 Schematic explanations of (i) excited atom and (ii) multiple-excited cluster. Schematic diagrams of (iii) intra-Rydberg interatomic Colomby decay (ICD) and (iv) ICD cascade.

の使用が必須となる。

本研究では、真空中にNeクラスター($\langle N \rangle \sim 5000$)を作成し、SCSS試験加速器で得られるEUVFELパルスを照射して、放出される電子の運動エネルギースペクトルを計測した¹¹⁾。照射する光のエネルギーを、Ne原子の2p軌道にある電子が3dリユードベリ軌道に遷移するエネルギー20.3 eVに調整し(Fig. 2(i))、Neクラスターの中に多数の3dリユードベリ原子励起状態を生成した(Fig. 2(ii))。このようにして生成したクラスターの多重励起状態の緩和に伴う電子スペクトルを計測したところ、電子スペクトルに複数の特徴的なピークが観測された(Fig. 3)。ピークを帰属した結果、近接する2つの3d励起状態原子の一方で電子が3d軌道から2p軌道に遷移して原子基底状態に戻るのではなく、3d軌道よりもわずかに低いエネルギーの3s軌道に遷移し、その遷移に伴う余剰エネルギーを近接する励起原子に与えてその3d軌道の電子を放出してイオンを生成するという予想もされてなかった緩和の機構(Fig. 2(iii))が見出された。我々は新たに解明したこの機構を「リユードベリ原子間クーロン緩和(IntraRydberg ICD)」と名付けた。また、リユードベリICDによって生成する3s励起状態原子も更に他の励起原子と相互作用して緩和する。このようにして様々なエネルギーをもった電子が数珠つなぎで飛び出してくる「ICDカスケード(ICD Cascades)」(Fig. 2(iv))も本研究で初めて解明された機構である。クラスターの多重励起状態を取り扱う理論計算は実験スペクトルを良く再現しており、リユードベリICDもICDカスケードも10~100 fsのオーダーの非常に短い時間に起こる超高速過程であることを示唆するものである。

本研究で初めて詳細な機構が解明されたリユードベリICDやICDカスケードでは、原子集団の中の多数の原子が励起した多重励起状態から、多数の低エネルギー電子が次々と数珠つなぎで飛び出す。本研究では、EUVFELを用いて原子集団中の多数の原子を瞬時に励起して効率よく多重励起状態を生成したが、光子エネルギーが非常に高いXFELを原子集団に照射しても、過渡的に多重励起状態が多く生成することが最近の研究から分かってき

た。放射線治療にも応用されている高エネルギーイオンやX線の照射によっても、放射線感応分子の周りに複数の励起原子が過渡的に生成されると予想される。従って、本研究で解明された低エネルギー電子を数珠つなぎで放出して多くのイオンを生成する新しい緩和過程は、放射線損傷や放射線治療にも重要な役割を果たしていると考えられる。

4. EUVFEL照射によるナノプラズマ生成

クラスターに照射するEUVFEL強度を上げていくと、クラスター構成原子のうち光を吸収する原子の割合が増えてくる。構成原子のイオン化エネルギーよりも高い光子エネルギーの光を照射すると、1光子吸収により構成原子がイオン化され光電子が1つ飛び出す。クラスター内の多数の原子がイオン化されると、クラスターの正電荷が大きくなり、静電引力により光電子は減速される。光子エネルギーが十分に高くない場合、すなわち光電子のエネルギーが高くない場合には、クラスターのイオン化が進行するにつれ、個々の原子から放出された光電子がクラスター全体の作るクーロンポテンシャルから抜け出せなくなる現象、イオン化の抑制が起こる。

イオン化が抑制されてクラスター多価イオンに多数の電子が捕獲されるとナノプラズマが生成する¹⁶⁾。ナノプラズマは時間とともに膨張する。膨張に伴い、一度は束縛された電子も蒸発するように放出され、エネルギーの増加とともに単調に収量が減少する低エネルギー電子として観測される。従って、ナノプラズマダイナミクスに関する詳細な情報を得るためには光電子分光が有効である¹⁵⁾。本研究ではXeクラスターを標的試料とし、Xe原子のイオン化エネルギー以上の光子エネルギー24.3 eVのEUVFELパルスを照射して電子スペクトルを測定した(Fig. 4)²²⁾。FEL強度は 10^{13} W/cm²程度で、第3章の実験よりも1桁以上高い。12 eV近傍に観測されるピーク群は、クラスターおよび混在するXe原子の1光子イオン化に由来する光電子である。光電子ピーク群の低エネルギー側に観測される連続スペクトルは、クラスターの逐

Fig. 3 Electron energy spectrum of Ne cluster with averaged size of ~ 5000 irradiated by EUVFEL at photon energy of 20.3 eV. The FEL intensity is $\sim 5 \times 10^{11}$ W/cm². Reprinted from Ref. 11.

Fig. 4 Electron energy spectrum of Xe cluster with averaged size of ~ 5000 irradiated by EUVFEL at photon energy of 24.3 eV. The FEL intensity is $\sim 10^{13}$ W/cm². Reprinted from Ref. 22.

次イオン化に伴ってクラスターの価数が上昇するとともに光電子が減速されて、光電子の運動エネルギーが減少することを反映している。ゼロエネルギー近傍に鋭いピークを持つが、この部分がナノプラズマからの熱電子の放出を示唆している。

Neクラスターを用いた実験では、EUVFELの光子エネルギーを、第3章の実験と同じく、Ne原子のイオン化ポテンシャルよりも低い20.3 eVに設定し、EUVFEL強度を増加させると、非常に効率よくナノプラズマが生成することが見出された¹⁷⁾。第3章で紹介した電子スペクトル(Fig. 3)にもゼロエネルギー付近にピークが見られ、既にナノプラズマが形成されていることを示唆しているが、EUVFEL強度を強くするとナノプラズマ形成に由来する熱電子放出がより顕著に現れるのである。Neクラスターの20.3 eV励起では、多重励起と原子間クーロン緩和によるイオン化の進行とともに、3d軌道に励起された電子自身が非局在化してナノプラズマ化すると予想される。従って、観測されたナノプラズマ生成は、絶縁体であった希ガスクラスターの多重励起モット遷移(Exciton Mot transition)による金属化と見ることもできる。

時間とともに膨張するナノプラズマの時間発展を観測するには、近赤外(NIR)レーザーパルスを探光として用いる方法が有効である²³⁾。Xeクラスター($\langle N \rangle \sim 5000$)に 10^{14} W/cm²程度のEUVFELパルスを照射して生成した高密度ナノプラズマに一定の遅延時間後にNIRレーザーパルスを照射して、多価イオン収量を計測すると、NIRレーザーパルスがEUVFELパルスから約2 ps遅れた時刻で、収量の増加が著しく増加の様子が観測された²⁴⁾。この観測結果は時間とともにプラズマ電子密度が低下し、プラズマの自然振動数が一致する時刻で表面プラズモン共鳴が起こって大きなエネルギーが注入されたことを示唆するものである。

5. XFEL照射によるナノプラズマ生成

X線を原子クラスターに照射すると、クラスターを構成する原子の深い内殻軌道から電子が放出されて、原子はエネルギーが高く不安定な原子イオンになる。この不安定な原子イオンはオージェ崩壊により比較的浅い軌道の電子を放出することで安定化し、多価原子イオンになる。SACLAで得られる非常に強力なXFELパルスを照射すると、単一クラスター内の複数の原子においてこのような過程が起こり、多数の電子が放出される。このように、EUVFELパルス照射と比較すると、XFELパルスを照射する場合には少ない吸収光子数であってもクラスターは強く正に帯電する。しかし、X線吸収により放出される光電子は高いエネルギーを持つ場合が多く、光電子がクラスターの生成するクーロンポテンシャルにトラップされることはまれである。それでもXFEL照射によりナノプラズマが形成されることを本章では解説する。

本研究では、Ar原子クラスターを標的試料として、SACLA BL3で得られるXFELパルスを照射し、放出され

る電子の運動エネルギー分布を測定した(Fig. 5)¹⁸⁾。Ar原子の最も深い1s軌道の束縛エネルギーは3.2 keVであるのに対して、XFELの光子エネルギーは5 keVに設定した。従って、最初に飛び出してくる光電子やオージェ電子はもっぱら2~5 keVの超高速電子で、クラスターから飛び出せなくなることはない。ここで注目すべきはカスケード的に起こるオージェ電子緩和で放出される低エネルギーオージェ電子である。孤立したAr原子にX線を照射する場合には200 eV付近にこのようにして生成されるオージェ電子に由来するピークが観測されるが、本研究で観測したAr原子クラスターからの電子放出の場合には、200 eVから低エネルギー側の領域が平ら(プラトー)になり、ゼロエネルギー付近近傍で急増することが明らかになった。第4章では光電子が減速されてナノプラズマ生成が起こることを見たが、オージェ電子もさらに減速されると、クラスターから飛び出せなくなり、ナノプラズマが生成される。Fig. 4 で見たように、Fig. 5 に見られるゼロエネルギー付近の低エネルギー電子もまた、ナノプラズマの生成を示唆するものである。

また、イオン化とオージェ崩壊は量子力学的に取り扱い、粒子(原子、原子イオン、自由電子)の運動は古典分子動力学法により計算する理論計算により、観測結果はよく再現され、XFEL照射によって放出される電子の中でも比較的低エネルギーのオージェ電子とクラスター内の原子との衝突により放出される2次電子が主にナノプラズマ生成に寄与することも明らかになった。Fig. 5 で観測されたプラトー領域はクラスターに生じた強い正の電荷によりオージェ電子が減速されていることに加えてこの2次電子放出によるものである。この2次電子放出は物質にX線を照射した時にごく一般的に起こる現象である。

本研究は、SACLAの強力なXFELパルスを原子の集団に照射すると、X線のエネルギーや原子の種類によらず、低エネルギー2次電子を大量に放出し、この2次電子が束縛されてナノプラズマを生成する可能性が常につきまとうことを示すものである。このことは、SACLAの強力なXFELパルスを用いた物質の構造解析を行う上で、ナノプラズマが生成される反応素過程を正確に知り、考

Fig. 5 Experimental (dashed line) and theoretical (solid line) electron energy spectrum of Ar cluster with averaged size of ~ 1000 irradiated by XFEL at photon energy of 5 keV. The FEL intensity is $\sim 5 \times 10^{17}$ W/cm². Reprinted from Ref. 18.

慮したうえで解析を行うことが必要不可欠であることを示している。XFELパルスと物質との相互作用に関する問題をひとつひとつ解決していった初めて、SACLAを用いて、これまで見えなかった超微細・超高速な現象を見ることも可能になると期待される。

6. おわりに

本稿では、SCSS試験加速器やSACLAで供給されるEUVFELパルスやXFELパルスをクラスターに照射した時に観測される特徴的な動的振舞いについて紹介した。現在は、ここに紹介したFELが誘起する動的振舞いを、光学レーザーを用いて時分割測定することを試みている。このような研究を通して、超強力光と物質の相互作用を正しく理解することができれば、FEL利用研究の基盤整備にも貢献できると考えている。

謝 辞

本研究の遂行には、故 八尾 誠教授、永谷 清信博士(京都大学)、本村 幸治博士(東北大学)、和田 真一博士(広島大学)をはじめ、文献11)、18)の共著者の方々にご協力いただきました。また、図の作成に永谷 清信博士にご協力いただきました。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とX線自由電子レーザー重点戦略研究課題、理化学研究所SACLA利用装置提案課題の援助を受け行われました。

参考文献

- 1) W. Ackermann, G. Asova, V. Ayvazyan, A. Azima, N. Baboi, J. Bähr, V. Balandin, B. Beutner, A. Brandt, A. Bolzmann, *et al.*: Nat. Photon. **1** (2007) 336.
- 2) T. Shintake, H. Tanaka, T. Hara, T. Tanaka, K. Togawa, M. Yabashi, Y. Otake, Y. Asano, T. Bizen, T. Fukui, *et al.*: Nat. Photon. **2** (2008) 555.
- 3) M. Yabashi, H. Tanaka, T. Tanaka, H. Tomizawa, T. Togashi, M. Nagasono, T. Ishikawa, J. R. Harries, Y. Hikosaka, A. Hishikawa, *et al.*: J. Phys. B **46** (2013) 164001.
- 4) P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, *et al.*: Nat. Photon. **4** (2010) 641.
- 5) T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. Fukami, T. Fukui, Y. Furukawa, *et al.*: Nat. Photon. **6** (2012) 544.
- 6) L. S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 4778.
- 7) T. Jahnke: J. Phys. B **48** (2015) 082001.
- 8) K. Gokhberg, P. Kolorenč, A. I. Kuleff, and L. S. Cederbaum: Nature **505** (2014) 661.
- 9) Y. Ovcharenko, V. Lyamayev, R. Katzy, M. Devetta, A. LaForge, P. O’Keeffe, O. Plekan, P. Finetti, M. Di Fraia, M. Mudrich, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **112** (2014) 073401.
- 10) D. Iablonskyi, K. Nagaya, H. Fukuzawa, K. Motomura, Y. Kumagai, S. Mondal, T. Tachibana, T. Takanashi, T. Nishiyama, K. Matsunami, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **117** (2016) 276806.
- 11) K. Nagaya, D. Iablonskyi, N. V. Golubev, K. Matsunami, H. Fukuzawa, K. Motomura, T. Nishiyama, T. Sakai, T. Tachibana, S. Mondal, *et al.*: Nat. Commun. **7** (2015) 13477.
- 12) K. Schnorr, A. Senftleben, M. Kurka, A. Rudenko, L. Foucar, G. Schmid, A. Broska, T. Pfeifer, K. Meyer, D. Anielski, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 093402.
- 13) T. Takanashi, N. V. Golubev, C. Callegari, H. Fukuzawa, K. Motomura, D. Iablonskyi, Y. Kumagai, S. Mondal, T. Tachibana, K. Nagaya, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **118** (2017) 033202.
- 14) T. Ditmire, T. Donnelly, A. M. Rubenchik, R. W. Falcone, and M. D. Perry: Phys. Rev. A **53** (1996) 3379.
- 15) C. Bostedt, H. Thomas, M. Hoener, E. Eremina, T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, H. Wabnitz, M. Kuhlmann, E. Plönjes, K. Tiedtke, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 133401.
- 16) Th. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, and E. Suraud: Rev. Mod. Phys. **82** (2010) 1793.
- 17) S. Yase, K. Nagaya, Y. Mizoguchi, M. Yao, H. Fukuzawa, K. Motomura, A. Yamada, R. Ma, K. Ueda, N. Saito, *et al.*: Phys. Rev. A **88** (2013) 043203.
- 18) T. Tachibana, Z. Jurek, H. Fukuzawa, K. Motomura, K. Nagaya, S. Wada, P. Johnsson, M. Siano, S. Mondal, Y. Ito, *et al.*: Sci. Rep. **5** (2015) 10977.
- 19) K. Nagaya, H. Iwayama, H. Murakami, M. Yao, H. Fukuzawa, K. Motomura, K. Ueda, N. Saito, L. Foucar, M. Nagasono, *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **181** (2010) 125.
- 20) A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker: Rev. Sci. Instrum. **68** (1997) 3477.
- 21) H. Fukuzawa, T. Tachibana, K. Motomura, W. Q. Xu, K. Nagaya, S. Wada, P. Johnsson, M. Siano, S. Mondal, Y. Ito, *et al.*: J. Phys. B **49** (2016) 034004.
- 22) 松波 健司: 京都大学 理学研究科物理学専攻(不規則系物理学)修士論文 (2014).
- 23) C. Siedschlag and J. M. Rost: Phys. Rev. A **71** (2005) 031401 (R).
- 24) 酒井 司: 京都大学 理学研究科物理学専攻(不規則系物理学)修士論文 (2014).