

超短硬 X 線レーザーによる貴ガスクラスターナノプラズマの誕生と追跡

東京農工大学 熊谷 嘉晃

To study the nanoplasma formation process in nanoparticles induced by a hard-x-ray laser pulse, we have measured time-of-flight spectrum of ion fragments for noble-gas clusters irradiated with an x-ray free electron laser (XFEL) pulse. By tracking the real-space dynamics of electrons, atoms and ions with the dedicated molecular dynamics simulation tool, we have revealed the contributions of radiation-induced chemical reactions for the formation of XFEL-induced nanoplasma. Furthermore we have probed the formation and disintegration processes of the XFEL-induced nanoplasma by using a near infrared laser pulse. We have revealed that the ultrafast population followed by a slower depopulation of highly excited states of atomic fragments plays a key role of charge redistribution and energy transfer in the formation of the XFEL-induced nanoplasma.

Keywords: nanoplasma, hard x-ray laser, time-resolved ion spectroscopy, noble-gas cluster, molecular dynamics simulation

1 はじめに

わずか数十フェムト秒の超短パルスな X 線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser; XFEL)^{1,2)} は、第三世代シンクロトン放射光の 100 億 (10^{10} 倍)³⁾ ものピーク輝度をもつ。これらの超短パルス性と高輝度性により、XFEL 利用研究は非線形 X 線光学現象の解明⁴⁻⁶⁾ という基礎物理のみならず、ナノメートルサイズの物質 (ナノ粒子) の未知構造決定⁷⁻⁹⁾ や光誘起反

応の実時間追跡¹⁰⁻¹²⁾ をはじめとした未踏領域へとその裾野を広げつつけている。

超短パルスかつ高強度な硬 X 線と物質との相互作用、およびその誘起化学反応を解明することは、XFEL 利用研究をさらなる領域へと展開していくうえで、きわめて重要である^{13,14)}。ファンデルワールス相互作用によって原子が凝集した貴ガスクラスターは、光と物質の相互作用およびその後続化学反応を明らかにするうえで、理想的な系のひとつである^{15,16)}。その理由として、真空中で生じた貴ガスクラスターは周辺媒質へエネルギーを散逸しないうえに、そのサイズが数原子レベルからバルクサイズまで制御可能な点が挙げられる。

ナノメートルサイズの貴ガスクラスターに対して X 線レーザーをパルス照射するとナノプラズマ形成が誘起される^{17,18)}。貴ガス原子の内殻光イオン化とそれに後続したオージェカスケードにともない放出された二次電子は、クラスターを構成する貴ガス原子と非弾性散乱し、それらを衝突イオン化する。一部の二次電子が飛び去りクラスターが正に帯電すると、多重電離したクラスターの深いクーロンポテンシャルが非弾性散乱によって運動エネルギーを失った二次電子を擬自由電子として捕らえる。結果として、多重電離したクラスターと擬自由電子がナノメートルサイズの空間に局在化するナノプラズマが形成される。X 線レーザー照射により誘起されるこのナノプラズマ形成は重元素を含むあらゆるナノ粒子で起こり得るため、XFEL 利用研究を生命科学、材料工学をはじめとした多様な分野へと展開していくうえで、そのメカニズムの解明が望まれている。

貴ガスクラスターへ近赤外 (Near-infrared; NIR) や極紫外波長領域の高強度なフェムト秒レーザーを照射した場合も、ナノプラズマ形成が誘起される^{15,16)}。これらの波長領域においては、その光イオン化のプロセスそのものは違えど、光電子がクラスターの多重電離を促し、ナノプラズマ形成を引き起こす。一方で、X 線レーザーを照射した場合は、光電子だけでなくオージェ電子、あるいは衝突イオン化で生じた二次電

Following the birth of a nanoplasma created by an ultrashort hard-x-ray laser in noble-gas clusters

Yoshiaki KUMAGAI (Tokyo University of Agriculture and Technology),

〒184-8588 東京都小金井市中町二丁目 24-16

TEL: 042-388-7807, FAX: 042-388-7117,

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

子がナノプラズマ形成における主要な役割を果たす。すなわち、X線レーザーによって誘起されるナノプラズマ形成は、二次電子と原子・分子との衝突過程に支配されたきわめて間接的なものであり、まさに放射線作用のひとつだといえる。

硬X線レーザーによるナノプラズマ形成過程において注意したい点として、オージェカスケードでは高価数のイオンが生じるのに対して、二次電子による衝突イオン化ではせいぜい1価・2価程度のイオンしか生じないことが挙げられる。つまり、ナノプラズマ形成における初期段階では、イオンの価数分布に偏りが生じ、この価数分布の偏りを緩和するようにナノプラズマ内において電荷の再分配が進むのである。この電荷再分配と競合して、擬自由電子から原子・イオン系へのエネルギー移行が進み、ナノプラズマは熱平衡へと達する。これらの電荷再分配とエネルギー移行の詳細について明らかにすることが硬X線レーザーによるナノプラズマ形成メカニズムの解明には不可欠である。

レーザー光のパルス照射によって誘起されたナノプラズマは、クーロン爆発¹⁹⁾あるいは流体力学的膨張²⁰⁾によって、電子およびフラグメントイオンを放出し、崩壊する。膨張しつつあるナノプラズマでは、二次電子の放出だけでなく、電子-イオン再結合反応も起こる^{15,16)}。このようなナノプラズマの崩壊過程は、ピコ秒程度の時間分解能をもつ時分割計測によって、実時間追跡されてきた^{21,22)}。一方で、硬X線レーザーによるナノプラズマ形成は、オージェカスケードと同程度の時間スケールで進行すると期待される。つまり、硬X線レーザーによるナノプラズマ誕生の瞬間を捉えるためには、フェムト秒の時間分解能をもつ時分割計測が不可欠である。

レーザーパルスが真空下の貴ガスクラスターへと与えたエネルギーは、原子の電離、荷電粒子の運動エネルギー、発光として散逸される。XFELのパルス照射にともない貴ガスクラスターから放出される荷電粒子の運動エネルギー分布や発光スペクトルを計測することで、XFEL誘起反応が追跡できると期待される。我々は、硬X線レーザー照射により誘起されるナノプラズマ形成現象の解明を目指し、貴ガスクラスターへのXFELのパルス照射にともない生じるフラグメントイオンの飛行時間 (Time-of-flight; TOF) スペクトルを計測した。また、電子・原子核の実空間ダイナミクスを分子動力学 (Molecular dynamics; MD) 計算によって追跡することで、XFEL照射によって誘起される放射線化学反応の寄与を明らかにした。さらに、フェムト秒の時間分解能をもつ時分割計測によって、XFEL

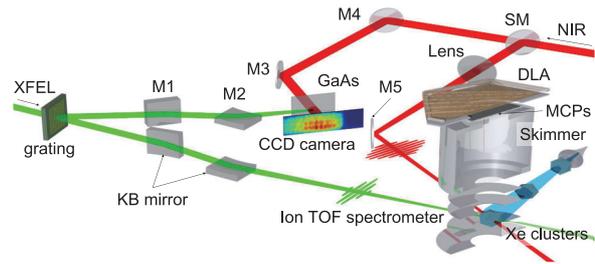


Figure 1. Schematic picture of the time-resolved ion time-of-flight spectroscopy based on XFEL-pump-NIR-probe method. The details are given in the main text. Reprinted from Ref. 24).

誘起ナノプラズマ形成のごく初期段階を実時間追跡した。

2 時分割イオン飛行時間スペクトル計測

実験は、日本のXFEL施設SACLA²⁾の硬X線ビームラインBL3²³⁾にて行った。実験装置の概略²⁴⁾をFig. 1に示す。超音速ジェット法によってパルス分子線として導入した貴ガスクラスターに対して、光子エネルギー5.5 keVのXFELを $\sim 1 \mu\text{m}$ (FWHM)まで集光し、パルス照射した。XFELのパルス幅は10 fs (FWHM)以下である²⁵⁾。本実験では、平均クラスターサイズ1000のアルゴンクラスター (Ar_{1000}) および5000のキセノンクラスター (Xe_{5000}) を標的とした。平均クラスターサイズはスケージング則²⁶⁾にもとづき見積った。貴ガスクラスターへのXFELのパルス照射によって生じるフラグメントイオンのTOFスペクトルを、位置敏感検出器を備えたイオンスペクトロメータを用いて測定した^{24,27)}。

プローブ光として波長800 nmのNIRレーザーを $200 \mu\text{m}$ (FWHM)まで集光し、 1° 以下の角度でXFELと交差させた。NIRレーザーのパルス幅は ~ 30 fs (FWHM)、その強度は $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ だった。XFELポンプ-NIRプローブ法にもとづく時分割計測の時間分解能は、レーザーのパルス幅だけでなく、ポンプ・プローブパルスの到達時間差のゆらぎによって制限される。SACLAでは、ポンプ・プローブパルスの反応点への到達時間差をショット毎に計測することで、時間分解能をレーザーのパルス幅程度まで向上させることができる²⁸⁾。その他の実験装置の詳細については文献^{24,27)}を参照されたい。

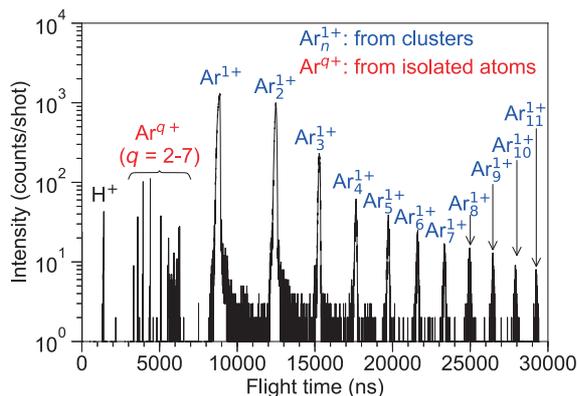


Figure 2. Ion time-of-flight (TOF) spectrum of Ar1000 irradiated with XFEL pulses (5.5 keV, $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$). Blue and red symbols indicate the peaks of singly charged oligomers (Ar_n^{1+}), and highly charged monomers (Ar^{q+}) ions, respectively. Reprinted from Ref. 29).

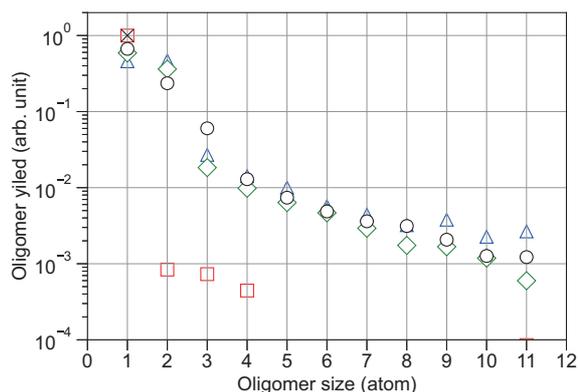


Figure 3. Ar_n^{1+} ion yield of Ar_{1000} as a function of the oligomer size. Experimental results (\circ). Simulation results of XMDYN: previous model^{18,30} (\times), van der Waals bonding added (\square), van der Waals bonding and oligomer formation added (\triangle), and van der Waals bonding, oligomer formation and charge transfer added (\diamond).

3 硬 XFEL 照射により誘起される放射線化学反応

ここでは、XFEL 照射によって誘起される放射線化学反応²⁹⁾について述べる。平均ピークフルエンス $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ の XFEL を Ar_{1000} へパルス照射した際に得られるイオン TOF スペクトルを Fig. 2 に示す。一価のオリゴマーフラグメントイオン Ar_n^{1+} ($n = 1-14$) と多価のモノマーイオン Ar^{q+} ($q = 2-7$) に由来したピークが観測された。 Ar_n^{1+} イオンのピークには幅があり、ナノプラズマの膨張にともない大きな運動量をもって放出されたことがわかる。一方、 Ar^{q+} イオンは運動量をほとんどもたず、鋭いピークとして観測された。クラスターを形成しなかった孤立アルゴン原子の内殻イオン化とオージェカスケードによって、これらの Ar^{q+} イオンが生じていた。ここで、多重電離したクラスターから Ar^{q+} イオンが放出されなかったという事実は、オージェカスケードによって生じた電荷がナノプラズマの膨張よりもはるかに早くクラスター全体へと分配されたことを意味している。

我々は、X 線レーザーの照射により誘起される電子・原子核の実空間ダイナミクスを、MD 計算ツール (XMDYN³⁰⁾) を用いて追跡した。XMDYN では、原子ないしはイオンと X 線との相互作用 (X 線吸収断面積、弾性 X 線散乱断面積、コンプトン散乱断面積) だけでなく、内殻空孔生成に後続した蛍光収率、オージェ過程の分岐比を Hartree-Fock-Slater 法にもとづく

ab initio 計算 (XATOM³¹⁾) によって求める。これらの原子パラメーターにもとづくモンテカルロ法によって、標的ナノ粒子の X 線誘起過程を数値計算する。そして、中性原子、イオン、電子を位置・速度ベクトルおよび電荷・質量が定義された古典的な粒子として、その実空間ダイナミクスを MD 計算により追跡する。XMDYN には、電子衝突イオン化および電子-イオン再結合反応も組み込まれている。

XFEL 照射によって生じる主要なフラグメントイオンがオリゴマーである点に着目する。 Ar_{1000} への XFEL パルス照射により得られる Ar_n^{1+} イオンの収量をフラグメントサイズの関数として Fig. 3 に示す。従来の XMDYN モデル^{18,30)} には、原子間相互作用や原子-イオン間相互作用などの化学結合の形成を促す相互作用が組みこまれていなかった。そのため、従来の XMDYN モデルでは、 Ar^{1+} イオンしか生じない (\times)。そこで、アルゴン原子間の結合力として、Lennard Jones ポテンシャル³²⁾ にもとづくファンデルワールス相互作用を導入すると、 Ar_n^{1+} ($n = 2-4$) が生じた (\square)。しかし、より大きなオリゴマーフラグメントイオン、 Ar_n^{1+} ($n > 4$) を生成するためには、ファンデルワールス相互作用のみでは不十分だった。つまり、XFEL 誘起ナノプラズマ中においてオリゴマーフラグメントイオンを形成するうえでは、クラスター形成に寄与する貴ガス原子間のファンデルワールス相互作用だけではなく、

XFEL 照射にともない生じたイオンと中性原子間の相互作用によって誘起される化学結合の形成が不可欠であることが明らかにされた。つまり、オリゴマーフラグメントイオン収量のフラグメントサイズ依存性は、まさに硬 XFEL 照射によって放射線化学反応が誘起された証拠である。

原子-イオン間の相互作用として Morse ポテンシャル³³⁻³⁵) を導入し、イオンとその周辺原子間の化学結合形成を促した。二量体のイオンにおいては、原子-イオン間相互作用によって ~ 1.4 eV もの結合エネルギーをもつ化学結合が形成される。三量体以上のオリゴマーイオン形成には、イオン-中性原子間の誘電分極に由来した浅い相互作用ポテンシャル³²) が寄与する。これらの原子-イオン間相互作用を導入した結果、 Ar_n^{1+} ($n > 4$) が生じた (Δ)。さらに、フラグメントイオンから中性フラグメントへの電荷移行を導入することで、実験結果とのよりよい一致がみられた (\diamond)。

XMDYN 計算において、XFEL のピークフルエンスを増加させていくとオリゴマーフラグメントイオンの断片化が促進される³⁶)。本実験における平均ピークフルエンスは、一般的な XFEL 強度¹⁸) よりも一桁程度低い。このような比較的低強度なピークフルエンス領域においては、XFEL 誘起ダイナミクスに対して化学結合形成の寄与が相対的に大きくなることが明らかになった。これは、XFEL 誘起化学反応ダイナミクスをピークフルエンスによって制御できること、すなわち化学反応のツールとして XFEL が活用できる可能性を示唆している。

4 XFEL 誘起ナノプラズマ誕生の瞬間

NIR レーザーをプローブ光として用いた時分割計測により、XFEL 誘起ナノプラズマ誕生の瞬間を捉えた結果²⁴) について紹介する。Xe₅₀₀₀ を標的として、XFEL パルスに対する NIR パルスの到達時間差 (遅延時間) の関数としてプロットした Xe¹⁺ および Xe²⁺ イオンの収量を Fig. 4(a) に示す。Xe²⁺ イオンの収量は遅延時間に対して徐々に増加し、 ~ 800 fs 付近で最大となる。この Xe²⁺ イオン収量のゆるやかな増加は、XFEL 誘起ナノプラズマの NIR プローブパルスによる表面プラズモン共鳴^{16,37}) に由来する。

均一な電子密度をもつナノプラズマの表面プラズモン共鳴は、Ditmire ら³⁷) によって、以下のように説明されている。レーザー電場からナノプラズマへのエネルギー吸収効率は、ナノプラズマの電子密度 n_e に依存する。 $n_e \gg 3n_{\text{crit}}$ の場合、高密度の電子に遮蔽され、

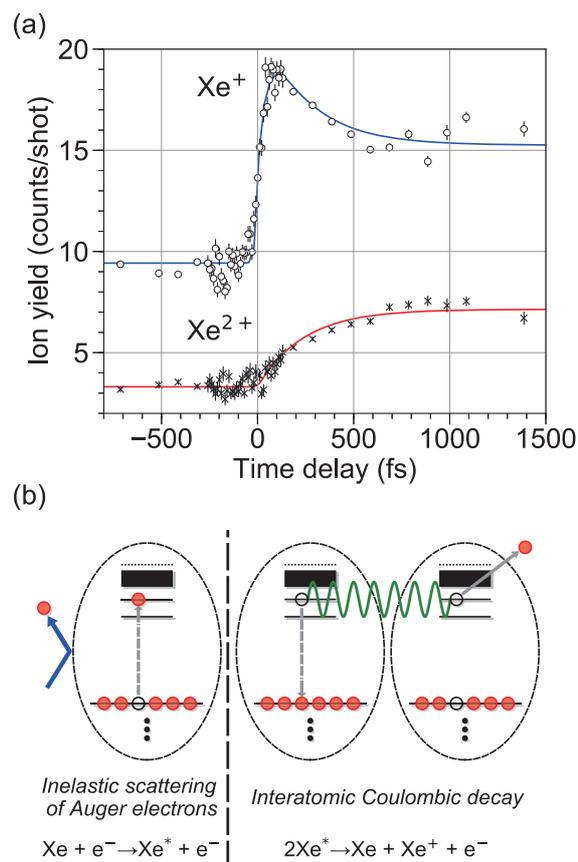


Figure 4. (a) Xe¹⁺ and Xe²⁺ yields of Xe₅₀₀₀ as a function of the time delay of the NIR-probe pulse with respect to the XFEL-pump pulse. The average peak fluence of XFELs is $\sim 30 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$. The experimental Xe¹⁺ and Xe²⁺ yields are given by circles and crosses, respectively. The solid curves show results of the theoretical modeling. (b) Schematic diagrams for the inelastic scattering of Auger electrons and the interatomic Coulombic decay. Reprinted from Ref. 24).

プラズマ内部におけるレーザー電場はプラズマ外部よりも弱くなり、エネルギー吸収は起こらない。ここで、 $n_{\text{crit}} = m_e \omega^2 / 4\pi e^2$ である。ただし、 ω : レーザー周波数、 m_e : 電子の質量、 e : 電気素量である。一方、 n_e が共鳴条件 ($n_e = 3n_{\text{crit}}$) を満たすと、表面プラズモン共鳴によって擬自由電子はレーザー電場から効率的にエネルギーを吸収する。

XFEL の平均ピークフルエンス ($\sim 30 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$)、キセノン原子の光イオン化断面積^{38,39})、オージェ過程の分

岐比^{40,41)}から、XFEL 照射直後のナノプラズマの電子密度は $8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度だと見積もられる。波長 800 nm のレーザー光における n_{crit} は $1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、XFEL 誘起ナノプラズマ形成直後に NIR レーザーを照射しても表面プラズモン共鳴は起きない。XFEL 誘起ナノプラズマの電子密度は、熱電子放出¹⁸⁾、電子-イオン再結合^{21,22)} およびプラズマ膨張にともない、徐々に減少していく。電子密度の減少にともない NIR レーザーからのエネルギー吸収効率は増加し、結果として、 Xe^{2+} イオン収量は遅延時間に対してゆるやかに増加する。

プラズマ膨張にともなう電子密度の減少に由来した Xe^{2+} イオン収量の増加と比べて、 Xe^{1+} イオンの収量は急峻に増加している。そのため、この Xe^{1+} イオン収量の遅延時間依存性は、XFEL 誘起ナノプラズマ形成のごく初期段階で起こる反応過程を反映していると期待される。我々は、この急峻な Xe^{1+} イオン収量の増加は、NIR プロブレーザーによる高励起原子の光イオン化²¹⁾ に由来すると仮定した。励起原子は、膨張しつつあるナノプラズマ内で起こる電子-イオン再結合²²⁾ によっても生成するが、観測された Xe^{1+} イオン収量の増加はナノプラズマ膨張の時間スケールよりもはるかに早い。そこで、我々は、オージェ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過程 (Fig. 4(b) 左) に由来して、励起キセノン原子 (Xe^*) が生じると仮定した。

次に、急峻な収量増加に後続した Xe^{1+} のゆるやかな収量減少、すなわち Xe^* 数の減少について考える。この減少は、Interatomic Coulombic decay (ICD)⁴³⁾ に代表される励起原子間の電子相関過程に由来すると予想される。ICD では、二つの励起原子間における非輻射的なエネルギー交換が生じ、一つの励起原子はイオン化し、もう一方の励起原子は基底電子状態へ脱励起する⁴³⁻⁴⁶⁾ (Fig. 4(b) 右)。 5.0^{13} W/cm^2 の NIR レーザーでは、基底電子状態のキセノン原子をイオン化するのは難しく、 Xe^* の減少にともなって Xe^+ イオンの収量も減少していく。

オージェ電子とクラスター内原子との非弾性散乱による Xe^* の生成、および原子間電子相関に由来した Xe^* の脱励起の時定数を明らかにすべく、連立速度方程式にもとづいたモデル計算によって、 $\text{Xe}^{1+} \cdot \text{Xe}^{2+}$ イオン収量の遅延時間依存性を再現した。モデル計算の詳細は文献²⁴⁾ を参照されたい。モデル計算の結果 (Fig. 4(a) 実線) より、 Xe^* はわずか 12 fs の時定数で生成することが示され、 Xe^* 生成はオージェカスケードの間に起こると理解できる。また、 Xe^* 脱励起の時

定数は 250 fs であった。実験および理論計算⁴⁴⁻⁴⁶⁾ において、貴ガスクラスターにおける ICD の時定数は数百 fs 程度だと明らかにされており、 Xe^* 脱励起は ICD に由来している可能性が高い。

XFEL 照射後、わずか ~10 fs というごく短い時間領域において二次電子とクラスター内原子の非弾性散乱に由来して Xe^* が生じるのみならず、その後数百 fs の時定数をもつ原子間電子相関に由来して Xe^* が脱励起するという事実は、励起原子の生成・失活が XFEL 誘起ナノプラズマ形成の初期段階における電荷再分配およびエネルギー移行に大きく寄与している可能性を示唆している。

5 まとめ・今後の展望

硬 X 線レーザーの照射により誘起されるナノプラズマ形成現象の解明を目指し、貴ガスクラスターへの XFEL パルス照射によって放出されるフラグメントイオンの TOF スペクトルを計測した。XMDYN の数値計算結果との比較から、一般的な XFEL よりも一桁程度低いピークフルエンス領域では、XFEL 誘起ナノプラズマ形成に対する放射線誘起化学反応の寄与が大きくなることを明らかにした²⁹⁾。さらに、フェムト秒の時間分解能をもつ時分割計測によって、XFEL 誘起ナノプラズマ形成のごく初期段階における Xe^* の生成・失活の寄与を明らかにした²⁴⁾。

我々は、XFEL 照射により誘起される反応過程そのものに着目してきた。しかし、XFEL はナノ粒子の未知構造決定⁷⁻⁹⁾ や光誘起反応の実時間追跡¹⁰⁻¹²⁾ などを実現する強力なプロブレーザー光でもある。たとえば、軟 X 線波長領域の XFEL を用いた過渡軟 X 線吸収分光により、水中で生じた水分子イオンから周辺水分子への高速なプロトン脱離過程の観測が達成されている¹²⁾。XFEL 利用研究は生命科学、材料工学のみならず放射線化学分野をもますます発展させていくと高く期待される。

〈謝 辞〉

この度、受賞対象となった研究成果は東北大学多元物質科学研究所の上田 潔教授が牽引してきた国際共同研究グループのもとで得られた。上田 潔教授をはじめ、引用文献^{24,29)} の共著者の方々に御礼を申しあげる。とくに、XMDYN 数値計算結果を提供くださった CFEL DESY の Robin Santra 教授のグループ、連立速度方程式によるモデル計算結果を提供してくだ

さった Aleksander I. Kuleff 教授らに御礼申しあげる。また、京都大学大学院理学研究科故八尾 誠教授に感謝申しあげる。

当該研究は、文部科学省 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などの援助のもと、実施された。ここに感謝申しあげる。

最後に、当該研究成果を放射線化学賞へ推薦してくださった東京農工大学の鶴飼正敏教授に厚く御礼申しあげる。

〈参 考 文 献〉

- 1) P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, P. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, J. Galayda, *Nat. Photonics*, 4 (2010) 641.
- 2) T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. Fukami, T. Fukui, Y. Furukawa, S. Goto, H. Hanaki, T. Hara, T. Hasegawa, T. Hatsui, A. Higashiya, T. Hirono, N. Hosoda, M. Ishii, T. Inagaki, Y. Inubushi, T. Itoga, Y. Joti, M. Kago, T. Kameshima, H. Kimura, Y. Kirihara, A. Kiyomichi, T. Kobayashi, C. Kondo, T. Kudo, H. Maesaka, X. M. Marechal, T. Masuda, S. Matsubara, T. Matsumoto, T. Matsushita, S. Matsui, M. Nagasono, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, T. Ohshima, S. Ono, Y. Otake, C. Saji, T. Sakurai, T. Sato, K. Sawada, T. Seike, K. Shirasawa, T. Sugimoto, S. Suzuki, S. Takahashi, H. Takebe, K. Takeshita, K. Tamasaku, H. Tanaka, R. Tanaka, T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, A. Tokuhisa, H. Tomizawa, K. Tono, S. Wu, M. Yabashi, M. Yamaga, A. Yamashita, K. Yanagida, C. Zhang, T. Shintake, H. Kitamura, N. Kumagai, *Nat. Photonics*, 6 (2012) 540.
- 3) J. Stöhr, *Phys. Rev. Lett.*, 118 (2017) 024801.
- 4) L. Young, E. P. Kanter, B. Krässig, Y. Li, A. M. March, S. T. Pratt, R. Santra, S. H. Southworth, N. Rohringer, L. F. DiMauro, G. Doumy, C. A. Roedig, N. Berrah, L. Fang, M. Hoener, P. H. Bucksbaum, J. P. Cryan, S. Ghimire, J. M. Glowia, D. A. Reis, J. D. Bozek, C. Bostedt, M. Messerschmidt, *Nature*, 466 (2010) 56.
- 5) S. M. Vinko, O. Ciricosta, B. I. Cho, K. Engelhorn, H.-K. Chung, C. R. D. Brown, T. Burian, J. Chalupský, R. W. Falcone, C. Graves, V. Hájková, A. Higginbotham, L. Juha, J. Krzywinski, H. J. Lee, M. Messerschmidt, C. D. Murphy, Y. Ping, A. Scherz, W. F. Schlotter, S. Toileikis, J. J. Turner, L. Vysin, T. Wang, B. Wu, U. Zastra, D. Zhu, R. W. Lee, P. A. Heimann, B. Nagler, J. S. Wark, *Nature*, 482 (2012) 59.
- 6) H. Yoneda, Y. Inubushi, K. Nagamine, Y. Michine, H. Ohashi, H. Yumoto, K. Yamauchi, H. Mimura, H. Kitamura, T. Katayama, T. Ishikawa, M. Yabashi, *Nature*, 524 (2015) 446.
- 7) H. N. Chapman, P. Fromme, A. Barty, T. A. White, R. A. Kirian, A. Aquila, M. S. Hunter, J. Schulz, D. P. DePonte, U. Weierstall, R. B. Doak, F. R. N. C. Maia, A. V. Martin, I. Schlichting, L. Lomb, N. Coppola, R. L. Shoeman, S. W. Epp, R. Hartmann, R. Daniel, A. Rudenko, L. Foucar, N. Kimmel, G. Weidenspointner, P. Holl, M. Liang, M. Barthelmess, C. Caleman, S. Boutet, M. J. Bogan, J. Krzywinski, C. Bostedt, S. Bajt, L. Gumprecht, B. Rudek, B. Erk, C. Schmidt, A. Hömke, C. Reich, D. Pietschner, L. Strüder, G. Hauser, H. Gorke, J. Ullrich, S. Herrmann, G. Schaller, F. Schopper, H. Soltau, K.-U. Kühnel, M. Messerschmidt, J. D. Bozek, S. P. Hau-Riege, M. Frank, C. Y. Hampton, R. G. Sierra, D. Starodub, G. J. Williams, J. Hajdu, N. Timneanu, M. M. Seibert, J. Andreasson, A. Roker, O. Jönsson, M. Svenda, S. Stern, K. Nass, R. Andritschke, C.-D. Schröter, F. Krasniqi, M. Bott, K. E. Schmidt, X. Wang, I. Grotjohann, J. M. Holton, T. R. M. Barends, R. Neutze, S. Marchesini, R. Fromme, S. Schorb, D. Rupp, M. Adolph, T. Gorkhover, I. Andersson, H. Hirsemann, G. Potdevin, H. Graafsma, B. Nilsson, J. C. H. Spence, *Nature*, 470 (2011) 73.
- 8) M. M. Seibert, T. Ekeberg, F. R. N. C. Maia, M. Svenda, J. Andreasson, O. Jonsson, D. Odić, B. Iwan, A. Roker, D. Westphal, M. Hantke, D. P. DePonte, A. Barty, J. Schulz, L. Gumprecht, N. Coppola, A. Aquila, M. Liang, T. A. White, A. Martin, C. Caleman, S. Stern, C. Abergel, V. Seltzer, J.-M. Claverie, C. Bostedt, J. D. Bozek, S. Boutet, A. A. Miahnahri, M. Messerschmidt, J. Krzywinski, G. Williams, K. O. Hodgson, M. J. Bogan, C. Y. Hampton, R. G. Sierra,

- D. Starodub, I. Andersson, S. Bajt, M. Barthelmess, J. C. H. Spence, P. Fromme, U. Weierstall, R. Kirian, M. Hunter, R. B. Doak, S. Marchesini, S. P. Hau-Riege, M. Frank, R. L. Shoeman, L. Lomb, S. W. Epp, R. Hartmann, D. Rolles, A. Rudenko, C. Schmidt, L. Foucar, N. Kimmel, P. Holl, B. Rudek, B. Erk, A. Homke, C. Reich, D. Pietschner, G. Weidenspointner, L. Struder, G. Hauser, H. Gorke, J. Ullrich, I. Schlichting, S. Herrmann, G. Schaller, F. Schopper, H. Soltau, K.-U. Kuhnel, R. Andritschke, C.-D. Schroter, F. Krasniqi, M. Bott, S. Schorb, D. Rupp, M. Adolph, T. Gorkhover, H. Hirsemann, G. Potdevin, H. Graafsma, B. Nilsson, H. N. Chapman, J. Hajdu, *Nature*, 470 (2011) 78.
- 9) L. Redecke, K. Nass, D. P. DePonte, T. A. White, D. Rehders, A. Barty, F. Stellato, M. Liang, T. R. M. Barends, S. Boutet, G. J. Williams, M. Messerschmidt, M. M. Seibert, A. Aquila, D. Arnlund, S. Bajt, T. Barth, M. J. Bogan, C. Caleman, T.-C. Chao, R. B. Doak, H. Fleckenstein, M. Frank, R. Fromme, L. Galli, I. Grotjohann, M. S. Hunter, L. C. Johansson, S. Kassemeyer, G. Katona, R. A. Kirian, R. Koopmann, C. Kupitz, L. Lomb, A. V. Martin, S. Mogk, R. Neutze, R. L. Shoeman, J. Steinbrener, N. Timneanu, D. Wang, U. Weierstall, N. A. Zatsepin, J. C. H. Spence, P. Fromme, I. Schlichting, M. Duszynko, C. Betzel, H. N. Chapman, *Science*, 339 (2013) 227.
- 10) W. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergmann, C. Bressler, M. Chollet, A. Galler, W. Gawelda, R. G. Hadt, R. W. Hartsock, T. Kroll, K. S. Kjær, K. Kubiček, H. T. Lemke, H. W. Liang, D. A. Meyer, M. M. Nielsen, C. Purser, J. S. Robinson, E. I. Solomon, Z. Sun, D. Sokaras, T. B. van Driel, G. Vankó, T.-C. Weng, D. Zhu, K. J. Gaffney, *Nature*, 509 (2014) 345.
- 11) P. Wernet, K. Kunnus, I. Josefsson, I. Rajkovic, W. Quevedo, M. Beye, S. Schreck, S. Grubel, M. Scholz, D. Nordlund, W. Zhang, R. W. Hartsock, W. F. Schlotter, J. J. Turner, B. Kennedy, F. Hennies, F. M. F. de Groot, K. J. Gaffney, S. Techert, M. Odelius, A. Fohlisch, *Nature*, 520 (2015) 78.
- 12) Z.-H. Loh, G. Doumy, C. Arnold, L. Kjellsson, S. H. Southworth, A. A. Haddad, Y. Kumagai, M.-F. Tu, P. J. Ho, A. M. March, R. D. Schaller, M. S. B. M. Yusof, T. Debnath, M. Simon, R. Welsch, L. Inhester, K. Khalili, K. Nanda, A. I. Krylov, S. Moeller, G. Coslovich, J. Koralek, M. P. Minitti, W. F. Schlotter, J.-E. Rubensson, R. Santra, L. Young, *Science*, 367 (2020) 179.
- 13) E. A. Seddon, J. A. Clarke, D. J. Dunning, C. Masciovecchio, C. J. Milne, F. Parmigiani, D. Rugg, J. C. H. Spence, N. R. Thompson, K. Ueda, S. M. Vinko, J. S. Wark, W. Wurth, *Rep. Prog. Phys.*, 80 (2017) 115901.
- 14) L. Young, K. Ueda, M. Gühr, P. H. Bucksbaum, M. Simon, S. Mukamel, N. Rohringer, K. C. Prince, C. Masciovecchio, M. Meyer, A. Rudenko, D. Rolles, C. Bostedt, M. Fuchs, D. A. Reis, R. Santra, H. Kapteyn, M. Murnane, H. Ibrahim, F. Légaré, M. Vrakking, M. Isinger, D. Kroon, M. Gisselbrecht, A. L'Huillier, H. J. Wörner, S. R. Leone, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 51 (2018) 032003.
- 15) U. Saalman, C. Siedschlag, J. M. Rost, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 39 (2006) R39.
- 16) T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, E. Suraud, *Rev. Mod. Phys.*, 82 (2010) 1793.
- 17) H. Thomas, A. Helal, K. Hoffmann, N. Kandadai, J. Keto, J. Andreasson, B. Iwan, M. Seibert, N. Timneanu, J. Hajdu, M. Adolph, T. Gorkhover, D. Rupp, S. Schorb, T. Möller, G. Doumy, L. F. DiMauro, M. Hoener, B. Murphy, N. Berrah, M. Messerschmidt, J. Bozek, C. Bostedt, T. Ditmire, *Phys. Rev. Lett.*, 108 (2012) 133401.
- 18) T. Tachibana, Z. Jurek, H. Fukuzawa, K. Motomura, K. Nagaya, S. Wada, P. Johnsson, M. Siano, S. Mondal, Y. Ito, M. Kimura, T. Sakai, K. Matsunami, H. Hayashita, J. Kajikawa, X.-J. Liu, E. Robert, C. Miron, R. Feifel, J. P. Marangos, K. Tono, Y. Inubushi, M. Yabashi, S.-K. Son, B. Ziaja, M. Yao, R. Santra, K. Ueda, *Sci. Rep.*, 5 (2015) 10977.
- 19) I. Last, J. Jortner, *Phys. Rev. A*, 62 (2000) 013201.
- 20) M. Rusek, A. Orłowski, *Phys. Rev. A*, 71 (2005) 043202.
- 21) B. Schütte, F. Campi, M. Arbeiter, T. Fennel, M. J. J. Vrakking, A. Rouzée, *Phys. Rev. Lett.*, 112 (2014) 253401.
- 22) Y. Kumagai, Z. Jurek, W. Xu, H. Fukuzawa, K. Motomura, D. Iablonskyi, K. Nagaya, S.-i. Wada, S. Mondal, T. Tachibana, Y. Ito, T. Sakai, K. Matsunami, T. Nishiyama, T. Umemoto, C. Nicolas, C. Miron, T. Togashi, K. Ogawa, S. Owada, K. Tono, M. Yabashi, S.-K. Son, B. Ziaja, R. Santra, K. Ueda, *Phys. Rev. A*,

- 101 (2020) 023412.
- 23) M. Yabashi, H. Tanaka, T. Tanaka, H. Tomizawa, T. Togashi, M. Nagasono, T. Ishikawa, J. R. Harries, Y. Hikosaka, A. Hishikawa, K. Nagaya, N. Saito, E. Shigemasa, K. Yamanouchi, K. Ueda, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 46 (2013) 164001.
- 24) Y. Kumagai, H. Fukuzawa, K. Motomura, D. Iablonskyi, K. Nagaya, S. Wada, Y. Ito, T. Takashi, Y. Sakakibara, D. You, T. Nishiyama, K. Asa, Y. Sato, T. Umemoto, K. Kariyazono, E. Kukk, K. Kooser, C. Nicolas, C. Miron, T. Asavei, L. Neagu, M. S. Schöffler, G. Kastirke, X.-j. Liu, S. Owada, T. Katayama, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, N. V. Golubev, K. Gokhberg, L. S. Cederbaum, A. I. Kuleff, K. Ueda, *Phys. Rev. X*, 8 (2018) 031034.
- 25) Y. Inubushi, K. Tono, T. Togashi, T. Sato, T. Hatsui, T. Kameshima, K. Togawa, T. Hara, T. Tanaka, H. Tanaka, H. Ishikawa, M. Yabashi, *Phys. Rev. Lett.*, 109 (2012) 144801.
- 26) O. F. Hagen, *Surf. Sci.*, 106 (1981) 101.
- 27) H. Fukuzawa, K. Nagaya, K. Ueda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 907 (2018) 116.
- 28) T. Katayama, S. Owada, T. Togashi, K. Ogawa, P. Karvinen, I. Vartiainen, A. Eronen, C. David, T. Sato, K. Nakajima, Y. Joti, H. Yumoto, H. Ohashi, M. Yabashi, *Struct. Dyn.*, 3 (2016) 034301.
- 29) Y. Kumagai, Z. Jurek, W. Xu, H. Fukuzawa, K. Motomura, D. Iablonskyi, K. Nagaya, S. Wada, S. Mondal, T. Tachibana, Y. Ito, T. Sakai, K. Matsunami, T. Nishiyama, T. Umemoto, C. Nicolas, C. Miron, T. Togashi, K. Ogawa, S. Owada, K. Tono, M. Yabashi, S.-K. Son, B. Ziaja, R. Santra, K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.*, 120 (2018) 223201.
- 30) Z. Jurek, S.-K. Son, B. Ziaja, R. Santra, *J. Appl. Crystallogr.*, 49 (2016) 1048.
- 31) S.-K. Son, L. Young, R. Santra, *Phys. Rev. A*, 83 (2011) 033402.
- 32) E. E. Polymeropoulos, S. Löffler, J. Brickmann, P. Chemie, T. Hochschule, *Z. Naturforsch. A*, 40 (1985) 516.
- 33) W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 402.
- 34) F. X. Gadea, I. Paidarová, *Chem. Phys.*, 209 (1996) 281.
- 35) A. Wüest, F. Merkt, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 638.
- 36) Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.120.223201>.
- 37) T. Ditmire, T. Donnelly, A. M. Rubenchik, R. W. Falcone, M. D. Perry, *Phys. Rev. A*, 53 (1996) 3379.
- 38) J. H. Scofield, Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV., Report UCRL-51326, Lawrence Livermore Laboratory, United States, (1973).
- 39) B. Henke, E. Gullikson, J. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54 (1993) 181.
- 40) A. G. Kochur, A. I. Dudenko, V. L. Sukhorukov, I. D. Petrov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27 (1994) 1709.
- 41) A. G. Kochur, V. L. Sukhorukov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29 (1996) 3587.
- 42) B. Schütte, M. Arbeiter, A. Mermillod-Blondin, M. J. J. Vrakking, A. Rouzée, T. Fennel, *Phys. Rev. Lett.*, 116 (2016) 033001.
- 43) L. S. Cederbaum, J. Zobeley, F. Tarantelli, *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997) 4778.
- 44) A. I. Kuleff, K. Gokhberg, S. Kopelke, L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. Lett.*, 105 (2010) 043004.
- 45) P. V. Demekhin, K. Gokhberg, G. Jabbari, S. Kopelke, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 46 (2013) 021001.
- 46) B. Schütte, M. Arbeiter, T. Fennel, G. Jabbari, A. I. Kuleff, M. J. J. Vrakking, A. Rouzee, *Nat. Commun.*, 6 (2015) 8596.

〈著者略歴〉

熊谷 嘉晃：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月よりアルゴンヌ国立研究所（米国）博士研究員，2019年2月より東京農工大学生体医用システム工学科助教（現職）。