

シリーズ

短波長自由電子レーザーによる原子分子光物理 第五回 XFEL の時間構造測定を目指した多重内殻イオン化状態の研究

今村穰^{1*}, 初井宇記^{2,3}

1 早稲田大学理工学術院先進理工学研究科 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

2 理化学研究所播磨研究所 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1-1

3 京都大学触媒電池 〒615-8520 京都府京都市西京区京都大学桂

imamura@kurenai.waseda.jp

平成 24 年 11 月 26 日原稿受付

2009 年からアメリカで, 2012 年から日本でそれぞれ利用がはじまった X 線自由電子レーザー(XFEL)は, これまでにない高ピーク輝度を有する X 線光源である. XFEL を試料に照射する実験では一般に, 多光子過程である多重イオン化が起こり, 最終的に試料が損傷する. そのため XFEL 科学の確立には, 試料損傷時間より十分短いパルスの開発が重要である. 我々は, 極短パルスの制御を目指し, まず XFEL により生成される多重イオン化状態, および価電子励起スペクトルを介して多重イオン化に伴って起こる価電子緩和過程を, 第一原理計算を用いて検討した. アニリン分子の多価イオンの励起状態を検討したところ, XFEL により生成される内殻正孔は, 価電子励起エネルギーを可視光領域へ大きく赤方偏移する, すなわち, 内殻正孔の情報が価電子励起ピークの赤方偏移として抽出されることがわかった. さらに, レート方程式を用いて多重イオン化状態の寿命に関して解析し, 実際の実現可能な実験条件において赤方偏移をもたらすこの特徴的な状態が観測されうることを明らかにした. これは, XFEL パルスの情報が, 超精密測定が可能な可視光エネルギー領域に内殻正孔の存在を通して射影されたと言え, 極短パルスの制御に向けて重要な進展と考えられる.

1. はじめに

自由電子レーザー(FEL)は, コヒーレントな光源として 1970 年代に提案されたが, 実用化はミラーの限界等から長波長領域に限定されていた [1]. 1990 年代に入り, 自己増幅自発放射(SASE)に基づく FEL 建設プロジェクトが提案され, 短波長から長波長に至るあらゆるエネルギー領域のレーザーの発振が期待される状況となった [2,3]. 2000 年代には日米欧で X 線 FEL (XFEL)の建設が始まり, 2009 年にアメリカの LCLS で, 2012 年に日本の SACLA でユーザ利用が開始されるに至っている [4,5]. XFEL は, 高ピーク輝度, 極短パルスといった特長を有しており, 従来の光源では不可能であった超高速化学反応の追跡, タンパク質の一分子構造決定等, XFELを利用した実験による飛躍が多くの分野で期待されている [6]. XFEL を利用した実験においては, 一般に試料損傷が起こる. 試料損傷時

間より十分短いパルス発生により, X 線損傷が起こる前に対象物質の実験データを取得する実験手法が一般的である [7]. このことからパルス特性の制御, 特にパルスの時間構造の制御技術は, XFEL の可能性を具体的に広げるために必須である.

SASE 方式の XFEL 発振では, パルスの時間構造は加速器や発振を担うアンジュレータ部の多くのパラメータに依存する. LCLS では Self-Seeding 法によって完全コヒーレント光を発生することに成功している. XFEL パルスの発生・制御技術はこれからも大きな進展が期待されている.

時間構造の制御技術の確立には, XFEL パルスの時間幅をフェムト秒オーダーで精密にモニターし, XFEL 発生条件を最適化することが求められる. しかし従来の非線形光学効果を用いたパルス幅測定手法は, X 線領域での非線形感受率

が極めて小さいため適用が困難である。最近、犬伏らはパルス幅の制御が可能であることを、XFEL パルスのスペクトル構造から実験的に示すことに成功した [8]。しかし、直接的に XFEL の時間構造を求めるスキームは依然提案されていない。

本稿は、まず XFEL により発生する多重イオン化状態の電子状態について第一原理計算を用いて検討する。次に、イオン化に伴って起こる価電子緩和過程について価電子励起エネルギーを通して解析し、内殻正孔の影響を評価する。また、レート方程式から見積もった多重イオン化状態の寿命を用いた、XFEL のパルス幅を含むエンベロープ測定の可能性に関しても併せて報告する。

2. 多重イオン化状態

密度汎関数理論(DFT) [9]に基づく Δ SCF 法を用いてアニリン分子の多重内殻イオン化状態の計算を行った。基底関数として、すべての原子に対し cc-pVDZ を用い、六員環の中心にも炭素原子の aug-cc-pVDZ の分散関数を用いた。分極状態およびドリドベルグ状態を精度良く記述するため、交換相関汎関数として LC-BLYP [10]を用いた。対象分子のアニリン(図 1)の $N1s$ および $C1s$ の内殻軌道から 2 電子がイオン化した状態($N1s^{-2}$, $C1s^{-2}$)を検討した。 $C1s^{-2}$ 状態として様々な状態が考えられるが、ここでは、予備的検討から多重イオン化の影響が大きいことが確認された、メタ位の炭素(C_3 もしくは C_5)の $C1s$ の 2 電子がイオン化した状態だけを検討した。

まず、中性状態、 $N1s^{-2}$ 状態および $C1s^{-2}$ 状態における軌道エネルギーを検討した(図 2)。中性分子の場合、最高占有軌道(HOMO), HOMO-1, HOMO-2 は、 π 軌道であった。一方、最低非

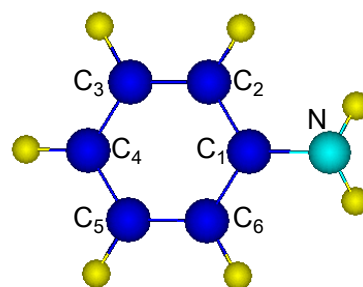


図 1: アニリン分子の構造

占有軌道(LUMO)+1, LUMO+2 は、 π^* 軌道であり、その他の LUMO や LUMO+5 は σ^* 軌道の性質を有する Rydberg 軌道であった。図 2 からわかるように非占有軌道の準位はエネルギー的に狭い領域にあるのに対し、占有軌道は比較的分散している。HOMO-LUMO ギャップは 9.95 eV であった。

次に $N1s^{-2}$ 状態の軌道エネルギーを調べた。生成した内殻正孔と軌道間のクーロン引力により、軌道エネルギーが中性の場合と比較し全体的に安定化している。HOMO と HOMO-1 は中性の場合と同様 π 軌道であった。一方、LUMO と LUMO+1 は、 σ^* 軌道であり、LUMO+2 と LUMO+3 は、 π^* 軌道であった。非占有軌道の順序が中性と異なる理由は、 $N1s$ 正孔が距離的により近い σ^* 軌道を π^* 軌道よ

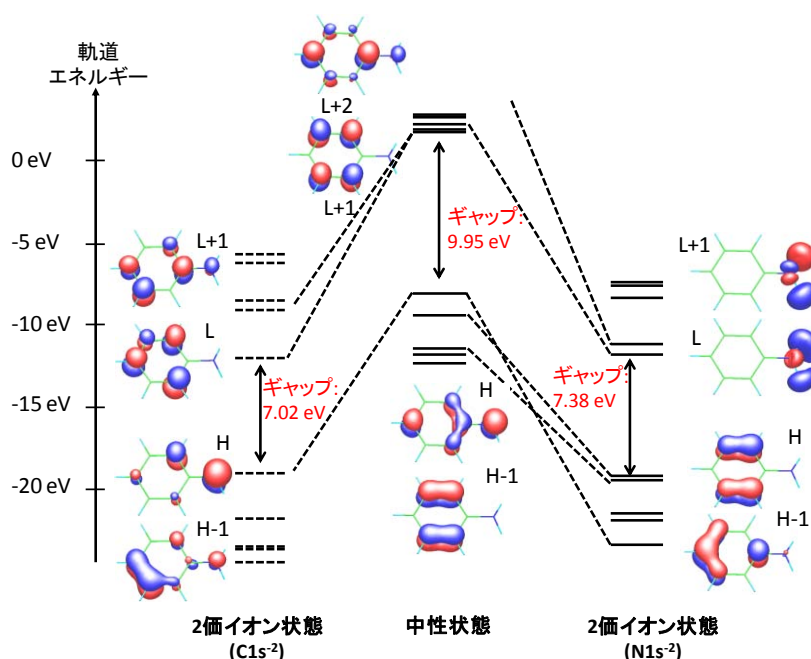


図 2: 中性および 2 価イオンのアニリンの軌道および軌道エネルギーを示した。H と L はそれぞれ HOMO, LUMO を表す。

りも安定化したためと考えられる．HOMO-LUMO ギャップは、7.38 eV となった．

次に $C1s^{-2}$ 状態の軌道エネルギーを調べた．HOMO- n ($n = 0-5$), LUMO, LUMO+1 は、中性の場合と同様に π 軌道、 π^* 軌道の性質を持っている．しかし、軌道の安定化の度合いは、それぞれの軌道分布により異なる．例えば、LUMO および LUMO+1 の軌道は、その他の軌道よりも $C1s$ 正孔により強く安定化された．これは、メタ位の炭素上に LUMO, LUMO+1 の軌道が分布していることから説明ができる．一方、占有軌道は、非占有軌道と比較し安定化が弱い．結果的に HOMO-LUMO ギャップは、7.02 eV となった．

HOMO-LUMO ギャップが小さくなった機構は、 $N1s^{-2}$ 状態と $C1s^{-2}$ 状態の場合で異なる． $N1s^{-2}$ 状態では、HOMO と LUMO が異なる空間に分布し、かつ内殻正孔が LUMO のみをより安定化する機構と考えられる．一方、 $C1s^{-2}$ 状態では、価電子軌道は近い空間に分布しているが、その中でも内殻正孔が距離的に近い電子分布を有する軌道が選択的に安定化する機構と考えられる．HOMO-LUMO ギャップの制御という観点からは、空間的に異なる分布を示す HOMO, LUMO を設計する方が容易と考えられる．

3. 多重イオンにおける価電子励起

Δ SCF法を用いて得られたアニリン分子の2価のカチオン状態($N1s^{-2}$, $C1s^{-2}$)の価電子励起状態を、Tamm-Dancoff 近似に基づく時間依存密度汎関数理論(TDDFT/TDA)計算 [11,12]により求めた． Δ SCF 法で用いた基底関数・交換相関汎関数を、励起状態計算でも採用した．表1に6 eV 以下のアニリン分子の一重項価電子励起状態の励起エネルギー(ΔE)および振動子強度(f)を示す．また、図3に励起のピークを0.1 eV の半値全幅を持つローレンツ関数を用いて描いた．参考のため中性状態の価電子励起状態の結果も載せた．まず、中性分子で

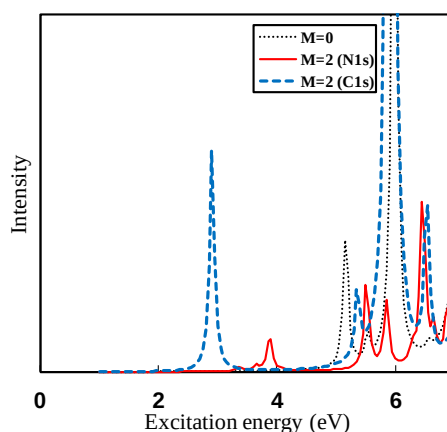


図 3: 中性および 2 価イオンのアニリンの吸収スペクトル． M は電荷を表す．

表 1: 中性および 2 価イオンのアニリンの励起エネルギー(ΔE (eV)), 振動子強度(f)および主配置

状態	ΔE	f	主配置
Neutral state	5.16	0.036	0.618(HOMO $\rightarrow$ LUMO+1)+0.314(HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2)
	5.53	0.007	0.663(HOMO $\rightarrow$ LUMO)
	5.98	0.197	0.634(HOMO $\rightarrow$ LUMO+2)
$N1s^{-2}$ state	3.37	0.001	0.700(HOMO $\rightarrow$ LUMO)
	3.64	0.002	0.650(HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO)
	3.88	0.010	0.677(HOMO $\rightarrow$ LUMO+1)
	4.09	0.000	0.675(HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1)
	5.51	0.024	0.531(HOMO $\rightarrow$ LUMO+2) - 0.380 (HOMO $\rightarrow$ LUMO+4)
	5.85	0.017	0.541(HOMO $\rightarrow$ LUMO+4)
$C1s^{-2}$ state	2.90	0.058	0.683(HOMO $\rightarrow$ LUMO)
	5.36	0.018	0.409(HOMO $\rightarrow$ LUMO+1)+0.546(HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO)
	5.90	0.112	0.573(HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO)
	5.93	0.452	0.424 (HOMO $\rightarrow$ LUMO+1)+0.353(HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO)-0.338(HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO)

の価電子励起状態では、第 1, 3 励起状態は、共に π 軌道から π^* 軌道への遷移により生じており、それらの励起エネルギーはそれぞれ 5.16 eV と 5.98 eV である。振動子強度も 0.036 と 0.197 と比較的大きい。一方、Rydberg タイプの軌道への励起のピークは 5.53 eV に現われ、振動子強度は小さい。図 3 からわかるように可視光領域(1.5 eV ~ 3.4 eV)にはピークは存在しない。

一方、2 価のカチオン状態では HOMO-LUMO ギャップからも予測できるように励起エネルギーが赤方偏移する。N1s⁻² 状態では、弱いながらも可視光領域の 3.37 eV に $\pi \rightarrow \sigma^*$ への励起ピークが現れる。その他の $\pi \rightarrow \sigma^*$ の励起のピークとして、3.64, 3.88, 4.09 eV が確認できるが、同様に強度は弱い。中性状態では、 $\pi \rightarrow \pi^*$ の遷移は、第 1, 2 番目の励起ピークとして現れたが、N1s⁻² 状態では第 5, 6 番目の励起ピークとして 5.51, 5.85 eV に現れる。C1s⁻² 状態では、可視光領域の 2.90 eV に $\pi \rightarrow \pi^*$ に帰属される比較的強いピークが現れる。その他の遷移の励起エネルギーは、5 eV よりも大きな値となっている。以上の結果から多価イオンの内殻正孔により価電子励起のピークを可視光領域にシフトさせることが可能ことがわかった。すなわち、内殻正孔の情報を価電子励起のピークのシフトとして得たことになる。

次にプロトン付加したアニリンの価電子励起に関して検討した。プロトン付加による影

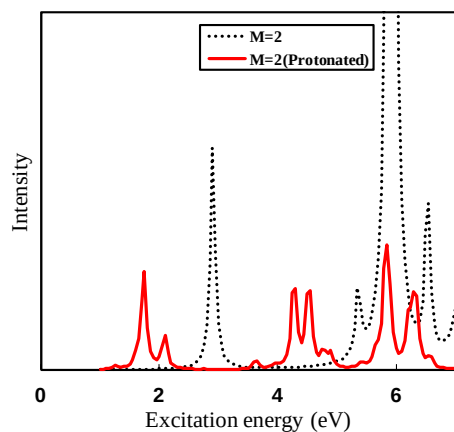


図 4: プロトン付加あり/なしの 2 価のアニリンイオンの吸収スペクトル。M は電荷を表す。

響は、6 員環ではなく -NH₃⁺ 基に広がる軌道の方が大きいと予測される。検証の結果、確かに -NH₃⁺ に局在する σ^* 軌道が、プロトンの電荷により特に安定化されている。その結果 HOMO-LUMO ギャップは、中性状態、2 価の N1s⁻² 状態および C1s⁻² 状態と比較しても、最も小さい 5.36 eV となった。図 4 にプロトン付加した場合のアニリン分子の吸収スペクトルを示した。 $\pi \rightarrow \sigma^*$ に帰属される 1.74, 2.09 eV が比較的強いピークとして現れた。この結果は、アニリン分子におけるプロトン付加の有無を、吸収スペクトルの赤方偏移の度合いにより判断できることを意味している。

4. 多価イオンの寿命

次に、内殻イオン化状態の寿命を見積るため、アニリン分子における中性状態、N1s⁻¹ 状態および N1s⁻² 状態の存在確率に関する以下のレート方程式を解いた [13]。

$$\dot{P}_0(t) = -P_0(t)j(t)(\sigma_{C1s} + \sigma_{N1s} + \sigma_v), \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \dot{P}_{N1s^{-1}}(t) = & P_0(t)j(t)\sigma_{N1s} \\ & - P_{N1s^{-1}}(t)j(t)(\sigma_{N1s^2} + \sigma_{C1s} + \sigma_{N1s}) \\ & - P_{N1s^{-1}}(t)\Gamma_{N1s}, \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{P}_{N1s^{-2}}(t) = & P_{N1s^{-1}}(t)j(t)\sigma_{N1s^2} \\ & - P_{N1s^{-2}}(t)j(t)(\sigma_{C1s} + \sigma_{N1s}) \\ & - P_{N1s^{-2}}(t)\Gamma_{N1s^2}. \quad (3) \end{aligned}$$

P_0 , $P_{N1s^{-1}}$, $P_{N1s^{-2}}$ は、それぞれ中性状態、N1s⁻¹ 状態および N1s⁻² 状態の存在確率を表す。ここで、 σ_{C1s} , σ_{N1s} , σ_{N1s^2} , σ_v は、C1s 電子、N1s 電子、価電子のイオン化断面積を表し、 $j(t)$, Γ_{N1s} , Γ_{N1s^2} は、それぞれ光のフラックス、N1s⁻¹ 状態と N1s⁻² 状態のオージェ過程の減衰レートを表す。アニリンのイオン化断面積のパラメータの値は、8047.8 eV の光子エネルギーを持つ X 線が原子に照射した場合のイオン化断面積 [14] から見積もり、レート方程式は、数値的に解いた。

図 5 に計算で仮定した XFEL パルス(上段) および焦点直径が 0.1 μ m(中段) および 0.25 μ m(下段) の場合のレート方程式から得られた

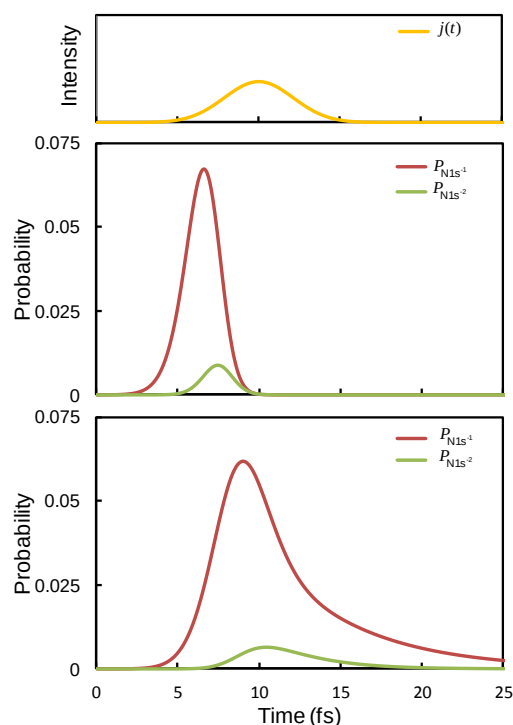


図 5: (上段)計算で仮定した XFEL パルスと, (中段, 下段)焦点直径を $0.1 \mu\text{m}$ および $0.25 \mu\text{m}$ の場合の $\text{N}1\text{s}^{-1}$ および $\text{N}1\text{s}^{-2}$ 状態の存在確率の時間依存性. 大気中の液体試料に対しての計算結果.

アニリン分子の中性状態, $\text{N}1\text{s}^{-1}$ 状態および $\text{N}1\text{s}^{-2}$ 状態の存在確率を示した. XFEL パルス強度は 10^{12} 光子で, 10 fs に中心を持ち半値全幅が 5 fs のガウス型パルスである. 焦点直径によらず, まず $\text{N}1\text{s}^{-1}$ 状態の存在確率が増加し, その後 $\text{N}1\text{s}^{-2}$ 状態の存在確率も増加する. 焦点直径が $0.1 \mu\text{m}$ の場合は, 急激に $\text{N}1\text{s}^{-1}$ 状態および $\text{N}1\text{s}^{-2}$ 状態が生成されるため, 光量子フラックスの形とイオン化状態の存在確率との類似性は確認できないが, 焦点直径が $0.25 \mu\text{m}$ の場合は, 類似性が確認できる. 以上から, 適切な焦点直径を用いて, XFEL をアニリンに照射した場合, 2 価のイオンはほぼ照射中のみ生成する, すなわち, XFEL が照射される間のみ可視光領域の吸収が起こることが予測される.

最後に, レート方程式で確認された $\text{N}1\text{s}^{-2}$ 状態の短い寿命を利用した XFEL のエンベロープの測定スキームに関して議論する. (i)まず, XFEL レーザーと 2 価イオンの価電子励起に共鳴する可視光レーザーをアニリン分子に照射する. (ii)可視光レーザーは, XFEL が

照射されている間のみ吸収が起こる. (iii)XFEL パルス幅を, 可視光レーザーの吸収から見積もる. 以上の(i)-(iii)によって, XFEL の時間構造に関する情報を得ることが可能となる. 実際の測定に当たっては, REMPI (resonance enhanced multiphoton ionization)もしくは透過光強度の計測が有力であると考えている.

5. まとめ

第一原理計算を用いてアニリン分子の多重イオン化状態における電子状態の解析および励起状態を解析した. 内殻正孔と価電子軌道のクーロン引力により, 価電子励起のピークが可視光領域まで赤方偏移することを明らかにした. また, プロトン化したアニリンではさらに赤方偏移することもわかった. 本研究における価電子励起の赤方偏移の機構は一般的であり, 実際フェノールなどでも同様の赤方偏移を確認している. この機構を用いた価電子励起の制御の実現が期待される. 一般的に内殻正孔を持つ状態の寿命は短く, 今回取り上げたアニリンの内殻 2 重正孔状態でも 5 fs 程度の寿命であった. 従って, XFEL の照射の間のみ存在する内殻正孔に関する情報が, 価電子励起スペクトルに射影される. この原理を利用した, XFEL の時間構造測定スキームに関しても議論を行った.

参考文献

- [1] J.M.J. Madey, J. Appl. Phys. **42**, 1906 (1971).
- [2] R. Bonifacio, C. Pellergrini, and L.M. Narducci, Optics Commun. **50**, 373 (1984).
- [3] K.-J. Kim, Nucl. Instrum. Methods A **250**, 396 (1986).
- [4] T. Ishikawa *et al.*, Nature Photon. **6**, 540-544 (2012).
- [5] P. Emma *et al.*, Nature Photon. **4**, 641 (2010).
- [6] R. Neutze *et al.*, Nature **406**, 752 (2000).
- [7] A. Fratalocchi, and G. Ruocco, Phys. Rev.

- Lett. **106**, 105504 (2011).
- [8] Y. Inubushi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 144801 (2012).
- [9] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [10] J.W. Song, T. Hirosawa, T. Tsuneda, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **126**, 154105 (2007).
- [11] E. Runge, and E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1985).
- [12] S. Hirata, and M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **314**, 291 (1999).
- [13] N. Rohringer, and R. Santra, Phys. Rev. A **76**, 033416 (2007).
- [14] J.J. Yeh, and I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).

Theoretical Study on Multiply Ionized States toward Measuring Time Structure of X-ray Free Electron Laser

Yutaka Imamura and Takaki Hatsui

The X-ray free electron laser (XFEL), which has been open for experiments from 2009 in USA and from 2012 in Japan, is a unique X-ray light source with an extremely high brilliance. When the XFEL is applied to a sample, multiple ionizations occur as a multi-photon process, and the sample is damaged. Therefore, an ultrashort pulse that is short enough to avoid the sample damage is required for establishing XFEL science. To aim at controlling the ultrashort pulses, we have examined multiply ionized states and their relaxation processes of the valence electrons through the valence excitations, by means of first-principles calculations. The analyses on the excited states of doubly ionized aniline molecules demonstrate that core holes produced by XFELs red shift absorption peaks to the visible light region. This indicates that information regarding

the core holes is obtained from the redshift of valence excitation energies in visible light region. Also, by estimating the lifetime of the multiply ionized states with the rate equations, the states which red shift the valence excitation energies can be observed under a feasible experimental condition. This means that the information of the XFEL pulses is extracted from core-hole-affecting excitation energies in visible light region, in which ultra-precise measurement are feasible. This research is a very important step toward controlling the ultrashort XFEL pulses.