

しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.20 Issue3

2023

解説（第 23 回若手奨励賞受賞研究）

X 線自由電子レーザー誘起ナノプラズマの生成・崩壊ダイナミクス

熊谷嘉晃

解説

高速重イオン衝突による固体中に埋め込まれた金属ナノ粒子の楕円化変形
（前編）

雨倉宏

新しい風

研究の武器をレーザー光から電子線に換えて臨む反応動力学研究

鬼塚侑樹

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<https://iopscience.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<https://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<https://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ



<https://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ・ジャパン



<https://www.enago.jp/>

<https://ulatus.jp/>

<https://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



<https://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社



<https://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社



A Newport Company

<https://www.spectra-physics.com/>

ソーラボジャパン株式会社



<https://www.thorlabs.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ



<https://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<https://www.g5-hakuto.jp/>

フォトテクニカ株式会社



<https://www.phototechnica.co.jp/>

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

第 20 卷 第 3 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

解説(第 23 回若手奨励賞受賞研究)

X 線自由電子レーザー誘起ナノプラズマの生成・崩壊ダイナミクス 熊谷嘉晃 ... 36

解説

高速重イオン衝突による固体中に埋め込まれた金属ナノ粒子の楕円化変形(前編) 雨倉宏 ... 56

新しい風

研究の武器をレーザー光から電子線に換えて臨む反応動力学研究 鬼塚侑樹 ... 69

第 30 回原子衝突セミナー報告 行事委員会 ... 70

第 30 回原子衝突セミナー参加報告 井口有紗 ... 71

2023 年度第 1 回運営委員会(文書持回)開催報告 庶務委員会 ... 71

広報渉外委員会からのお知らせ 1 広報渉外委員会 ... 72

広報渉外委員会からのお知らせ 2 人事公募 広報渉外委員会 ... 72

「しょうとつ」原稿募集 編集委員会事務局 ... 72

ユーザー名とパスワード ... 73

X 線自由電子レーザー誘起ナノプラズマの生成・崩壊ダイナミックス

熊谷嘉晃*

東京農工大学先端物理工学部門 〒184-8588 東京都小金井市中町二丁目 24-16

kumagai@go.tuat.ac.jp

令和 5 年 2 月 28 日原稿受付

極短パルスの X 線自由電子レーザー (X-ray free electron laser; XFEL) は未踏の X 線強度を実現し、未知構造の決定や光誘起反応の観測を可能にするだけでなく、非線形 X 線光学という新分野を切り拓いている。生命科学、材料工学をはじめとした広範な分野へと XFEL 利用研究を展開していくうえで、高強度 X 線と物質との相互作用、およびそれに後続した緩和的な反応過程について理解する必要がある。光と物質との相互作用、およびその後続反応を調べるうえで、希ガスクラスターは理想的な系の一つである。我々は、希ガスクラスターへの XFEL 照射によって誘起されるナノプラズマ形成に着目し、XFEL 誘起反応の理解を目指した。本稿では、XFEL 誘起ナノプラズマの生成・崩壊ダイナミックスに関する一連の研究成果について解説する。

1. はじめに

X 線自由電子レーザー (X-ray free electron laser; XFEL) [1,2] は照射時間わずか数十フェムト秒 (femtosecond; fs) 程度の短パルスかつ高強度の X 線レーザーである。ピーク輝度で比較すれば、XFEL は第三世代シンクロトン放射光の 100 億 (10^{10}) 倍もの輝度をもつ高強度 X 線源である [3]。極紫外 (Extreme ultraviolet; XUV) から軟 X 線波長領域の自由電子レーザー施設として、2005 年に Free electron LASer in Hamburg (FLASH) [4] がドイツで誕生したのを皮切りに、硬 X 線波長領域の XFEL 施設として、2009 年に Linac Coherent Light Source (LCLS; 米国) [1]、2011 年に SPring-8 Angstrom Compact free electron LASer (SACLA; 日本) [2] が運転を開始した。これらの XFEL 施設は、ナノメートルサイズの物質 (ナノ粒子) における未知構造の決定 [5–7]、高速な光誘起反応過程の観測 [8–10] や非線形 X 線光学現象の解明 [11–13] を代表とした新たな研究領域を開拓しつつけて

いる。近年、European XFEL (2017 年; ドイツ) [14]、PAL-XFEL (2017 年; 韓国) [15]、SwissFEL (2019 年; スイス) [16] が続々と新たな XFEL 施設としてユーザー運転を開始した。今後、XFEL の超短パルス性と高強度性を活用した研究は、生命科学、材料工学をはじめとした多様な分野へとますます展開していくと期待される。

XFEL 利用研究を多種多様な分野へ発展させていくうえで、高強度な極短 X 線パルスと物質の相互作用、およびその後続反応過程について理解する必要がある [17,18]。たとえば、XFEL のパルス照射にともない放出される光電子およびオージェ電子が引き起こす標的試料の放射線損傷は、シングルショット X 線回折実験等において、しばしば問題となることが知られている [19]。

硬 X 線パルスによる標的試料の損傷を原子・分子レベルで理解するために、孤立原子 [11,20,21] や分子 [22–24] を標的とした研究が盛んに行われている。高い光子エネルギーをもつ X 線を原子が吸収すると、外殻軌道の電子だけでなく、より深い束縛エネルギーをもつ内殻軌道の電子が励起・イオン化される。内殻空孔が生じた原子

*現所属：奈良女子大学理学部
連絡先：yoshiaki@cc.nara-wu.ac.jp

では、その内殻空孔を埋めるようにして、外殻軌道からの電子遷移が起こる。この際に余剰エネルギーを別の外殻電子が受けとりオージェ電子として放出される過程と蛍光 X 線として放出される過程がある。ここで、深い内殻軌道に空孔が生じた場合は、より浅い軌道の電子が繰り返し放出され、エネルギー的に安定な多価イオンが生じる。このように雪崩的に起きるオージェ過程はオージェカスケードと呼ばれる。オージェカスケードに由来した多価イオン生成は硬 X 線波長領域における特徴的なものである。ここで、硬 X 線によって生じた深い内殻空孔はフェムト秒以下の寿命で緩和する。そのため、希ガス原子を標的とした場合、XFEL ワンパルス間に逐次的な内殻光イオン化とオージェカスケードがくり返し起こり、きわめて高価数なイオンが生じる [11, 20, 21]。分子を標的とした場合、逐次的な多光子吸収と分子内電荷移行が競争して起こり、多重電離がさらに促進される [22–24]。そして、この多価分子イオンは、自身のクーロン斥力によって多数のフラグメントイオンへと解離（クーロン爆発）する。以上は、放射線損傷の起因となるきわめて基礎的な原子・分子過程である。しかし、これらの研究における標的は、十数個以下の原子で構成されており、生命科学や材料工学で標的となる高分子やナノ粒子と比べるとかなり小さい分子である。

そこで、我々は希ガスクラスターに着目した。希ガスクラスターはファンデルワールス相互作用により原子が凝集した系であり、そのサイズは単一の原子からバルクサイズ（数百 nm）にいたるまで幅広く制御することができる。また、真空中で生成した希ガスクラスターは周辺媒質へのエネルギー散逸のない系でもある。これらの理由から、物質と光との相互作用、およびその後続反応過程を調べるうえで理想的な系の一つとして、X 線波長のみならず様々な光において、希ガスクラスターを標的とした研究が行われてきた [25, 26]。

ナノメートルサイズの希ガスクラスターへ高強度な X 線をパルス照射すると、希ガス原子の

内殻光イオン化とオージェカスケードによって、多数の電子が放出される（図 1 左部参照）。これらの二次電子の一部が飛び去ることで、クラスターは正に帯電していく。さらに、二次電子はクラスター内の原子と非弾性散乱を繰り返し、運動エネルギーを失う。結果として、多重電離したクラスターのクーロンポテンシャルに低運動エネルギーの二次電子が擬自由電子として捕えられ、ナノメートルサイズの局所空間に多数の擬自由電子とイオンコアが局在するナノプラズマが形成される（図 1 中央部参照）[27, 28]。ここで、擬自由電子とは、原子の電子軌道には束縛されず、多重電離したクラスターのつくりだすクーロンポテンシャル内を自由に動き回る電子のことである。

X 線パルスの照射により誘起されるナノプラズマ形成は、重元素を含んだあらゆるナノ粒子で起こりえる。そのため、XFEL 誘起ナノプラズマの生成・崩壊ダイナミクスの理解が X 線結晶構造解析をはじめとした XFEL 利用研究において不可欠である。

XFEL 誘起ナノプラズマの生成・崩壊ダイナミクスの解明を目指し、我々は希ガスクラスターへの XFEL のパルス照射にともない生じる電子・イオンの運動エネルギー分布を計測した。また、分子動力学（Molecular dynamics; MD）計算によって、電子・原子核の実空間ダイナミクスを追跡し、実験結果と比較することで、希ガスクラスターへの XFEL 照射によって誘起される放射線化学反応について明らかにした。さらに、近赤外（Near-infrared; NIR）波長領域の光学レーザーをプローブ光として用いた時分割計測によって、XFEL 誘起ナノプラズマの生成・崩壊過程を実時間追跡した。

2. レーザー誘起ナノプラズマ

ここでは、ナノ粒子への NIR あるいは XUV レーザー照射にともない誘起されるナノプラズマ形成 [25, 26, 29] と比較することで、XFEL 誘起ナノプラズマ形成現象の特徴について概説したい。NIR・XUV レーザーのパルス照射による

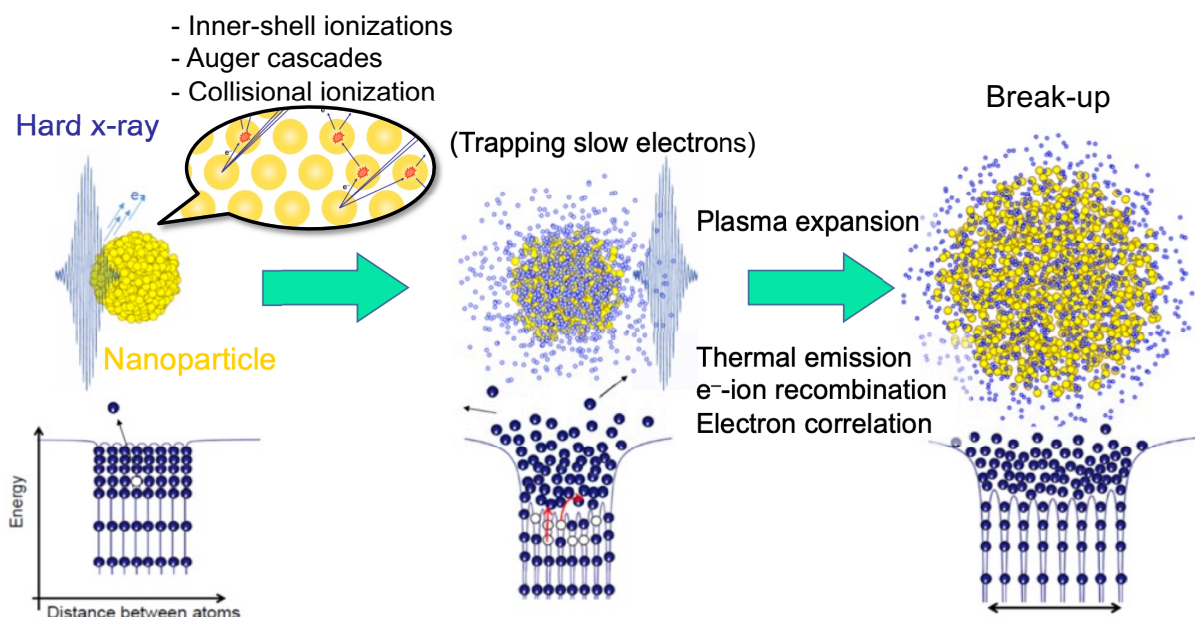


図 1: XFEL 誘起ナノプラズマ生成・崩壊過程の概要. 下部には, ナノ粒子 (Nanoparticle) がつくりだすクーロンポテンシャルの概略図を示す. (左) 硬 X 線のパルス照射によって, ナノ粒子内原子の内殻イオン化 (Inner-shell ionizations) とオージェカスケード (Auger cascades) が起こる. 光電子・オージェ電子は, ナノ粒子内の原子・イオンと非弾性散乱を繰り返し, それらを衝突イオン化 (Collisional ionization) する. (中央) 二次電子の一部が系外へと放出され, 多重電離したイオンコアのクーロンポテンシャルが深くなり, 非弾性散乱により運動エネルギーを失った二次電子が擬自由電子として捕獲され, ナノプラズマが形成される. (右) 熱電子放出 (Thermal emission), 電子-イオン再結合 (e⁻-ion recombination), 励起原子間の電子相関過程 (Electron correlation) を起こしつつ, XFEL 誘起ナノプラズマは, クーロン爆発 [30] あるいは流体力学的膨張 [31, 32] によって膨張 (Plasma expansion) し, 多数のフラグメントイオンを放出して崩壊する.

ナノプラズマ形成においては, ナノ粒子を構成する原子の価電子が光イオン化によって剥ぎ取られ, 多重電離したイオンコアが生じる. この多重電離したイオンコアのクーロンポテンシャルが光電子の運動エネルギーよりも深くなると, 光電子は擬自由電子として捕獲され, ナノプラズマが形成される.

それでは, ナノ粒子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していく. まず, NIR レーザーを照射した場合, 多光子吸収あるいはトンネルイオン化によって生じた光電子の一部がイオンコアに捕獲される. さらに, これらの擬自由電子は逆制動放射 (Inverse bremsstrahlung; IBS) によって, レーザー電場からエネルギーを受けとり, ナノ粒子内の原子・イオンをさらに衝突イオン化していく [26, 29]. これにより, プラズマ内の電離がさらに促進さ

れる. 一方, XUV 波長以下の短波長領域では, レーザー電場の角振動数が大きいため, IBS の寄与は無視できるほど小さくなる. XUV レーザー照射においては, 逐次的な光イオン化にともない高運動エネルギーの光電子が生成し, プラズマ内の電離が促進される [25, 26].

NIR・XUV レーザーをナノ粒子へとパルス照射した場合, 光電子がナノプラズマ形成における主要な役割を担う. これに対して, ナノ粒子へ X 線レーザーをパルス照射した場合は, 光電子だけでなく, 内殻光イオン化に後続して生じるオージェ電子, あるいはこれらのオージェ電子とナノ粒子内の原子との非弾性散乱で生じた二次電子がナノプラズマ形成を促進する. したがって, XFEL 誘起ナノプラズマ形成は, NIR・XUV レーザーの場合と比べると, きわめて間接的な過程といえる [28].

間接的なナノプラズマ形成における注意点と

して、オージェカスケードによって高価数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価のイオンが生じるにとどまることが挙げられる。つまり、間接的なナノプラズマ形成の初期段階では、プラズマ内イオンの価数分布に大きな偏りが生じる。この価数分布の偏り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と密接に関わっている。すなわち、XFEL 誘起ナノプラズマ形成メカニズムを詳細に理解するうえでは、いかにして電子系のエネルギーが原子・イオン系へと移行し、それらが熱平衡へ達するとともにプラズマ内の電荷が再分配されていくかを明らかにする必要がある。

レーザーパルスの照射により生じたナノプラズマは、その波長に依らずクーロン爆発 [30] あるいは流体力学的膨張 [31, 32] によって、電子およびフラグメントイオンを放出しつつ崩壊していく（図1右部参照）。ナノプラズマ崩壊過程においては、二次電子が放出されるのみならず、ナノプラズマ内での電子とイオンの再結合反応が頻発する [25, 26]。近年、時分割計測によって、XUV レーザーパルス照射後わずか数ピコ秒 (picosecond; ps) の間に電子-イオン再結合によって、膨張しつつあるナノプラズマ内に多量の励起原子が生じることが報告されている [33, 34]。

NIR・XUV レーザーの照射によるナノプラズマ形成がレーザーのパルス幅程度の時間スケールで進行することは、イオン化メカニズムから容易に想像できる。それに対し、本稿で解説する XFEL 誘起ナノプラズマ形成は、内殻光イオン化に後続したオージェ電子の放出、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。すなわち、ナノプラズマの崩壊過程を捉えるうえでは、ピコ秒程度の時間分解能で十分だったのに対して、XFEL 誘起ナノプラズマ誕生の瞬間を捉えるためには、フェムト秒の時間分解能を有する時分割計測が不可欠だったことはそれほど想像に難くない。

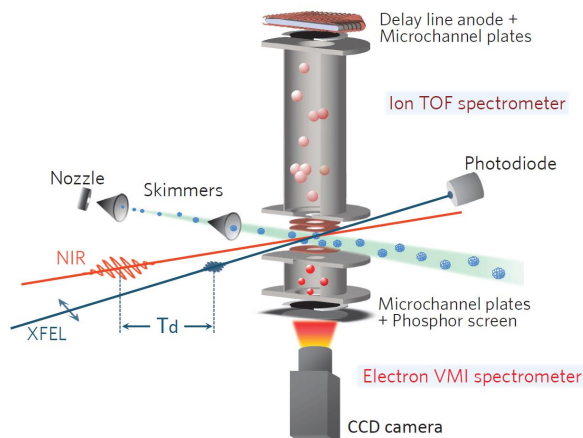


図 2: XFEL ポンプ-NIR プローブ法に基づく時分割電子・イオン運動エネルギー分布計測実験の概略図。詳細は本文参照。文献 [36] より転載。

3. 時分割電子・イオン運動エネルギー分布計測

真空中の希ガスクラスターへレーザーパルスが与えたエネルギーは、原子のイオン化、電子・イオンの運動エネルギーあるいは発光として散逸される。すなわち、希ガスクラスターへの XFEL 照射にともない放出される電子・イオンの運動エネルギー分布を計測することで、XFEL 誘起反応が追跡できると期待される。本節では、電子・イオンの運動エネルギー分布計測について概説する。また、XFEL 誘起ナノプラズマの生成・崩壊過程の実時間追跡を目的とした NIR レーザーをプローブ光として用いた時分割計測についても述べる。

実験は XFEL 施設 SACLA [2] の硬 X 線ビームライン BL3 [35] の実験ハッチ EH3 および EH4 にて行った。図 2 に実験装置の概略図 [36] を示す。硬 X 線波長領域の XFEL (光子エネルギー: 5.5, 5.6 keV) を Kirkpatrick-Baez ミラーシステムによって $\sim 1 \mu\text{m}$ (FWHM) まで集光し、希ガスクラスターへとパルス照射した。XFEL のパルス幅は 10 fs (FWHM) 以下である [37]。カロリメーター [38] によって校正されたビームモニター [39] を用いて、ワンパルス毎に XFEL のパ

ルスエネルギーを計測した。XFEL 照射にともないアルゴンクラスターから放出されるオリゴマーフラグメントイオン収量のサイズ分布から、反応点におけるピークフルエンスを求めた [40] (5 節参照)。

超音速ジェット法によって生成した希ガスクラスターをパルス分子線として反応領域へと導入した。本実験では、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr) およびキセノン (Xe) クラスターをそれぞれ生成した。それらの平均クラスターサイズはスケーリング則 [41] に基づき、1000, 50000, 5000 とそれぞれ見積もられた。5.5 あるいは 5.6 keV の X 線を吸収すると、アルゴンではおもに K 殻に、クリプトンとキセノンではおもに L 殻に空孔が生じる。また、K 殻空孔が生じたアルゴンからは平均 4.1 [42], L 殻空孔が生じたクリプトンからは平均 5.1 [43, 44], L 殻空孔が生じたキセノンからは平均 7.7 [45] の価数をもつ多価イオンがオージェカスケードによって生成する。

希ガスクラスターへの XFEL 照射により生成したナノプラズマを波長 800 nm の NIR レーザーによりプローブした。NIR レーザーは、反応点にて 200 μm (FWHM) まで集光され、 1° 以下の角度で XFEL と交差した。NIR レーザーのパルス幅は数十 fs (FWHM) だった。NIR レーザーの強度は、希ガス原子 (Ar, Kr, Xe) をイオン化しない程度まで、Neutral density フィルターによって減衰した。

XFEL ポンプ-NIR プローブ法に基づく時分割計測の時間分解能は、XFEL と NIR レーザーのパルス幅だけでなく、二つのレーザーパルスの到達時間差のジッターによって制限される。SACLA においては、XFEL・NIR レーザーパルスの反応点への到達時間の時間差には、1 ps 程度のジッターが存在する [46]。透過型回折格子によって分割された XFEL ビームをガリウム砒素結晶へと照射し、NIR 光に対する吸収率の変化から反応点における到達時間差を計測することで、時分割計測における時間分解能を XFEL と NIR レーザーのパルス幅程度まで向上することができる [46]。キセノンクラスターを標的と

した実験では、XFEL パルスと NIR レーザーパルスの到達時間差をショット毎に計測し、時間分解能を約 50 fs まで向上した [47]。

XFEL のパルス照射にともない希ガスクラスターから放出される電子およびフラグメントイオンの運動エネルギー分布の測定には、Velocity-map-imaging (VMI) 型の電子スペクトロメータ [48] および位置敏感検出器を備えた Time-of-flight (TOF) 型のイオンスペクトロメータを用いた [49]。硬 X 線を用いた実験では、数百 eV 以上の高い運動エネルギーをもつ光電子・オージェ電子が放出されると想定されるため、当該 VMI 電子スペクトロメータは最大 1 keV の運動エネルギーの電子まで検出できるように設計されている [49]。ただし、本実験では、希ガス原子の内殻光イオン化・オージェカスケードによって放出される高運動エネルギーの電子ではなく、XFEL 誘起ナノプラズマから放出される熱電子をはじめとした低運動エネルギーの二次電子に着目した。そこで、VMI 電子スペクトロメータへの印加電圧を下げ、最大数十 eV の電子に対して、その運動エネルギー分布を測定した [36, 40, 50]。TOF イオンスペクトロメータでは、XFEL 照射により生じたイオンを静電場によって加速し、それらを Micro-channel plate (MCP) と Delay line anode (DLA) で構成された位置敏感型検出器で検出した。MCP および DLA からの信号を高速デジタイザーを用いて XFEL のパルス毎に記録し、ソフトウェアディスクリミネータを用いた解析によって、フラグメントイオンの検出位置および飛行時間を取得した [49]。その他の実験装置の詳細については文献 [36, 47, 49] を参照されたい。

4. Molecular dynamics simulation XMDYN

多重電離したクラスターに捕らえられた擬自由電子を集団的に取り扱うマクロスコピなモデルは、レーザー誘起ナノプラズマの生成・崩壊過程をよく説明してきた [29]。しかし、擬自由電子が熱的でないエネルギー分布をもつ、あ

るいはそれらが空間的に不均一な密度分布をもつ場合、それらの挙動をマクロスコピックなモデルによって解析的に描像するのは容易ではない。そのため、このような不均一なレーザー誘起ナノプラズマの生成・崩壊ダイナミックスを取り扱ううえで、MD 計算がしばしば用いられる [51–53]。

XFEL 誘起ナノプラズマの形成段階においては、二次電子はオージェ電子を主体とするため、その運動エネルギーは離散的である。そのため、これらの二次電子が熱的なエネルギー分布に達するまでのダイナミックスをマクロスコピックなモデルで取り扱うのは適切でない。また、間接的なナノプラズマ形成においては、二次電子とクラスター内原子・イオンとの衝突過程がエネルギー移行および電荷再分配を支配する。以上より、XFEL 誘起ナノプラズマの生成・崩壊過程を取り扱ううえでは、電子・原子・イオンの実空間ダイナミックスを追跡できる MD 計算がきわめて有効である。

我々は、高強度 X 線にさらされた物質のイオン化ダイナミックス、および放出された電子・原子・イオンの実空間ダイナミックスを追うために、MD シミュレーションツール (XMDYN [54]) を用いた。XMDYN では、標的ナノ粒子を構成する原子（およびイオン）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 法に基づく *ab initio* 計算コード (XATOM [55]) によって求める。これらの原子パラメーターに基づいたモンテカルロ計算によって、標的ナノ粒子のイオン化ダイナミックスを数値計算する。

（自由）電子、中性原子、イオンは、位置・速度ベクトル、電荷、質量が定義された古典的な粒子として扱われる。これらの古典粒子の実空間ダイナミックスを MD 計算する。MD 計算においては、1 アト秒以下の時間インターバルで各粒子を運動させ、それらの位置・速度ベクトルを用いて衝突過程を古典的に計算する。ある電子とそ

れに最も近い原子あるいはイオンに注目し、その電子の無限遠における衝突パラメータが全衝突イオン化断面積から得られる半径よりも小さい場合に、電子衝突イオン化が起こる。また、電子-イオン再結合過程においては、各電子毎に最も深いクーロンポテンシャルを生成するイオンを見つけだす。そして、ある電子がそのイオンの周囲に整数回の時間インターバルでとどまりつづけた場合に、電子とイオンは再結合したと識別する。以上の計算を 1–10 ps の経過時間まで繰り返すことで、電子・イオンの収量や運動エネルギー分布だけでなく、各粒子の過渡的な空間分布や運動量分布を数値計算する。

XMDYN による数値計算結果の一例として、5.5 keV の光子エネルギーをもつ XFEL を平均クラスターサイズ 1000 のアルゴンクラスター (Ar_{1000}) へパルス照射した際に得られた電子の運動エネルギー分布を図 3 に示す [40]。XMDYN による数値計算結果（赤線）は、実験結果（青線）をよく再現している。ここで、XMDYN 計算においては、クラスターサイズの分布、および focal volume effect（集光点における XFEL 強度に空間的な分布があること）を考慮している。Focal volume effect を考慮すると、低強度な XFEL の寄与が大きくなる [25, 56, 57]。

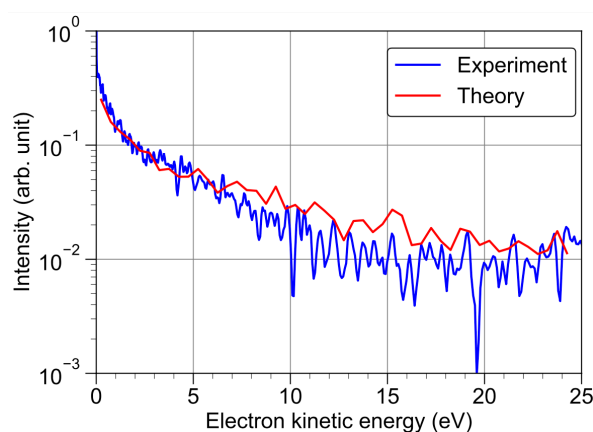


図 3: XFEL (5.5 keV, $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$) のパルス照射にともなう Ar_{1000} から放出される電子の運動エネルギー分布。（青線）実験結果、（赤線）XMDYN による数値計算結果。文献 [40] より転載。

5. 硬 XFEL 照射により誘起される放射線化学反応

本節では、XFEL 照射によって希ガスクラスターから放出されるフラグメントイオンの収量に着目し、XFEL 誘起ナノプラズマの生成・崩壊ダイナミクスを支配する反応過程 [40] について述べる。図 4 には、5.5 keV の XFEL を Ar_{1000} へパルス照射した際に得られるイオン TOF スペクトルを示す。ここで、XFEL パルスの平均ピークフルエンスは $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ であり、 Ar_{1000} への照射により、約 10 個の原子が内殻光イオン化する。イオン TOF スペクトル上に観測されたピークは、一価のオリゴマーフラグメントイオン (Ar_n^{1+}) と多価のモノマーイオン (Ar^{q+}) に分類できる。 Ar_n^{1+} ($n = 1-14$) イオンのピークが幅をもつことは、多重電離したクラスターの膨張によって、これらのイオンが大きな運動量をもって放出されたことを示している。一方、 Ar^{q+} ($q = 2-7$) イオンは運動量をほとんどたず、イオン TOF スペクトル上で鋭いピークとして観測された。すなわち、これらの Ar^{q+} ($q = 2-7$) イオンは、クラスター形成に寄与していなかった孤立アルゴン原子の内殻イオン化とオージェ

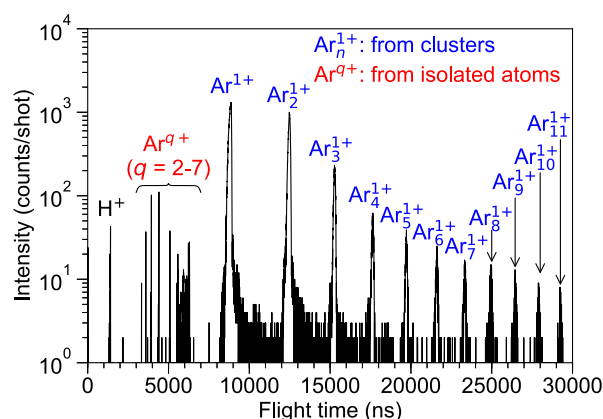


図 4: Ar_{1000} への XFEL (5.5 keV, $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$) のパルス照射により得られるイオン TOF スペクトル。一価のオリゴマーフラグメントイオン (Ar_n^{1+}) を青字、多価のモノマーイオン (Ar^{q+}) を赤字で示す。文献 [40] より転載。

カスケードによって生じたのである。また、クラスターの光イオン化に由来した Ar^{q+} イオンの生成が観測されなかったという事実は、多重電離したクラスターが膨張するよりもはるかに早く、オージェカスケードによって各原子に蓄積された電荷がクラスター全体へと分配されたことを示している。

ここでは、XFEL 照射によってアルゴンクラスターから主にオリゴマーフラグメントイオンが生成する点に着目したい。このようなオリゴマーフラグメントイオンの生成は、シンクロトロン放射光 [58] や XUV レーザー [59,60] を希ガスクラスターへ照射した実験でも報告されている。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 [28] よりも一桁程度低いことに注意したい。このような比較的低強度 (moderate) な XFEL をパルス照射した場合、蓄積された電荷が速やかにクラスター全体へと分配されることによって、オリゴマーフラグメントイオンの生成を促す化学結合の形成が誘起されると期待される。

XFEL (5.5 keV, $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$) を Ar_{1000} へパルス照射した際に得られる 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、図 5 にプロットした。従来の XMDYN モデル [28,54] では、 Ar^{1+} イオンしか生成していない (×)。ただし、この計算ではアルゴンクラスターのサイズ分布および focal volume effect は考慮していない。まずはじめに、Lennard-Jones ポテンシャル [61] に基づくファンデルワールス相互作用をアルゴン原子間の結合力として導入した。ファンデルワールス相互作用を導入することで、 Ar_n^{1+} ($n = 2-4$) が生成した (□)。しかし、ファンデルワールス相互作用のみでは、より大きなオリゴマーフラグメントイオン、 Ar_n^{1+} ($n > 4$) の生成には至っていない。これこそが、蓄積された電荷の速やかなクラスター全体への分配によって、原子-イオン間相互作用に基づく化学結合形成が誘起された証拠である。

そこで、Morse ポテンシャル [62-64] に基づく原子-イオン間相互作用を導入し、イオンとその

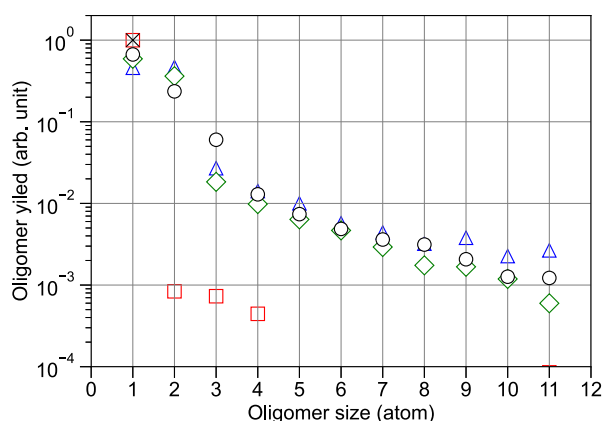


図 5: Ar_{1000} への XFEL (5.5 keV, $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$) のパルス照射により生成される Ar_n^{1+} イオンの収量をフラグメントサイズの関数としてプロットした (o). XMDYN による数値計算結果: 従来のモデル [28, 54] (x), ファンデルワールス相互作用を追加 (□), ファンデルワールス相互作用および原子-イオン間結合形成を追加 (Δ), ファンデルワールス相互作用, 原子-イオン間結合形成および原子-イオン間電荷移行を追加 (◇). XMDYN では, クラスターサイズを 1000 のみとし, focal volume effect は加味していない.

周辺中性原子間の化学結合形成を誘導した. とくに, 一価のアルゴンダイマーイオン (Ar_2^{1+}) の場合, 原子-イオン間相互作用によって $\sim 1.4 \text{ eV}$ 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の形成に対しては, 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 [61] が寄与する. このような原子-イオン間相互作用を導入した結果, Ar_n^{1+} ($n > 4$) の生成が確かめられた (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過程を組みこむことで, 実験結果と XMDYN の数値計算結果には, よりよい一致がみられた (◇). ここで, 電荷移行には M 殻軌道 (中性アルゴン原子の最外殻) の電子のみが関与している.

原子-イオン間相互作用などを導入した新たな XMDYN シミュレーションを用いることで, XFEL のピークフルエンスの増加にともないオリゴマーフラグメントイオンの断片化が促進されることが確認された [65]. 高強度なピークフルエンス条件下では, 電荷増大に由来して, XFEL

誘起ナノプラズマ内における化学反応を引き起こす原子-イオン間相互作用の寄与は相対的に小さくなる. たとえば, 本研究の約 10 倍のピークフルエンスをもつ XFEL を Ar_{1000} へパルス照射した場合, アルゴン原子の約 40% がフラグメントイオンとして, 約 60% が中性フラグメントとして放出される [28]. Moderate なピークフルエンス領域において, 化学反応ダイナミックスが支配的になるという事実は, XFEL のピークフルエンスによって, ナノ粒子の崩壊ダイナミックスを制御することができる, すなわち XFEL を化学反応のツールとして活用できる可能性を示唆している.

Moderate な領域における XFEL のピークフルエンスを推定する方法はこれまで存在しなかった. 本研究により, 希ガスクラスターへ XFEL をパルス照射した際に得られるオリゴマーフラグメントイオンのサイズ分布測定が, moderate な領域におけるピークフルエンスを推定するうえで有効な手法であることが明らかになった.

6. XFEL 誘起ナノプラズマ崩壊過程の実時間追跡

本節では, moderate なピークフルエンスの XFEL パルスによって誘起されたナノプラズマの崩壊過程に焦点をあて, 時分割電子・イオン運動エネルギー分布計測の結果 [36] について紹介したい. ナノ粒子への XFEL のパルス照射によって誘起される反応ダイナミックスを制御するうえで, それらを支配する各素過程の時間スケールを詳細に明らかにすることはきわめて重要である.

プローブ光として用いた NIR レーザーの強度は $5.0 \times 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$ であり, 3 節で述べたように基底電子状態のアルゴン原子をイオン化することはできない. つまり, 負の遅延時間領域では, NIR レーザーによるイオン化は起こらない. ここで, 負の遅延時間とは, プローブ光である NIR レーザーパルスがポンプ光である XFEL パルスよりも先に反応点に到達することを意味

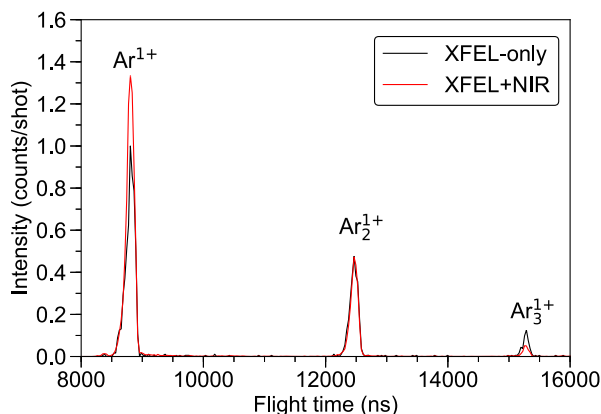


図 6: Ar_{1000} へ XFEL (5.5 keV, $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$) をパルス照射した際に得られるイオン TOF スペクトル. (黒線) XFEL のみを照射した場合. (赤線) プローブ光 (800 nm, $5.0 \times 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$) を遅延時間 10 ps で照射した場合. 文献 [36] より転載.

している.

それでは, XFEL パルスの照射から十分な時間が経過し, ナノプラズマがフラグメントイオンへと断片化されている場合から見ていこう. Ar_{1000} へ XFEL (5.5 keV, $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$) を照射した際に得られるイオン TOF スペクトルを図 6 に示す. ただし, クラスター由来のフラグメントイオンである Ar^{1+} , Ar_2^{1+} , Ar_3^{1+} に着目した. 黒線は XFEL のみを照射した場合, 赤線はプローブ光 (800 nm, $5.0 \times 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$) を遅延時間 10 ps において照射した場合を示している. Ar^{1+} イオンの収量増加は, 高励起状態のアルゴン原子が NIR レーザーパルスによって再イオン化されること [33, 34] に由来すると考えられる. これらの高励起原子は, 膨張しつつあるナノプラズマ中で起こる電子-イオン再結合によって生じる. ここで, プローブレーザーの強度は十分に弱く, 多光子過程は無視できるため, NIR 光によって再イオン化された Rydberg 原子は $\sim 1.6 \text{ eV}$ 以下の束縛エネルギーをもつものだと考えられる.

一方, Ar_3^{1+} イオンの収量は, NIR プローブパルスの照射により減少している. また, 図 6 には示していないが, NIR プローブパルスの照射により, Ar_n^{1+} ($n > 3$) イオンの収量もわずかに

減少していた. このオリゴマーフラグメントイオンの収量減少は, NIR プローブパルスとの相互作用によって, これらのイオンが光解離したことに由来している [60]. すなわち, XFEL を照射した後, 10 ps という長い時間が経過することで, ナノプラズマはフラグメントイオンとして十分に断片化されているのである. また, オリゴマーフラグメントイオンの NIR レーザーによる光解離は, Ar^{1+} イオンの収量増加にも寄与していると考えられる.

次に, 膨張しつつある XFEL 誘起ナノプラズマの過渡状態を実時間追跡した結果について見ていく. 図 7(a) に, XFEL-NIR パルス間の遅延時間の関数としてプロットした Ar^{1+} イオンの運動エネルギー分布を示す. 遅延時間 0 ps 近傍において, 数十 eV の運動エネルギーをもつ Ar^{1+} イオン収量の増加が観測された. 遅延時間 0.1 ps および 10 ps における Ar^{1+} イオンの運動エネルギー分布を, XFEL のみを照射した場合とともに, 図 7(b) に示す. XFEL のみを照射した場合 (黒) と比較すると, 遅延時間 10 ps における運動エネルギー分布 (青) では, 低運動エネルギー (0–6 eV) の Ar^{1+} イオンの収量が増加している. これは, NIR プローブパルスによる高励起原子の再イオン化 [33, 34], およびオリゴマーフラグメントイオンの光解離 [60] によって説明できる. XFEL 照射から 10 ps の経過時間において, ナノプラズマは十分に断片化されており, 価数の増加にともなうクーロン斥力の増大はきわめて小さい. そのため, 運動エネルギーの増大はほとんど観測されず, 低運動エネルギーのイオン収量のみが増大している. 図 7(a) の挿入図には, 運動エネルギー 0–6 eV および 6–50 eV の Ar^{1+} イオンの収量を遅延時間の関数としてプロットした. 低速 (0–6 eV) の Ar^{1+} イオンが約 1–3 ps の遅延時間領域で徐々に増加するのに対して, 高速 (6–50 eV) のイオン収量は 0 ps 付近で急速に増加する.

アルゴンクラスターを標的とした XUV ポンプ-NIR プローブ実験にて, 0.6 ps の遅延時間における急激な電子・イオン収量の増大が報告され

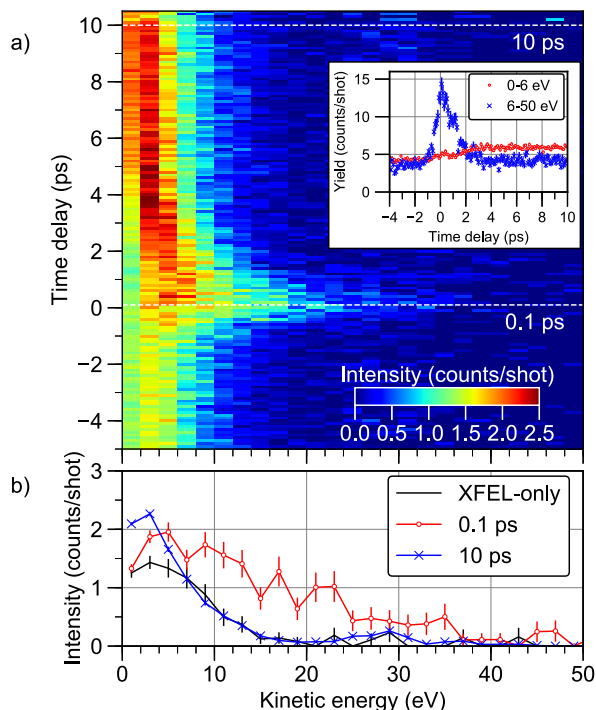


図 7: (a) XFEL–NIR パルス間の遅延時間の関数としてプロットした Ar^{1+} イオンの運動エネルギー分布. アルゴンクラスターの平均クラスターサイズは 1000, XFEL の平均ピークフルエンスは $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$, NIR レーザーの強度は $5.0 \times 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$ である. (b) Ar^{1+} イオンの運動エネルギー分布; (黒) XFEL のみをパルス照射した場合, (赤) 遅延時間 0.1 ps, および (青) 10 ps において, XFEL と NIR レーザーをパルス照射した場合. (a) の挿入図には, 運動エネルギー (赤) 0–6 eV, および (青) 6–50 eV の Ar^{1+} イオンの収量を遅延時間の関数としてプロットした. 文献 [36] より転載.

ている [66]. これは, XUV レーザー照射によって多重電離したクラスターに擬自由電子が捕えられ, これらの擬自由電子が NIR レーザー電場から IBS を介してエネルギーを受けとり, 電子雪崩によってナノプラズマの電離を促進していると説明されている. XMDYN の数値計算結果に基づくと, XFEL 照射後の経過時間 100 fs において, 平均 6 個の擬自由電子が多重電離したクラスターに捕獲されている. 本研究で観測された Ar^{1+} イオンの収量およびエネルギーの増加も, NIR レーザーの照射によって引き起こされる電子雪崩に由来して, ナノプラズマのイオン化が促進され, クーロン反発力の増大にとも

なって高い運動エネルギーをもつフラグメントイオンが放出されたためだと考えられる.

高速 (6–50 eV) な Ar^{1+} イオンの収量は遅延時間 100 fs 以降, 急速に減少していく. これは, 多重電離したクラスターが完全なフラグメントイオンへと断片化することを意味しているのではなく, ゆっくりと膨張する XFEL 誘起ナノプラズマ内から擬自由電子が徐々に失われていくことを意味している. 約 1–2 ps の時間をかけて進行するこの擬自由電子数の減少は, 多重電離したクラスターの膨張にともないクーロンポテンシャルが浅くなることに起因している.

実験結果 (図 8) と XMDYN による数値計算結果 (図 9) を比較していく. 遅延時間 0.2 ps において NIR プローブパルスを照射すると, 熱電子 (0 eV 付近のなだらかな構造) の収量が増大している (図 8(a), 図 9(a)). これは, XFEL 誘起ナノプラズマ内の擬自由電子が NIR レーザー電場からエネルギーを吸収したことを意味している. また, 図 8(b) および図 9(b) においても, 遅延時間 0.1 ps の NIR レーザーパルス照射によって電子雪崩が起き, 高運動エネルギーの Ar^{1+} イオン収量が増大する様子が XMDYN による数値計算によって再現された.

図 8(c) および図 9(c) には, 電子と Ar^{1+} イオンの収量を XFEL パルスと NIR パルスの遅延時間の関数として示している. ~ 0.1 ps における電子と Ar^{1+} イオン収量の急激な増加を XMDYN の数値計算はよく再現した. 数値計算結果は, XFEL 誘起ナノプラズマの擬自由電子の平均数が 1 ps 以内に 1 未満へ減少することを示した. つまり, 3 ps 以降の遅延時間領域において観測された電子・ Ar^{1+} イオン収量の増大は, プラズマ膨張中に電子–イオン再結合によって生じた高励起原子が NIR レーザーパルスによって再イオン化することに起因している.

弱い NIR レーザーパルスをプローブ光として用いた時分割計測は, XFEL 照射によって希ガスクラスター内に誘起される電子・原子核のダイナミクスを追跡するうえで, きわめて有効であることが実証された. また本手法は, moderate

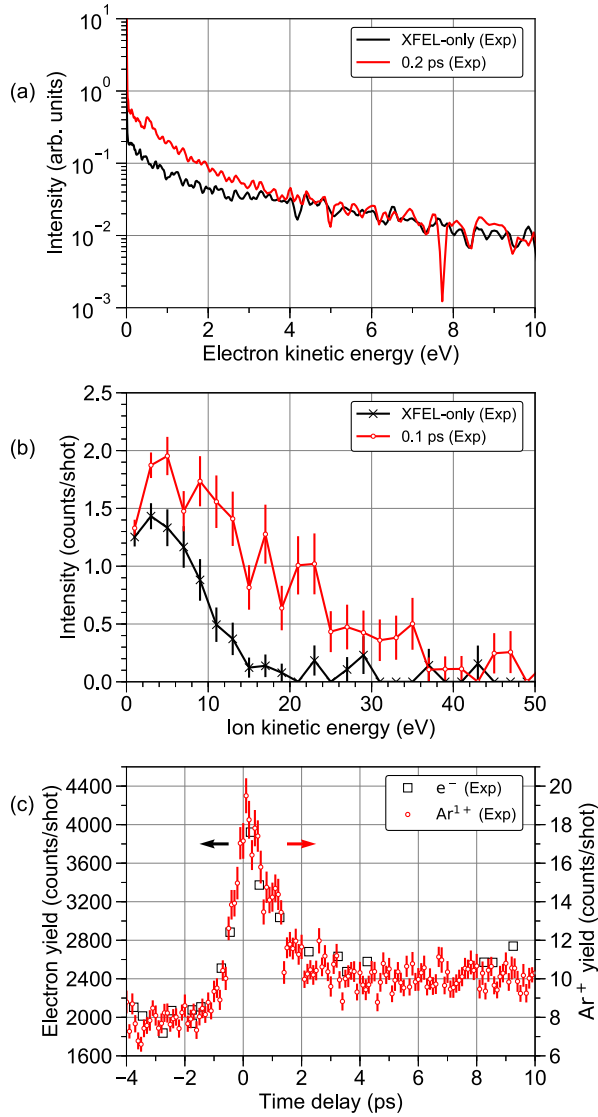


図 8: XFEL ポンプ-NIR プロブ実験によって得られた (a) 電子, (b) イオン運動エネルギー分布, および (c) 遅延時間の関数としてプロットした電子・イオン収量. アルゴンクラスターの平均クラスターサイズは 1000, XFEL の平均ピークフルエンスは $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$, NIR レーザーの強度は $5.0 \times 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$. (a)–(b) の黒線は XFEL のみの運動エネルギー分布である. 文献 [36] より転載.

なピークフルエンスの XFEL を用いた場合, すなわち多重電離の度合いおよびナノプラズマ中の電子密度が低く, 化学反応の寄与が相対的に大きな場合でも適用可能である.

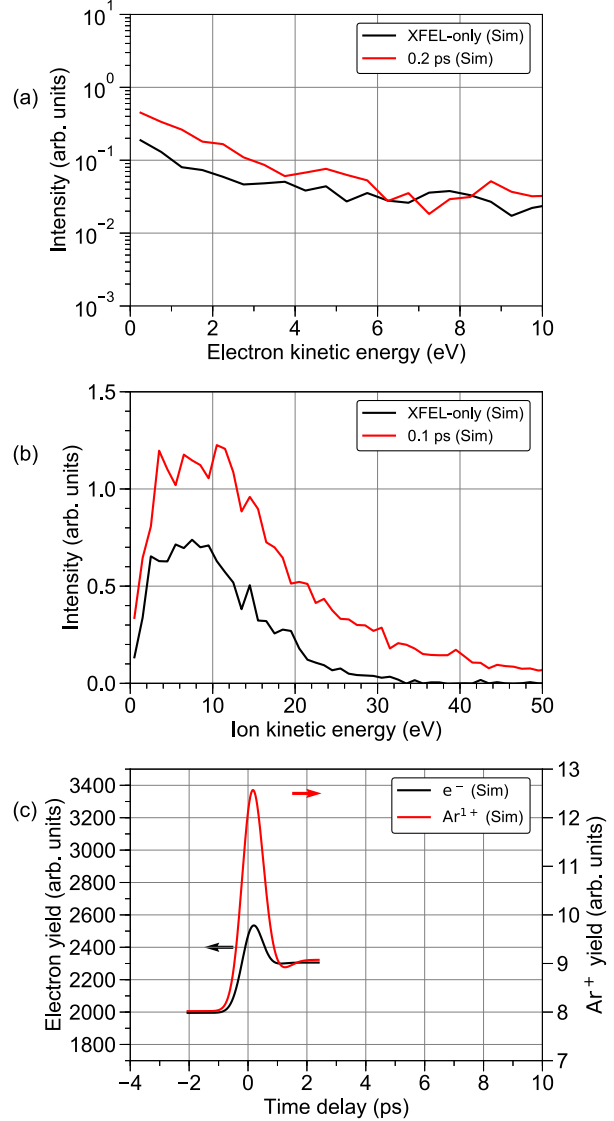


図 9: XMDYN シミュレーションによって得られた (a) 電子, (b) Ar^{1+} イオンの運動エネルギー分布, および (c) 遅延時間の関数としてプロットした電子・ Ar^{1+} イオン収量. アルゴンクラスターの平均クラスターサイズは 1000, XFEL の平均ピークフルエンスは $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$, NIR レーザーの強度は $5.0 \times 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$. クラスターサイズ分布, および focal volume effect を考慮している. (a)–(b) の黒線は XFEL のみの運動エネルギー分布である. 文献 [36] より転載.

7. XFEL 誘起ナノプラズマにおける熱電子放出の抑制

本節では, 希ガスクラスターのサイズに着目し, XFEL 誘起ナノプラズマの生成・崩壊ダイナミックスについて考えていく. たとえば, 生体

内のナノ粒子では、タンパク質が数 nm から数十 nm, ウィルスが数百 nm の大きさをもつ。また、量子サイズ効果に代表されるように、半導体ナノ粒子の物理化学特性はその粒径に大きく依存する。すなわち、XFEL 利用研究を生命科学や材料工学などへ展開していくうえでも、XFEL 誘起ダイナミックスのナノ粒子サイズ依存性を明らかにすることはきわめて有意義である。

我々は、クラスターサイズ、 $N = \sim 1000 - \sim 50000$ のクリプトンクラスター(Kr_N)へ XFEL (5.6 keV) をパルス照射した後の電子・原子核の実空間ダイナミックスを XMDYN による数値計算によって追跡した (図 10) [50]。クリプトン原子はアルゴン原子よりもファンデルワールス相互作用が大きく、より大きな希ガスクラスターを生成することができる。ここでは、focal volume effect は考慮せずに、XFEL のピークフルエンスを $7.8 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ とした。たとえば、 Kr_{50000} へピークフルエンス $7.8 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ の XFEL をパルス照射すると、約 1300 個の原子が内殻光イオン化する。

一原子あたりの平均電荷 (図 10(a)) は、内殻光イオン化およびオージェカスケードによって、XFEL 照射直後 (0 fs) から急激に増加する。その後、オージェ電子による衝突イオン化に由来して、平均電荷は ~ 100 fs まで緩やかに増加する。ただし、最大のクラスターサイズ ($N = 50141$) においても、一原子あたりの平均電荷は $1/3$ 程度である。一原子あたりの擬自由電子の数 (図 10(b)) も平均電荷とよく似た時間発展を示す。とくに、平均電荷と擬自由電子数の減少速度が ~ 100 fs 以降でよく一致しており、これらの減少が主に電子-イオン再結合に由来していることがわかる。

ここで、最も特徴的なクラスターサイズ依存性を示す一原子あたりのクラスター外へ脱出する電子の数 (図 10(c)) に着目したい。最小のクラスターサイズ、 $N = 1055$ では、XFEL 照射後も多重電離したクラスターのクーロンポテンシャルから電子が緩やかに脱出していくのに対して、それ以外のクラスターサイズでは、数十 fs から 1 ps にいたるまで、脱出電子数は増加しない。ク

ラスターサイズ、 $N \geq 5017$ では、一原子あたりの脱出電子数は約 5.0% であり、高い運動エネルギーをもつ光電子 (約 2.5%) と LMM オージェ電子 (約 2.5%) のみが寄与している。5.6 keV の X 線はクリプトン原子の $2s$, $2p$ 軌道のどちらも内殻光イオン化することができる。 $2p$ 空孔は分岐比約 90% [44] で高運動エネルギーの LMM オージェ電子を放出し、 $2s$ 空孔は分岐比約 76% [44] で LLM Coster-Kronig decay によって低運動エネルギーの電子を放出し、後続した LMM オージェ崩壊で高速の電子を放出することに注意されたい。 $N = 50141$ では、多重電離したクラスターから脱出できた電子数 (図 10(c)) は、擬自由電子の数 (図 10(b)) と比べるとほぼ一桁小さい。

図 10(d) は擬自由電子の平均運動エネルギーを示している。擬自由電子の数 (図 10(b)) が ~ 100 fs まで緩やかに増加するのに対して、擬自由電子の平均運動エネルギーは XFEL 通過後からただちに減少している。これは、クラスター内の原子との非弾性散乱によって、二次電子がフェムト秒の時間スケールで運動エネルギーを失うことを意味している。したがって、XFEL 通過後、ナノプラズマの電子系はただちに冷却されはじめるのである。初期段階では、衝突イオン化等によるエネルギー損失、 ~ 100 fs 以降では、電子-イオン再結合およびプラズマ膨張が電子系を冷却する。クラスター半径の時間発展 (図 10(e)) によると、プラズマ膨張速度はかなり遅く、 $N = 50141$ では、1 ps 経過しても、その直径は XFEL 照射前の $5/4$ 倍程度である。図 10(f) には、 Kr^{1+} イオンの平均運動エネルギーを示している。クラスターサイズ、 $N = 1055$ では、経過時間 ~ 800 fs までに電子系からエネルギーを受けとった Kr^{1+} イオンの平均運動エネルギーは一定値 (~ 8 eV) に達する。一方、クラスターサイズ、 $N \geq 5017$ では、1 ps 経過後も Kr^{1+} イオンは加速されつづけ、電子系と (原子・) イオン系が熱平衡に達していないことがわかる。

ここからは、クラスターサイズ、 $N = 50141$ の数値計算結果に着目する。図 11 に、XFEL 照射

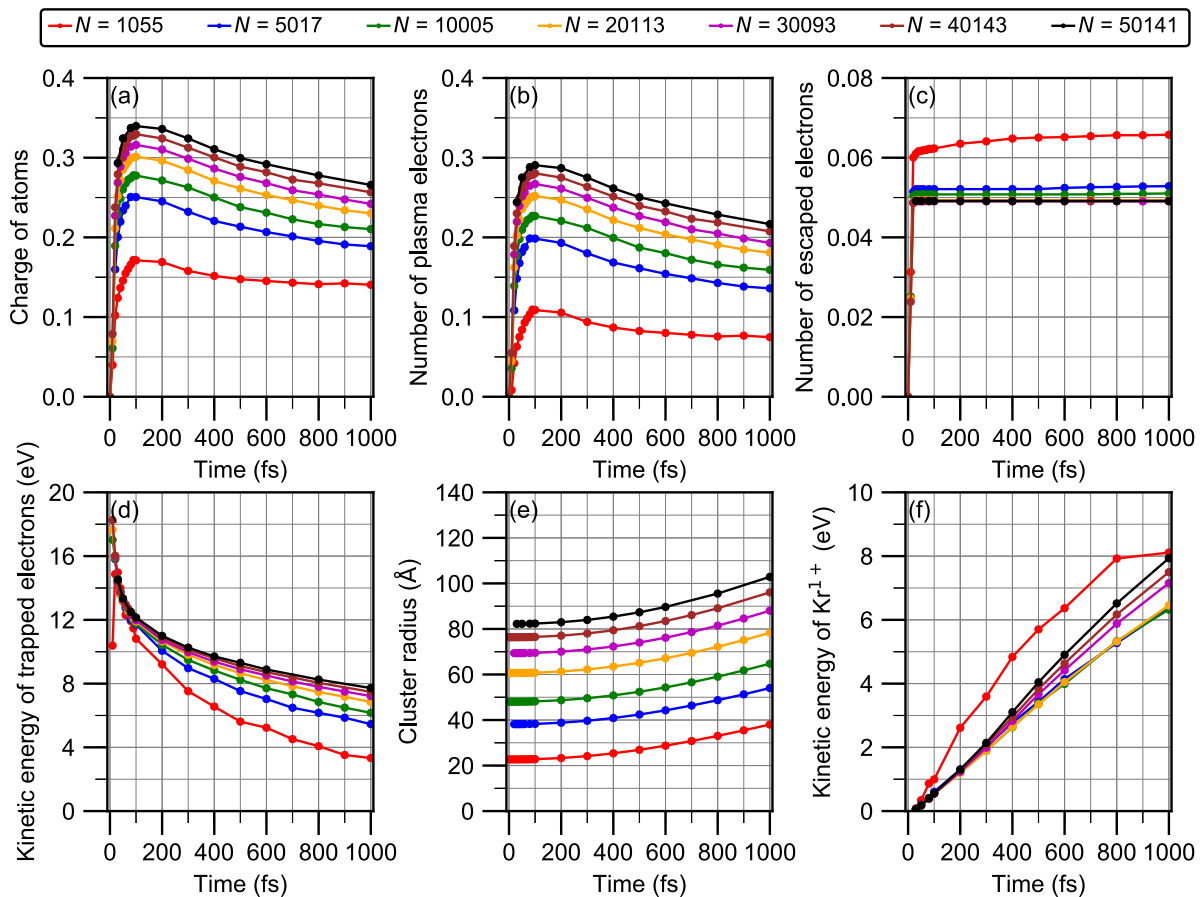


図 10: XMDYN により得られたクリプトンクラスターへの XFEL (5.6 keV, $7.8 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$) のパルス照射に続いた電子・原子核ダイナミックスの時間発展: (a) 一原子あたりの平均電荷, (b) 一原子あたりの擬自由電数の平均, (c) 一原子あたりの脱出電子数の平均, (d) 擬自由電数の平均運動エネルギー, (e) クラス

ターの平均半径 R , (f) Kr^{1+} イオンの平均運動エネルギー. ただし, $R = \frac{5}{3} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i^2}$ として定義した.

N は原子数, r は中心からの距離である. Focal volume effect は考慮していない. 文献 [50] より転載.

によって多重電離したクリプトンクラスターのクーロンポテンシャルの時間発展を示す. XFEL 照射後 30 fs において, クーロンポテンシャルの深さは ~ 450 eV であり, 擬自由電子の平均運動エネルギー (~ 18 eV; 図 10(d) 参照) よりもはるかに深い. 電子-イオン再結合およびナノプラズマの膨張にともなって, クーロンポテンシャルは徐々に浅くなる. しかし, 経過時間 1 ps においても, その深さ (~ 160 eV) は, 擬自由電子の平均運動エネルギー (~ 8 eV) よりも 20 倍程度の深さをもつ. 擬自由電子の平均運動エネルギー (図 10(d)) と同様に, クーロンポテンシャルの深さも時間に対して漸近的なふるまいを示す (図 11 挿入図参照). これらの漸近的な時間

依存性から, 経過時間 1 ps 以降においても, 熱電子の放出は抑制されつづけると予想される.

それでは, Kr_{50000} における時分割計測の実験結果を見ていく. 図 12 に, XFEL-NIR パルス間の遅延時間の関数としてプロットした Kr^{1+} , Kr^{2+} イオンの運動エネルギー分布を示す. ここで, XFEL の平均ピークフルエンスは $15 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ である. Focal volume effect に由来して低強度な XFEL の寄与が大きくなることを考慮すれば, ピークフルエンス $7.8 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ で行った XMDYN の数値計算結果とこの実験結果を比較することができる. ~ 1 ps の遅延時間において, イオンの収量および運動エネルギーの増大が観測された. XFEL 誘起ナノプラズマの電子密度

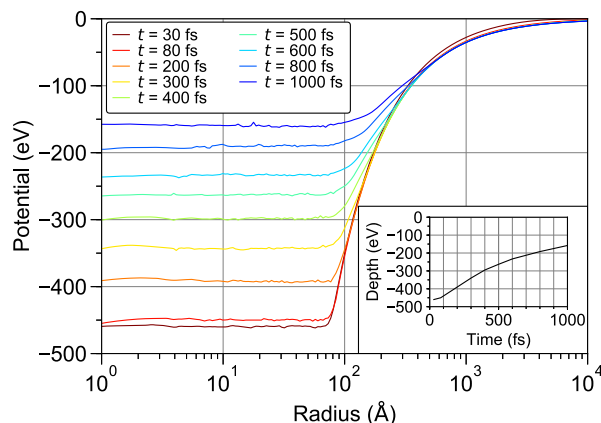


図 11: XMDYN シミュレーションによって得られた、多重電子したクリプトンクラスター（クラスターサイズ 50141）のクーロンポテンシャルの時間発展。挿入図は、XFEL 照射後の経過時間の関数としてプロットしたポテンシャル深さ。文献 [50] より転載。

を考慮すると、このイオン収量・エネルギーの増加は、NIR レーザー電場による surface plasmon resonance [26, 29] に起因している可能性が高い。

均一な電子密度をもつナノプラズマの surface plasmon resonance は、Ditmire ら [29] によって、次のように説明されている。ナノプラズマのレーザー電場からのエネルギー吸収効率はその電子密度 n_e に依存する。 n_e がレーザー周波数 ω と共鳴条件を満たすと、擬自由電子は効率的にレーザー電場からエネルギーを吸収する。一方で、 n_e が高い場合、すなわち $\frac{n_e}{n_{\text{crit}}} \gg 3$ （ただし $n_{\text{crit}} = \frac{m_e \omega^2}{4\pi e^2}$ は critical electron density であり、 m_e は電子の質量、 e は電気素量である。）の場合、高密度の電子に遮蔽され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る。たとえば、高強度レーザーをパルス照射した直後のナノプラズマの電子密度がこれに該当する。図 13 には、クラスターサイズ 50141 のクリプトンクラスターにおける電子密度分布の XMDYN による数値計算結果を示す。XFEL 照射直後（30 fs）での電子密度は $\sim 8.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、波長 800 nm の NIR レーザーにおける n_{crit} ($1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) の 3 倍よりも十分に大きい。ナノプラズマの膨張や電子-イオン

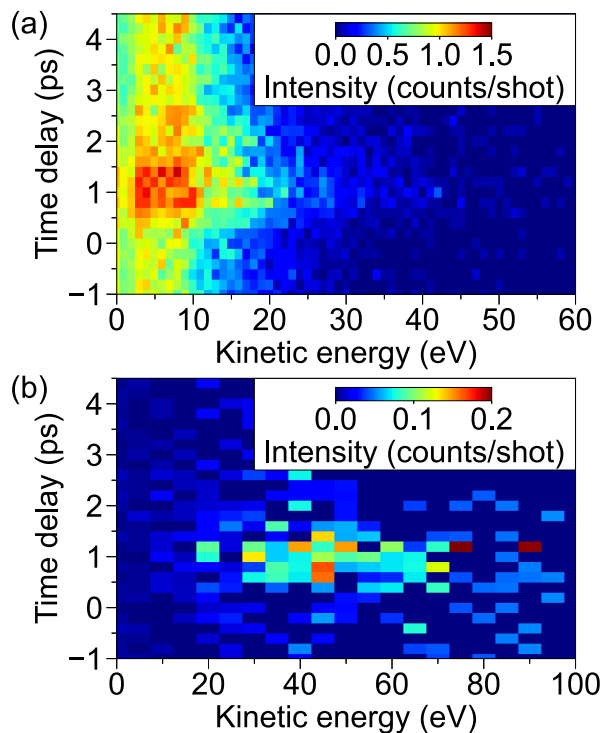


図 12: XFEL-NIR パルス間の遅延時間の関数としてプロットした (a) Kr^{1+} , (b) Kr^{2+} イオンの運動エネルギー分布。クリプトンクラスターの平均サイズ: 50000, XFEL の平均ピークフルエンス: $\sim 15 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$, NIR レーザーの強度: $5.0 \times 10^{13} \text{ W}/\text{cm}^2$ 。文献 [50] より一部転載。

再結合にともなって電子密度は徐々に減少していく（図 13 参照）。経過時間 600 fs 付近において、ナノプラズマの電子密度は共鳴条件 ($n_e = 3n_{\text{crit}} = 5.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) を満たす。つまり、surface plasmon resonance は XFEL 照射直後（0 fs）ではなく、電子密度が共鳴条件を満たす遅延時間（ $\sim 600 \text{ fs}$ ）にて起こるのである。これは、6 節で述べた電子雪崩によるイオン収量増加が XFEL 照射直後から引き起こされるのとは対照的である。ここで、moderate なピークフルエンスの XFEL を Ar_{1000} へ照射した場合では、高電子密度なナノプラズマが形成されず、共鳴条件が満たされなかったことに注意されたい。NIR レーザー電場からエネルギーを吸収した擬自由電子は、ナノプラズマ中の原子・イオンをさらに衝突イオン化し、 Kr^{1+} , Kr^{2+} イオンの収量・運動エネルギーの増加を引き起こす。共鳴条件を満たすよりも遅い遅延時間領域では、NIR

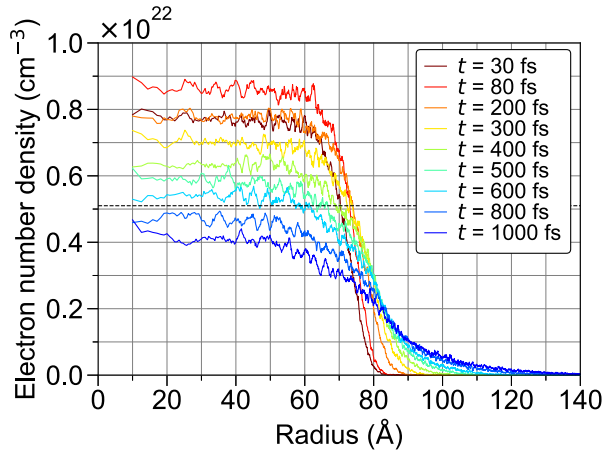


図 13: XMDYN によって得られた, クラスタサイズ 50141 のクリプトンクラスターにおけるナノプラズマ電子密度の時間発展. 破線は $3n_{\text{crit}} = 5.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ を示している. 文献 [50] より一部転載.

レーザーからのエネルギー吸収効率は徐々に低下していく. そのため, $\sim 2 \text{ ps}$ 以降では, イオン収量の増大が観測されていない.

イオン収量の増加は, NIR レーザーから擬自由電子へのエネルギー吸収に由来しており, その遅延時間依存性もナノプラズマの電子密度減少によって説明できる. しかし, 図 14 に示すように, $\sim 0.2 \text{ eV}$ 以下の運動エネルギー領域を除いて, 電子収量には明瞭な遅延時間依存性が観測されなかった. 遅延時間 0.6 ps において, 擬自由電子がエネルギーを吸収しているにもかかわらず, 熱電子放出に明瞭な遅延時間依存性がみられないのはなぜだろうか? ここでは, surface plasmon resonance が起こる時の多重電離したクラスターのクーロンポテンシャルの深さが鍵となる. 図 11 より, 共鳴条件が満たされるであろう遅延時間 ($\sim 600 \text{ fs}$) におけるポテンシャルの深さは $\sim 240 \text{ eV}$ である. Surface plasmon resonance によって, この深いクーロンポテンシャルを超えるまで擬自由電子を加熱できれば, たしかに熱電子放出の増大が期待できる. しかし, 図 12 でみられたように, 擬自由電子はナノプラズマ中の原子・イオンを衝突イオン化し, surface plasmon resonance によって獲得した運動エネルギーを失っていく. そのた

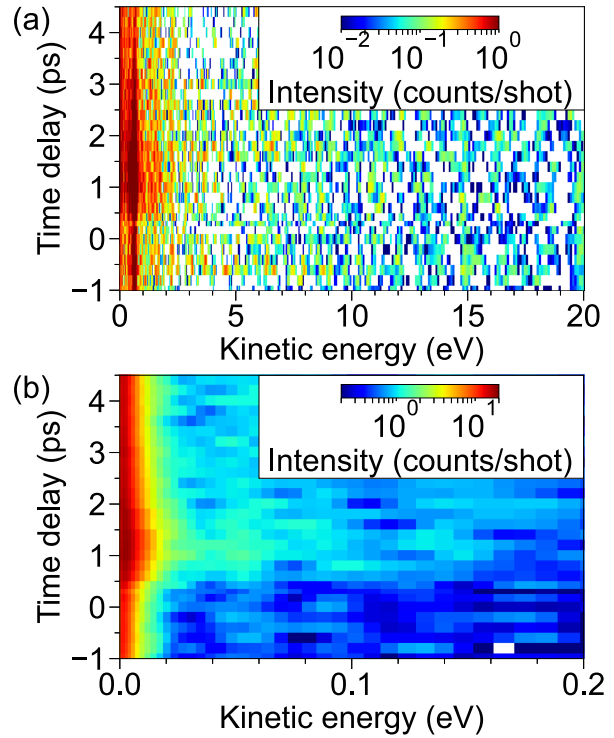


図 14: XFEL-NIR パルス間の遅延時間の関数としてプロットした電子の運動エネルギー分布. クリプトンクラスターの平均サイズ: 50000, XFEL の平均ピークフルエンス: $\sim 15 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$, NIR レーザーの強度: $5.0 \times 10^{13} \text{ W}/\text{cm}^2$. (a) 20 eV , (b) 0.2 eV までの電子をプロット. 文献 [50] より一部転載.

め, 電子スペクトル上において, surface plasmon resonance の寄与は熱電子の収量・エネルギーの増大として直接的には観測されない.

Surface plasmon resonance の結果として, 中性原子がさらにイオン化され, 高電子密度のナノプラズマが形成される. このような高い電子・イオン密度のナノプラズマ内部では, きわめて効率的に電子-イオン再結合が進行すると期待される. ここで, $\sim 0.2 \text{ eV}$ 以下の運動エネルギー領域において電子収量の増大が観測されている (図 14(b)). XFEL のみをパルス照射した際に得られた運動エネルギー 0.2 eV 以下の領域における電子スペクトルを図 15 に示す. 0.02 eV から 0 eV にかけて, 電子収量は劇的に増大している. 赤破線は減衰定数 5.5 meV の指数関数である. このような meV 領域の低エネルギー電子の信号は, XUV レーザー実験でも報告されて

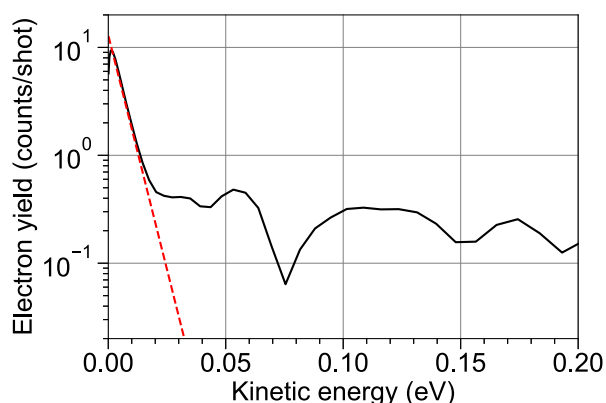


図 15: 5.6 keV の XFEL パルス照射にともなうクリプトンクラスターから放出される電子のエネルギー分布. 平均クラスターサイズ: 50000, XFEL の平均ピークフルエンス: $\sim 15 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$. 赤破線は減衰定数が 5.5 meV の指数関数. 文献 [50] より一部転載.

おり, ナノプラズマの崩壊にともない生じた高 Rydberg 原子が VMI 電子スペクトロメータの作り出す静電場によってイオン化されたことに起因している [67]. これより, 図 14(b) にて観測された meV 領域における電子収量の増加は, surface plasmon resonance に後続した効率的な電子-イオン再結合による高 Rydberg 原子数の増強に由来すると考えられる.

8. XFEL 誘起ナノプラズマ誕生の瞬間

最後に, XFEL 照射によってナノプラズマが形成されるごく初期段階, すなわち XFEL 誘起ナノプラズマ誕生の瞬間を捉えた研究成果 [47] について紹介したい. 図 16(a) に, XFEL-NIR パルス間の遅延時間の関数としてプロットした Xe^{1+} および Xe^{2+} イオンの収量を示す. ここでは, 平均クラスターサイズ 5000 のキセノンクラスターを標的とした. XFEL の平均ピークフルエンスは $\sim 30 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ であり, Xe_{5000} への照射によって平均 2800 個の原子が内殻光イオン化される. また, 3 節で述べたように XFEL-NIR パルス間の到達時間差をパルス毎に計測することで, 時分割計測の時間分解能は約 50 fs まで向上している [47]. Xe^{2+} イオンの収量は, 遅延

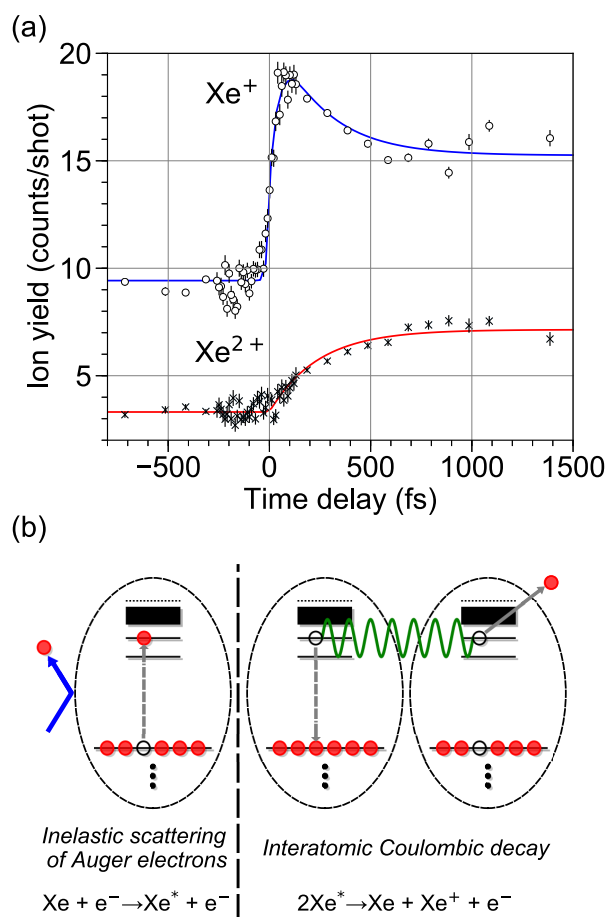


図 16: (a) XFEL-NIR パルス間の遅延時間の関数としてプロットした Xe^{1+} (○) および Xe^{2+} (×) イオン収量. キセノンクラスターの平均クラスターサイズは 5000, XFEL の平均ピークフルエンスは $\sim 30 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$, NIR レーザーの強度は $5.0 \times 10^{13} \text{ W}/\text{cm}^2$ である. 実線は, 連立速度方程式に基づいたモデル計算の結果である. (b) オージェ電子による中性原子の非弾性散乱と Interatomic Coulombic decay の模式図. 文献 [47] より転載.

時間に対して徐々に増加し, ~ 800 fs 付近で最大となる. この Xe^{2+} イオン収量の緩やかな増加は NIR レーザーパルスによる surface plasmon resonance (7 節参照) に由来する.

次に, 遅延時間 0 fs 付近における突発的な Xe^{1+} イオン収量の増加, およびそれに後続した緩やかな減少に着目する. 第一に, Xe^{2+} イオン収量の増加をもたらすプラズマ膨張よりもはるかに速い時間スケールで Xe^{1+} イオン収量の増加が起きている. すなわち, この Xe^{1+} イオン収量の遅延時間依存性は, まさに 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に由来している可能性が高い。

突発的な Xe^{1+} イオン収量増加の原因について考える。我々は、励起原子の NIR プロブレーザーによる光イオン化に由来すると仮定した。6 節においても同様の光イオン化について述べたが、そこでは、電子-イオン再結合 [36] によって励起状態の原子が生じていた。しかし、この電子-イオン再結合は、ピコ秒の時間スケールで進行するナノプラズマの膨張にともない起こるため、XFEL 照射直後 (0 fs) における励起キセノン原子 (Xe^*) の生成に寄与するとは考えにくい。そこで、我々は、0 fs 付近における Xe^* 生成メカニズムとして、オージェカスケードによって放出される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 (図 16(b) 左) を仮定した。

それでは、突発的な増加に後続した Xe^{1+} イオンの緩やかな収量減少、すなわち Xe^* 数の減少はどのような過程に由来するのか？それは、Inter-atomic Coulombic decay (ICD) [68] に代表されるような励起原子間の電子相関過程だと予想される。ICD では、二つの励起原子の間で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失活していく (図 16(b) 右参照) [68–70]。本研究で用いた NIR レーザーの強度 ($5.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) では基底電子状態の Xe 原子をイオン化するのは難しい。結果として、ICD 過程を介した Xe^* の減少に由来して、NIR レーザー照射にともなう光イオン化による Xe^{1+} イオン生成量が減少する。

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よる Xe^* の失活の時間スケールを明らかにすべく、連立速度方程式に基づいたモデル計算により、 $\text{Xe}^{1+} \cdot \text{Xe}^{2+}$ イオン収量の遅延時間依存性を再現した。モデル計算では、XFEL のパルス照射による Xe^* および Xe^{1+} , Xe^{2+} イオンの生成確率、NIR レーザーのパルス照射による Xe^* および Xe^{1+} イオンのイオン化確率、二つの Xe^*

が原子間電子相関により Xe と Xe^{1+} イオンへと遷移する確率などをフリーパラメータとして組み込み、フィッティングによってこれらの生成確率や時定数を抽出した。モデル計算の詳細については文献 [47] を参照されたい。

モデル計算の結果 (図 16(a) 実線), Xe^* はわずか 12 fs の時定数で生成することが示された。5.5 keV の X 線吸収にともないキセノン原子の L 殻に空孔が生成する。L 殻に空孔が生じたキセノンイオンの寿命から、 Xe^* の生成はオージェカスケードの間に起こると理解できる。さらに、 Xe^* 脱励起の時定数は 250 fs だった。原子間電子相関による脱励起の時定数は、励起状態や原子間距離および、励起原子の数に依存する。しかし、実験および理論計算 [69, 70] において、希ガスクラスターにおける ICD の時定数は数百 fs 程度の時間スケールだと報告されている。本研究で得られた時定数から、 Xe^* の脱励起は ICD に由来している可能性が高い。

XFEL 照射後、わずか ~10 fs というごく短い経過時間において、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 Xe^* が生成するだけでなく、原子間電子相関によって Xe^* が脱励起するという現象は、XFEL 誘起ナノプラズマが形成されるごく初期段階における電荷再分配およびエネルギー移行に深く関与していると考えられる。すなわち、我々は XFEL 誘起ナノプラズマの誕生へといたるその入り口を捉えたのである。

9. まとめ・今後の展望

我々は、硬 X 線レーザーの照射により誘起される電子・原子核ダイナミックスに着目し、XFEL のパルス照射にともない希ガスクラスターから放出される電子・イオンの運動エネルギー分布を計測した。XMDYN の数値計算結果と比較することで、moderate なピークフルエンス領域においては、熱電子放出や電子-イオン再結合のみならず放射線誘起化学反応も XFEL 誘起ダイナミックスを支配していることを明らかにした [40]。さらに、低強度の NIR レーザーをプロ-

ブ光として用いた時分割計測により、膨張しつつある XFEL 誘起ナノプラズマの過渡状態を実時間追跡した [36]. また、XFEL 誘起ダイナミクスに対するナノ粒子のサイズ依存性に着目し、比較的大きなクリプトンクラスター ($N \geq \sim 5000$) において熱電子放出が大きく抑制されることを明らかにした [50]. 最後に、XFEL ポンプ-NIR プロブ法における時間分解能を約 50 fs まで向上することで、XFEL 誘起ナノプラズマ形成のごく初期段階に対する Xe^* の生成・失活の寄与を明らかにした [47].

硬 X 線レーザーが誘起する電子・原子核ダイナミクスそのものに我々は着目してきたが、XFEL は未知構造の決定 [5-7] や光誘起反応の観測 [8-10] などを実現する強力なプローブレーザー光でもある. たとえば、光子エネルギーの異なる二つの XFEL パルス (二色 XFEL パルス) を用いた時分割 X 線回折イメージングは、硬 X 線レーザーが誘起する原子核ダイナミクスを 10 fs 程度の高時間分解能および原子スケールの空間分解能にて観測することを可能にする [71]. 我々は、SACLA の二色 XFEL パルスを用いた時分割 X 線回折イメージングを試み、硬 X 線レーザーによって誘起される原子核ダイナミクスについてさらなる研究を進めている.

10. 謝辞

若手奨励賞の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を PI とした国際共同研究グループ (京都大学、広島大学、他 10 大学・機関) のもとで得られた. 上田潔教授をはじめとした、引用文献 [36, 40, 47, 50] の共著者の方々に御礼を申しあげる. 京都大学の永谷清信助教には、本稿の執筆にあたり貴重なご意見をいただいた. XMDYN 計算結果を提供してくださった 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、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、SACLA 利用研究課題 (課題番号 2014A8040, 2014B8057, 2015B8057) として実施された. また、二色 XFEL パルス-時分割 X 線回折イメージングは、SACLA 利用研究課題 (課題番号 2017B8056) として実施された. ここに感謝申しあげる.

最後に、若手奨励賞を受賞賜るにあたり、東北大学多元物質科学研究所にて X 線自由電子レーザー研究のやりがいを示してくださった上田潔教授、東京工業大学大学院博士課程にて指導教員として原子分子物理学の基礎をご教示してくださった河内宣之教授、アルゴンヌ国立研究所にて多くの国際共同研究の機会を与えてくださった Christoph Bostedt 教授、および現所属である東京農工大学にて生体分子に対する放射線化学反応という新たな研究分野へと導いてくださった鶴飼正敏教授に厚く御礼申しあげる.

参考文献

- [1] P. Emma *et al.*, Nat. Photonics **4**, 641 (2010).
- [2] T. Ishikawa *et al.*, Nat. Photonics **6**, 540 (2012).
- [3] J. Stöhr, Phys. Rev. Lett. **118**, 024801 (2017).
- [4] W. Ackermann *et al.*, Nat. Photonics **1**, 336 (2007).
- [5] H. N. Chapman *et al.*, Nature **470**, 73 (2011).
- [6] M. M. Seibert *et al.*, Nature **470**, 78 (2011).

- [7] L. Redecke *et al.*, Science **339**, 227 (2013).
- [8] W. Zhang *et al.*, Nature **509**, 345 (2014).
- [9] P. Wernet *et al.*, Nature **520**, 78 (2015).
- [10] Z.-H. Loh *et al.*, Science **367**, 179 (2020).
- [11] L. Young *et al.*, Nature **466**, 56 (2010).
- [12] S. M. Vinko *et al.*, Nature **482**, 59 (2012).
- [13] H. Yoneda *et al.*, Nature **524**, 446 (2015).
- [14] W. Decking *et al.*, Nat. Photonics **14**, 391 (2020).
- [15] H.-S. Kang *et al.*, Nat. Photonics **11**, 708 (2017).
- [16] E. Prat *et al.*, Nat. Photonics **14**, 748 (2020).
- [17] E. A. Seddon *et al.*, Rep. Prog. Phys. **80**, 115901 (2017).
- [18] L. Young *et al.*, J. Phys. B **51**, 032003 (2018).
- [19] T.-Y. Lan, P.-N. Li and T.-K. Lee, New. J. Phys. **16**, 033016 (2014).
- [20] B. Rudek *et al.*, Nat. Photonics **6**, 858 (2012).
- [21] H. Fukuzawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 173005 (2013).
- [22] M. Hoener *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 253002 (2010).
- [23] K. Motomura *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 2944 (2015).
- [24] A. Rudenko *et al.*, Nature **546**, 129 (2017).
- [25] U. Saalmann, C. Siedschlag and J. M. Rost, J. Phys. B **39**, R39 (2006).
- [26] Th. Fennel *et al.*, Rev. Mod. Phys. **82**, 1793 (2010).
- [27] H. Thomas *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 133401 (2012).
- [28] T. Tachibana *et al.*, Sci. Rep. **5**, 10977 (2015).
- [29] T. Ditmire, T. Donnelly, A. M. Rubenchik, R. W. Falcone, and M. D. Perry, Phys. Rev. A **53**, 3379 (1996).
- [30] I. Last and J. Jortner, Phys. Rev. A **62**, 013201 (2000).
- [31] M. Rusek and A. Orłowski, Phys. Rev. A **71**, 043202 (2005).
- [32] B. Ziaja, H. Wabnitz, E. Weckert and T. Möller, New. J. Phys. **10**, 043003 (2008).
- [33] B. Schütte *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 253401 (2014).
- [34] K. Nagaya *et al.*, J. Phys. Commun. **5**, 015014 (2021).
- [35] M. Yabashi *et al.*, J. Phys. B **46**, 164001 (2013).
- [36] Y. Kumagai *et al.*, Phys. Rev. A **101**, 023412 (2020).
- [37] Y. Inubushi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 144801 (2012).
- [38] M. Kato *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 023503 (2012).
- [39] K. Tono *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **82**, 023108 (2011).
- [40] Y. Kumagai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 223201 (2018).
- [41] O. F. Hagena, Surf. Sci. **106**, 101 (1981).
- [42] A. G. Kochur, V. L. Sukhorukov, A. I. Dudenko, and Ph. V. Dcmekhin, J. Phys. B **28**, 387 (1995).
- [43] M. O. Krause and T. A. Carlson, Phys. Rev. **158**, 18 (1967).
- [44] A. G. Kochur, A. I. Dudenko, V. L. Sukhorukov and I. D. Petrov, J. Phys. B **27**, 1709 (1994).
- [45] T. Tonuma *et al.*, J. Phys. B **20**, L31 (1987).
- [46] T. Katayama *et al.*, Struct. Dyn. **3**, 034301 (2016).
- [47] Y. Kumagai *et al.*, Phys. Rev. X **8**, 031034 (2018).
- [48] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3477 (1997).
- [49] H. Fukuzawa, K. Nagaya and K. Ueda, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A

- 907**, 116 (2018).
- [50] Y. Kumagai *et al.*, J. Phys. B **54**, 044001 (2021).
 - [51] I. Last and J. Jortner, Phys. Rev. A **75**, 042507 (2007).
 - [52] M. Arbeiter and Th. Fennel, Phys. Rev. A **82**, 013201 (2010).
 - [53] T. Raitza, G. Röpke, H. Reinholz and I. Morozov, Phys. Rev. E **84**, 036406 (2011).
 - [54] Z. Jurek, S.-K. Son, B. Ziaja and R. Santra, J. Appl. Cryst. **49**, 1048 (2016).
 - [55] S.-K. Son, L. Young and R. Santra, Phys. Rev. A **83**, 033402 (2011).
 - [56] M. Hoener *et al.*, J. Phys. B **41**, 181001 (2008).
 - [57] T. Gorkhover *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 245005 (2012).
 - [58] H. Murakami, K. Nagaya, Y. Ohmasa, H. Iwayama, and M. Yao, J. Chem. Phys. **126**, 054306 (2007).
 - [59] H. Iwayama *et al.*, J. Phys. B **42**, 134019 (2009).
 - [60] B. Schütte *et al.*, J. Phys. B **48**, 185101 (2015).
 - [61] E. E. Polymeropoulos, S. Löffler and J. Brickmann, Z. Naturforsch. Teil A, **40**, 516 (1985).
 - [62] W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **68**, 402 (1978).
 - [63] F. X. Gadea and I. Paidarová, Chem. Phys. **209**, 281 (1996).
 - [64] A. Wüest and F. Merkt, J. Chem. Phys. **120**, 638 (2004).
 - [65] Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.120.223201>.
 - [66] B. Schütte *et al.*, Phys. Rev. Lett. **116**, 033001 (2016).
 - [67] B. Schütte, M. Arbeiter, Th. Fennel, M. J. J. Vrakking and A. Rouzée, Phys. Rev. Lett. **112**, 073003 (2014).
 - [68] L. S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli, Phys. Rev. Lett. **79**, 4778 (1997).
 - [69] A. I. Kuleff, K. Gokhberg, S. Kopelke and L. S. Cederbaum, Phys. Rev. Lett. **105**, 043004 (2010).
 - [70] B. Schütte *et al.*, Nat. Commun. **6**, 8596 (2015).
 - [71] K. R. Ferguson *et al.*, Sci. Adv. **2**, e1500837 (2016).

高速重イオン衝突による 固体中に埋め込まれた金属ナノ粒子の楕円化変形（前編）

雨倉宏

物質・材料研究機構 〒 305-0003 茨城県つくば市桜 3-13

amekura.hiroshi@nims.go.jp

令和 5 年 2 月 16 日原稿受付

シリカガラスなどの固体中に埋め込まれて形成された金属ナノ粒子に対して十数 MeV 以上の高エネルギー重イオン（高速重イオン）を照射すると、照射前はほぼ球形だったナノ粒子がイオンビームと同方向に伸び、葉巻型の回転楕円体 (prolate spheroid) やナノロッドのような形に変形する。本解説（前編）ではこの現象の特徴的な挙動に関する実験結果を紹介する。そして現象を金属ナノ粒子及びシリカガラスの固体電子系と高速重イオンとの“衝突”という観点から解釈し、引き続き起こる固体電子系の励起、格子系へのエネルギー伝達、金属ナノ粒子の融解や気化などを考察する。

1. 前夜 – イオン注入による透明固体 中への“球形”金属ナノ粒子の形成 –

酸化物などの透明固体中に分散させた金属ナノ粒子は表面プラズモン共鳴 (SPR) 効果によりナノサイズ領域での光電場増強が起こり、有望な光非線形媒質、光で光を制御する光スイッチなどへの展開が提案されてきた。

そのため、1980 年代後半～2000 年代にかけて、数十 keV から数 MeV のエネルギーで金属イオンを SiO_2 や Al_2O_3 をはじめとした透明酸化物固体などに、固溶限界を超えて多量に注入し、ナノ粒子を形成させる研究が多数行われた[1]。（なお 2010 年代以降は当該分野の研究者数は減った印象だが、確実に重要な進展（例えば Ref. [2]）が得られているように思う。）イオン注入法によるナノ粒子形成の原理は極めてシンプルで、あまり高くない数十 keV から数 MeV のエネルギーの金属イオンを、極めて高いフルエンス $10^{16} \sim 10^{17}$ ions/cm² まで注入することである。（この程度のフルエンスの注入により、数～数十%の濃度の金属原子が透明酸化物固体中などに導入される。）注入された金属原子は、低フルエンスでは酸化物中に孤立イオンとして固溶するが、注入原子の濃度が固溶限界を越えると、もはや固溶するよりも凝集してナノ粒子を形成した方がエネルギー的に安定となりナノ粒子が自発的に形成される。言わば、水に

塩を少量入れると溶けて塩水になるが、多量に入れると溶けずに塩の塊が析出する現象と似ている。

イオン注入により固体中に原子空孔や格子間原子などの点欠陥が多量に導入されるので、固体中でも凝集するための原子の移動は比較的容易に起こる[1]。なお、イオン注入後に熱処理を行い、注入イオンの熱拡散を増強しナノ粒子の形成を促進することも行われた。

このようにして形成されたナノ粒子は原子拡散の結果として凝集するため、ナノ粒子の形状は等方的な形状（球形）に近い形をとることが多い。当時、本解説の著者もイオン注入でナノ粒子を作る研究を行っていたが、イオン注入法で球形以外の形状を持つナノ粒子の形成は非常に困難であると考えていた。

2. 高速重イオン照射での楕円変形

イオン注入法では球形に近い形状のナノ粒子しか形成できないと考えられていた中、ブレークスルーとなる研究結果が Phys. Rev. B 誌に掲載されたのは 2003 年のことであった[3]。フランスの D'Orleans 等が高速重イオン照射で金属ナノ粒子を nano-rod に変形させたのである。（残念ながら本解説の著者がこの論文を知るのに少し時間を要した。）

一般には「高速重イオン」は核子当たりのエネ

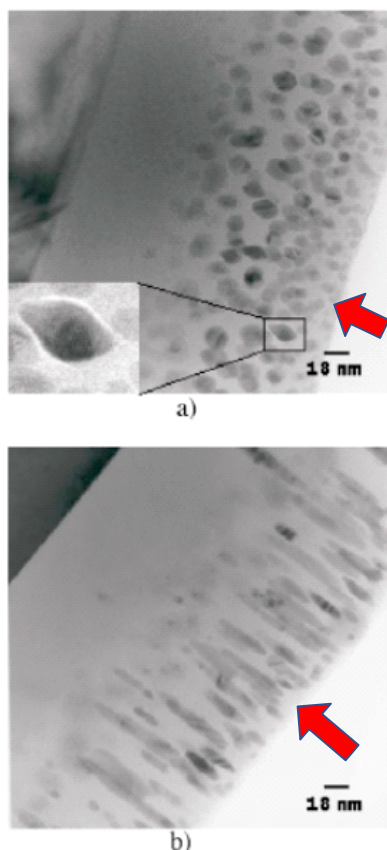


図 1: シリカ中に埋め込まれた Co ナノ粒子に対して 200 MeV のヨウ素イオンを照射した場合の断面 TEM 像. フルエンスが(a) 10^{13} , (b) 10^{14} ions/cm² の場合. 各図に示した矢印の方向からイオン照射が行われている. (Reproduced with permission from [3]. ©(2003) American Physical Society)

ルギーが 1 MeV/u 以上の高エネルギーイオンと定義されることが多いが, ナノ粒子の楕円変形はもう少し低エネルギー, 例えば 0.1 MeV/u 程度でも起こる場合があるようなので注意が必要である. このような高エネルギー重イオンでは, 固体中でのエネルギー損失はほぼ電子的過程(電子励起衝突, 電子的阻止能 S_e)によるもので, 核的過程(原子弾性衝突, 核的阻止能 S_n)によるものがほぼ無視できる($S_e \gg S_n$). 例えば後述の図 1 で用いられる 200 MeV ヨウ素イオンをシリカガラス(SiO_2 , 以下シリカと略記)に照射すると, $S_e = 14.5$ keV/nm, $S_n = 0.050$ keV/nm という値が見積もられ, $S_e \gg S_n$ の関係が確認できる. なお イオン飛程は 21.7 μm という非常に長い値が見積もられ, 高速重イオンは試料深部にまで達する.

この場合, 高速重イオンが衝突する相手はナノ粒子を形成する原子ではなく, 電子系である. 本

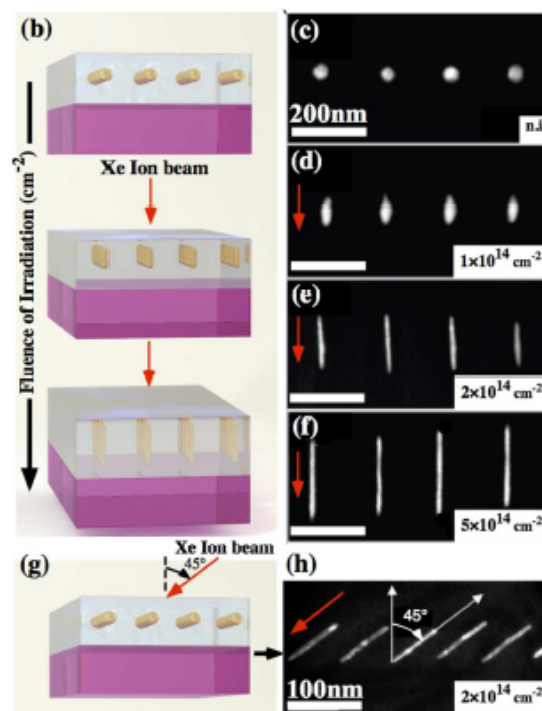


図 2: 電子線描画法でシリカ中に等間隔で形成された Au ナノ粒子を 92 MeV Xe イオン照射し, その変形を高角度環状暗視野 (HAADF) TEM で観察した. 垂直入射の場合, (b)概念図, (c)–(f)フルエンス増加に対する HAADF 像の変化. (g), (h)45 度入射の場合. (Reproduced with permission from [5]. ©(2016) The authors)

現象にはナノ粒子の周りのシリカの寄与も重要なので, ナノ粒子及びシリカからなる固体電子系と高速重イオンとの“衝突”による.

D'Orleans 等もシリカに 160 keV で Co イオン注入を行い, Co ナノ粒子を形成していた. 彼らが注目していた点は, 照射時の温度が形成されるナノ粒子の粒形に与える影響であった. イオン注入を行う際のシリカ試料の温度をそれぞれ 77 K, 295 K, 873 K に固定し, Co イオンを 10^{17} ions/cm² まで注入すると, 先に述べた試料温度に対して平均粒径がそれぞれ 3.5 nm, 4.8 nm, 8 nm の Co ナノ粒子が形成された[4]. 試料温度が高いと注入イオンの拡散が促進され, より凝集が起こりやすくなるためだと解釈される.

D'Orleans らは 873 K の場合に形成した大きな Co ナノ粒子に対して高速重イオン照射 (200 MeV ヨウ素イオン照射) をフルエンス $10^{11} \sim 10^{14}$ ions/cm² の範囲で行った[3]. 観測された断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像を図 1 に示す[3]. (a)はフルエンス 10^{13} ions/cm² の場合で, 拡大図に示され

るように照射前は球形であったナノ粒子がレモン形に変形し、楕円変形が既に始まっていることを示唆している。(b)は 10^{14} ions/cm² の場合で、顕著な楕円変形が既に進行したため、ナノ粒子と呼ぶよりも同じ方向(高速重イオンの方向)に伸びたナノロッド(ナノ棒)と呼ぶべき形状に変化している。

図1は現象の発見という歴史的意味を持つが、(b)の変形イメージが分かりにくいかもしれないので別の例を図2に示す。これは Au ナノ粒子を電子線描画法により等間隔に作製したもので、フルエンスの増加による楕円変形がより明瞭に観察される[5]。図2の TEM 観察では走査型高角度環状暗視野(HAADF)法という手法を使っているが、電子線の干渉による artifact が避けられる。

既に D'Orleans 等が現象を発見した最初の論文[3]で指摘しているように、ナノ粒子の楕円変形が起こるためには“最小楕円化径”と呼ぶべき閾値があり、それよりも大きな直径を持つナノ粒子だけが楕円変形を起こし、小さな粒子は球形のままであった。

その後の研究から、これを拡張した概念が(照射により)回転楕円体に変形した粒子にも適用でき、この場合は楕円変形がさらに進行するためには“短径”に閾値があり、閾値以下では更なる楕円化は進行しないようである。

3. 最小楕円化短径

Giulian 等[6]はシリカに対して、Pt イオンを 3.5 ~ 5.6 MeV の範囲のいくつかの単色エネルギー

でイオン注入し、各フルエンスを調節することにより、深さ方向にほぼ様なイオン濃度分布を達成した。そしてフォーミングガス(5%-H₂/Ar)中で熱処理することにより広いサイズ分布をもった Pt ナノ粒子を作製し、185 MeV Au イオン照射を5つのフルエンスで行った。(図3(左)に ◇: 未照射, △: 2×10^{13} , ○: 1×10^{14} , □: 2×10^{14} , ▽: 6×10^{14} ions/cm² で示す)。そして TEM で観察した広いサイズ分布をもつナノ粒子の1個1個について長径 D_{major} と短径 D_{minor} を測定し、図の横軸と縦軸に対して統計処理した長径と短径をプロットしたものが図3(左)である。

照射前のデータ(◇)は長径も短径も同じはずなので、図では $D_{\text{minor}} = D_{\text{major}}$ の傾き1の斜めの直線上に乗る。(図では横軸と縦軸のスケールが異なることに注意。)照射が始まった場合、同じ短径の値に注目すると、照射前よりも長径の値が大きくなった場所にデータ点が移動する。つまり楕円変形が起こり、長径が伸びた。(正確に言うと、楕円変形に対してナノ粒子の体積は“ほぼ”保存されるため、長径が伸びると短径も減少する。しかし短径は長径の -1/2 乗で変化するので依存性は長径より弱い。)

さらに照射が続くと、短径が 6.5 nm よりも大きな粒子はより大きな長径まで達するが、6.5 nm よりも小さな粒子はフルエンスを増やしても常に長径=短径(球形)の関係を保持している。これは D'Orleans 等が本現象発見の論文[3]で指摘した最小楕円化直径の存在を強く支持する結果であ

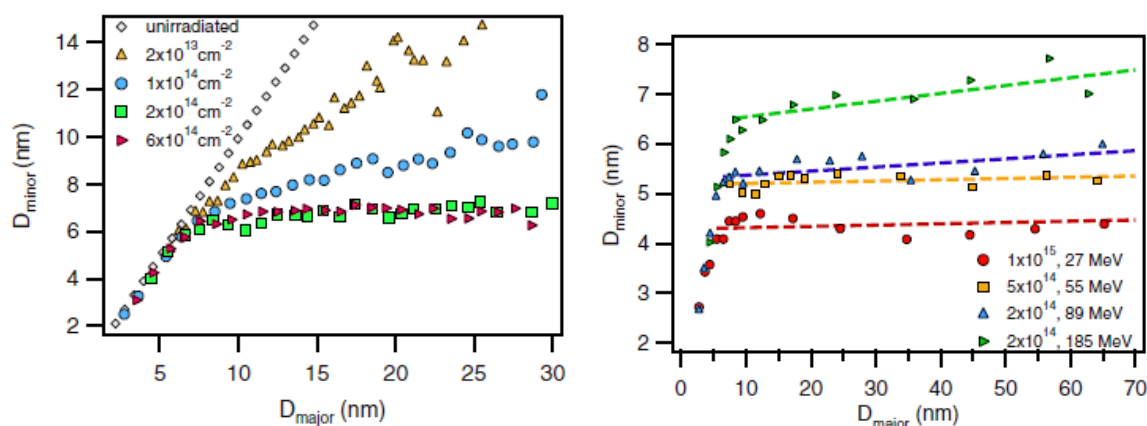


図3: シリカ中の Pt ナノ粒子に対して高速 Au イオンを 185 MeV 固定で 5 つのフルエンスで照射した場合(左), 27, 55, 90, 185 MeV で飽和が達成されたフルエンスで照射の場合(右). それぞれの条件において TEM 観察で広いサイズ分布を示す各ナノ粒子の形状を観察し、横軸に長径、縦軸に短径をプロットしたものの。(Reproduced with permission from [6]. ©(2008) American Physical Society)

るが、それ以上の意味を持つ。

フルエンスを 2×10^{14} ions/cm² まで上げると、長径は様々な値を持つが、短径はほぼ一定の閾値 6.5 nm に近い値を示す。さらにフルエンスを増やしても短径はさらに小さくなることはない。ナノ粒子は高速重イオン照射されても“おおよそ”体積保存則を満たすので、短径が減少しなければ長径を伸ばすことができない。つまり楕円変形の飽和が起こる。以上のことから、楕円変形のサイズに関する閾値は照射前の粒子が楕円変形を起こすかどうかということだけに留まらず、楕円化したナノ粒子が更なる楕円化を起こすかどうかという短径サイズを規定するものであり、“最小楕円化短径 $d_{\min}$ ”とも呼ぶべきものである。

図 3(右)は異なる 4 つのエネルギーの Au イオン照射に対して、短径の飽和を起こした高フルエンスでの分布を示す。27, 55, 89, 185 MeV に対して最小楕円化短径 $d_{\min}$ は 4.3, 5.2, 5.4, 6.5 nm を示し、高エネルギーほど大きい。つまり、より小さなナノ粒子まで楕円変形させたい場合は低エネルギーの高速重イオンを用いた方がいいということである。その分、同じ程度の変形を起こすためには高いフルエンスが必要となる。

シリカに高速重イオンを照射すると、イオンの飛程に沿って直径数 nm の円筒形の損傷領域が形成され、イオントラックと呼ばれている[7]。Pt のような高融点金属のナノ粒子を除くと、最小楕円化短径 $d_{\min}$ は同照射条件でのシリカ中でのイオントラックの径に近いことが知られている。(Pt のような高融点金属では最小楕円化短径 $d_{\min}$ はイオントラック径よりも若干小さい[8]。)

イオン注入法で作るナノ粒子はブロードなサイズ分布を持つが、Giulian 等の実験はその点を逆手にとるものであった。一方、Rizza 等は湿式化学的手法でサイズが非常に揃った言わば“単一サイズ”の Au 及び Au-Ag 合金ナノ粒子を準備した。それらを SiO₂ 上に分散させた後、さらにその上に SiO₂ を堆積させ、埋め込まれた単分散金属ナノ粒子を準備し、照射を行った[9]。この場合、埋め込み深さは各粒子で一定で、なお且つ粒径もほぼ一定である。

彼らも、フルエンス 2×10^{14} ions/cm² 付近で短径減少の飽和を TEM 観察により確認した。さらに

短径が飽和したナノロッド(ナノ粒子)において、ロッドの断裂を観測した。彼らは短径が飽和値に近づいて細くなると不安定化し、断裂が起こると考えた。断裂機構として Rayleigh 不安定性を提案し、最小幅を計算したところ、15 nm という値を得たが実験結果は 8 nm であり、彼らは不満足な結果として解釈している[9]。

4. “真空中のナノ粒子”モデル

なぜナノ粒子の短径が“最小楕円化短径 $d_{\min}$ ”で飽和するのかを示すモデルを紹介したい。実はこのモデルは問題がいくつかあり、定量的な計算値も実測とあまり一致がよくないが、高速重イオンとの衝突によるナノ粒子の電子励起と、その後に引き起こされるナノ粒子を構成する原子系のエネルギー増加を考える第一歩になるであろう：

このモデルでは、イオンはナノ粒子にだけエネルギー付与を行い、媒質へのエネルギー付与は無視する。さらにナノ粒子がイオンから受け取ったエネルギーは周りの媒質には伝わらないとする。あたかもナノ粒子が真空中にあるようなモデルなので、我々は“真空中のナノ粒子”モデル[10]と皮肉を込めて呼んだが、この名称は一般には受け入れられていないようだ。実はここで無視したナノ粒子と媒質との相互作用が重要になる場合もあるようだ。

図 4 は楕円変形したナノ粒子の長径を含む断面を模式的に描いたものである。中心軸(長径)から距離 r ($< R_{\text{minor}}$) の部分を高速重イオンが長径に平行に通過したとする。この場合、イオンが楕円ナノ粒子中を通過する距離 L は三平方の定理から以下で与えられる。

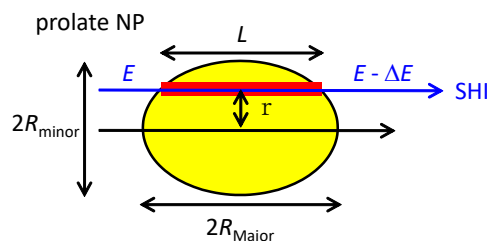


図 4: 模式的に示した楕円変形したナノ粒子のイオン飛程に沿った断面。4 節の計算の説明に使用する。SHI は高速重イオンを意味する。他は本文を参照。(Reproduced with permission from [10]. ©(2020) Springer Nature Singapore)

$$L(r) = 2R_{\text{Major}} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R_{\text{minor}}}\right)^2} \quad (1)$$

イオンがランダムな r の値で飛来すると、イオンが平均として通過するナノ粒子の厚さ L_{mean} は、

$$L_{\text{mean}} = \frac{\int_0^{R_{\text{minor}}} \int_0^{2\pi} L(r) r dr d\theta}{\int_0^{R_{\text{minor}}} \int_0^{2\pi} r dr d\theta} = \frac{4}{3} R_{\text{Major}} \quad (2)$$

イオンの入射面(ナノ粒子の長径に垂直な半径 R_{minor} の円)に対する積分(期待値)で与えられる。 θ はこの円での積分のための角度である。長径を通過する場合で $L_{\text{max}} = 2R_{\text{major}}$ なので、平均通過距離 L_{mean} はこの最大値の $2/3$ になる。

イオンが長径方向からランダムに入射して楕円ナノ粒子を通過する場合、1 個のイオンがナノ粒子の電子系に与える平均のエネルギー E_{mean}^e は、

$$E_{\text{mean}}^e = L_{\text{mean}} \left(\frac{dE}{dx} \right)_e^{\text{NP}} = \frac{4}{3} R_{\text{Major}} S_e^{\text{NP}} \quad (3)$$

ただし、 S_e^{NP} はナノ粒子を構成する金属の電子的阻止能であり、バルク値を用いる。実はあくまでも E_{mean}^e は電子系に与えられるエネルギーで、電子格子相互作用の結果、ナノ粒子を構成する格子系に与えられるエネルギー E_{mean}^L とは一般には等しくないことが、5 節の電子励起熱スパイクモデルの部分で明らかになる。それらを等しいとおいてしまうのがこのモデルの斬新な部分でもあり、問題点でもある。

このイオンから付与されたエネルギー E_{mean}^e がナノ粒子を構成する原子に等しく分配されると仮定する。長半径 R_{Major} 、短半径 R_{minor} の楕円体の体積 V 、単元素ナノ粒子中での原子の数密度を n とすると、ナノ粒子に含まれる原子数は $N = nV$ 、

$$V = \frac{4\pi}{3} R_{\text{Major}} R_{\text{minor}}^2 \quad (4)$$

なので、ナノ粒子を構成する原子 1 個あたりに分配されるエネルギーは、

$$E_{\text{mean}}^e / N = \frac{S_e^{\text{NP}}}{n\pi} \frac{1}{R_{\text{minor}}^2} \quad (5)$$

で与えられる。

ここで熱スパイク的考え方を導入すると、原子 1 個当たりのエネルギーはナノ粒子の温度と密接な関係にある。イオンがナノ粒子を 1 回通過するとナ

ノ粒子が加熱されるが、加熱されて到達する温度は(5)式より、長半径 R_{Major} に依存せず、短半径 R_{minor} だけで決定される。さらに分母に R_{minor} があるため、同じエネルギーのイオンで照射されても、小さなナノ粒子ほど高温になる。

この考え方に基づいて図 3(左)を見直してみよう。まず短径が最小楕円化短径 d_{min} より大きな粒子に注目しよう。楕円化が起こり、長径が伸びるとともに短径は小さい方へシフトする。1 回のイオン衝突で加熱されて達する最高温度は短径の減少(つまり楕円化の進行)とともに上昇する。(なお、実験で用いているイオン束は十分に低く、一度イオンと衝突したナノ粒子が次に衝突するまでに充分時間が空くので、ナノ粒子の温度は衝突を受ける前の初期値に戻っていると考えられる。)

高いフルエンスでは多くのナノ粒子の短径が d_{min} に揃う。この場合、ナノ粒子の長径はいろいろな値を持つが、短径が一定の値のため、ナノ粒子は同じ温度を持つ。(式(5)からの帰結)。これより小さな短径(つまりこれより高いナノ粒子の温度)は観測されず、たぶんこれより短い短径になると(高い温度になると)ナノ粒子は壊れてしまうのではないか? そうするとこの d_{min} に対応する温度はナノ粒子の融点とか沸点である可能性が考えられる。実際、式(5)で対応する温度を算出してみると、厳密ではなく、おおよそであるが、ナノ粒子の沸点に対応した。つまり偶然に最小楕円化短径 d_{min} よりも細い楕円ナノ粒子ができると、次のイオンとの衝突で沸点を越えた温度に加熱され、ナノ粒子は気化して媒質中へ固溶、そして再凝縮して小さな球形ナノ粒子に生まれかわるかもしれない。また気化して媒質に固溶した金属原子は、既に存在する楕円ナノ粒子に吸収されるかもしれない。

それでは図 3(左)の左端で、直径が d_{min} 以下で球形を保っている小さなナノ粒子はどう解釈されるであろうか? これらの d_{min} よりも小さなナノ粒子は次のイオンとの衝突で沸点を越える温度まで加熱され、確実に気化を起こす。その後媒質に固溶するかもしれないが、冷却過程で再凝集をして小さな球形ナノ粒子に逆戻りするかもしれない。 d_{min} よりも小さなナノ粒子は楕円変形を起こさないため、安定な存在だと思われがちであるが、次にイオンの一撃を受けると気化し、運が良ければ再

凝集してまた小さな球形ナノ粒子に戻る極めて不安定な存在である。

5. 電子励起（非弾性）熱スパイクモデル

繰り返すが、固体中での高速重イオンは 10 keV/nm 程度またはそれ以上の大きな電子的阻止能 S_e を受け、核的阻止能 S_n は S_e に比べると無視できるほどに小さい。すなわち高速重イオンは大きな S_e を介して専ら固体電子系を励起し、 S_n は小さいため、高速重イオンは固体格子系を直接的には励起しない。最終的には固体格子系も強く励起されるわけであるが、これはイオンからのエネルギー付与がほぼ全て電子系に流れ込んだ後、電子格子相互作用を介して格子系に伝わった結果である。そのためエネルギー移動の途中の過程において、電子系の平均エネルギー（温度）と格子系の平均エネルギー（温度）は異なるものになる。（実際、本解説で扱う SiO_2 は非晶質なので格子という表現は正しくない。しかし固体原子系という呼び方も気持ちが悪い。個人的には電子格子相互作用という言い方がしっくりくるので“格子”という言葉の本解説では使用する。）

もちろん高速重イオンから固体へのエネルギー流入は非平衡過程であり、厳密な意味では温度は定義できない。しかし平衡状態に近い非平衡状態を扱う手法として、部分毎に異なる温度を定義する手法がある。電子励起熱スパイク（通常は非弾性熱スパイクと訳されることが多いが、本稿では電子励起を強調してこのように訳してみた）（i-TS: inelastic thermal spike）モデル[11]も同様の手法であり、固体を異なる温度を持つ電子系と格子系に分け、その時間発展を式(6), (7)に示す連立熱拡散方程式で記述するものである。

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot (K_e(T_e) \nabla T_e) - g(T_e - T_L) + A \quad (6)$$

$$C_L(T_L) \frac{\partial T_L}{\partial t} = \nabla \cdot (K_L(T_L) \nabla T_L) + g(T_e - T_L) \quad (7)$$

ここで下付き文字 e と L は電子系、格子系を意味し、 C , K , T はそれぞれの系の比熱、熱伝導度、温度を意味する。両式の左辺と右辺第1項はそれぞれの系での熱拡散を記述する。式(6)の右辺第3項 A は高速重イオンから電子系へのエネルギー

付与を示す項である。式(7)の右辺に示すように、高速重イオンから直接格子系へのエネルギー付与を表す項は存在しない。

電子励起熱スパイクは非弾性熱スパイクとも呼ばれるが、イオンの電子励起効果による熱スパイクである。一方、弾性熱スパイクという現象が比較的低エネルギー域で起こることが知られており、この場合はイオンの弾性衝突により熱スパイクが起こる現象である[12]。

式(6), (7)の右辺第2項の g は電子格子結合係数と呼ばれる。電子温度と格子温度の差に比例したエネルギーが電子系から格子系に流れ、両者を等しくして熱平衡に近づける効果をもつ。

各パラメータの温度依存性も考慮して、これらの式は数値的に解かれる。例として、 SiO_2 と Au のそれぞれバルク試料に 110 MeV の Br イオンを照射した場合の Awazu 等の計算結果を図 5 に示す[13]。（なお、この計算結果に用いた数値については後に Dufour 等により批判されている[14]が、定性的には正しいと思われるので紹介する。） Au と SiO_2 はナノ粒子楕円変形の金属ナノ粒子と媒質としてよく使われるので、それらがバルクの場合の挙動の理解は重要である。

図 5 の計算は式(6), (7)を使っているが、試料がバルクのため、空間的には 1 次元方向を計算するだけで済む。高速重イオンの S_e はバルク試料のため、深さ z 方向依存性は nm スケールではほぼ一定と考えてよい。残る x , y 方向もバルクで空間的に等方的なので、結局 x 方向の 1 次元だけの時間発展を計算すればよい。

図 5(a), (c) は SiO_2 と Au バルクでの電子温度の時間変化である。イオンの飛跡から 1 nm 離れた場所での温度変化に注目すると、両者とも 2×10^{-15} 秒付近で電子温度が $\sim 50,000$ K というピーク値に達するが、その後の挙動は両者で異なってくる。 SiO_2 では比較的スムーズに電子温度は減少するが、 Au では長い時間まで高い温度が保持される。この違いは格子温度の変化をみるとよく理解できる。 SiO_2 の $r = 1$ nm (図 5(b)) の位置での格子温度は 10^{-13} 秒に 3000 K を越えるピークを示すが、 Au の場合 (図 5(d)) ではなかなか格子温度が上がらず、 10^{-12} 秒になってやっと 340 K に達する。つまり 40 K しか照射前温度 300 K から上昇して

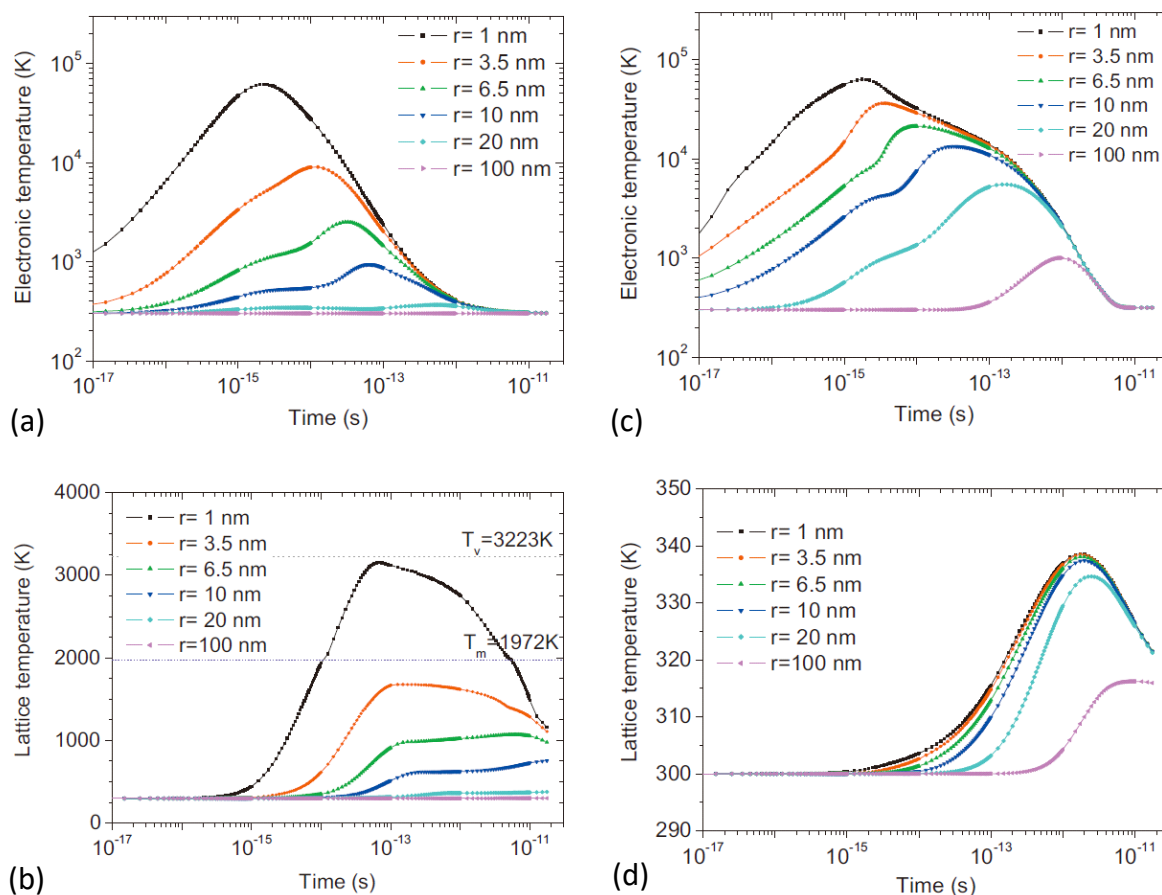


図 5: 110 MeV Br イオン照射したシリカ(a)(b)およびバルク Au (c)(d)の電子温度および格子温度の時間発展を電子励起熱スパイクモデルで計算したもの。それぞれイオン通過位置から 1, 3.5, 6.5, 10, 20, 100 nm 離れた場所での変化を示す。(Reproduced with permission from [13]. ©(2008) American Physical Society)

いない。

この違いは電子格子結合係数 g の違いとして理解される。 g 値は SiO_2 と Au に対して 3.2×10^{13} と $2.3 \times 10^{10} \text{ Wcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ という値が報告されている[14]。 SiO_2 での g 値は Au での値の 1000 倍も大きいである。図 5 から分かることは SiO_2 も Au も電子温度は同様に上昇するが、 SiO_2 は大きな g 値を持つので高い電子温度は格子を加熱することに費やされ減少していく。一方、Au では g 値が小さいので高い電子温度は格子温度に変換されず保持され、長い時間にわたって、そして広い空間にわたって電子温度の高温状態が保持される。図 5(c) に示されるように、Au の場合は $r = 100 \text{ nm}$ のところでも 10^{-12} 秒後に 1000 K の電子温度が伝達される。

Au が SiO_2 中でナノ粒子を形成した場合、この極端に異なる g 値の組み合わせが、バルク単体とはだいぶ異なる温度変化を引き起こす。図 6 に

Dufour 等が計算した SiO_2 中に埋め込んだ Au ナノ粒子に高速重イオンを衝突させた場合の電子及び格子温度の時間発展を示す[14]。彼らは 2 次元および 3 次元のモデルの両方とも計算しているが、2 次元の方が分かりやすいのでそちらを示す。図 6(a), (b) の縦軸の -10 nm から 10 nm の範囲が Au ナノ粒子に相当し、その外側が SiO_2 である。横軸はイオン衝突後の時間を対数表示している。(a), (b) はそれぞれ電子および格子温度の分布である。

最初に図 6(a) の中心 0 nm の部分にイオンが衝突し、黄色で示された高温の電子温度領域が時間の経過とともに広がっていく。 1×10^{-15} 秒付近で電子温度の高温域がナノ粒子の端まで到達するが、その外の SiO_2 の領域への伝搬は緩慢になる。電子熱伝導度が Au に比べ SiO_2 中では極端に小さいため、このような挙動が起こるのであろう。(Au

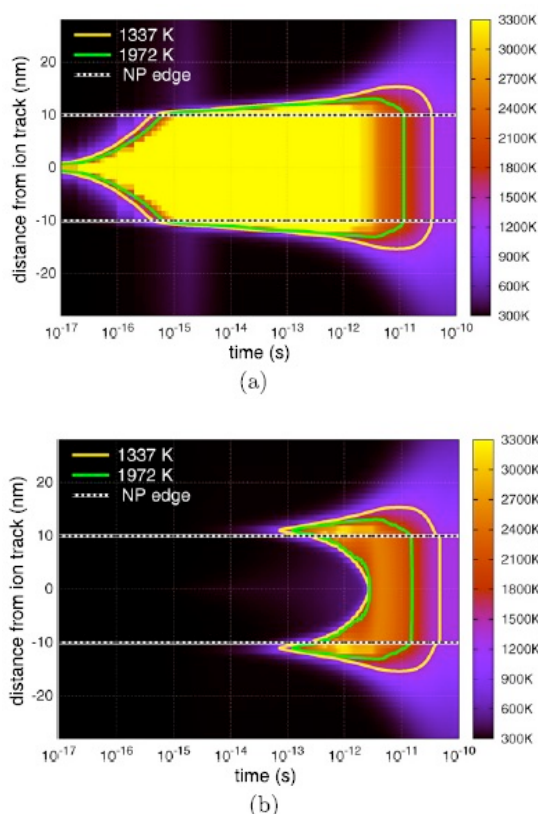


図 6: シリカ中に埋め込まれた直径 20 nm の Au ナノ粒子に対して高速重イオンを照射した場合の(a) 電子温度及び(b)格子温度の時間発展. 説明の簡便性のため, 2 次元的なナノ粒子を仮定. (Reproduced with permission from [14]. ©(2012) IOP)

ナノ粒子から SiO_2 へのエネルギー伝達に関する障壁の効果については, 後に Helsinki グループによって議論されており[15], 障壁は存在するようであるが, このモデルでは考慮されていない.) 電子熱伝導度が Au と SiO_2 では極端に異なるため, Au の端までは迅速に加熱されるが, SiO_2 内では緩慢なため, あたかも高温の電子の多くは Au ナノ粒子に閉じ込められ, 少数の高温電子のみが SiO_2 に滲みだしているようにも見えるのであろう.

図 6(b)の格子温度に目を移すと, Au ナノ粒子内部の電子温度は高温になっているのにも関わらず, 格子温度は少なくとも 1×10^{-13} 秒付近まではほぼ加熱されていない. これは Au の電子格子結合 g が極めて小さいためである. 1×10^{-13} 秒付近を越えると格子温度の上昇が始まるが, これはナノ粒子と SiO_2 媒質の境界付近, 正確に言うと境界より少し外側で起こる. Au ナノ粒子内の高い温度を持った電子の一部が粒子・媒質の境界を滲

みだし, SiO_2 媒質の大きな電子格子結合 g を利用して, 格子温度を増加させることとなる. 高温領域はナノ粒子の内部と SiO_2 の外側の両方向に広がっていく. この計算では直径 20 nm と比較的小さめのナノ粒子を使っているため, 境界面で始まった格子温度の高温領域がナノ粒子の中心部まで達し, 中心でも融解温度を越える. しかしこれが倍の直径 40 nm 程度になると, 境界面での加熱がナノ粒子中心部にまで十分に到達せず, 中心部は融解せずに周りだけが融解するような計算結果も報告されている. 対応して, 粒径の増加とともに急に楕円変形の効率が落ちること(図 7 の初期直径 40 nm の場合, 図 8 の 30 nm を越えた領域)も実験から報告されており, 中心部で融解しない領域が発生することとの関連性が示唆されているが, この点は次節で取り上げる.

6. 楕円変形の初期粒子サイズ依存性

繰り返しになるが, Rizza らは, 湿式化学的手法で作製した粒径のバラツキが非常に少ない“単一サイズ”の球形 Au ナノ粒子を用いて, 粒子を SiO_2 上に分散させ, さらにその上に SiO_2 を堆積させ, 埋め込まれた単分散の Au ナノ粒子試料を作製した. さらにナノ粒子の直径が 18~94 nm の範囲で異なる試料を準備し, 高速重イオン照射を行った後に TEM 観察を行った[16].

図 7 に観察結果を示す. 初期直径 18~94 nm の 6 種類のほぼ球形のナノ粒子が一番上の段に示されている. (二段目はそのうち 24, 56, 94 nm の試料に対しては 4 MeV Au イオン照射を行い, 球形のナノ粒子の周りにサテライト状の小さなナノ粒子を作ったものである. 彼らはサテライトナノ粒子形成について以前に研究していた[17]ので, こういった手法を取ったと思われるが, 本筋ではないので初学者は無視されてよいと思う.) 三, 四段目は 74 MeV Kr イオンをそれぞれ, 中フルエンス 1×10^{14} , 高フルエンス 5×10^{14} ions/cm² で照射した後の形状を示す. 初期直径が 18 及び 24 nm の試料では, 中フルエンスで球形粒子は棒状に変化し, 高フルエンスでさらに伸びる. 初期直径が 40 nm になると, 中フルエンスでは変形が明瞭ではなくなる. 高フルエンスではビーム方向に伸びているのではあるが, ファセット粒子と呼ばれる新しい形

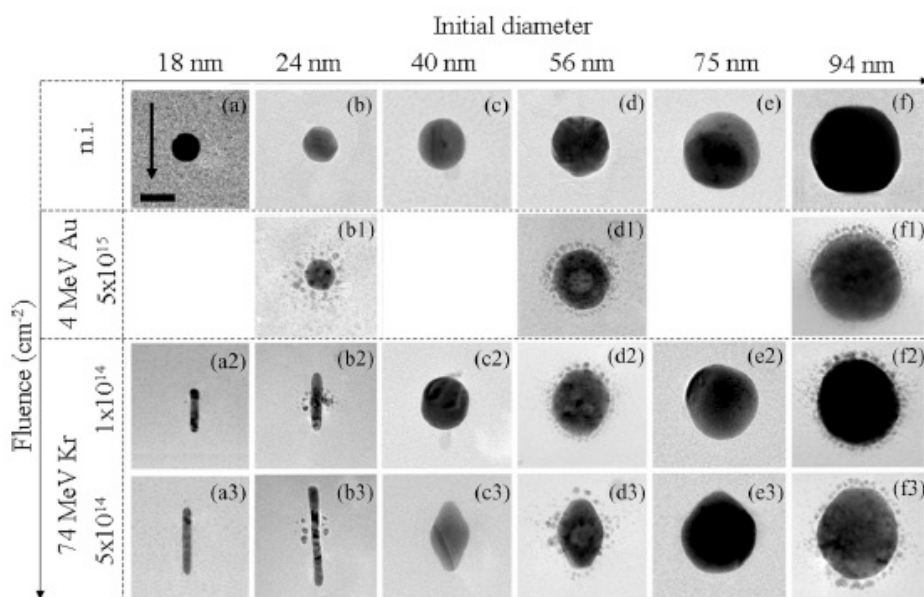


図 7: 照射前の直径が 18～94 nm の単一サイズの SiO₂ 中の Au ナノ粒子に対して、74 MeV Kr イオンを未照射、 1×10^{14} , 5×10^{14} ions/cm² まで照射した場合の TEM 像。試料(b), (d), (f)については Kr イオン照射前に 4 MeV Au イオンを 5×10^{15} ions/cm² まで照射してサテライトナノ粒子を作っている。図中のスケールバーは 20 nm である。(Reproduced with permission from [16]. ©(2012) American Physical Society)

態を示す。

図 6 で示したように、高速重イオンによるナノ粒子の加熱は周りの SiO₂ との界面で起こる。初期直径が 18 nm や 24 nm と小さいナノ粒子では界面での加熱は粒子中心部まで到達し、ナノ粒子全体が融解し大きな変形を起こす。しかし初期直径が 40–56 nm と大きくなると、粒子中心部分は融解することができず、周りの部分のみが溶けてファセット粒子のような形態を示すと考えられる。さらに初期直径が大きくなると、融解が粒子表面層に限定

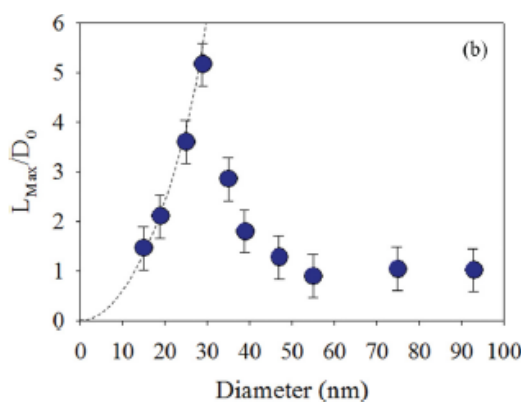


図 8: 照射前の直径 D_0 で規格化した最大長径 (5×10^{14} ions/cm² での値) の照射前直径 D_0 依存性。(Reproduced with permission from [16]. ©(2012) American Physical Society)

され、最終的には融解が起こらなくなる。そのため大きな粒子では楕円変形は起こらなくなる。

図 8 は、図 7 の結果などをまとめたもので、さまざまな初期直径のナノ粒子に対して、最大フルエンス 5×10^{14} ions/cm² まで照射した場合に達成されたビーム方向の長さ L_{Max} を照射前の直径 D_0 で規格化してプロットしたものである[16]。最大フルエンスで達成される長径の長さ(最大長径) L_{Max} は初期直径を 10 nm から 30 nm まで増加させると急激に増加する。しかしそれ以上では減少に転じ、「70 nm 以上では楕円変形が起こっているかどうかは明瞭ではない」と Rizza 等は論文本文に書いている[16]。おそらく図 7 の初期直径 56 nm の変形している結果を根拠にしているのだと思うが、むしろ図 8 は統計的処理がされているようなので、図 8 をベースに議論すべきだと思う。つまり、「56 nm 以上で楕円変形が起こっているかどうかは明瞭でない」と書くべきだと思う。図 7 の 56 nm 径の結果はたまたま例外的に変形したとすべきではないであろうか。TEM は平均化された結果ではなく局所構造を観察するため、極まれにしか起こらない構造を平均的構造と見誤る恐れがある。

初期直径 30 nm 位までは粒子全体が融解するが、それを越えると中心部が融解しなくなることが

3 次元電子励起熱スパイク計算[16]から示唆されている。また 30 nm 以上で楕円変形の効率も低くなるようである。

なお、サテライトナノ粒子は直径がどれも 10 nm より遥かに小さく、照射しても球形を保持している。これは図 3 で示したように最小楕円化直径 $d_{\min}$ よりも小さなナノ粒子は楕円変形しないことから説明される。 $d_{\min}$ よりも大きなナノ粒子は照射により長径が伸び、粒子の体積保存から短径が縮む。そして短径が $d_{\min}$ になると更なる変形は起こらなくなる。照射前の球形ナノ粒子の直径を D_0 とし、飽和するまで変形したナノロッドを直径 $d_{\min}$ 、長さ $L_{\max}$ の円柱だと仮定し、変形しても両者の体積が保存されるとして、

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_0}{2}\right)^3 = \pi \left(\frac{d_{\min}}{2}\right)^2 L_{\max} \quad (8)$$

この式を変形すると、

$$\frac{L_{\max}}{D_0} = \frac{2}{3(d_{\min})^2} D_0^2 \quad (9)$$

となり、変形が飽和するまで進行している場合は図 7 の縦軸の量が横軸の量(照射前の直径)の二乗に比例することとなるが、図 8 の点線がまさにその依存性を示す。照射前の直径 10~30 nm の試料では 5×10^{14} ions/cm² の照射により飽和状態に達するほどの変形が起こっており、ロッド径は最小楕円化短径 $d_{\min}$ に達しているようだ。

7. 楕円変形を起こす粒子種と媒質種

D'Orleans 等による発見から今日まで、本現象は上記以外のナノ粒子や媒質固体の組み合わせについても調べられてきた。ナノ粒子の種類としては単元素金属が中心で、おそらく本現象について発表された論文のうちの半分以上が Au ナノ粒子に関するものと思われる。Au が化学的に不活性で安定であること、また表面プラズモン応用の可能性等が理由かもしれない。本現象の観測された単元素金属種は著者の知る限りでは、V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Pt, Au, Pb, Bi である。以上の Fe[18]以外の単元素及び合金ナノ粒子の文献情報は拙著[19]の Introduction に記載してある。これら以外の単元素金属ナノ粒子は楕円変形を起こさないという意味ではなく、これ以外は試み

られていないというのが本当のところだと思われる。

ナノ粒子の融解が楕円変形の起源であれば、融点の低い金属種のナノ粒子の方が大きな変形を起こすように思われる。実際、融点の比較的低い Zn ナノ粒子(バルク融点 419.58 °C)と V ナノ粒子(1910 °C)を同一条件で照射してみた[20]が、多少の差はあるものの極端なものではなかった。既に述べたように、高速重イオンはまず電子系を励起するので、金属種により電子系の励起のされ方の違い、電子格子結合係数の違いなども効いており、単純に融点だけで議論できるものではないようである。

その他、固溶体合金 $\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x$ 、規則合金 FePt でも楕円変形が報告されている [19]。さらに金属ではないが Ge ナノ粒子でも楕円変形が観測されている。とりわけ興味深いのは、平均径 8 nm の小さな Ge ナノ粒子は金属ナノ粒子と同様に、ビーム方向の軸が他の軸より長い“葉巻型”楕円体(主軸 $a > b = c$)に変形する。一方、平均径 18 nm の中程度のサイズの Ge ナノ粒子はビーム方向の軸が他の軸より短い“パンケーキ型”楕円体(主軸 $a < b = c$)に変形する。なお、さらに大きな平均径 37 nm の Ge ナノ粒子はほぼ変形を起こさなかった [21]。このパンケーキ型変形は、媒質に埋め込まれていないシリカのマイクロ球が示す照射誘起変形[22]と似ており、イオンハンマリング(IH)効果で説明できるかもしれない[23]。IH 効果については次号で言及する予定である。現在のところ、Ge ナノ粒子が粒径に依存して異なる形状の照射誘起変形を引き起こすのかは分かっていない。

化合物ナノ粒子で楕円変形を示したものとして NiO が報告されている[24]が、拙著[10]では否定的な見解を述べた。確かに NiO ナノ粒子だと主張される試料は TEM 像では照射による明瞭な楕円変形を示していたが、照射前及び照射後の磁場-磁化特性が両方とも明瞭な飽和的傾向を示す強磁性的なのである[24]。Ni は室温で強磁性、NiO は反強磁性なので、観測された強磁性的挙動はナノ粒子が NiO ではなく Ni だと説明が付くと著者は考えた。試料の作製段階で NiO が還元され Ni になったのか、または高速重イオン照射による NiO の分解と Ni 再凝縮の可能性が否定できないと考えた。しかしその後、NiO ナノ粒子は表面強

磁性により強磁性的な応答を示すこと[25]を知り、否定する根拠が弱まった。

我々はシリカに Zn イオンを大量に注入し、酸素中で熱処理することにより ZnO ナノ粒子を形成した。この場合、表面近傍に大きな ZnO ナノ粒子、イオン飛程付近に小さな ZnO ナノ粒子が形成された。この試料を高速重イオンで照射すると、大きなナノ粒子は変化を起こさないが、小さな ZnO ナノ粒子が楕円変形を起こしたように見えた。しかし詳しく調べると、高速重イオン照射により小さな ZnO ナノ粒子は分解し酸素が抜け、金属 Zn ナノ粒子が再凝縮し、さらに最小楕円化短径を越える粗大化をしたようである。当然、さらなる照射により Zn ナノ粒子の楕円化が引き起こされたわけである[26]。

一方、媒質固体はシリカ(非晶質 SiO_2)を用いた研究が圧倒的に多く、それ以外だと非晶質 SiN など非晶質材が用いられている。これは一時期、イオンハンマリング(IH)効果が媒質固体を変形させ金属ナノ粒子の楕円変形を引き起こすと考えられた時期があった。IH 効果は非晶質材で起こるため、媒質は非晶質であるべきだという考えが残っているのかもしれない。次の解説で示すが、このモデルは我々の実験により否定されたと思っている。

また、イオン注入でナノ粒子を作る場合は、極めて高いフルエンスまで照射を行う必要がある。照射前は結晶であった試料にイオン注入を行うとナノ粒子ができる頃にはイオン飛程程度の領域は非晶質化してしまうことが多い。Wolf 等は LiNbO_3 に対してイオン注入中の温度を 400°C に上げ、 380 keV の Ag イオンを 10^{17} ions/cm^2 まで注入して Ag ナノ粒子を形成したが、 LiNbO_3 の結晶性は保持されていた[27]。彼らはこの試料に高速重イオン照射を行い、Ag ナノ粒子の楕円変形を確認している[27]。(しかし次に述べるように高速重イオン照射で LiNbO_3 は非晶質化したようだ。)

それではイオン注入以外の手法で結晶中に金属ナノ粒子を分散させた試料を準備したらどうであろうか？実は明瞭なナノ粒子の楕円変形を起こすためには、高速重イオンで 10^{14} ions/cm^2 の高いフルエンスで照射する必要がある。この照射により多くの結晶固体が非晶質化してしまう。先ほど紹

介した高温イオン注入により結晶性を保った状態で LiNbO_3 中に Ag ナノ粒子を作った試料[27]でも、個人的に聞いた話では、高速重イオン照射で非晶質化が起こっているようである。

しかし高速重イオン照射によっても非晶質化しない材料もあるので、果たして媒質の非晶質性が楕円変形に不可欠かどうかを答えることができている。実際、我々は平面上に形成した Au ナノ粒子の上に ITO($\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$)膜を堆積させ、高速重イオン照射をしたところ、明瞭な Au ナノ粒子の楕円変形が観測された。ITO は照射後も不明瞭ながら XRD ピークを示し、結晶媒質中でもナノ粒子の楕円化が起こることを示した例かもしれない[28]。

8. 前編のまとめ

前編では高速重イオン照射による金属ナノ粒子の楕円変形現象について紹介し、変形メカニズムを考える上で重要な性質として、最小楕円化短径(つまりそのサイズより楕円ナノ粒子(球形ナノ粒子を特別な場合として含む)の短径(直径)が小さい場合は照射しても更なる楕円変形は起こらない)が存在することを実験的に示した。そして「真空中のナノ粒子」モデルから、高速重イオン照射を受けたナノ粒子を構成する金属原子1個当たりのエネルギーが長径には依存せず、短径にのみ依存することが示された。同じイオン照射を受けても、短い短径のナノ粒子ほど高い格子温度まで加熱されることとなり、最小楕円化短径ではナノ粒子が沸点に達することとなる。つまり最小楕円化短径と同じサイズのナノ粒子では次の照射により沸点に達して、ナノ粒子が分解してしまい、それ以上の楕円化が起こらなくなると考える。

ただし、このモデルでは電子励起過程でナノ粒子に堆積されるエネルギーが全て格子系に伝達されるという非現実的な仮定を用いているので、結果の解釈には注意が必要である。一方、電子励起(非弾性)熱スパイクモデルは電子系の励起と格子系の励起を分離しており、この点を考慮している。このモデルからナノ粒子の加熱は粒子と媒質の境界付近で集中的に起こることが分かった。

これまで Ge 含め 13 種類の単元素ナノ粒子において本現象は観測されているが、二元素以上

からなるナノ粒子では報告例が非常に少ない。媒質は非晶質シリカが主で、他の媒質でも本現象は確認されているがほとんどが非晶質であるが、結晶で起こらないとは思われない。

後編では楕円化メカニズムのもう一つのモデルであるイオンハンマリング効果について紹介し、実験結果との比較を行う。二温度分子動力学法についても紹介したい。

謝辞

本研究に関して我々が行った実験の大半は日本原子力研究開発機構東海タンデム加速器を用いて行った。関係者に大変感謝する。本研究の一部は、東京大学工学系研究科原子力専攻・日本原子力研究開発機構・量子科学技術研究開発機構施設利用共同研究のもとで、重点連携研究制度(課題番号 H31-1, R4-2)及び一般共同研究(課題番号 22005)によってサポートされた。また科研費 26390032, 18K04898, 22K04990 のサポートも受けている。

参考文献

- [1] F. Chen, H. Amekura, and Y. Jia, ‘Ion Irradiation of Dielectrics for Photonic Applications’ Chap. 4, (Springer Singapore, Singapore) 2020, p61.
- [2] W. Nie, Y. Zhang, H. Yu *et al.*, *Nanoscale* **10**, 4228 (2018).
- [3] C. D’Orleans, J.P. Stoquert, C. Estournès *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 220101 (2003).
- [4] C. D’Orleans, C. Cerruti, C. Estournès *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **209**, 316 (2003).
- [5] A. Slablab, T. J. Isotalo, J. Mäkitalo *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 37469 (2016).
- [6] R. Giuliani, P. Kluth, L. L. Araujo *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 125413 (2008).
- [7] A. Benyagoub and M. Toulemonde, *J. Mater. Res.* **30**, 1529 (2015).
- [8] M. C. Ridgway, R. Giuliani, D. J. Sprouster *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 095505 (2011).
- [9] G. Rizza, F. Attouchi, P. E. Coulon *et al.*,

Nanotechnology **22**, 175305 (2011).

- [10] F. Chen, H. Amekura, and Y. Jia, ‘Ion Irradiation of Dielectrics for Photonic Applications’ Chap. 5, (Springer Singapore, Singapore) 2020, p109.
- [11] M. Toulemonde, E. Paumier, and C. Dufour, *Radiat. Eff. Defects Solids* **126**, 201 (1993).
- [12] M. Nastasi, J. Mayer, and J. K. Hirvonen, ‘Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications’ Chap. 7, (Cambridge University Press, Cambridge) 1996, p141.
- [13] K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 054102 (2008).
- [14] Ch. Dufour, V. Khomenkov, G. Rizza *et al.*, *J. Phys. D* **45**, 065302 (2012).
- [15] V. Jantunen, A. Leino, M. Veske *et al.*, *J. Phys. D* **55**, 275301 (2022).
- [16] G. Rizza, P. E. Coulon, V. Khomenkov *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 035450 (2012).
- [17] G. Rizza, H. Cheverry, T. Gacoin *et al.*, *J. Appl. Phys.* **101**, 014321 (2007).
- [18] E. A. Dawi, T. Ommar, R. Ackermann *et al.*, *Int. J. Smart Nano Mat.* **11**, 147 (2020).
- [19] H. Amekura, S. Mohapatra, U.B. Singh *et al.*, *Nanotechnology* **25**, 435301 (2014).
- [20] H. Amekura, N. Ishikawa, N. Okubo *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **269**, 2730 (2011).
- [21] B. Schmidt, K. H. Heinig, A. Muecklich *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **267**, 1345 (2009).
- [22] T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **175–177**, 350 (2001).
- [23] S. Klaumunzer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **215**, 345 (2004).
- [24] E. A. Dawi, A. A. Karar, and F. H. P. M. Habraken, *Nanotechnology* **30**, 285603 (2019).
- [25] F. Shahzad, K. Nadeem, J. Weber *et al.*, *Mater. Res. Express* **4**, 086102 (2017).
- [26] H. Amekura, N. Okubo, N. Ishikawa *et al.*,

- Appl. Phys. Lett. **103**, 203106 (2013).
- [27] W. Steffen, R. Jura, J. Andreas *et al.*,
Nanotechnology **27**, 145202 (2016).
- [28] R. Li, K. Narumi, A. Chiba *et al.*,
Nanotechnology **31**, 265606 (2020).

2023 年度 役員・委員会

会長

田沼肇（東京都立大学）

幹事

木野康志（東北大学）〔副会長〕

金安達夫（九州シンクロトロン光研究センター）

酒井康弘（東邦大学）

間嶋拓也（京都大学）

的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

運営委員

足立純一（高エネルギー加速器研究機構）

東俊行（理化学研究所）

大橋隼人（富山大学）

加藤太治（核融合科学研究所）

金安達夫（九州シンクロトロン光研究センター）

歸家令果（東京都立大学）

木野康志（東北大学）

高口博志（広島大学）

酒井康弘（東邦大学）

佐甲徳栄（日本大学）

羽馬哲也（東京大学）

彦坂泰正（富山大学）

古川武（東邦大学）

間嶋拓也（京都大学）

的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

山下琢磨（東北大学）

常置委員会

編集委員会

委員長：間嶋拓也（京都大学）

行事委員会

委員長：金安達夫（九州シンクロトロン光研究センター）

広報渉外委員会

委員長：酒井康弘（東邦大学）

顕彰委員会

委員長：木野康志（東北大学）

庶務委員会

委員長：的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

編集委員 加藤太治, 歸家令果, 久間晋, 熊谷嘉晃, 永田祐吾,
中野祐司, 間嶋拓也, 山下琢磨, 渡邊昇



原子衝突学会誌しょうとつ

第 20 巻 第 3 号（通巻 112 号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2023

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2023 年 5 月 15 日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>