

[共同研究成果]

X線自由電子レーザーによる分子の超高速崩壊の シミュレーションモデル

中村公亮¹, 落合宏平¹, 花崎浩太¹, 菅野 学¹, 山崎 馨²,
高梨 司³, 福澤宏宣³, 上田 潔³, 永谷清信⁴, 河野裕彦¹

¹ 東北大学大学院理学研究科化学専攻

² 東北大学金属材料研究所

³ 東北大学多元物質科学研究所

⁴ 京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻

近年、X線自由電子レーザー (XFEL) が生み出す高強度のフェムト秒 X線パルスが利用できるようになり、物質科学に新たなイノベーションをもたらす光として期待されている。たとえば、時間分解 X線回折や化学反応の実時間追跡など様々な実験が行われるようになってきた。高強度の X線に試料が曝されると、内殻イオン化に続いて起こるオージェ効果によって数フェムト秒のオーダーで多価イオンが生成し、クーロン爆発によって試料が損傷を受ける。一瞬にして電子を剥ぎ取られ多価イオン化した分子のクーロン爆発実験で測定される解離イオンの運動エネルギー分布や解離イオン間の角度相関は、分子の瞬間的な幾何構造の情報を有しており、分子イメージングへの応用などの研究も始まっている。クーロン爆発過程の理解やそれを利用した分子イメージング法の確立、さらには放射線損傷の機構解明を目指して、我々は内殻イオン化からオージェ崩壊による正電荷の発生と生成した電子励起状態からの電子緩和をモデル化し、原子核の動きを半経験的電子状態計算法である密度汎関数強束縛法で評価する高速の動力学シミュレーション法を開発した。本稿では、この動力学モデルを解説し、5-ヨードウラシルの実験結果との比較を紹介する。

1. はじめに

X線の位相を揃えてレーザー発振する X線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser) [1]の実用化により、X線波長領域の強力なコヒーレント光源が実現している。電子ビームを相対論的な速度まで加速し、アンジュレータを通過させることにより、フェムト秒のパルス幅と高いピーク輝度をもつ可干渉性を有する X線を発生させることができる。米国 SLAC 国立加速器研究所の Linac Coherent Light Source (LCLS) [2]、日本の SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser (SACLA) [3]、ヨーロッパの複数施設[4]の光源が稼働中であり、そのほかの国でも建設が進められている。放射光より数桁高い輝度の XFEL パルス[1]を使うと、非結晶試料からでも X線回折像が得られ、単一分子レベルでの構造が決定できると期待されている。時間分解の X線回折も進んでおり[5]、高エネルギーのポンプ - XFEL プローブ分光のスキームを使って[6-9]、化学反応等フェムト秒オーダーの動力学を原子スケールの分解能で実時間測定する道が拓けつつある[10]。

しかしながら、高強度の X線に試料が曝されると、内殻イオン化に続いて起こる一連のオージェ崩壊によって数フェムト秒のオーダーで多価イオンが生成し、クーロン爆発によって試料が損傷を受ける。たとえば、ヨウ素などの重原子は XFEL に敏感に反応し、X線光子を吸って内殻軌道に 1つの正孔ができると、原子内で連続的なオージェ崩壊 (オージェカスケード) が引き起こされる。その後、重原子に局在した正電荷が速やかに分子全体に行き渡り[11, 12]、分子オージェ崩壊によって多重イオン化が進行する。その結果、ヨードメタン CH_3I などでは、+10 価に至る多価イオンが容易に生成し[11]、分子中の原子が正電荷を帯びてばらばらに飛散し (クーロン爆発)、解離イオンが生成する。数個の X線光子を吸収すると、このようなイオン化過程が繰り返され、数十価のカチオンまでも生成する[12]。したがって、構造だけでなく、X線回折に重要な寄与をす

る内殻の電子状態も大きく変化しうる。XFEL を使った時間分解 X 線回折が直面するこのような問題を克服する 1 つの方法として、10 fs 程度の超短 XFEL パルスを利用することが提案された。2000 年、Neutze らはモデル計算により、フェムト秒オーダーの超短パルスを使うことで放射線損傷が測定に及ぼす影響を回避し得ることを予見し、X 線超短パルスを使った測定の端緒となった [13]。現在では、構造や電子状態の大きな変化が起こる前に X 線の回折信号を取得する diffract-before-destroy scheme が提案、応用されている [14]。個別の測定結果の解釈においても試料の放射線損傷過程の理論的解明は極めて重要である。

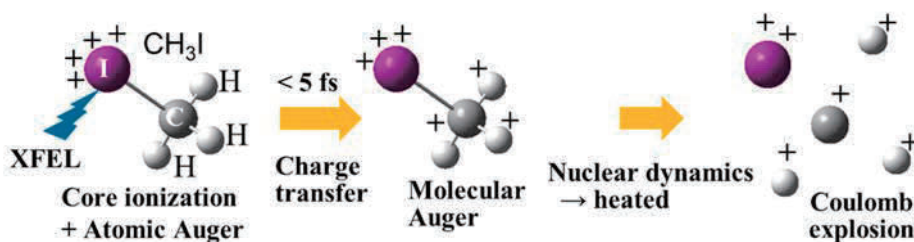


図 1 XFEL によるヨードメタン CH_3I のクーロン爆発過程。X 線領域の光子を吸収したヨウ素原子の内殻イオン化後、原子内での連続的な原子オージェ過程が起こる（オージェカスケード）。発生した正電荷が分子全体に広がる間に、さらに分子オージェ過程で電子が放出される。この間、原子核は電子緩和やクーロン反発により大きな運動エネルギーを獲得し、クーロン爆発に至る。X 線強度が高くなるにつれて複数の光子を吸収しながらオージェカスケードを繰り返し、+20 価を越えるような超多価の親イオンもできる。一般に、親イオンの価数が高くなるにつれて、大きな運動エネルギーをもった解離イオンが生成する。

一方、XFEL によるクーロン爆発自体の研究も、解離イオンの運動量を利用した分子イメージング法の確立や放射線損傷の機構解明に寄与するものとして注目されている。同一分子から放出されたイオンを捉えるコインシデンス計測によって、分子の幾何構造を反映すると考えられる放出イオン間の角度などが測定できる。以上のような状況から、X 線光子の吸収に始まる内殻イオン化からオージェカスケードによる多重イオン化の全過程における電子や原子核の動きを理論的に予想することが求められている。しかしながら、そのためには無数の電子配置の関与やそれに伴う原子核の様々な動きを考慮する必要があり、その第一原理的な追跡は容易ではない（第 4 節参照）。数原子以上からなる分子のクーロン爆発の追跡と、解離イオンの運動量分布の第一原理的な再現あるいは予言は、達成しなければならない大きな課題になっている。

そこで、我々は、内殻イオン化後の多重イオン化過程を時間と共に正電荷が 1 つ 1 つ上昇していく逐次イオン化モデルの導入によって記述し、イオン化に際して生成した電子励起状態からの電子緩和の効果を原子核への余剰運動量注入によってモデル化する高速動力学シミュレーション法を開発してきた [15, 16]。このようなモデルのもとで電荷が上昇していく分子の電子状態と原子核の動きを、密度汎関数 (Density functional theory: DFT) 法に基づく半経験的電子状態計算法である密度汎関数強束縛 (Density-functional based tight-binding: DFTB) 法 [17, 18] によって評価し、正電荷間の反発だけでな

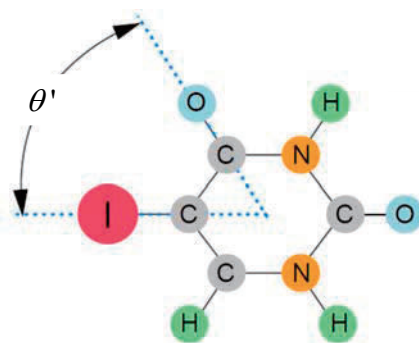


図 2 5-ヨードウラシルの構造。クーロン爆発に際して放出される原子イオンの運動量の方向は、それら間の安定構造における角度を反映する。たとえば、図のヨウ素と酸素の放出イオン間の角度は安定構造の中心からの角度 θ' を反映する。1 つの分子から放出される複数のイオンの運動量はコインシデンス計測によって決定できる。文献 [15] より改変して転載。

く化学結合の効果も計算負荷をかけないで適切に組み込めるようにした。これらによって、様々な正電荷をもたらす多重イオン化とそれらのクーロン爆発に対して実験と比較しうる統計サンプリングが可能となり、解離イオンの運動量分布（運動エネルギー分布）や角度分布を実験と比較することができるようになった[15, 16]。本稿では、開発したシミュレーション法を概説し、放射線増感剤として使われる5-ヨードウラシルなどを対象に、解離イオンの運動量分布や角度相関を求め、その有用性を実験結果[15, 19]と比較しながら検証した[15]。開発した動力学モデルの骨子と実験結果との比較を以下に報告する。

2. クーロン爆発の動力学モデル

重原子含有分子がXFELによってクーロン爆発に至る過程は、次の3つから構成される。

- (i) ヨウ素のようなX線に敏感に反応する重原子のX線内殻イオン化とその後の原子オージェカスケードによるイオン化の進行。
- (ii) 重原子に局在した正電荷の分子全体への移動とさらなるオージェ崩壊による多重イオン化。
- (iii) イオン化の進行に際して生成する電子励起状態からの電子緩和（振動エネルギーへの転換）。

過程(i)が引き金となり、(ii)や(iii)の過程を伴いながら、最終的に原子イオン（あるいは分子イオン）が解離種（フラグメント）として放出される。

ヨードメタン CH_3I を標的としたSACLAの実験[11]では、光子エネルギー5.5 keV、パルス長約10 fs、ピークフルエンスが平均 $26 \mu\text{J} \mu\text{m}^{-2}$ （ピーク光強度 $I \sim 3 \times 10^{17} \text{Wcm}^{-2}$ ）のXFELパルスによって、+10価程度の電荷を持つ親イオンが最も多く生成した（このような多価の親イオンは最終的にはクーロン爆発する）。ヨウ素原子が3光子を吸収すると+20価を越える親イオンまで生成する（最大で+22程度）[16]。同様のパルスに対して、ジヨードメタン CH_2I_2 も+10価を持つ親イオンが最も多く生成し、やはり+20価を越える親イオンまで生成する[16]。2つのヨウ素原子が独立にX線光子を吸収するため、+10価を越える親イオンの相対量は CH_3I の場合より多くなる。このように、親イオンの正電荷 Q_{fin} (≤ 22) は広い分布をもち、 Q_{fin} が大きいほど、大きな運動エネルギーを持つ解離イオンが放出される。

ヨウ素含有分子の正電荷 $Q(t)$ は、時間 t の関数と見なせる。ヨウ素原子がX線光子を吸収して内殻イオン化が起こった時刻を $t=0$ とすると、オージェカスケードによって $Q(t)$ が上昇し、最終電荷 Q_{fin} に達すると考える。これまで、電荷上昇の時間スケール τ を導入した次式が提案されてきた[11, 15]。

$$Q(t) = Q_{\text{fin}} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1)$$

τ はパルス長とオージェ崩壊の寿命の両者の効果を含んでいる。オージェカスケードは超高速で起こり、実験的・理論的に τ はおよそ10 fsのオーダーと見積もられている

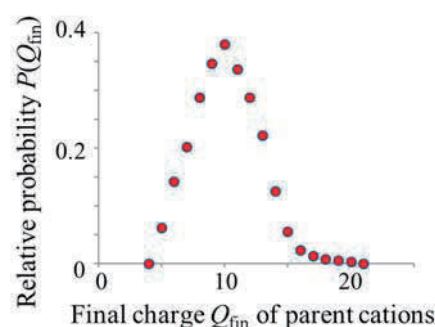


図3 光子エネルギー5.5 keV、パルス長10 fs、平均ピークフルエンス $26 \mu\text{J} \mu\text{m}^{-2}$ のXFELパルスをヨードメタン CH_3I に照射した際に生成する親イオンの電荷 Q_{fin} の分布。

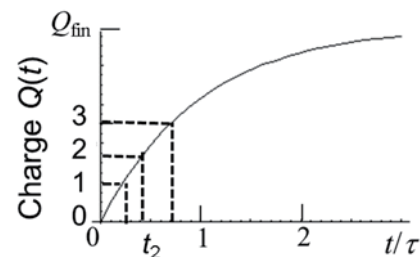


図4 ヨウ素含有分子のXFELパルスによる内殻イオン化後の電荷上昇モデル。 τ はオージェカスケードの時間スケールを特徴づけるパラメーターである。逐次垂直イオン化モデルでは、分子の電荷 $Q(t)$ が整数値になったところでイオン化したと仮定して、分子の電子数を1つ減らした電子状態に瞬時にスイッチさせる。

[12, 20]。ヨウ素原子に局在して生成した正電荷は分子全体に移動していくが、この時間スケール τ_M は τ より短いことが示唆されている。たとえば、5-ヨードウラシルでは、点電荷古典クーロンモデル（次節参照）を使った実験結果の解析から、 τ_M が 2 fs 程度と見積もられている[15, 19]。

我々が開発した動力学モデルは、以上の物理的考察に基づき、以下の3点を骨子としている[15, 16]。

(i) 逐次垂直イオン化モデル

まず、生成した $Q(t)$ の電荷が一瞬にして分子全体に広がると仮定する。つまり、(1)式に沿って $Q(t)$ が増加し、たとえば、 $Q(t) = 3$ のように整数電荷になった時刻 t で分子をその構造を保ったまま 2 価から 3 価にイオン化させる。 $Q(t) = Q_{\text{fin}}$ になるまでこの手続きを繰り返す。

(ii) 密度汎関数強束縛 (DFTB) 法による動力学

逐次垂直イオン化モデルに従って多重イオン化する分子の構造は、電子の脱離や電荷を帯びた原子間のクーロン反発で、初期構造から大きく膨張していく。この動力学過程における原子核の動きには、半経験的電子状態計算法である DFTB 法を使う。この方法は、高速ながらも DFT 法に近い精度で計算でき、化学結合やクーロン反発の効果を取り入れることができる。

DFTB 法では、系の電子密度 ρ を中性原子で構成される電荷の偏りが無い参照系の電子密度 ρ_0 と電子密度揺らぎ $\delta\rho$ の和で表す。つぎに、 ρ の汎関数である DFT 法のエネルギーを ρ_0 の近傍で $\delta\rho$ の多項式として展開する。1 次の項は 0 となり、系のエネルギーは参照系の Kohn-Sham ハミルトニアンと原子間反発から得られる 0 次の主要項、および $\delta\rho$ に依存する 2 次以上の補正項に分けられる。電荷の偏りを無視して 0 次解を評価する手法は Non-self-consistent-charge (Non-SCC) DFTB 法とよばれている。強束縛近似（化学の用語では LCAO）に基づいて、参照系の Kohn-Sham 軌道を原子軌道の線形結合で表すと、Kohn-Sham 方程式は原子軌道間の行列要素からなる永年方程式に帰着される。DFTB 法は、これらの行列要素を事前に DFT 法で見積もられたパラメーターにして、計算の高速化を図っている。一方、系のエネルギーに対して 2 次の補正項も考慮する手法は Self-consistent-charge DFTB (SCC-DFTB) 法[17]とよばれている。SCC-DFTB 法では、電荷とエネルギーを自己無撞着的に求める。それでもパラメーターを使用しない DFT 法と比べればはるかに低負荷であり、異核分子や極性分子の電荷分布を適切に記述できる。したがって、電荷の分布が重要となるクーロン爆発を扱う本研究では、Slater-Koster パラメーターセット halorg-0-1 [18] と組み合わせた SCC-DFTB 法を使う。以上の DFTB 法については、SENAC の既報でも解説している[21]。

クーロン爆発に至る動力学過程においては、内殻空孔状態に加えて、その後のオージェ崩壊によって価電子の励起状態も生成する。価電子の励起状態は有効電子温度 T_e で特徴づけられるフェルミ-ディラック統計に従って分布すると考えられる。本モデルでは、複数の励起状態を経由する非断熱的なダイナミクスを追跡するのではなく、フェルミ-ディラック分布で平均化された SCC-DFTB 法の 1 つのポテンシャル上の動きで評価する。その際、励起状態の分布を適切に与える有効電子温度 T_e をパラメーターとして導入する。一方、多重イオン化が始まる 2p 空孔状態などの内殻空孔状態は無視している（DFTB 法には内殻空孔状態は含まれていない）。内殻空孔状態の寿命は 2~3 fs 程度と短く[20]、かつ数 fs で価電子励起状態への電子緩和が進むので、最終的に生成する解離イオンの運動エネルギーに与える影響は相対的には小さいと考えられる。

(iii) 逐次イオン化に際する余剰振動エネルギーの発生

分子は垂直イオン化に際して様々な電子励起状態に分布することになり、そのポテンシャル形状の違いを有効電子温度の導入によって平均化することを説明した。いろいろな電子励起状態にある分子は、非断熱遷移によって複数のポテンシャル面を乗り移り、電子緩和を経て余剰の振動エネルギーを獲得する。ここでは、 $+n$ の電荷をもつ段階で獲得する余剰エネルギー ΔE_n をパラメ

ーターとして、この過程を次のような現象論的モデルで扱う。まず、 $Q(t)$ が整数値に達して垂直イオン化した瞬間に、原子核の運動エネルギーにその電荷の状態で最終的に獲得すると思われるエネルギーを追加してしまう。具体的には、各イオン化段階で原子核 j の運動量 \vec{p}_j を新たな運動量 \vec{p}'_j に変える。

$$\vec{p}'_j = \vec{p}_j + \Delta\vec{p}_j \quad (2)$$

ここで、 $\Delta\vec{p}_j$ は運動量ベクトルの変化量である。 $\Delta\vec{p}_j$ の方向の選び方としてはランダムにとることも考えられるが、ここでは、結合軸方向に沿って原子同士が及ぼす力を考慮した結合軸反跳モデルを採用する。たとえば、 CO_2 分子のC原子の1s軌道に空孔ができると全対称伸縮振動が誘起され、Oの1s軌道に空孔ができると逆対称伸縮振動が誘起されることが知られている[22]。これに倣って、このモデルでは、原子AとBそれぞれに対して、化学結合A-Bに沿った方向に正規分布に従った大きさをもつ変化量 $\Delta\vec{p}_A(\text{A-B})$ と $\Delta\vec{p}_B(\text{A-B})$ を考える。さらに両者の間に、孤立した二原子分子ABに対して成立する次の運動量保存則が近似的に成り立つとする[15, 16]。

$$\Delta\vec{p}_A(\text{A-B}) + \Delta\vec{p}_B(\text{A-B}) = 0 \quad (3)$$

(3)式をすべての結合に適用して、1つの原子 j に対する $\Delta\vec{p}_j = \sum_B \Delta\vec{p}_j(j-B)$ を求める。最終的な $\Delta\vec{p}_j$ の絶対値は、原子核の運動エネルギーの総和が ΔE_n だけ増えるようにスケールし直す。

3. 5-ヨードウラシルへの適用

本節では、開発した動力学モデルを放射線増感剤として知られる5-ヨードウラシルに適用した結果を紹介する。 CH_3I の実験と同じXFELパルス（光子エネルギー5.5 keV、パルス長10 fs、ピークフルエンス $26 \mu\text{J} \mu\text{m}^{-2}$ ）を5-ヨードウラシルに照射した際に得られた原子様の解離イオンの運動エネルギー分布を図5に示す[15, 19]。これらは様々な電荷を持つ親イオンが解離して生成したものである。質量から予想されるように、最も重いヨウ素イオンの運動エネルギーが最も小さい。

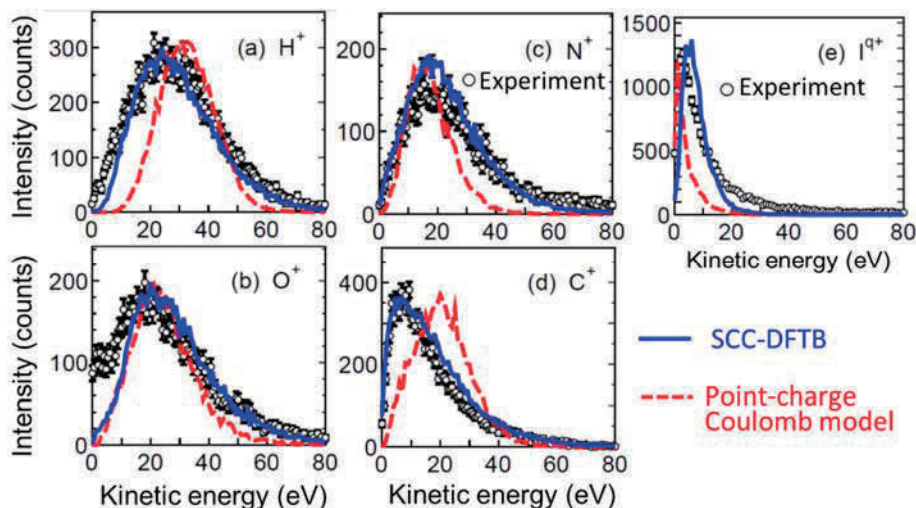


図5 XFELパルスによってクーロン爆発した5-ヨードウラシルの解離原子イオン運動量分布。青線はSCC-DFTB法に基づいた本モデルの計算結果、赤破線は点電荷古典クーロンモデルによる結果を示している。実験では、最も重いヨウ素イオンの運動エネルギーは小さいが、最も軽い H^+ の運動エネルギーのピーク値は N^+ や O^+ と大きな違いはない。 N^+ や O^+ の運動エネルギーはそれらより軽い C^+ の運動エネルギーよりピーク値で比べると2倍ほど大きく、運動エネルギーが質量だけでは決まっていないことを示している。また、(e)の運動量分布は、主要な電荷 q が+1から+4までのヨウ素イオンの和である。文献[15]より改変して転載。

一方、最も軽いプロトン H^+ の運動エネルギーのピークは窒素イオン N^+ や酸素イオン O^+ のピークと大差なく、また、 N^+ や O^+ のほうがそれより軽い炭素イオン C^+ より高い運動エネルギーを有しており、解離イオンの運動エネルギーが質量だけで決まっていなかったことがわかる。

図 5 の実験の運動エネルギー分布を再現するため、第 2 節で説明した動力学モデルを使ったシミュレーションを行った。初期状態は中性分子の電子基底状態とし、温度 $T=300\text{ K}$ で SCC-DFTB 法に基づいた古典トラジェクトリーを走らせた。トラジェクトリーからランダムに初期の原子核の位置と速度を選び出し、その時刻を最初に X 線光子を吸収した時刻 $t=0$ として、最終電荷 Q_{fin} でクーロン爆発に至る動力学シミュレーションを始めた。統計平均を取るため、各最終電荷に対して、1000 本の動力学計算を行った。その際、5-ヨードウラシルに対する Q_{fin} の分布は、ヨウ素原子を同じように 1 つ有する CH_3I の分布 $P(Q_{\text{fin}})$ と同じとした (図 3)。物理的な考察[11, 20]から、電荷上昇の時間スケール $\tau=10\text{ fs}$ 、電子温度 $T_e=6\text{ eV}$ 、 n 番目のイオンの段階で獲得する余剰エネルギーを n に関わらず $\Delta E_n = 6\text{ eV}$ とした。図 5 の青線が SCC-DFTB 動力学モデルから得られた結果である。各イオンの広いエネルギー領域で実験値と一致している。

注目すべきは、シミュレーションの結果も N^+ や O^+ の運動エネルギーがそれより軽い C^+ より高いことである。ウラシル環の外側に位置する O^+ は、環内の C^+ より早く放出される。実験やシミュレーションの結果は、クーロン爆発の早い段階で放出されるほど、大きなクーロン反発によって高い運動エネルギーを得ることを示している (同じ電荷を持ったイオンであれば、早く放出されたものほど高い運動エネルギーをもつ)。後から放出されるイオンは、先に放出されたイオンの正電荷分だけ弱くなったクーロン反発の環境にあり、運動エネルギーは小さくなる。これは超多価分子イオンのクーロン爆発の一般則と考えられる。ただ 1 種類の原子からなる C_{60} 分子のクーロン爆発でも、早く放出される高エネルギーの炭素イオンと後から放出されるものと大きく分けると 2 成分あることがわかっている (C_{60} の場合、前者はクーロン反発による解離、後者は統計的解離と見なすこともできる) [23, 24]。

N^+ はウラシル環内に位置するが、その外側はすぐに放出される軽い H^+ である。したがって、 N^+ は C^+ よりも平均的には早く放出され、そのため C^+ より大きな運動エネルギーをもつことになる。逆に、 C^+ はその外側の重いヨウ素や酸素のために遅れて放出されることになり、クーロン反発エネルギーが低下した環境の中で放出されるので、 N^+ や O^+ よりも小さな運動エネルギーをもつともいえる。 H^+ は環の外にあり、しかも軽いので、他の相対的に重い原子からなる分子の残りの部分から 10 fs もかからずに大きく離れていく。一方、そのような短い時間 $t=\tau$ では、(1)式から、 $Q(t)$ は Q_{fin} の 63% の電荷にしか達していない。そのため、 H^+ の運動エネルギーはそれよりずっと重い N^+ や O^+ と同程度になっている。

図 5 には、原子を点電荷で扱い、その電荷間のクーロン反発だけを取り入れた古典動力学モデルの結果も示している (赤破線)。この点電荷古典クーロンモデルの場合も、(1)式を使って各原子の電荷を上昇させている。点電荷古典クーロンモデルには化学結合の効果は全く入っていないので、点電荷間の反発だけでイオンの放出のタイミングが決まり、イオンの質量が軽くなるにつれてより大きな運動エネルギーを持つ傾向が顕著になる。ほぼ同じ質量をもつ C^+ 、 N^+ 、 O^+ の運動エネルギーのピークは 20 eV あたりにある。これらのシミュレーションの結果から、クーロン爆発過程にも分子構造の影響や化学結合の効果が残っており、それらを適切に取り込むことが重要であることがわかる。

図 6 は、各イオンのヨウ素イオンに対する放出角 θ の分布である[15, 19]。2 つの放出イオン間の角度 θ は次式で定義されている。

$$\cos \theta = \frac{\vec{p}_A \cdot \vec{p}_B}{|\vec{p}_A| |\vec{p}_B|} \quad (4)$$

(4)式の \vec{p}_A と \vec{p}_B の一方をヨウ素イオン I^{q^+} の運動量ベクトルにし、もう一方をコインシデンス実

験で得られた相手の運動量ベクトルとして分布をとっている。SCC-DFTB 法に基づいた動力学シミュレーションの H^+ , N^+ , O^+ の角度 θ のピークは実験結果とほぼ一致している。これらのピークは、図 2 に示された安定構造におけるヨウ素原子と各原子との角度 θ' の値に対応しており（安定構造における角度のおおよその領域を、図 6 では縦帯で示してある）、2つの放出イオン間の角度分布が分子の幾何構造の直接的な情報をもっていることがわかる。つまり、XFEL を使った超高速のクーロン爆発を利用すれば、時々刻々変化する反応中の分子の瞬間的な構造の情報が得られる。

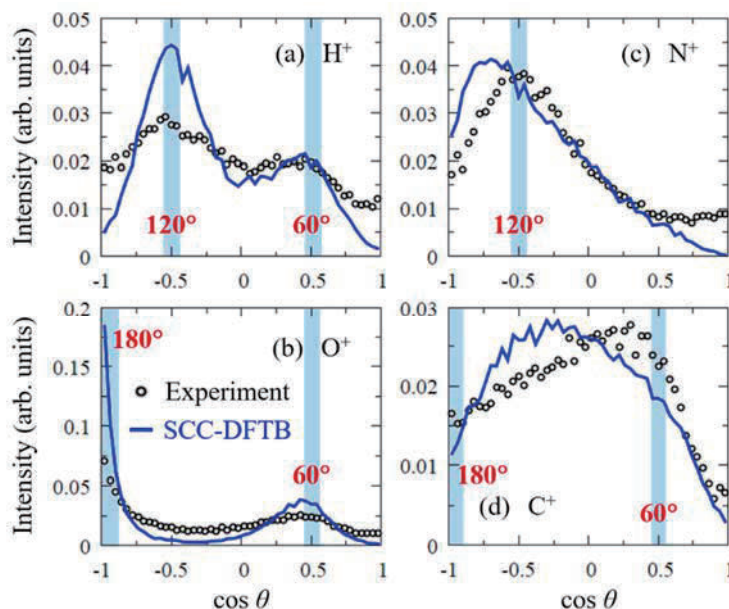


図 6 XFEL パルスによってクーロン爆発した 5-ヨードウラシルの解離原子イオンのヨウ素イオンに対する角度分布。青線は SCC-DFTB 法に基づいた本モデルの計算結果である。(4)式で定義されている角度 θ の分布のピークは、図 2 の安定構造におけるヨウ素原子と他の原子との角度 θ' （縦帯の領域）と相関している。 H^+ , N^+ , O^+ のピークは θ' と一致しているが、 C^+ の場合は明瞭なピークはない。

このように XFEL 誘起のクーロン爆発は時間分解分子イメージングの新たな方法としての可能性を有している。しかし、構造を反映する放出イオン間の角度分布は 2 体の相関なので、1 体の物理量である運動エネルギーの場合に比べて、実験結果を高い精度で理論的に再現することは容易ではない。実際、図 6 の実験と理論の結果では、ピークの幅など微細な構造が異なっている。また、 C^+ は明確なピークを示しておらず、遅い段階で放出されるイオンの角度分布から分子構造の情報を得ることが容易でないことがわかる。どのようにすれば実験で得られた解離イオンの運動エネルギー分布や角度分布からその瞬間の分子構造を抽出できるかに答えるには、より第一原理的な方法からの理解がまず必要になる。

4. XFEL によるオージェ崩壊とクーロン爆発に対する第一原理手法開発の現状

これまで説明してきたように、X線が物質に照射されると、主に重元素の内殻準位からのイオン化が起こり、続いてオージェ崩壊を繰り返し、さらにカスケード状に分岐しながら崩壊する。また、オージェ崩壊と競合する蛍光 X 線を放出してより安定な状態に移る過程も起こる[25, 26]。これら一連の過程は、多数の電子の放出を伴い、試料は最終的に正電荷間の斥力によって速やかにクーロン爆発する。特に強力な FEL 光源の下では X 線光子の吸収が複数回起こり、オージェ崩壊が何段階も生じて、数 10 価もの多価イオンを生じる場合もある[12, 20]。このような連続状態を

含む高エネルギー過程の計算は、基底状態付近の低エネルギー状態の高精度計算に特化してきた従来の量子化学的手法では極めて困難である。このような過程を半経験的・現象論的に記述するのが第2節で説明した動力学モデルであった。

これに対して、近年、第一原理的に計算する手法が開発され[12, 27-29]、実験結果と比較し得る結果を挙げつつある。Sonらは、波動関数を数値グリッドで表して[30, 31]、ハートリー-フォック-スレーター方程式[32]を解くことにより、任意の内殻占有状態に対する数値波動関数を高速に計算する手法を開発した[27]。モンテカルロ法[33]と結びつけて、上述のカスケード状の動力学を再現する方法を提唱した。XATOMと名付けられたこのプログラムは、最初、原子に適用され、イオン収率や運動エネルギー分布などの実験結果の解釈に使われた[20, 28]。特筆すべきことは、個々の過程を *on-the-fly* で第一原理計算し、全ての崩壊カスケード分岐をバイアス無く統計的に探索した結果、個々の電子状態計算は平均場近似の範疇でありながら、いくつかの観測量において定量的にも満足しうる結果が得られていることである。彼らは次いで、この手法で得られた数値的(原子)波動関数を基底関数とした分子の計算法(XMOLECULE)を開発し[29]、 CH_3I 分子などの内殻イオン化からクーロン爆発に至る一連の放射線損傷過程の計算を実現している[12]。

このような第一原理計算の結果を実験結果と照合することによって、直接観測が難しい反応の電子・原子核動力学の情報などを得ることができ、多くの系への適用が期待される。しかしながら、XATOM/XMOLECULEにおいても、さらに取り込むべき効果が残っている。分子のクーロン爆発は電子励起状態からの原子核動力学であるため、核運動に伴って電子状態の非断熱遷移[34]を経由していくはずであるが、電子状態に関して単参照のXATOM/XMOLECULEにはこの効果は顕に入らない。また、高強度X線のもとでは、イオン化の速さがオージェ崩壊の速さを上回る現象も観測されており、オージェ崩壊より短い時間スケールを扱わなければならないことが示唆されている[35]。これに対して、XATOM/XMOLECULEは静的な平均場計算の時系列上の組み合わせであるため、過渡状態を含めた真の実時間ダイナミクスを扱えない[36]。これらは複数の電子状態が同時に関与する現象であり、対応できる計算手法をうまく開発できたとしても、相当の計算コストの増大を伴ってしまう。オージェカスケードからクーロン爆発に至る全過程の包括的な理解には、計算負荷が低く大きな分子にも適用できる半経験的手法から、計算負荷が高くともより多くの物理過程を正確に記述できる第一原理手法まで、複数の理論手法が必要である。クーロン爆発の実験データから分子の幾何構造を決定する分子イメージング法の確立も、それらの相補的な組み合わせによって初めて可能になるはずである。

5. おわりに

本稿では、XFEL誘起のクーロン爆発をシミュレーションする動力学モデルについて解説し、その5-ヨードウラシル分子への適用結果を紹介した。開発した動力学モデルでは、内殻イオン化からオージェ崩壊による正電荷の発生と生成した電子励起状態からの電子緩和をモデル化し、原子核の動きを半経験的電子状態計算法であるSCC-DFTB法で評価した。SCC-DFTB法では、大きな計算コストをかけることなく、化学結合の効果と分子中の電荷分布を適切に記述できる。そのため、得られた結果は測定された解離イオンの運動エネルギー分布や解離イオン間の角度分布をうまく再現した。シミュレーションと実験結果の比較から、クーロン爆発の早い段階で分子から放出される位置にある原子ほど、高い運動エネルギーをもって原子イオンとして放出されることがわかった。つまり、運動エネルギーがクーロン爆発の時系列を反映している。また、解離イオン間の角度分布も分子の幾何構造を反映しており、これらの測定量から逆に分子の構造を推定する方法、つまり、分子イメージング法の実現はもはや夢ではない。理論面からの今後の寄与としては、大きな分子にも適用できる半経験的手法からより正確な第一原理手法まで様々な理論手法の開発と相補的な利用をさらに進めることが重要である。

本研究では DFTB 法を使って、分子の動きを評価した。その計算の一部は、東北大学サイバーサイエンスセンターの並列コンピューターにおいて、DFTB+ 1.2.2 プログラムを用いて実行した。並列化効率などについては、SENAC に報告している[21]。すでに DFTB+ は Ver. 1.2 から 1.3 にアップデートされており、下記の機能などが新たに追加されている。

- (1) 電子エネルギーを電荷揺らぎに関して 3 次まで展開した DFTB3 が使える[37, 38]。
- (2) 分子間力の分散力補正の方法が増えた。従来の Lennard-Jones と Slater-Kirkwood に加え、DFTB3 用に最適化した DFT-D3[39] という補正が選べる。
- (3) 線形応答時間依存 DFTB 法による励起状態計算が可能になった[40]。
- (4) 構造最適化アルゴリズムの種類や力場計算用の数値微分法の種類が増えた。

2017 年 6 月にリリースされた DFTB+ の最新版 Ver. 17.1 は、内容的には 1.3 とほとんど変わりはないが、誰でも登録なしで入手できるフリーソフトになっており、ワークステーションなどにも簡単に移植できるようになっている。

謝辞

本研究の計算の一部は、東北大学サイバーサイエンスセンターの並列コンピューターで実行した。なお、本研究の計算は科研費（河野：JP16H04091）の助成の下に行われた。

参考文献

- [1] C. Pellegrini, A. Marinelli, and S. Reiche, “The physics of x-ray free-electron lasers”, *Rev. Mod. Phys.* **88**, 015006 (2016).
- [2] Y. Ding *et al.*, “Measurements and Simulations of Ultralow Emittance and Ultrashort Electron Beams in the Linac Coherent Light Source”, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 254801 (2009); C. Bostedt *et al.*, “Linac Coherent Light Source: The first five years”, *Rev. Mod. Phys.* **88**, 015007 (2016).
- [3] T. Ishikawa *et al.*, “A compact X-ray free-electron laser emitting in the sub-ångström region”, *Nat. Photonics*, **6**, 540 (2012); K. Tono *et al.*, “Beamline, experimental stations and photon beam diagnostics for the hard x-ray free electron laser of SACLA”, *New J. Phys.* **15**, 083035 (2013).
- [4] E. Allaria *et al.*, “Highly coherent and stable pulses from the FERMI seeded free-electron laser in the extreme ultraviolet”, *Nat. Photonics* **6**, 699 (2012).
- [5] K. J. Gaffney and H. N. Chapman, “Imaging atomic structure and dynamics with ultrafast x-ray scattering”, *Science* **316**, 1444 (2007); J. Xu *et al.*, “Time-resolved molecular imaging”, *J. Phys. B* **49**, 112001 (2016).
- [6] B. K. McFarland *et al.*, “Ultrafast X-ray Auger probing of photoexcited molecular dynamics”, *Nat. Commun.* **5**, 4235 (2014).
- [7] M. P. Minitti *et al.*, “Imaging Molecular Motion: Femtosecond X-Ray Scattering of an Electrocyclic Chemical Reaction”, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 255501 (2015).
- [8] K. H. Kim *et al.*, “Direct observation of bond formation in solution with femtosecond X-ray scattering”, *Nature* **518**, 385 (2015).
- [9] Y. Obara *et al.*, “Femtosecond time-resolved X-ray absorption spectroscopy of anatase TiO₂ nanoparticles using XFEL”, *Struct. Dyn.* **4**, 044033 (2017).
- [10] J. Ullrich, A. Rudenko, and R. Moshhammer, “Free-electron lasers: new avenues in molecular physics and photochemistry”, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 635 (2012).
- [11] K. Motomura *et al.*, “Charge and Nuclear Dynamics Induced by Deep Inner-Shell Multiphoton Ionization of CH₃I Molecules by Intense X-ray Free-Electron Laser Pulses”, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2944 (2015).

- [12] A. Rudenko *et al.*, “Femtosecond response of polyatomic molecules to ultra-intense hard X-rays”, *Nature* **546**, 129 (2017).
- [13] R. Neutze *et al.*, “Potential for biomolecular imaging with femtosecond X-ray pulses”, *Nature* **406**, 752 (2000).
- [14] C. H. Yoon *et al.*, “A comprehensive simulation framework for imaging single particles and biomolecules at the European X-ray Free-Electron Laser”, *Sci. Rep.* **6**, 24791 (2016).
- [15] K. Nagaya *et al.*, “Femtosecond Charge and Molecular Dynamics of I-containing organic molecules Induced by Intense X-Ray Free-Electron Laser Pulses”, *Faraday Discuss.* **194**, 537 (2016); P. Decleva *et al.*, “Structural dynamics: general discussion”, *Faraday Discuss.* **194**, 583 (2016).
- [16] T. Takanashi *et al.*, “Ultrafast Coulomb explosion of a diiodomethane molecule induced by an X-ray free-electron laser pulse”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 19707 (2017).
- [17] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, “Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties”, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).
- [18] B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, “DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method”, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5678 (2007). 詳細は, <http://www.dftb-plus.info/> 参照。
- [19] K. Nagaya *et al.*, “Ultrafast Dynamics of a Nucleobase Analogue Illuminated by a Short Intense X-ray Free Electron Laser Pulse”, *Phys. Rev X* **6**, 021035 (2016).
- [20] H. Fukuzawa *et al.*, “Deep Inner-Shell Multiphoton Ionization by Intense X-Ray Free-Electron Laser Pulses”, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 173005 (2013).
- [21] 菅野 学, 小林倫仁, W. C. Chung, 山崎 馨, 瀬高 渉, 河野裕彦, 結晶性分子ジャイロスコープの構造と回転力学の密度汎関数強束縛法によるシミュレーション, *SENAC Vol.* **48**, No. 4, 1 (2015).
- [22] M. Hoshino, K. Nakagawa, T. Tanaka, M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, K. Wang, B. Zimmermann, V. McKoy, and K. Ueda, “Vibrationally resolved partial cross sections and asymmetry parameters for oxygen K-shell photoionization of the CO₂ molecule”, *J. Phys. B* **39**, 3047 (2006).
- [23] 山崎 馨, 上田 潔, 河野裕彦, X 線自由電子レーザーパルスによるフラーレン超多価カチオン C₆₀^{q+}の爆発解離の動力学シミュレーション —2 段階爆発機構の提案—, *SENAC Vol.* **48**, No. 3, 1 (2015).
- [24] K. Yamazaki, T. Nakamura, N. Niitsu, M. Kanno, K. Ueda, and H. Kono, “Communication: Two-Step Explosion Processes of Highly Charged Fullerene Cations C₆₀^{q+} (q=20–60)”, *J. Chem. Phys.* **141**, 121105 (2014).
- [25] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price, and P. V. Rao, “X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities”, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 716 (1972).
- [26] R. Santra, “Concepts in x-ray physics”, *J. Phys. B* **42**, 023001 (2009).
- [27] S.-K. Son, L. Young, and R. Santra, “Impact of hollow-atom formation on coherent x-ray scattering at high intensity”, *Phys. Rev. A* **83**, 033402 (2011).
- [28] B. Rudek *et al.*, “Ultra-efficient ionization of heavy atoms by intense X-ray free-electron laser pulses”, *Nat. Photonics* **6**, 858 (2012).
- [29] Y. Hao, L. Inhester, K. Hanasaki, S.-K. Son, and R. Santra, “Efficient electronic structure calculation for molecular ionization dynamics at high x-ray intensity”, *Struct. Dyn.* **2**, 041707 (2015).
- [30] A. D. Becke, “A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules”, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988).
- [31] X. M. Tong and S. I. Chu, “Theoretical study of multiple high-order harmonic generation by intense ultrashort pulsed laser fields: A new generalized pseudospectral time-dependent method”, *Chem. Phys.*

- 217, 119 (1997).
- [32] J. C. Slater, “A Simplification of the Hartree-Fock Method”, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [33] D. P. Landau and K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* 3rd Ed. (Cambridge University Press, New York, 2009).
- [34] 非断熱動力学に関しては数多くの総説があるが, J. C. Tully, “Mixed quantum–classical dynamics”, *Faraday Discuss.* **110**, 407 (1998).
- [35] L. Young *et al.*, “Femtosecond electronic response of atoms to ultra-intense X-rays”, *Nature* **466**, 56 (2010).
- [36] 電子の実時間動力学を含めて扱った試みの1つとして, T. Matsuoka and K. Takatsuka, “Dynamics of photoionization from molecular electronic wavepacket states in intense pulse laser fields: A nonadiabatic electron wavepacket study”, *J. Chem. Phys.* **146**, 134114 (2017).
- [37] M. Gaus, Q. Cui, and M. Elstner, “DFTB3: Extension of the Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method (SCC-DFTB)”, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 931 (2011).
- [38] 菱沼直樹, 及川啓太, 岡田朝彦, 菅野 学, 山崎 馨, W. C. Chung, 齋藤敦子, 河野裕彦, DNA 鎖切断の反応動力学シミュレーションと AVS/Express を用いた三次元可視化, *SENAC* Vol. **50**, No.1, 3 (2017).
- [39] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, “Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory”, *J. Comput. Chem.* **32**, 1456 (2011).
- [40] T. Niehaus, S. Suhai, F. Della Sala, P. Lugli, M. Elstner, G. Seifert, and T. Frauenheim, “Tight-binding approach to time-dependent density-functional response theory”, *Phys. Rev. B* **63**, 085108 (2001).