arXiv:2303.07942v1 [physics.atom-ph] 14 Mar 2023

使用超强 X 射线脉冲的多核空穴共振光谱学

Aljoscha R¨orig[1, 2, *]、Sang-Kil Son[3, †, *]、Tommaso Mazza[1], Philipp Schmidt[1], Thomas M. Baumann[1], Benjamin Erk[4], Markus Ilchen[1,4,5],Joakim Laksman[1],Valerija Music[1,5],Shashank Pathak[6], Daniel E. Rivas[1],Daniel Rolles[6],Svitozar Serkez[1],Sergey Usenko[1],Robin Santra[2,3], Michael Meyer[1], 和 Rebecca Boll[1, ¶]

[1]欧洲 XFEL，德国舍讷费尔德 22869，Holzkoppel 4[2]汉堡大学物理系，德国汉堡 22607，Notkestr. 9-11¨自由电子激光科学中心 CFEL，德国电子同步加速器 DESY，德国汉堡 22607，Notkestr. 85[3]德国电子同步加速器 DESY，德国汉堡 22607，Notkestr. 85[4]卡塞尔大学物理与 CINSaT 研究所，德国卡塞尔 34132，Heinrich-Plett-Str. 40[5]J. R. Macdonald 实验室，堪萨斯州立大学物理系，美国堪萨斯州曼哈顿 66506

[†]sangkil.son@cfel.de
[¶]rebecca.boll@xfel.eu[*]这些作者对本研究的贡献相同

摘要

理解强飞秒 X 射线脉冲与重原子的相互作用，对于深入认识物质的结构和动力学至关重要。迄今为止，非线性光与物质相互作用的一个关键方面尚未在自由电子激光器上得到系统研究，即其对光子能量的依赖性。我们利用共振离子光谱学，描绘复杂电荷积累路径中出现的瞬态电子结构。具有多达六个同时存在的芯空穴的多重空心原子，决定了特定光子能量和电荷态下的谱线。我们还展示了如何部分区分通常相互交织的不同 X 射线脉冲参数的影响。超过饱和点后，离子产额不再依赖峰值通量，这一特性有助于提取共振谱。本研究为新型瞬态原子物种光谱学奠定了基础，这些原子物种处于此前尚未探索过的奇异多核心空穴态。

引言

极紫外（XUV）和 X 射线自由电子激光器（FEL）可提供强度极高的脉冲（10^{12}每脉冲光子数），脉冲持续时间极短（数十飞秒），能够使每个原子或分子吸收多个光子[1–3]。这种多光子相互作用具有重要的基础科学意义，因为它使我们能够研究物质瞬态离子态的产生过程，其时间尺度此前尚无法探测。在 X 射线区，多光子内壳层电离以逐次电离为主[4]，，而在极紫外区，直接过程可能变得显著[5–7]。这种极端的非线性光子与物质相互作用对于多种应用都十分重要，例如生物大分子的单粒子成像[8–11]、库仑爆炸成像[3,12,13]，、暖致密物质的制备[14]，以及团簇或纳米颗粒中等离子体的形成与控制[15–17]。

远高于给定原子的内壳层结合能且电离过程未达到饱和时，某一离子电荷态的产额与I^n成正比，其中I为 X 射线强度（=单位面积、单位时间内的光子数），而n为达到给定电荷态所需吸收光子的平均数[4]。与使用光学和红外激光脉冲进行的多光子电离或隧穿电离不同[18]，，研究发现，在 X 射线区，脉冲持续时间对离子电荷态分布的影响相对较小[2,4]，，但主要通过双内层空穴态产生的电荷态除外[2,19,20]。因此，X 射线辐照量（=单位面积内的光子数）被确立为影响最终电荷态分布的最重要参数。当辐照量变得极高时，离子产额开始偏离I^n，呈现出饱和现象。光学强场区间中的电离饱和效应早已为人所知[18,21,22]，，此前在极紫外[1,23]和 X 射线[24–26]区的自由电子激光实验中也观测到了类似效应。然而，据我们所知，饱和这一特性尚未应用于高强度自由电子激光应用中。在此，我们展示了深度饱和区间如何与光子能量的自由调谐相结合，从而实现一种新型超高强度（瞬态）X 射线光谱学。

迄今为止，由于每种光子能量下都必须重新调谐自由电子激光，X 射线多光子吸收随光子能量的变化只能在极少数选定的光子

能量下进行研究。人们通常认为，随着光子能量增加（远高于任何电离边），光吸收截面会逐渐减小。然而，据报道，在极高的 X 射线强度下，趋势恰恰相反[26]，，且电荷累积期间出现的瞬态共振[27] 会在某些光子能量下产生远高于预期的电荷态[24–26,28–30]。最近发现，瞬态共振会影响分子多光子电离[31]，并显著增大 X 射线衍射成像中的散射截面[32]，，但也可能导致辐射损伤加剧[33]。这些发现揭示了成像与瞬态电子结构之间复杂的相互作用，也表明必须谨慎选择所有 X 射线脉冲参数。要单独确定各项参数对实验结果的影响可能很困难，但在饱和通量区间内，可以在一定程度上将它们区分开来。

我们展示了一项理论与实验相结合的研究，为超强软X射线脉冲与孤立原子之间的基本相互作用带来了新的认识。欧洲X射线自由电子激光器的小量子系统（SQS）实验站具备极高的软X射线脉冲能量和可变间隙波荡器[34]，使我们能够提取光子能量范围为 700 至 1700电子伏特时，直至类铝氙（Xe^{41+}）的所有电荷态的共振谱。在某些光子能量区域，共振谱中丰富的结构源于此前提出的多重空心原子[35] 占据主导地位；这些原子由多次内壳层光吸收产生。具体而言，共振谱中识别出了具有多达六个芯空穴的原子。尽管已有少数针对原子[20] 和分子[36,37], 的双芯空穴电子能谱实验案例，但据我们所知，此类多核心空穴态迄今尚未被观测到。

结果

依赖于光子能量的电荷态分布

图1 展示了在 700 至 1700 电子伏特范围内、以 25 电子伏特为步长测得的（a）和计算得到的（b）氙电荷态分布（CSD）。这一光子能量范围覆盖了氙 $3s$、$3p$和 $3d$ 亚壳层的基态轨道结合能。Xe^{4+} 至 Xe^{6+} 的电荷态由单光子吸收[39]产生。实验和计算得到的 CSD 中均可见丰富的结构，在显著更高的电荷态处出现若干局部极大值。这些结构由多光子吸收产生，并随着光子能量升高而向更高电荷态移动。在 1325 电子伏特下产生观测到的最高电荷态 Xe^{41+} 需要吸收 30 多个光子（见补充图 S1）。

在 X 射线脉冲期间，氙原子通过一系列单光子吸收和弛豫事件（尤其是俄歇-迈特纳衰变级联）逐步累积电荷。在连续直接单光子电离极限[24,30,35] （图1（b）中的白色虚线所示）下，可达到的最高电荷态q 由最后一个能够从其电子基态吸收一个光子而发生电离的离子态$q-1$ 决定。然而，在电荷态分布中观测到的电荷态显著超过了这一极限。在特定光子能量和电荷态下，电荷累积过程中电子结合能的增加会使内壳层轨道与价轨道或里德伯轨道之间的某些跃迁达到共振，从而引发或增强 X 射线多重电离（REXMI）[24,25]。

图1中具有特征性的离子产额峰值会随光子能量而移动，这是瞬态共振的表现。电荷态$q-1$ 基态电子组态的相关跃迁能量在图1的两个面板中均以彩色标记表示。斜率的变化与电子组态有关：氙O 壳层在 Xe^{8+}时变为空壳层，N 壳层在 Xe^{26+}时变为空壳层，而 $3d$ 亚壳层在 Xe^{36+}时变为空壳层。原则上，在给定光子能量下，从 $3p$ 和 $3d$亚壳层发生的可及共振激发预计会使某些电荷态的产额增加。然而，尽管图1 中的离子产额峰值确实遵循共振跃迁的总体趋势，后文将会说明，要正确指认这些共振，必须详细考察自由电子激光脉冲期间复杂的多重电离动力学。

为此，我们使用从头算方法，借助XATOM 工具包[40,41]进行了电离动力学计算。计算中考虑了体积积分[38] （参见补充讨论S1），因为实验离子谱始终受到由聚焦X射线束形状决定的通量分布影响。如图1（b）所示，理论电荷态分布很好地再现了实验离子产额峰值的整体特征。不过，两者之间仍存在一些明显差异。在约 800–1000 电子伏特的范围内，实验电荷态分布的两条离子产额分支之间有明显的空缺，而理论电荷态分布中的这一现象则不太显著；此外，实验与理论之间还存在一个小幅 ∼25 电子伏特的偏移，在 700–800 电子伏特的范围内最为明显。我们认为，这是由于XATOM 所采用的电子结构方法精度有限所致（详情见补充表S1 ）。此外，实验中在约 1000–1400 电子伏特范围内观测到的最高电荷态，在图1（b）中并未出现。因此，离子产额集中在中间电荷态（氙$^{22+}$ 至氙$^{32+}$），从而增强了与 $3d \rightarrow 6f$ 激发相关的结构。我们将在下一小节看到，通过在计算中将峰值通量提高到经校准的峰值通量以上，可以再现最高电荷态。另一方面，理论电荷态分布在 700–800 电子伏特范围内的氙$^{22+}$ 至氙$^{26+}$ 附近显示出一种结构，而实验数据中没有这一结构。这可能是由于实验中这些光子能量下的峰值通量较低所致 [（见图2（c）及相应正文）]。

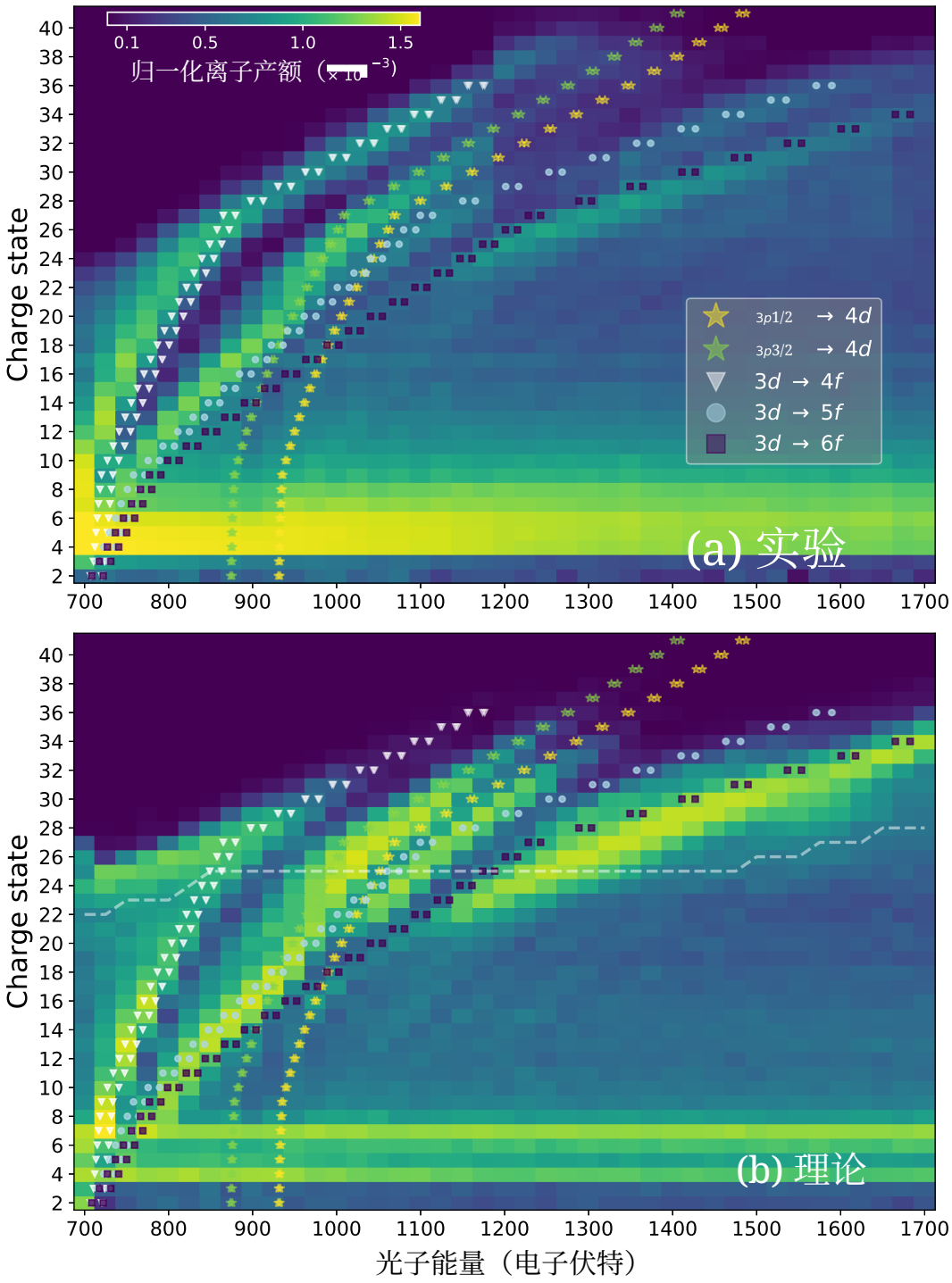


图1. 氙电荷态分布随光子能量变化的实验结果（a）和计算结果（b）。彩色标记显示了各电荷态 $q-1$ （9.3 ± 0.2）$\times 10^{12}$ 用于靶上的每脉冲光子数（a）。图（b）中的理论结果经过体积积分[38]，峰值通量为1 2×10^{12} 光子/μm^2。图（b）中的白色虚线表示连续直接单光子电离极限（见正文）。离子产额按实验（理论）数据集中所有光子能量下检测到的（计算得到的）离子产额总和进行归一化。图（a）中1200电子伏特处的不连续是由束线光学元件的变化所致（见方法）。图（a）中的色标同样适用于图（b）。

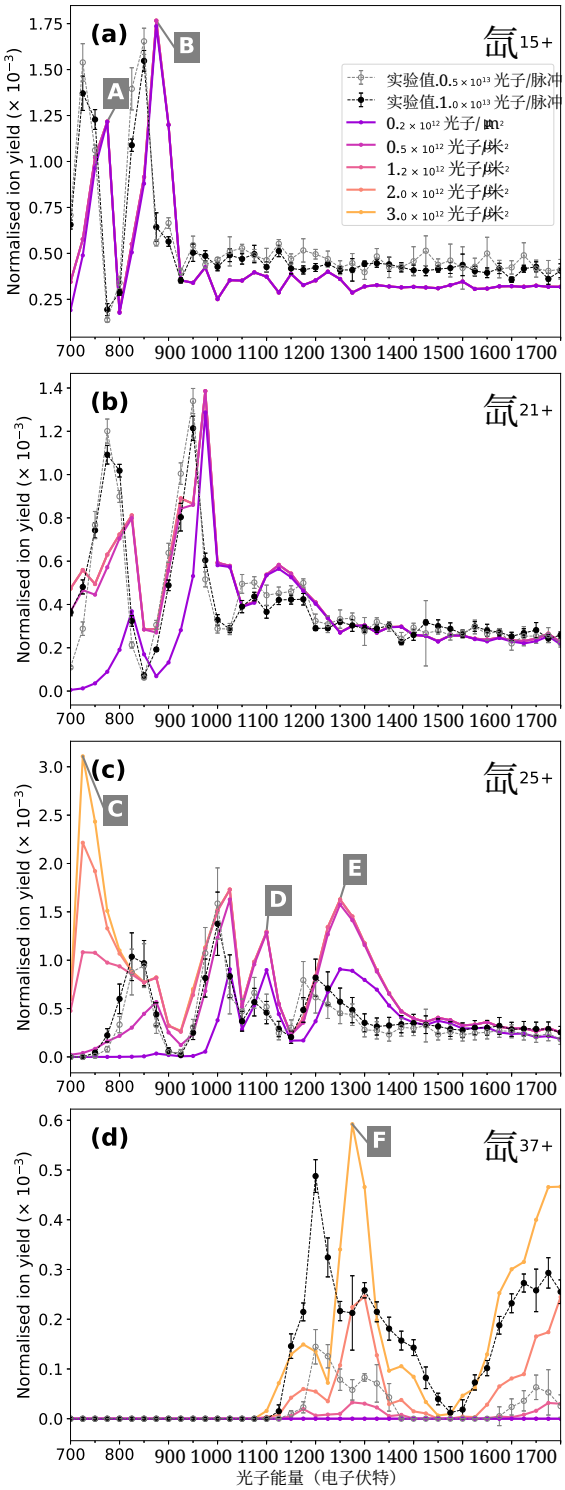


图2. 氩的四种代表性电荷态的实验和理论共振谱。每个面板中1×10^{13}光子（黑色圆点）的实验数据对应于图 1(a) 中的水平线扫描。图中还展示了在50% X射线透射率下记录的第二组数据（灰色空心圆点）。不同颜色表示不同峰值通量下的体积积分计算。在某些情况下，这些计算结果相同，因此仅显示一条或少数几条曲线。主文和补充讨论 S2中对若干峰进行了标记，分别为A至F，以供进一步分析。

共振结构与峰值通量依赖性

图2 展示了四种典型电荷态的离子产额随光子能量变化的实验结果（黑色和灰色虚线）与理论结果（彩色线），对应于图1中的线切片。这些谱呈现出丰富的共振结构，而中性氙原子中不存在这些结构[27]，或者这些结构的能量对于低电荷态而言无法达到。最复杂的特征出现在“中间”电荷态，例如 Xe^{25+} [图2(c)]。总体趋势，尤其是极小值和极大值的位置，都得到了理论的很好再现。理论计算的离子产额峰值相较于实验结果向较高光子能量方向偏移了少许 ~25 电子伏特 [，这一点在图2(a)] 中最为明显，其原因是跃迁能量计算存在误差（见补充表S1）。

除了共振结构的出现之外，图2 中另一个引人关注的现象是峰值通量变化的影响。图中绘出了两组实验数据，分别对应50%（灰色）和100%（黑色）的X射线透射率。通常认为，峰值通量是决定X射线多光子电离所产生电荷态的关键因素。的确，对于较高电荷态，例如 Xe^{37+} [图2(d)], 在较高峰值通量下，离子产额非线性增加。然而，较低电荷态则表现出不同的行为。Xe 的共振谱$^{15+}$ [图2(a)]在所选通量范围内，无论实验还是理论结果，对峰值通量都完全不敏感。对于 Xe^{21+} 和 Xe^{25+} [图2(b) 和 (c)], , 两组实验数据的共振谱整体形状均保持不变；而当光子能量分别低于975电子伏特和1400电子伏特时，理论离子产额开始对峰值通量变得敏感。在图2(c)中，理论结果在约725电子伏特处出现一个强烈依赖通量的峰（标记为“C”）。实验数据中未出现该峰，这与该光子能量下的峰值通量约为03×10^{12} 光子/μ米^2 的情况相符，也与我们的通量标定一致 [见补充图S2(b)]。

为进一步研究观测到的共振谱对峰值通量的依赖（或不依赖）关系，我们在图3(a)中绘出了光子能量为1325电子伏特时，氙的若干电荷态离子产额随峰值通量的变化。实验和理论离子产额（经体积积分后）在较低峰值通量下非线性增加，但超过某一饱和峰值通量后趋于平坦。电荷态越高，饱和开始得越晚；Xe^{40+}尚未达到饱和。我们将理论离子产额分别乘以单独的因子（各曲线对应的因子已注明），使其在最高峰值通量处与实验数据相符（另见补充讨论 S1）。如图3(b)所示，不进行体积积分时，可以得到特定离子电荷态的产额随通量的变化。这表明，每种电荷态只在相对狭窄的通量范围 $[f_1, f_2]$, 内生成；在聚焦X射线束中，这对应于相对狭窄的径向范围 $[r_2, r_1]$ 。通量较高时，电荷态会因进一步电离而耗减。图3(c)展示了在假设空间分布为固定的单一高斯空间分布时，不同峰值通量（即每脉冲光子数不同）所对应的通量分布函数。显然，提高峰值通量并不会改变较低通量的丰度。覆盖某一电荷态生成通量范围 $[f_1, f_2]$ 的面积 $[=\pi(r_1^2-r_2^2)]$ 在每脉冲光子数增加时保持不变[38,42]，但半径 r_1, r_2 会随峰值通量 F_0而变化：$r_i=\Delta\sqrt{(\ln\{F_0/f_i\})/(4\ln 2)}$，其中 Δ 表示焦斑尺寸（半高全宽，FWHM）。结合图3(b)和图3(c)，即可解释图3(a)中的体积积分离子产额为何趋于恒定。高电荷态是例外，例如 Xe^{40+}，它们在X射线焦点中心附近生成。随着每脉冲光子数增加，这些电荷态的生成区域仍会扩大。在图3(b)中，这些电荷态尚未耗尽；对于实验中可达到的最大峰值通量，图3(a)中的饱和也尚未出现。此前对软[24,25] 和硬[26] X射线区的多光子吸收研究也观察到了饱和的开始，但这些实验中的峰值通量不足以使许多电荷态的离子产额达到恒定值。

总之，这表明，一旦达到饱和区间，图2 中的共振谱便不受X射线辐照量和焦斑光束形状的影响。这使得使用超强X射线进行多光子光谱学具有稳健性，不易受到诸如不同光子能量下因光束发散不同而导致的X射线焦斑尺寸微小变化等因素的影响，并有助于明确提取共振特征。峰值通量无关性是体积积分导致的一种普遍特征，因此适用于每种样品，且与实验中使用的靶密度无关。即使X射线焦区内每个脉冲仅有一个原子，结果也会相同。

共振归属与多核心空穴分析

共振谱中的峰（例如图2中标记为 A–F 的峰）包含大量有关电子结构和瞬态共振的信息。根据某些电荷态$q-1$ 的基态共振所对应的电荷态依赖的跃迁能量（图1中的彩色标记），我们可以初步将图2(a) 中 Xe^{15+} 的峰 A 和 B 分别归属为 Xe的 $3d\rightarrow 4f$ 和 $3d\rightarrow 5f$ 跃迁$^{14+}$。然而，对于图2(c) 中 Xe^{25+} 的峰，这种方法并不适用——离子产额峰值与 XeM壳层的任何基态跃迁能量都不吻合$^{24+}$ （见补充表S2）。共振谱中某个峰出现时对应的光子能量不仅取决于电荷态，还取决于芯空穴的数量和具体的电子组态，如补充图S3所示。下面我们将说明如何正确归属 Xe^{25+} 。

在我们的计算中，X射线多光子电离动力学被视为蒙特卡罗轨迹[24,43]。在每条轨迹中，都可能发生多次共振激发。决定最终电荷态共振谱结构的跃迁

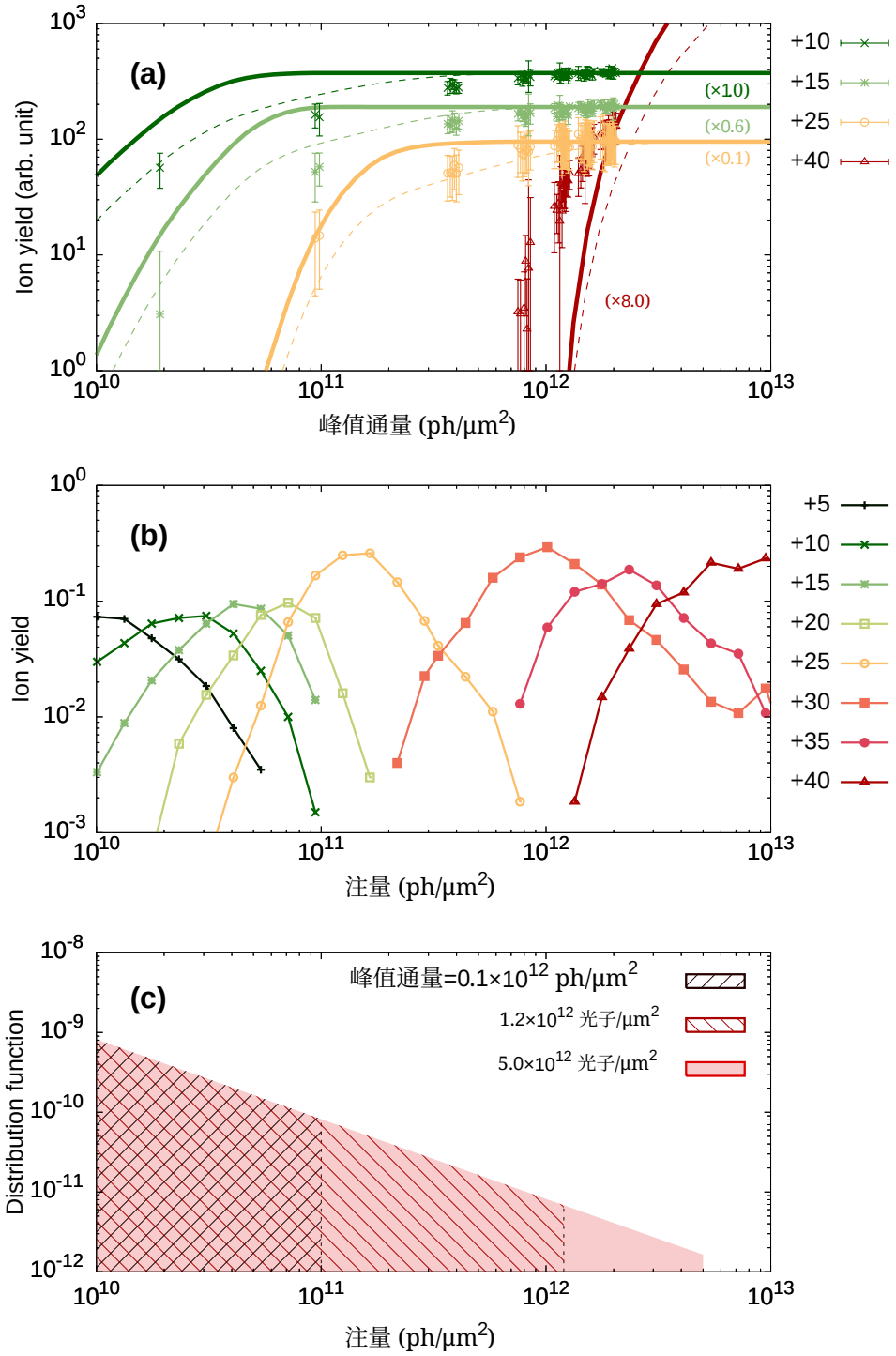


图3. (a) 氙在 1325 eV 下的离子产额随峰值通量的变化。理论离子产额通过体积积分计算，采用单高斯空间分布（实线）或双高斯空间分布（虚线）（详见补充讨论 S1 ）。实验数据的误差棒包括系统误差和统计误差（详见方法）。理论离子产额（单高斯和双高斯两种情况）均按实验渐近值进行缩放。曲线旁标示了相应的缩放因子，其中 +10为参考值。(b) 未进行体积积分时计算得到的氙离子产额随通量的变化。(c) 假设采用单高斯空间分布时，不同峰值通量下X射线焦点处的通量分布函数。

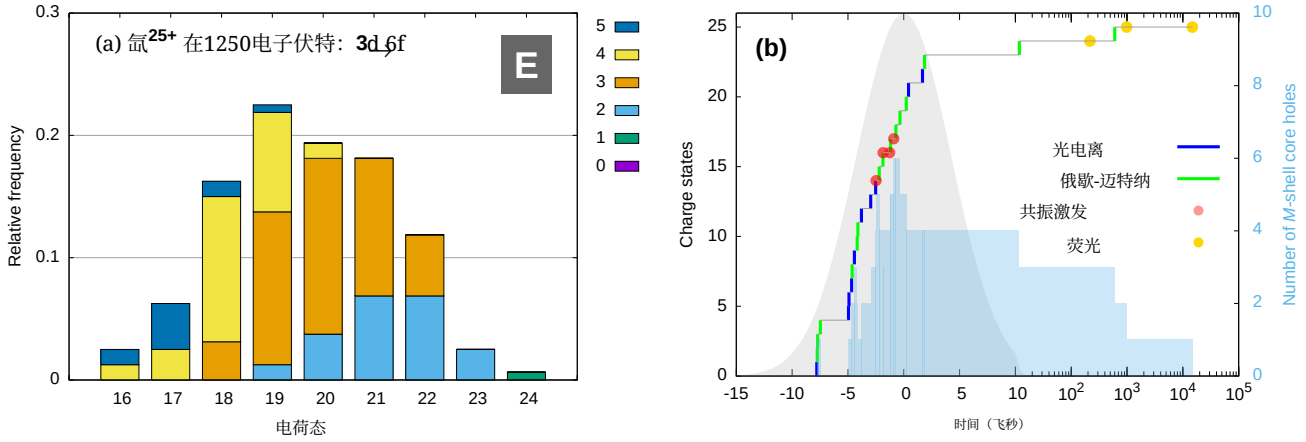


图4. 氙的特定共振激发分析$^{25+}$ 在1250电子伏特 [图 2(c)]中的峰E。峰A–D、F的分析见补充图 S4。(a) 最后一次导致氙发生$^{25+}$ 的共振激发所处前驱电荷态的归一化直方图。图中所示的相对频率，是在给定电荷态下，$3d \rightarrow 6f$ 跃迁为最后一次共振跃迁的蒙特卡罗轨迹数量，除以此类蒙特卡罗轨迹总数。不同颜色表示最后一次共振激发发生时存在的 M壳层芯空穴的相对数量。(b) 与峰E对应的一个示例电离路径，其中前驱电荷态具体包含五个芯空穴 +17。对于该电离路径，M壳层芯空穴数量随时间的变化（右侧 y 轴）以蓝色区域表示。请注意，10 fs之后，x 轴采用对数刻度。

状态是最后一个。因此，我们按照最后一次共振跃迁，对穿越电子组态空间的蒙特卡罗轨迹进行分类，进而将该峰判定为最可能的激发。

在图 4中，我们以峰E为例说明轨迹分析（其他峰见补充表 S3和补充讨论 S2 ）。在光子能量固定为 1250电子伏特时，图 4(a) 显示了前体电荷态的归一化直方图；在这些电荷态下，最终形成电荷态为 Xe^{25+} 的最后一次共振激发会发生。直方图显示，前体电荷态分布很广，这表明最后一次共振激发几乎不会发生在电荷态 Xe^{24+}，但可能发生在低至 Xe^{16+}的电荷态。因此，若不借助电离动力学计算考察整个电离路径，就不可能指认共振峰。确定主要跃迁后，我们发现 $3d \rightarrow 6f$ 跃迁导致了峰E的出现。

此外，通过分析轨迹，我们能够还原电荷累积过程中形成的瞬态芯空穴态。图 4(a) 中的颜色表示最后一次共振激发时M 壳层中的芯空穴数。三重芯空穴是主要贡献，且检测到了多达五重芯空穴。最后一次激发又产生了一个额外的 M 壳层空穴，即最后一次激发后存在六重芯空穴。前驱电荷态较低时，芯空穴数最多；在这种情况下，不存在没有芯空穴的激发。这充分展示了物质与超强 X 射线脉冲相互作用时所形成的瞬态电子结构的复杂性。

图 4(b) 展示了对应于峰E的蒙特卡罗轨迹中的一条典型电离路径。该路径说明，10 次光电离、4 次共振激发、15 次俄歇-迈特纳衰变和 3 次荧光衰变如何使氙达到最终电荷态$^{25+}$。蓝色区域表示 M 壳层芯空穴数量随时间的变化，其最大值为 6。补充表 S4列出了这条特定电离路径中涉及的所有单独电子组态及其寿命。在氙$^{17+}$ 和氙$^{18+}$中，X 射线脉冲峰值时形成了六个芯空穴；它们的寿命分别为 0.75 飞秒和 0.80 飞秒。随着电荷态增加，俄歇-迈特纳型电离通道变得不利，其寿命也会延长，因为剩余的价电子很少。在所示的蒙特卡罗轨迹中，四重芯空穴态（$3d_{3/2}^{-2}3d_{5/2}^{-2}$ 从氙$^{20+}$到氙$^{23+}$）持续存在至 12 飞秒，而三重芯空穴态（$3d_{3/2}^{-2}3d_{5/2}^{-1}$ 在氙$^{24+}$中）持续至 600 飞秒。最后一次自电离发生于 600 飞秒，剩余的 M 壳层芯空穴随后通过荧光过程填充。通过一系列芯电离和激发事件形成的原子物种，其寿命因电荷态和芯空穴数量而异，可相差数个数量级。因此，本研究展示的多核空穴共振光谱学为研究寿命范围广泛的奇异物种提供了独特机会。

讨论

我们展示了一种利用超强飞秒 X 射线辐射进行共振光谱学的新方法。自由电子激光器在 700 至 1700 电子伏特的能量范围内稳定运行，结合先进的光子诊断和快速衰减技术，使我们能够在扫描期间维持靶上每脉冲光子数恒定。由此获得的多光子共振谱揭示了丰富的结构，并可借助最先进的理论计算对其进行归属。我们证明，当峰值注量超过某一饱和峰值注量后，共振谱对峰值注量不再敏感；这使得我们能够分离出原本与占主导地位的注量依赖性相互交织的 X 射线束参数效应。在本研究中，这有助于表征电荷累积过程中的瞬态共振激发。

瞬态多芯空穴态对于解释共振谱中的峰至关重要，其中一些峰甚至只能通过形成两个或更多芯空穴才能产生。这为利用超强超短 X 射线自由电子激光脉冲开展多芯空穴（共振）光谱学开辟了新途径。我们证明，通过与强软 X 射线脉冲相互作用，可以同时产生并探测寿命极短以及寿命异常长、具有奇异电子组态的高电荷态离子。这类不同寻常的原子物种也可能通过外太空中的碰撞形成[44,45]，并有望成为天体物理学中尚未识别的 X 射线发射线的潜在来源[46,47]。

原则上，电子能谱学可以提供有关瞬态多芯空穴态的额外信息。然而在实践中，许多相互重叠的发射线会使其难以解读。此外，在如此高的电离程度下（单个原子最多可发射 41 个电子），被射出的电子之间的库仑相互作用不可避免地会使发射线展宽。因此，离子能谱学有利于研究超强 X 射线辐照量下的多光子多重电离动力学。高分辨率荧光测量[48]，虽然仅涉及所有相关电子跃迁中的少数，但将为未来进一步检验理论提供有价值的补充信息。新颖的种子注入[49,50]和双颜色方案[51]可用于系统研究瞬态共振在光谱域和时间域中的演化；未来除了调节光子能量外，还可调节脉冲持续时间，这将为其他新型光谱技术带来令人振奋的可能性。

方法

实验

实验在欧洲 XFEL 的 SQS 科学仪器上进行[34]。孤立的氙原子受到超强飞秒软 X 射线脉冲的辐照。氙气通过喷射针引入类原子量子系统（AQS）实验站，环境压力约为 3×10^{-8} 毫巴。相互作用产生的离子由高分辨率离子飞行时间（TOF）光谱仪记录[52]，并使用分辨率为 0.25 纳秒的快速模数转换器进行采集。

在整个扫描过程中，光子能量以 25 电子伏特为步进，在 1 千电子伏特（700–1700 电子伏特）的范围内扫描，同时保持每脉冲光子数较高且恒定（0.5 或 1×10^{13}）。这得益于：i）可调变间隙的 SASE3波荡器[53]；ii）较高的脉冲能量（2.3–6.4 毫焦）；以及 iii）一台响应迅速、长 15 米、内充氮气的气体衰减器[54]。针对每个光子能量调整衰减器，以补偿初始脉冲能量的变化，并在固定光子能量下进行跨越两个数量级以上的通量扫描。本实验还在相互作用腔下游安装了额外的气体监测探测器[55]，以并行测定靶上光子数，详见参考文献 56。峰值通量 $>1\times10^{12}$ 光子/μ米^2 得益于SQS聚焦光学系统形成的数微米焦点[57]（另见补充图 S2）。

根据加速器中 250 pC 的电子束团电荷计算得出的 X 射线脉冲持续时间上限为 25 fs。迄今为止，尚未在欧洲 XFEL 上直接测量过 X 射线脉冲持续时间，但间接测量表明，脉冲持续时间约为 10 fs[58]。欧洲 XFEL 的重复频率为 10 Hz，在此频率下，它以 2.25 MHz 的脉冲间频率提供成串的电子脉冲。我们每隔 32 个脉冲选取一个来产生光子。因此，X 射线脉冲间隔为 14.2 μs，这一设置旨在避免离子谱重叠。总计每秒获得 250–350 个 X 射线脉冲。实验前使用光栅光谱仪测得带宽；所有光子能量下的带宽均为 1–2%。

数据分析

为了获得定量的电荷态分布（CSD），我们进行了若干分析步骤。通过将记录的迹线按 14.2 μ 秒的区段切分，得到单发迹线；该时间间隔即为脉冲串中自由电子激光脉冲之间的间隔。随后，我们应用筛选条件，仅分析脉冲能量处于脉冲列平均脉冲能量分布一个标准差范围内的 FEL 脉冲。对于每个分析步骤，我们均估算系统误差，具体如下文所述。通过在每个光子能量和峰值通量分箱内将数据集分成四个子集，并评估这四个子集的电荷态分布之间的偏差，得出统计误差。

同位素反卷积：对于 Xe^{15+} 及以下的电荷态，氙的七种稳定同位素均能在飞行时间谱中分辨，且不会与更高电荷态的同位素重叠。对于高于 Xe^{15+} 的电荷态，一些质量数和电荷态更高的峰，m_i/q_i，开始与质量数和电荷态更低的峰，m_{i-1}/q_{i-1}，发生重叠。因此，我们以已知的同位素分布为输入，应用反卷积算法提取所有电荷态的离子产额。我们利用卷积定理，对傅里叶变换后的飞行时间信号（S）除以从平均飞行时间信号中提取的傅里叶变换后的同位素结构（R），再进行傅里叶逆变换。傅里叶变换前，S 和 R 均采用对数刻度，使同位素结构中所有电荷态的同位素峰间距相等。否则，间距会随电荷态q 的倒数变化，无法应用该反卷积算法。通过比较模拟氙飞行时间谱经反卷积处理前后的差异，估算该算法的误差。

电荷态相关的探测器效率：每次采集的离子计数（≈90）过高，无法安全地忽略同一质荷比峰中的重复计数。因此，我们没有尝试将原始数据转换为单个离子计数（例如通过软件恒比甄别），而是对每种电荷态的离子产额应用电荷态相关的校正因子，以补偿较高电荷态下微通道板（MCP）信号平均高度的增加[59,60]。该校正因子[61] 通过在气压显著降低的条件下单独记录校准数据集并提取每种电荷态脉冲高度分布的峰值脉冲高度获得；在这种条件下可以应用恒比甄别。校正误差根据校准数据集的计数谱与校正谱之差进行估算。

背景扣除：残余气体电离产生的背景信号主要由水产生的氧离子构成。通过在计数模式下评估氙同位素 132 的脉冲高度分布，可以利用氧离子的 MCP 脉冲高度明显低于飞行时间相同的高电荷态氙离子这一特征，估算氧离子的贡献。从 Xe^{25+}、Xe^{33+} 和 Xe^{41+} 的离子产额中扣除此部分；这些产额分别与 O^{3+}、O^{4+} 和 O^{5+} 重叠。误差估算基于扣除背景前后的谱图之差。

靶密度归一化：上述和低于 1200 eV 光子能量的两组数据，以及透射率为 50% 时的数据，均是在略有不同的气体压力下记录的。因此，离子产额根据记录数据的同时在相互作用腔内由离子规测得的气体压力进行了归一化。

建模

为了解释实验数据并阐明其背后的电离机制，我们使用 XATOM 工具包[40,41] 进行了从头算电离动力学计算。X ATOM 最近经过扩展，纳入了共振效应和相对论效应[26,30]。对于氙离子的任意给定电子组态，我们基于 Hartree-Fock-Slater 方法计算了电子结构，并采用一阶相对论能量修正。原子数据包括光吸收截面、俄歇-迈特纳（包括科斯特-克罗尼希）跃迁率以及荧光跃迁率，均采用最低阶微扰理论计算。

我们采用速率方程方法[2,62],，通过求解一组基于计算所得原子数据的耦合速率方程，模拟了X射线多光子电离动力学[4] 。在给定的光子能量范围内，氙的电离动力学主要由M壳层（$n = 3$）电离引发。耦合速率方程的数量，等同于以下电子组态的数量：从氙离子初始占据的亚壳层（$n \geq 3$）中移除零个或多个电子，并将其置入（n,l）亚壳层（$n \leq 30$ 且 $l \leq 7$）所形成的组态，其数量为 $\sim 4.2 \times 10^{60}$（参见文献29、35）。为处理如此庞大的速率方程组，我们采用了即时蒙特卡罗方法[43]。我们假设直接（非序贯）双光子吸收[63] 没有贡献，且自由电子激光自放大自发辐射（SASE）脉冲的混沌性不会产生影响[62]。计算未纳入高阶多体过程，例如通过摇落或敲出机制[64] 引发的双电离，以及双重俄歇-迈特纳衰变[65] 。

所有计算中，我们均采用了 1% 的能量带宽和半高全宽为 10 fs 的高斯时间分布。除非另有说明，理论结果均进行了体积积分[38] ，峰值通量为 1。2×10^{12} 光子/μ米^2, 该数值为 1200–1700 电子伏特范围内校准后的峰值通量的平均值（见补充图 S2），体积积分中采用单一高斯空间分布。改变光子能量时，所有 X 射线束参数均保持不变。

数据可用性

在该实验中记录的数据　　于欧洲 XFEL 的数据可通过 https://doi.org/10.22003/XFEL.EU-DATA-002310-0 获取　　0.

参考文献

1. Sorokin, A. 等 超高强度下的光电效应。《物理评论快报》 **99**, 213002，DOI： 10.1103/PhysRevLett.99.213002 (2007年)。

2. Young, L. 等. 原子对超强X射线的飞秒电子响应。《自然》466, 56–61，DOI：10.1038/ nature09177（2010年）。3. Rudenko, A. 等. 多原子分子对超强硬 X 射线的飞秒响应。《自然》546, 129–132，DOI：10.1038/nature22373（2017年）。4. Santra, R. & Young, L. 强X射线束与原子的相互作用。载于 Jaeschke, E. J.、Khan, S.、Schneider, J. R. & Hastings, J. B.（编）《同步辐射光源与自由电子激光器》，1233–1260（Springer International Publishing，沙姆，2016年）。5. Lambropoulos, P. & Nikolopoulos, G. M. 强极紫外至X射线辐射下的多重电离。《欧洲物理学杂志专题》222, 2067–2084，DOI：10.1140/epjst/e2013-01987-7（2013年）。6. Guichard, R. 强软极紫外飞秒脉冲导致氖电离的直接过程与序贯多重电离的区分。《欧洲物理学杂志D辑》68, 320，DOI：10.1140/epjd/e2014-50573-8（2014年）。7. Mazza, T. 等. 非线性光电离对集体激发中共振亚结构的敏感性。《自然·通讯》6, 6799，DOI：10.1038/ncomms7799（2015年）。8. Neutze, R.、Wouts, R.、van der Spoel, D.、Weckert, E. & Hajdu, J. 飞秒X射线脉冲用于生物分子成像的潜力。《自然》406, 752，DOI：10.1038/35021099（2000年）。9. Chapman, H. N. 用于大分子结构与动力学研究的X射线自由电子激光器。《生物化学年度评论》88, 35–58，DOI：10.1146/annurev-biochem-013118-110744（2019年）。10. Bielecki, J.、Maia, F. R. N. C. & Mancuso, A. P. 高重复频率X射线自由电子激光光源时代的X射线单粒子成像展望。《结构动力学》7, 040901，DOI：10.1063/4.0000024（2020年）。11. Ekeberg, T. 等. 超快X射线衍射对单个蛋白质的观测，DOI：10.1101/2022.03.09.483477（2022年）。12. Boll, R. 等. X射线多光子诱导库仑爆炸对复杂单分子成像。《自然·物理》18, 423–428，DOI：10.1038/s41567-022-01507-0（2022年）。13. Nagaya, K. 等. 核碱基类似物受短时强X射线自由电子激光脉冲照射后的超快动力学。《物理评论X》6, 021035，DOI：10.1103/PhysRevX.6.021035（2016年）。14. Vinko, S. M. 等. 利用X射线自由电子激光产生并诊断固体密度等离子体。《自然》482, 59–62，DOI：10.1038/nature10746（2012年）。15. Kumagai, Y. 等. 追踪氙团簇中超短硬X射线激光产生纳米等离子体的过程。《物理评论X》8, 031034，DOI：10.1103/PhysRevX.8.031034（2018年）。16. Gorkhover, T. 等. 对过热纳米颗粒结构动力学的飞秒和纳米尺度可视化。《自然·光子学》10, 93–97，DOI：10.1038/nphoton.2015.264（2016年）。17. Tachibana, T. 等. 高强度硬X射线诱导的纳米等离子体形成。《科学报告》5，DOI：10.1038/srep10977（2015年）。18. Yamakawa, K. 等. 氩原子在强激光场与超强激光场中的多电子动力学。《物理评论快报》92, 123001，DOI：10.1103/PhysRevLett.92.123001（2004年）。19. Hoener, M. 等. 超强X射线诱导分子氮电离、解离与受挫吸收。《物理评论快报》104, 253002，DOI：10.1103/PhysRevLett.104.253002（2010年）。20. Mazza, T. 等. 瞬态芯电离原子中的共振结构映射。《物理评论X》10, 041056，DOI：10.1103/ PhysRevX.10.041056（2020年）。21. Walker, B. 等. 氦强场双电离的精密测量。《物理评论快报》73, 1227–1230，DOI：10.1103/PhysRevLett.73.1227（1994年）。22. Larochelle, S.、Talebpour, A. & Chin, S. L. 钛宝石激光场中稀有气体原子的非序贯多重电离。《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》31, 1201–1214，DOI：10.1088/0953-4075/31/6/008（1998年）。23. Makris, M.、Lambropoulos, P. & Miheli˘c, A. 强93电子伏特辐射下氙的多光子多电子电离理论。《物理评论快报》102, 033002，DOI：10.1103/PhysRevLett.102.033002（2009年）。24. Rudek, B. 等. 强X射线自由电子激光脉冲对重原子的超高效电离。《自然·光子学》6, 858–865，DOI：10.1038/nphoton.2012.261（2012年）。25. Rudek, B. 等. X射线自由电子激光中的氪共振增强多重电离。《物理评论A辑》87, 023413，DOI：10.1103/PhysRevA.87.023413（2013年）。

26. Rudek, B. 等. 超强硬 X 射线电离重原子中的相对论效应与共振效应。《自然·通讯》9, 4200, DOI: 10.1038/s41467-018-06745-6 (2018). 27. Kanter, E. P. 等. 利用高注量、高强度 X 射线脉冲揭示并驱动隐藏共振。《物理评论快报》107, 233001, DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.233001 (2011). 28. Ho, P. J., Bostedt, C., Schorb, S. & Young, L. X 射线自由电子激光脉冲中共振增强多重电离通道的理论追踪。《物理评论快报》113, 253001, DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.253001 (2014). 29. Ho, P. J., Kanter, E. P. & Young, L. 超强 X 射线脉冲诱导的共振介导原子电离动力学。《物理评论A辑》92, 063430, DOI: 10.1103/PhysRevA.92.063430 (2015). 30. Toyota, K., Son, S.-K. & Santra, R. 相对论能量修正与共振激发在氙原子 X 射线多光子电离动力学中的相互作用。《物理评论A辑》95, 043412, DOI: 10.1103/PhysRevA.95.043412 (2017). 31. Li, X. 等. 多原子分子的共振增强 X 射线多重电离。《物理评论A辑》105, 053102, DOI: 10.1103/PhysRevA.105.053102 (2022). 32. Kuschel, S. 等. 瞬态共振增强的超快 X 射线衍射，DOI: 10.48550/arXiv.2207.05472 (2022). 33. Ho, P. J. 等. 瞬态共振在单个蔗糖纳米团簇超快成像中的作用。《自然·通讯》11, 167, DOI: 10.1038/s41467-019-13905-9 (2020). 34. Decking, W. 等. 由超导直线加速器驱动的兆赫兹重复频率硬 X 射线自由电子激光器。《自然·光子学》14, 391–397, DOI: 10.1038/s41566-020-0607-z (2020). 35. Son, S.-K., Boll, R. & Santra, R. X 射线顺序多光子电离中受挫吸收的失效。《物理评论研究》2, 023053, DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.023053 (2020). 36. Santra, R., Kryzhevoi, N. V. & Cederbaum, L. S. X 射线双光子光电子能谱：对有机分子对氨基苯酚内壳层光谱的理论研究。《物理评论快报》103, 013002, DOI: 10.1103/PhysRevLett. 103.013002 (2009). 37. Berrah, N. 等. 利用强 X 射线飞秒激光进行化学分析的双芯空穴光谱学。《美国国家科学院院刊》108, 16912–16915, DOI: 10.1073/pnas.1111380108 (2011). 38. Toyota, K. 等. xcalib：一种基于轻原子电荷态分布的强 X 射线自由电子激光脉冲焦斑校准器。《同步辐射杂志》26, 1017–1030, DOI: 10.1107/S1600577519003564 (2019). 39. Saito, N. & Suzuki, I. H. Ne、Ar、Kr 和 Xe 在 44 至 1300 eV 能量范围内的多重光电离。《国际质谱杂志》离子过程版115, 157–172 (1992). 40. Son, S.-K., Young, L. & Santra, R. 空心原子形成对高强度下相干 X 射线散射的影响。《物理评论A辑》83, 033402, DOI: 10.1103/PhysRevA.83.033402 (2011). 41. Jurek, Z., Son, S.-K., Ziaja, B. & Santra, R. XMDYN和XATOM：用于定量模拟 X 射线自由电子激光诱导物质动力学的多功能模拟工具。《应用晶体学杂志》49, 1048–1056, DOI: 10.1107/S1600576716006014 (2016). 42. Posthumus, J. H. 强激光场中小分子的动力学。《物理学进展报告》67, 623–665, DOI: 10.1088/0034-4885/67/5/R01 (2004). 43. Fukuzawa, H. 等. 强 X 射线自由电子激光脉冲引发的深层内壳层多光子电离。《物理评论快报》110, 173005, DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.173005 (2013). 44. Cumbee, R. S. 等. 高电荷态离子与 H、He 和 H 2 碰撞导致的电荷交换 X 射线发射：日球层和星际应用的线比。《天体物理学杂志》852, 7, DOI: 10.3847/1538-4357/aa99d8 (2017). 45. Gu, L. 等. 在 NGC 5548 中探测到未识别的软 X 射线发射特征。《天文学与天体物理学》（即将刊出）DOI: 10.48550/ARXIV.2207.09114 (2022). 46. Hell, N. 等. 高分辨率 X 射线天体物理学新时代中的高电荷态离子。《X 射线光谱学》49, 218–233, DOI: 10.1002/xrs.3107 (2020). 47. Ezoe, Y., Ohashi, T. & Mitsuda, K. 利用 X 射线微量热计对天体物理等离子体进行高分辨率 X 射线光谱学研究。《等离子体物理评论》5, 4, DOI: 10.1007/s41614-021-00052-2 (2021). 48. Agaker, M. 欧洲 XFEL用一维成像软 X 射线光谱仪。筹备中 (2023). 49. Hemsing, E., Halavanau, A. & Zhang, Z. 利用超短电子束增强自种子。《物理评论快报》125, 044801, DOI: 10.1103/PhysRevLett.125.044801 (2020).

50. Amann, J. 等. 硬X射线自由电子激光器中自种子注入的演示。《自然·光子学》6, 693–698, DOI: 10.1038/nphoton.2012.180 (2012). 51. Serkez, S. 等. 欧洲 XFEL软X射线区域双色实验的机遇。《应用科学》10, 2728, DOI: 10.3390/app10082728 (2020). 52. De Fanis, A. 等. 欧洲 XFEL 的 SQS仪器上用于角分辨测量的高分辨率电子飞行时间谱仪。《同步辐射杂志》29, 755, DOI: 10.1107/S1600577522002284 (2022). 53. Tschentscher, T. 等. 欧洲 XFEL 的光子束传输与科学仪器。《应用科学》7, 592, DOI: 10.3390/app7060592 (2017). 54. Dommach, M. 等. 欧洲 XFEL 光子束线真空系统。《同步辐射杂志》 28, 1229–1236, DOI: 10.1107/S1600577521005154 (2021). 55. Tiedtke, K. 等. X 射线激光器用气体探测器。《应用物理学杂志》103, 094511, DOI: 10.1063/1.2913328 (2008). 56. Baumann, T. M. 等. 欧洲 XFEL 小量子系统仪器的谐波辐射贡献与 X 射线透射率。审稿中 (2023). 57. Mazza, T. 等. 欧洲 XFEL 小量子系统仪器的光束传输系统：光学布局与初步调试结果。《同步辐射杂志》30, 457–467, DOI: 10.1107/S1600577522012085 (2023). 58. Khubbutdinov, R. 等. 通过欧洲 XFEL 的 Hanbury Brown–Twiss干涉测量揭示的高空间相干性与短脉冲持续时间。《结构动力学》8, 044305, DOI: 10.1063/4.0000127 (2021). 59. Liénard, E. 等. 微通道板位置灵敏探测器的性能。《核仪器与方法物理研究A辑：加速器、光谱仪、探测器及相关设备》551, 375–386, DOI: 10.1016/j.nima.2005.06.069 (2005). 60. Mróz, W., Fry, D., Stöckli, M. P. & Winecki, S. 在 3.7keV/q 至 150.7keV/q 能量范围内测得的 Ta10+–Ta44+离子微通道板增益。《核仪器与方法物理研究A辑：加速器、光谱仪、探测器及相关设备》437, 335–345, DOI: 10.1016/S0168-9002(99)00676-2 (1999). 61. Gilmore, I. S. & Seah, M. P. 二次离子质谱中的离子探测效率：质谱法所用微通道板对能量、质量和组成的依赖关系。《国际质谱杂志》202, 217–229, DOI: 10.1016/S1387-3806(00)00245-1 (2000). 62. Rohringer, N. & Santra, R. 利用自放大自发辐射自由电子激光器实现 X射线非线性光学过程。《物理评论A辑》76, 033416, DOI: 10.1103/PhysRevA.76.033416 (2007). 63. Doumy, G. 等. 强超短X射线的原子非线性响应。《物理评论快报》106, 083002, DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.083002 (2011). 64. Schneider, T., Chocian, P. L. & Rost, J.-M. 双光电离中主导机制的分离与识别。《物理评论快报》89, 073002, DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.073002 (2002). 65. Koloren˘c, P., Averbukh, V., Feifel, R. & Eland, J. 原子、分子与团簇中的集体弛豫过程。《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》49, 082001, DOI: 10.1088/0953-4075/49/8/082001 (2016). 66. Breckwoldt, N. 等. 利用贝叶斯优化对强 X射线自由电子激光脉冲进行机器学习校准。已投稿 (2023). 67. Rohringer, N. & Santra, R. 采用开放量子系统方法处理强驱动共振俄歇效应。《物理评论A辑》86, 043434, DOI: 10.1103/PhysRevA.86.043434 (2012). 68. Li, Y. 等. 复杂原子在超强激光诱导超快响应中的相干性与共振效应。《科学报告》6, 18529, DOI: 10.1038/srep18529 (2016). 69. Budewig, L., Son, S.-K. & Santra, R. X 射线电离原子在奇异电子组态中的轨道排列：理论研究。《物理评论A辑》105, 033111, DOI: 10.1103/PhysRevA.105.033111 (2022). 70. Budewig, L., Son, S.-K. & Santra, R. X 射线自由电子激光脉冲诱导的氖原子态分辨电离动力学。《物理评论A辑》107, 013102, DOI: 10.1103/PhysRevA.107.013102 (2023). 71. Gu, M. F. 灵活原子代码。《加拿大物理学杂志》86, 675–689, DOI: 10.1139/p07-197 (2008). 72. Kramida, A. & Ralchenko, Y. NIST原子光谱数据库，NIST标准参考数据库78 (1999).

致谢
我们感谢位于德国舍讷费尔德的欧洲 XFEL 提供 SQS仪器上的 X 射线自由电子激光机时，并感谢工作人员给予协助。我们还感谢 DESY 的操作人员和运行协调员，感谢他们全心投入并耐心地首次完成宽范围光子能量扫描的调谐与实施工作。我们感谢 José R. Crespo López-Urrutia 和 Rui Jin 在 FAC计算方面提供的帮助。我们感谢 Kai Tiedtke、Andrey Sorokin、Fini Jastrow 和 Yilmaz Bican 提供仪器下游的气体监测探测器。我们还感谢 Theophilos Maltezopoulos 的支持。A.R. 和 M.M. 感谢德国研究联合会（DFG，德国研究基金会）通过 SFB-925 项目 170620586 提供资助。M.I.、V.M. 和 Ph.S. 感谢大众基金会提供的彼得·保罗·埃瓦尔德奖学金资助。S.P. 和 D.R. 得到美国能源部科学办公室基础能源科学办公室的支持，合同编号为 DE-FG02-86ER13491。

作者贡献声明
R.B. 和 S.-K.S. 构思了机时安排。A.R.、S.-K.S.、T.M.、P.S.、T.M.B.、B.E.、M.I.、J.L.、V.M.、S.P.、D.E.R.、D.R.、S.S.、S.U.、M.M. 和 R.B. 开展了实验。A.R. 在 P.S.、T.M. 和 R.B. 的协助下分析了数据。S.-K.S. 使用 XATOM工具包（由 S.-K.S. 和 R.S. 开发）进行了计算。A.R.、R.B.、S.-K.S.、R.S. 和 M.M. 解读了结果，并在所有作者的意见基础上撰写了手稿。

补充信息

通信
请将咨询事宜发送给 Rebecca Boll 和 Sang-Kil Son。

竞争利益
作者声明不存在竞争利益。

补充信息

Aljoscha Rörig等人，《利用超强 X 射线脉冲的多核空穴共振光谱学》

补充讨论

S1 通量测定与体积积分

由于 X 射线脉冲聚焦，实验数据会受到通量分布的影响。这会导致所谓的焦体积效应[42] 或体积积分[38]——也就是说，除了最大（峰值）通量之外，较低通量区域也会对测得的离子信号有所贡献。为定量比较理论与实验，在使用相互作用体积内的实验通量分布计算理论数据时，考虑体积积分十分重要。我们采用了一种成熟的校准程序[38]，利用在相同实验条件下记录的氩离子产额。

通过使用扩展版 XCALIB[66]（可使用一系列脉冲能量数据点），我们提取了焦斑尺寸随光子能量的变化关系，如补充图 S2(b) 所示。我们使用单一高斯空间分布来模拟垂直于光束传播方向的两个维度上的焦斑形状。假设沿光束传播方向的通量分布保持恒定，因为光谱仪沿自由电子激光传播轴的接收长度约为 ± 1.5mm，小于测得的瑞利长度 $\sim$3–6 mm。

图 1(a) 所示的实验数据分两组记录，分别采用了两种不同的束线配置：对于 700 – 1175 电子伏特，采用了带有 13 mrad 偏置反射镜蛇形通道的“低能预反射镜”（LE）；而光子能量为 1200 – 1700 电子伏特的数据，则采用了带有 9 mrad 偏置反射镜蛇形通道的 “ 高能预反射镜 ”（ HE ）记录（详情见参考文献 57 ）。脉冲能量由波荡器之后和实验下游的两台气体监测探测器分别逐发测量。束线透射率已得到充分表征[57]。在整个扫描过程中，靶上光子数保持恒定（$\sim 9.5\times10^{12}$ 光子），如补充图 S2(a) 所示；为此，通过改变 SASE3 气体吸收器的透射率并监测下游气体监测探测器来进行调节。然而，束线配置的变化使 LE 数据集的峰值通量较低，这是因为焦斑尺寸略大。

图中所示的理论数据 1(b) 采用峰值通量 1 进行了体积积分。2×10^{12} 光子/μm^2, , 这对应于 1200–1700 eV 范围内校准后峰值通量的平均值。我们选择了 HE 数据集，因为低光子能量（700–900 eV）下的氩电离动力学会受到共振影响，因此氩校准容易受到其他 X 射线参数（例如光谱带宽）的影响。假设采用单高斯分布，校准后的焦斑尺寸为 Δ=2。7 μm（半高全宽）。测得的每脉冲光子数 N^{ph} 可换算为峰值通量 F_0,，公式如下：$F_0 = (4\ln 2/\pi)\cdot N_{\mathrm{ph}}/\Delta^2$。

在图 3(a) 中，我们对理论离子产额乘以各自的倍数因子，使其在最高注量下与实验数据相符。尽管图 2 中的共振谱整体形状吻合良好，但从图 3(a) 可见，中间电荷态（如 Xe^{25+} ）的绝对产额被高估，而高电荷态（如 Xe^{40+} ）则被低估。为检验这种不一致的缩放因子是否由不恰当的体积积分造成，我们比较了体积积分中采用单高斯（实线）和双高斯（虚线）空间分布的两个理论数据集。后一种方法通常用于描述聚焦光束中的低通量背景尾部[38,57]。在 1325 eV 的光子能量下，采用脉冲能量相关的氩电荷态分布校准双高斯分布，所得通量比为 f_r=0.55，宽度比为 w_r=2.0，第一高斯分布的焦斑尺寸为 Δ_1=1。72 μm（半高全宽）。尽管低峰值通量区间内理论与实验的吻合有所改善（Xe^{40+}除外），但采用双高斯形状进行体积积分并未解决各离子产额缩放因子不一致的问题（单高斯和双高斯情况使用相同的因子）。这表明有必要仔细验证计算中所采用的原子数据，尤其是软 X 射线区间内多重激发离子所涉及的数据。可以考虑进一步改进，例如纳入高阶多体过程[64,65], 、SASE 脉冲的混沌性[62], 和相干效应[27,67,68]。预计改进电子结构理论将有助于确定共振位置[69], , 这会影响共振电离动力学[70]。我们注意到，实验中可能存在的低通量底座不会影响所观测到的共振谱峰值通量不敏感性，因为图3(a) 中的双高斯曲线也显示出饱和。

S2 共振跃迁分析

补充表S2根据电荷态 $q-1$ 的基态跃迁能给出了峰归属。E^{peak}对应图 2 所示理论数据的离子产额峰值。对于每个电荷态 q，列出了六种不同共振激发的跃迁能量，这些能量由电荷态 $q-1$ 的基态计算得出。它们位于与之最接近的 E^{peak} 同一行。请注意，在 Xe^{37+} 中不存在来自 3d 的跃迁，因为对于 $q > +36$，3d 轨道为空。因此，可以为部分峰归属：例如，Xe^{15+} 中的 775电子伏特和 875电子伏特分别对应 Xe^{14+} 的跃迁 $3d \rightarrow 4f$ 和 $3d \rightarrow 5f$，而 Xe^{25+} 中的 1250电子伏特则对应 Xe^{24+} 的 $3d \rightarrow 7f$ 跃迁。然而，对于许多其他峰，这种基于基态的归属并不成立：例如，Xe^{25+} 中的 1100电子伏特与 Xe^{24+} 的任何基态跃迁能都相距甚远。最近的

跃迁是 $3d \rightarrow 5f$（1060 电子伏特），其次是 $3p_{1/2} \rightarrow 4d$（1050 电子伏特），两者与$E_{\mathrm{peak}} = 1100$ 电子伏特相差≥40 电子伏特。

补充图S3 展示了共振峰对电子结构的敏感性，以图2(c) 中的 D 峰为例。这些图展示了不同（a）电荷态、（b）多重芯空穴和（c）单个价电子组态下，光吸收截面随光子能量变化的计算结果。对应于 $3p_{1/2} \rightarrow 4d$ 跃迁能量的截面峰，随着电荷态降低而向低能量移动。另一方面，在电荷态固定时，随着芯空穴数量增加，峰位向高能量移动。最后，峰位也取决于价电子组态（N^nO^m 表示n 个电子位于N 壳层，m 个电子位于O 壳层）。因此，补充图S3表明，基于基态的归属可能存在问题，因此进行更详细的分析至关重要。

为了全面了解这一问题，我们分析了图2中与所选峰对应的各条蒙特卡罗轨迹里的共振跃迁。由于最后一次共振激发对最终电荷态的影响最为关键，因此分析仅针对最后一次共振激发。补充表S3 列出了从 A 到 F 的所选峰，并以最终电荷态q 和峰位E_{peak}对其进行标示。表中列出了每个峰用于分析的轨迹总数N_{tot}，以及对应特定共振跃迁的轨迹数N_T。根据计算轨迹中的多数结果，为特定跃迁T 指定归属，如所有情况下的$N_T \sim N_{\mathrm{tot}}$ 所示。按多数结果指定的跃迁，与表S2中基于基态的归属并不相同。

发生最后一次共振激发时的电子结构，体现为相应跃迁发生时的电荷态和 M 壳层芯空穴的数量。补充图 S4 展示了峰 A–F 对应的最后一次共振激发的归一化直方图，并按照前驱电荷态和 M 壳层芯空穴的数量进行分析，方式与图 4 相同。面板 E 与图 4(a) 相同。面板 A 和 B 证实，图 2(a) 中的峰 A 和峰 B 分别来自 $3d \rightarrow 4f$ 和 $3d \rightarrow 5f$ 跃迁，并表明相应共振激发发生时，较低电荷态下存在单芯空穴和双芯空穴。如面板 C 的标题所示，图2(c) 中的峰 C 对应于来自 N 壳层（n=4）的跃迁；对于 $+8 \leq q < +26$，N 壳层是最外层壳层。对于面板 D 和 E，我们的轨迹分析表明，$3p_{1/2} \rightarrow 4d$ 和 $3d \rightarrow 6f$ 跃迁分别导致图 2(c) 中的峰 D 和峰 E。这些峰完全由多个芯空穴产生，这解释了为何基于基态的归属会失败。对于图 2(d) 中的峰 F，M 壳层是 $q \geq +26$ 的最外层壳层；因此不存在 M 壳层芯空穴，如面板 F 中的灰色所示。

补充图

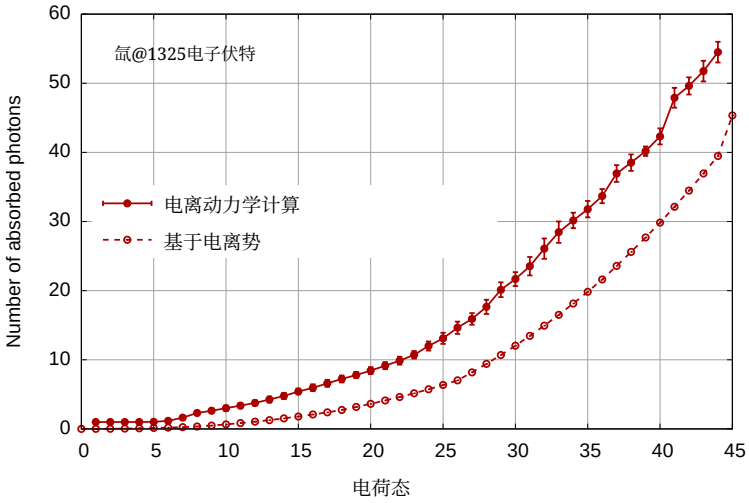


图 S1. 在光子能量为 1325电子伏特时，使氙达到给定电荷态所需的X射线光子数。虚线由电离势之和除以光子能量 1325 eV 计算得出，表示产生相应电荷态所需的最小能量（光子数）。实线表示X射线多光子电离动力学过程中实际吸收的光子数的平均值，该值使用 XATOM 计算得出；上下界表示吸收光子数分布的标准差。我们的电离模型中吸收的光子数显著超过根据电离势计算出的最小光子数。

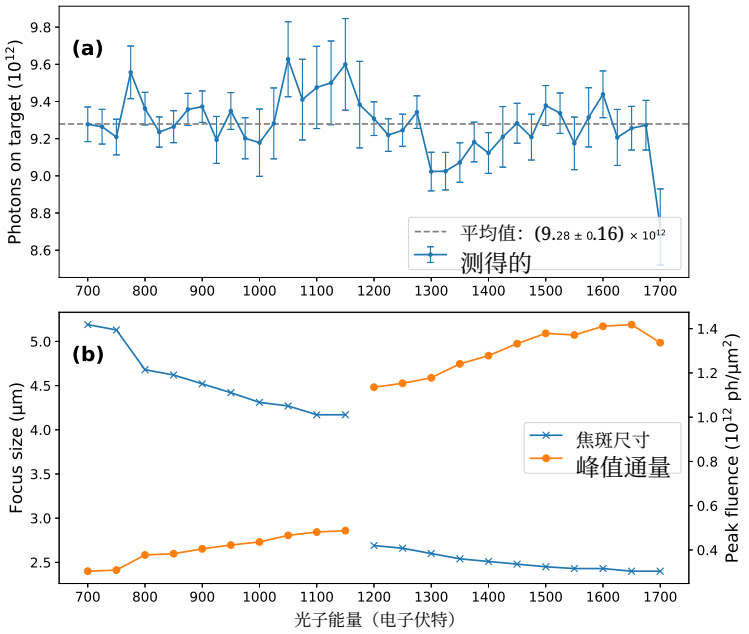


图 S2. (a) 靶上光子数，由实验下游的气体监测探测器记录，随光子能量变化。误差棒表示统计不确定度。(b) 峰值通量（橙色，右轴）和焦斑尺寸（蓝色，左轴）由氩气通量标定获得（见补充讨论 S1）。

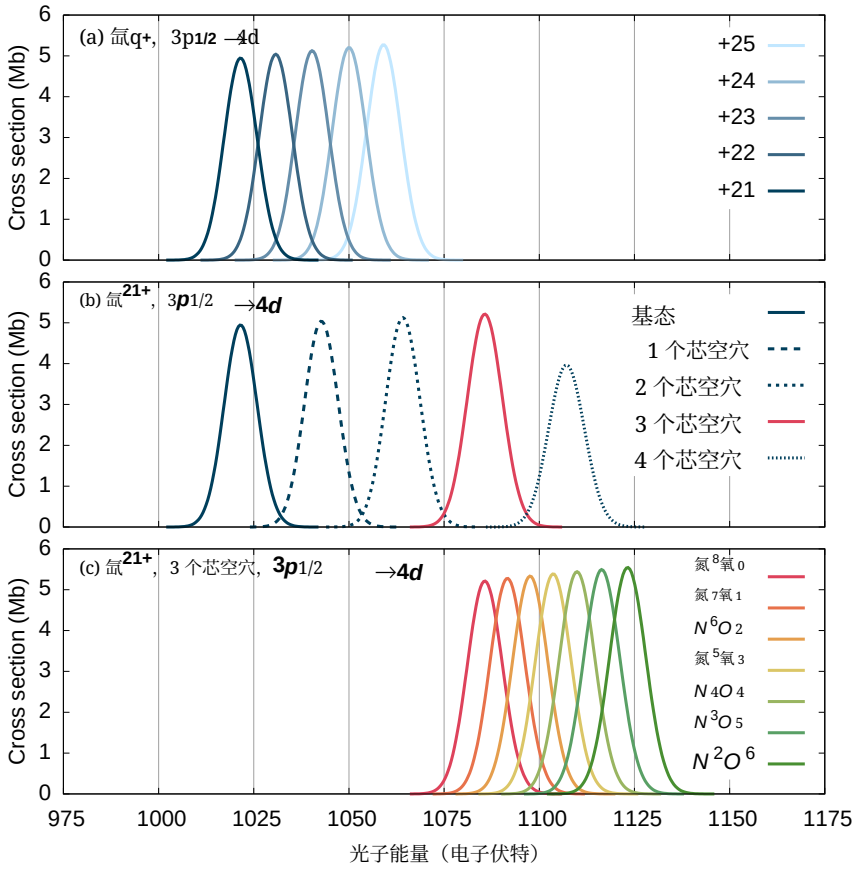


图 S3。 特定 $3p_{1/2} \rightarrow 4d$ 跃迁 [图中峰 D 的计算光吸收截面对以下因素的依赖关系： 2(c)]： (a) 电荷态（基态电子组态）， (b) 多个芯空穴（$3d_{5/2}^{-n}$； n 为芯空穴数）， 以及 (c) 单独的价电子组态。使用 XATOM 计算截面[40]，并与能量带宽为 1% 的能量分布进行卷积。

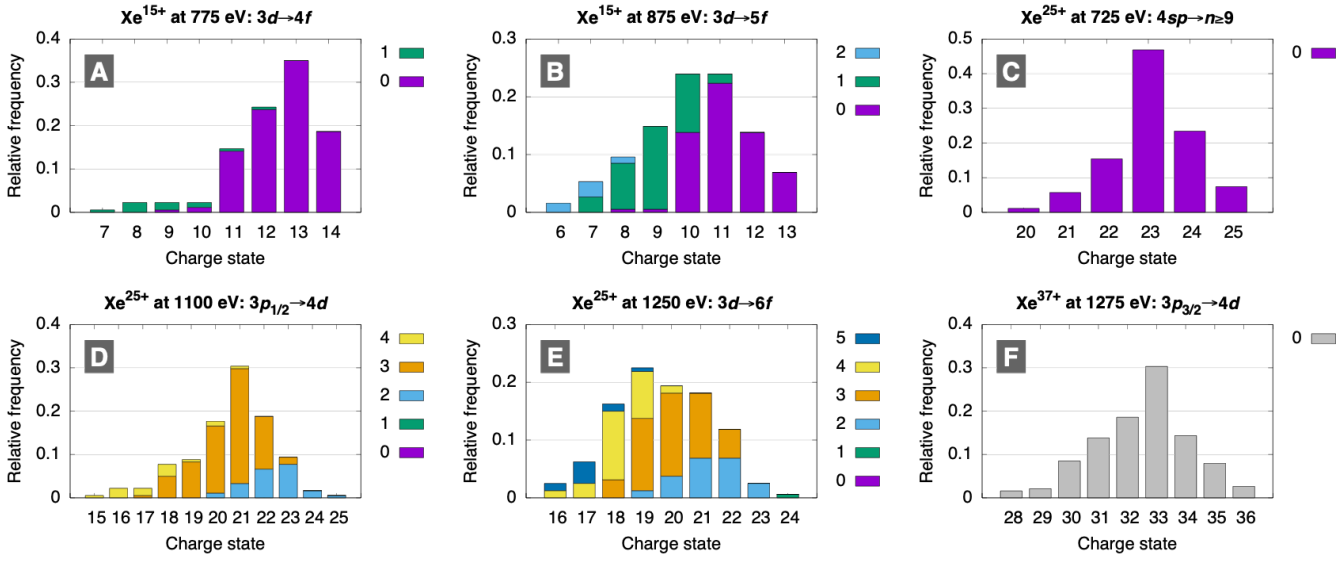


图 S4。 对不同最终电荷态和光子能量下的特定共振激发进行分析，对应于图 2中的峰 A–F。每个面板标题注明了占主导地位的最后一次共振激发。不同颜色表示共振激发发生时存在的 M壳层芯空穴的相对数量。

补充表

表 S1. 示例电荷态（基态电子组态）的跃迁能量，对比采用FAC[71] 和 XATOM 工具包[40,41]进行的计算。 $\Delta = E_{\mathrm{FAC}} - E_{\mathrm{XATOM}}$。所有按能级分辨的 FAC 结果均取平均值，以便与按组态分辨的 XATOM 结果进行比较。对于氩$^{26+}$，态特定跃迁 $3d_{3/2}^{-1}4f_{5/2}^{1}(J^P = 1^-)$ 是该电荷态下最有可能发生的
跃迁，可与现有实验数据[72] (EXP)进行比较。与实验结果相比，FAC 给出的跃迁能量可靠；而 XATOM 和 FAC 之间的比较表明，对于 $3d \rightarrow nf$，无论电荷态如何，XATOM 均存在系统偏移： Δ=-22.6 ± 1.7 电子伏特。不过，$3p^{1/2}$和 $3p^{3/2}$ 跃迁的偏移有所不同。要提高精度，需要采用更完善的电子结构理论，例如超越本研究所用平均场方法的多体微扰理论[69], 。

q	跃迁	EXP	FAC	XATOM	Δ
+8	$3d_{5/2} \rightarrow 5f^{5/2}$		736.52	757.80	−21.28
	$3d_{5/2} \rightarrow 5f^{7/2}$		736.72	757.88	−21.16
	$3d_{3/2} \rightarrow 5f^{5/2}$		749.47	771.33	−21.86
+18	$3d_{5/2} \rightarrow 4f^{5/2}$		772.44	794.44	−22.00
	$3d_{5/2} \rightarrow 4f^{7/2}$		773.46	795.07	−21.61
	$3d_{3/2} \rightarrow 4f^{5/2}$		787.07	808.37	−21.30
	$3p_{3/2} \rightarrow 4d^{3/2}$		932.45	937.53	−5.08
	$3p_{3/2} \rightarrow 4d^{5/2}$		935.96	940.83	−4.87
	$3p_{1/2} \rightarrow 4d^{3/2}$		996.49	995.60	0.89
	$3d_{5/2} \rightarrow 5f^{5/2}$		916.85	941.16	−24.31
	$3d_{5/2} \rightarrow 5f^{7/2}$		917.35	941.43	−24.08
	$3d_{3/2} \rightarrow 5f^{5/2}$		930.47	955.09	−24.62
+26	$3d_{5/2} \rightarrow 4f^{5/2}$		841.21	864.18	−22.97
	$3d_{5/2} \rightarrow 4f^{7/2}$		842.55	865.14	−22.59
	$3d_{3/2} \rightarrow 4f^{5/2}$		857.29	878.66	−21.37
	$3d_{3/2}^{-1}4$ 氟$_{5/2}^{1}(1^-)$	870.25	870.24		
	$3p_{3/2} \rightarrow 4d^{3/2}$		1006.09	1006.67	−0.58
	$3p_{3/2} \rightarrow 4d^{5/2}$		1010.43	1010.88	−0.45
	$3p_{1/2} \rightarrow 4d^{3/2}$		1071.77	1066.47	5.30
	$3d_{5/2} \rightarrow 5f^{5/2}$		1077.77	1098.98	−21.12
	$3d_{5/2} \rightarrow 5f^{7/2}$		1078.56	1099.50	−20.94
	$3d_{3/2} \rightarrow 5f^{5/2}$		1092.26	1113.46	−21.20

表 S2. 基于电荷态电荷态−1基态跃迁能的峰归属。所有能量均以电子伏特为单位。能量差为 ≥40 电子伏特时使用括号。注意，对于$q > +36$，不存在从 $3d$开始的跃迁。

q	E_{peak}	标签	$3d \to 4f$	$3d \to 5f$	$3d \to 6f$	$3d \to 7f$	$3p_{3/2} \to 4d$	$3p_{1/2} \to 4d$
+15	775	A	763	–	–	–	–	–
	875	B	–	866	914	(942)	912	(967)
+21	825	–	813	–	–	–	–	–
	975	–	–	981	–	–	958	–
	1125	–	–	–	(1067)	1117	–	(1013)
+25	725	C	–	–	–	–	–	–
	875	–	849	–	–	–	–	–
	1025	–	–	–	–	–	995	1050
	1100	D	–	(1060)	–	–	–	–
	1250	E	–	–	(1174)	1241	–	–
+37	1175	–	–	–	–	–	–	–
	1275	F	–	–	–	–	1308	(1375)

表 S3。 图中分析的共振跃迁S4，这些跃迁对应于所计算的蒙特卡罗轨迹中的大多数，其最终电荷态为 q，光子能量为 E_{peak} （单位为电子伏特），位于图 2 的共振谱中。 N_{tot} 表示在 q 电荷态下、能量为 E_{peak} 时产生最终电荷态 N_T 表示在 T 条轨迹中，该特定跃迁在最后一次共振激发时占主导地位的轨迹数。只要条件允许，均列入表 N_{tot} 个轨迹。表 S2 中基于基态的峰指认所确定的跃迁。

			蒙特卡罗分析			
标签	q	E_{peak}	N_{tot}	N_T	跃迁 T	见表S2
A	+15	775	180	177	$3d \to 4f$	$3d \to 4f$
B	+15	875	209	188	$3d \to 5f$	$3d \to 5f$
C	+25	725	194	175	$4sp \to n \geq 9$	–
D	+25	1100	196	181	$3p_{1/2} \to 4d$	–
E	+25	1250	201	160	$3d \to 6f$	$3d \to 7f$
F	+37	1275	270	188	$3p_{3/2} \to 4d$	$3p_{3/2} \to 4d$

表 S4. 图 4(b) 中示例蒙特卡罗轨迹过程中形成的氩芯空穴态的计算寿命。对于电子组态， [Ne] 表示 $1s^2 2s^2 2p^2_{1/2} 2p^4_{3/2}$ 以及 $3s[n_1]3p[n_2,n_3]3d[n_4,n_5]$ 表示 $3s^{n_1} 3p^{n_2}_{1/2} 3p^{n_3}_{3/2} 3d^{n_4}_{3/2} 3d^{n_5}_{5/2}$。$N_M$ 表示 M 壳层中的空穴数。

q	电子组态	N_M	寿命（飞秒）
+0	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[4,6]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^4_{3/2}4d^6_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^4_{3/2}$	0	–
+1	[Ne] $3s[1]3p[2,4]3d[4,6]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^4_{3/2}4d^6_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^4_{3/2}$	1	0.054
+2	[Ne] $3s[2]3p[2,3]3d[4,6]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^4_{3/2}4d^6_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^3_{3/2}$	1	0.13
+3	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[3,6]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^4_{3/2}4d^5_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^3_{3/2}$	1	1.0
+4	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[4,6]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^2_{3/2}4d^5_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^3_{3/2}$	0	5.1
+5	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[4,5]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^2_{3/2}4d^5_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^3_{3/2}$	1	1.1
+6	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[4,5]\ 4s^1 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^2_{3/2}4d^5_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^3_{3/2}$	1	0.42
+7	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[4,4]\ 4s^1 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^2_{3/2}4d^5_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^3_{3/2}$	2	0.31
+8	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[4,4]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^2_{3/2}4d^4_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^2_{3/2}$	2	0.78
+9	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[4,3]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^2_{3/2}4d^4_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^2_{3/2}$	3	0.50
+10	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[4,4]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^2_{3/2}4d^2_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^2_{3/2}$	2	1.5
+11	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[4,5]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^1_{3/2}4d^1_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^2_{3/2}$	1	5.7
+12	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[3,5]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^1_{3/2}4d^1_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^2_{3/2}$	2	2.4
+13	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[2,5]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^1_{3/2}4d^1_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^2_{3/2}$	3	1.5
+14	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[1,5]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^1_{3/2}4d^1_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^2_{3/2}$	4	1.1
+14	[Ne] $3s[2]3p[2,3]3d[1,5]\ 4s^2 4p^2\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^1_{3/2}4d^1_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^2_{3/2}5d^1_{3/2}$	5	0.54
+15	[Ne] $3s[2]3p[2,3]3d[2,5]\ 4s^2 4p^1\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^1_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^2_{3/2}5d^1_{3/2}$	4	0.82
+16	[Ne] $3s[2]3p[2,3]3d[2,6]\ 4s^2 4p^3\ {}_{3/2}4d^1_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^2_{3/2}5d^1_{3/2}$	3	1.0
+16	[Ne] $3s[2]3p[2,3]3d[2,5]\ 4s^2 4p^3\ {}_{3/2}4d^1_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^2_{3/2}5d^1_{3/2}\,{}^{11}\text{氟}^1_{7/2}$	4	0.88
+16	[Ne] $3s[2]3p[2,3]3d[2,4]\ 4s^2 4p^3\ {}_{3/2}4d^1_{5/2}5s^2 5p^2_{1/2}5p^2_{3/2}5d^1_{3/2}7f^1_{7/2}11f^1_{7/2}$	5	0.67
+17	[Ne] $3s[2]3p[2,3]3d[2,4]\ 4s^2 4p^1\ {}_{1/2}4p^3_{3/2}4d^1_{5/2}5s^2 5p^1{}_{1/2}5p^2_{3/2}5d^1_{3/2}11f^1_{7/2}$	5	1.1
+17	[Ne] $3s[2]3p[2,3]3d[2,3]\ 4s^2 4p^1\ {}_{1/2}4p^3_{3/2}4d^1_{5/2}5s^2 5p^1{}_{1/2}5p^2_{3/2}5d^1_{3/2}\,{}^{6}\text{氟}^1_{7/2}11f^1_{7/2}$	6	0.75
+18	[Ne] $3s[2]3p[2,3]3d[2,3]\ 4s^2 4p^1\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}4d^1_{5/2}5s^2 5p^1{}_{1/2}5p^1_{3/2}\,{}^{6}\text{氟}^1_{7/2}11f^1_{7/2}$	6	0.80
+19	[Ne] $3s[2]3p[2,3]3d[2,4]\ 4s^1 4p^1\ {}_{1/2}4p^4_{3/2}5s^2 5p^1{}_{1/2}5p^1_{3/2}\,{}^{6}\text{氟}^1_{7/2}11f^1_{7/2}$	5	1.3
+20	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[2,4]\ 4s^1 4p^1\ {}_{1/2}4p^2_{3/2}5s^2 5p^1{}_{1/2}5p^1_{3/2}\,{}^{6}\text{氟}^1_{7/2}11f^1_{7/2}$	4	5.5
+21	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[2,4]\ 4s^1 4p^1\ {}_{1/2}4p^2_{3/2}5s^1 5p^1{}_{1/2}5p^1_{3/2}\,{}^{6}\text{氟}^1_{7/2}11f^1_{7/2}$	4	7.4
+22	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[2,4]\ 4s^1 4p^2\ {}_{3/2}5s^1 5p^1{}_{1/2}5p^1_{3/2}\,{}^{6}\text{氟}^1_{7/2}11f^1_{7/2}$	4	6.9
+23	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[2,4]\ 4s^1 4p^1\ {}_{1/2}4p^2_{3/2}5s^1 5p^1{}_{3/2}11f^1_{7/2}$	4	32
+24	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[2,5]\ 4s^1 4p^2\ {}_{3/2}5s^1 11f^1_{7/2}$	3	130
+24	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[2,5]\ 4s^1 4p^1\ {}_{1/2}4p^2_{3/2}11f^1_{7/2}$	3	620
+25	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[2,6]\ 4s^1 4p^1\ {}_{1/2}4p^1_{3/2}$	2	1600
+25	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[3,6]\ 4s^1 4p^1\ {}_{3/2}$	1	20000
+25	[Ne] $3s[2]3p[2,4]3d[4,6]\ 4s^1$	0	–