arXiv:2304.05948v2 [physics.atom-ph] 7 Aug 2023

由强X射线脉冲触发的原子散射因子的飞秒级减小

井上一郎[1,*], 山田淳平[2], *Konrad J.Kapcia*[3,4], *Michal Stransky*[5,6], *Victor Tkachenko*[4], *Zoltan Jurek*[4], 井上貴人[7], 逢坂泰斗[1], 犬伏雄一[1,8], 伊藤敦樹[2], 田中悠斗[2], 松山聡[2,7], 山内和人[2,9], 矢橋牧名[1,8], 和 *Beata Ziaja*[4,6†]

[1] *RIKEN SPring-8 Center, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan.*

[2] *Department of Precision Science and Technology, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan*

[3] *Institute of Spintronics and Quantum Information, Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 2, PL-61614 Poznań, Poland.*

[4] *Center of Free-Electron Laser Science CFEL, Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Notkestr. 85, 22607 Hamburg, Germany.*

[5] *European XFEL GmbH, Holzkoppel 4, 22869 Schenefeld, Germany.*

[6] *Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, Radzikowskiego 152, 31-342 Krakow, Poland.*

[7] *Department of Materials Physics, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya, 464-8603, Japan.*

[8] *Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Kouto 1-1-1, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan.*

[9] *Center for Ultra-Precision Science and Technology, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan.*

测量了经高度聚焦的飞秒X射线脉冲（光子能量：11.5 千电子伏，脉冲持续时间：6 飞秒）照射的硅的X射线衍射，X射线强度最高达到 4.6×10^{19}W/cm^2。测量结果表明，当X射线强度达到 10^{19} W/cm^2 量级时，衍射强度会大幅降低。通过专门的模拟，我们确认，观测到的衍射强度降低，是由于光电离、俄歇衰变及随后的碰撞电离超快地产生高度电离原子，从而使单个原子的原子散射因子在飞秒尺度上发生变化所致。我们预计，这种原子散射因子的超快降低将成为新型X射线非线性技术的基础，例如脉冲缩短和对比度变化 X 射线散射。

了解物质的原子分辨率结构，对于理解并准确预测材料性质至关重要。自二十世纪初被发现以来，X射线散射一直是研究物理、化学和生物科学中各种系统原子尺度结构的主要工具，尤其是晶体材料 [1]。

近期出现的 X 射线自由电子激光器（XFEL）[2, 3]，能够产生飞秒硬X射线脉冲，提升了 X 射线作为原子分辨率探针的能力。当 XFEL 脉冲照射固体密度物质时，原子会通过光电离和俄歇过程依次发射电子，这些过程发生在 X 射线照射期间或其后不久。随后，逸出电子与邻近原子中的束缚电子相互作用，在 10 fs 或更短的时间尺度内通过碰撞电离过程引发更多电子激发 [4–7]。尽管此类电子激发可通过电子-晶格相互作用以及原子间势的改变触发原子无序化 [8–10], , 但据预测 [11] 并经实验确认 [12–14]，X 射线照射与原子位移之间存在数飞秒的时间延迟，因此，超快 XFEL 脉冲能够在原子位移开始之前测量衍射信号，并减轻样品中的辐射损伤，而这一直是 X 射线结构测定长期存在的瓶颈 [15–18]。

基于这一先衍射后破坏概念[19], , 利用XFEL脉冲 [20, 21]已经解析了大量蛋白质微晶结构。在这些实验中，XFEL脉冲被聚焦到几微米级光斑尺寸，以增加照射样品的光子数量。尽管微聚焦XFEL脉冲的强度和通量分别达到高达 10^{17} W/cm^2 和 10^3 J/cm^2, 的量级，但在所确定结构的电子密度图中并未观察到显著的电子密度增减 [22], , 这表明入射光子主要由未受扰动的原子散射，而这些原子既未发生光电离，也未发生碰撞电离。

XFEL脉冲纳米聚焦光学器件的最新进展 [23–28]将进一步增强X射线结构测定能力。纳米聚焦脉冲具有很高的强度和通量（分别超过 10^{19}W/cm^2 和 10^5 J/cm^2, ），这将降低结构测定所需的晶体尺寸，从而大幅拓展X射线晶体学的研究对象。然而，数值模拟预测，

* inoue@spring8.or.jp

† beata.ziaja-motyka@cfel.de

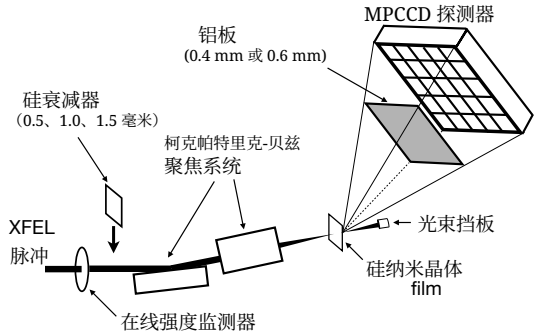

图1。实验的示意图。

大多数原子在X射线照射过程中会电离 [19, 29, 30]，其原子散射因子也会低于中性原子 [31, 32]。因此，不宜采用传统的结构分析流程，需要开发能够纳入原子散射因子超快变化的新方法 [33]。

迄今为止，强 XFEL 脉冲对材料的响应主要通过研究气相原子和分子来探索 [34]。在这类体系中，碰撞电离——固态材料中的主要电子激发通道——并不显著，因为大多数光电子和俄歇电子都会逃离体系。因此，仅依据以往对气相材料开展的研究，推断固体密度材料对强 X 射线脉冲的响应并不可行。尽管一些先驱团队已应用发射光谱学探索强 X 射线诱导的电子激发，尤其关注固体和溶液样品中的价电子 [35, 36], ，但对固体密度下受 X 射线激发材料的详细结构研究仍未开展。因此，一些基本问题仍待解答，例如在高 X 射线强度下，原子散射因子是否会受到抑制，以及抑制程度如何。

我们在不同峰值强度和通量下，描述了硅（Si）受到飞秒X射线脉冲辐照时的X射线衍射测量，峰值强度和通量最高分别达到 4.6×10^{19}W/cm^{2}和 3.0×10^{5} J/cm^2, 。借助SACLA [37] 这一独特能力（可产生持续时间远低于10 fs [38–40], 的XFEL脉冲），我们在X射线激发后 ∼20fs[12–14], 时X射线诱导的原子无序化显著出现之前，测量了X射线衍射信号，并直接评估了电子激发导致的原子散射因子变化。通过比较实验结果与专门的模拟，我们讨论了高X射线强度下原子散射因子超快降低的详细机制。

实验在SACLA光束线 3 [41, 42] 的实验舱5中进行（图1）。持续时间为6飞秒的11.5千电子伏X射线脉冲由盈彩票使用柯克帕特里克-贝兹聚焦系统 [28]。通过刀口扫描法评估的半高全宽光束尺寸为 180 nm（水平） × 150 nm（垂直）。使用附着在聚酰亚胺薄膜上的 10-μm 厚硅纳米晶薄膜（晶粒尺寸为 500 nm，US Research Nanomaterials）作为样品。将样品置于焦点处，并使用多端口电荷耦合器件探测器（MPCCD） [43] 逐发测量垂直平面内的五个衍射峰（111、220、311、400、331 衍射反射）；该探测器覆盖的散射角（2θ）范围为 18°-53°。为防止探测器饱和，我们在探测器前放置了一块铝板（厚度为 0.4 mm 或 0.6 mm）。通过在聚焦系统前插入或移除标称厚度为 0.5、1.0 和 1.5 mm 的硅衰减器（实测透射率分别为 7.52 %、0.60 % 和 0.045 %），调节样品位置处的 X 射线强度。实验舱内的校准型在线强度监测器监测样品位置处的脉冲能量 [44], ，并考虑硅衰减器的透射率。每个脉冲的通量通过将脉冲能量除以水平和垂直光束尺寸的乘积（180 nm × 150 nm）来确定。峰值强度通过将通量除以 $\sqrt{\pi}/(4\log 2)\cdot\Delta t$ 并结合脉冲持续时间 Δt=6 fs 计算得出。

我们比较了高强度和低强度 X射线条件下的衍射强度，具体如下。首先，在使用1.5mm硅衰减片时，在固定样品位置连续测量了 300张单次曝光衍射图像。样品处的X 射线峰值强度和通量分别为∼ 2.1×10^{16} W/cm^2 和 ∼ 1.3×10^{2} J/cm^2, 。鉴于11.5千电子伏光电子的电子级联尺寸为 ~1 μm [45], ，在使用1.5 mm硅衰减片的测量中，电子级联后的平均X射线吸收剂量估计约为 0.01 eV/atom，这比预测的硅损伤阈值 [9, 46]低两个数量级。根据平均衍射图像，我们通过方位角积分计算了一维衍射强度分布（$I_{low}(2\theta)$）。随后，我们减小衰减片厚度（0.5mm或1.0mm），或移除衰减片，并在相同样品位置测量单次曝光衍射强度分布，记为 $I_{high}(2\theta)$。针对不同位置，重复进行了低强度和高强度X 射线测量。我们提取并分析了在特定峰值强度下测量的数据集 $I_{high}(2\theta)$（（4.6 ± 1.2）$\times10^{19}$ W/cm^2 （无衰减片）、（3.5 ± 0.9）$\times10^{18}$ W/cm^2 （0.5mm硅衰减片）以及（2.8 ± 0.7）$\times10^{17}$ W/cm^2 （1.0 mm 硅衰减片）），以及在相同样品位置测量的数据集 $I_{low}(2\theta)$。对于每种衰减片条件，提取了 ∼500 个不同样品位置的数据。经过脉冲能量归一化后，对不同位置的 $I_{high}(2\theta)$ 和 $I_{low}(2\theta)$ 进行了平均。下文中，我们将这些平均衍射强度分布简称为高峰值强度和低峰值强度下的衍射强度分布。

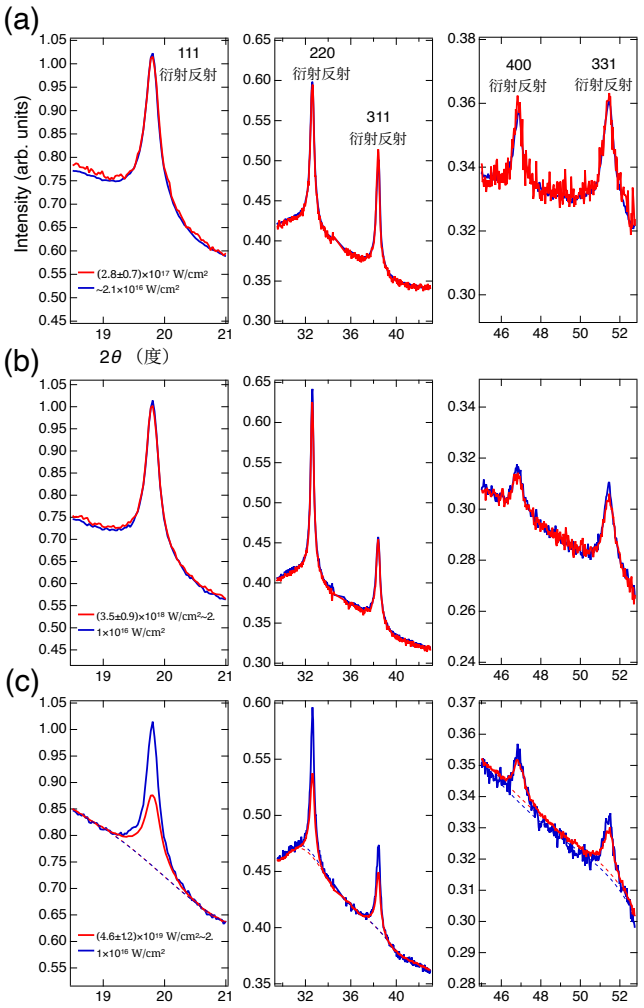

图 2. 高峰值强度下 Si 的 X射线衍射强度分布：(a) ($2.8\pm0.7\times10^{17}$ $3.5\pm0.9\times10^{18}$ $4.6\pm$), (1.2×10^{19} ^{2}, b) ( ), (c) ( ) W/cm，以及低峰值强度下相应的衍射强度分布 ($\sim 2.1\times10^{16}$ W/cm^2)。(c) 中的点线表示估算的背景。

图 2 (a)-(c) 展示了高峰值强度下（$(2.8\pm0.7)\times10^{17}$、$(3.5\pm0.9)\times10^{18}$、$(4.6\pm1.2)\times10^{19}$ W/cm^2）的衍射强度曲线，以及对应的低峰值强度下（$\sim 2.1\times10^{16}$ W/cm^2）的衍射强度曲线。在图 2 (a) 所示的测量中，我们在探测器前放置了一块厚度为 0.4 mm 的铝板；而在图 2(b) 和图 2(c) 所示的测量中，我们选用了一块厚度为 0.6 mm 的铝板。高、低 X 射线强度条件下衍射强度曲线的背景高度吻合，表明按脉冲能量归一化的效果良好。如图 2(a) 和图 2(b) 所示，峰值强度分别为 $(2.8\pm0.7)\times10^{17}$ W/cm^2 和 $(3.5\pm0.9)\times10^{18}$ W/cm^2 时的衍射强度曲线与低 X 射线强度下的曲线几乎相同。这一结果证明，强度最高达 10^{18} W/cm^2 的 XFEL脉冲不会改变 X射线照射期间的原子散射因子和原子无序化程度，从而验证了这一点。

表I.在高峰值强度（（4.6 ± 1.2）10^{19} ^{2} $\times$ $\sim 2.1\times10^{16}$ W/cm ）下，以入射脉冲能量归一化的硅的X射线衍射强度与低峰值强度（ W/cm^2）下的相应值之比。

衍射反射 (hkl)	$I^{hkl}_{eff}=I^{hkl}_{high}/I^{hkl}_{low}$	Q ($^\circ$安$^{-1}$)
111	0.650± 0.040	2.00
220	0.735± 0.084	3.27
311	0.760± 0.138	3.84
400	0.769± 0.169	4.64
331	0.724± 0.046	5.04

采用微聚焦 XFEL脉冲进行无损蛋白质晶体学研究（典型强度和通量分别为 10^{17}W/cm^2 和 10^3 J/cm^2, ），这是在 XFEL设施中常规开展的实验 [20, 21]。

相比之下，最高峰值强度（$(4.6\pm1.2)\times10^{19}$ W/cm^2）下的衍射强度受到抑制，低峰值强度下则没有这种情况（图2(c)）。观测到的衍射强度下降表明，X射线照射期间硅晶体发生了结构和/或电子损伤。为定量评估高 X 射线强度下衍射强度受到抑制的程度，我们首先通过用多项式函数拟合衍射峰附近的曲线，估算高、低 X 射线强度下衍射曲线的背景（图2(c)中的虚线）。扣除估算的背景后，使用高斯函数拟合各衍射峰，并确定 hkl 衍射反射（hkl=111、220、311、400、331）的积分衍射强度（I^{hkl}_{high} 和 I^{hkl}_{low}）。表1汇总了高强度与低强度下衍射强度之比 $I^{hkl}_{eff}=I^{hkl}_{high}/I^{hkl}_{low}$（以下称为衍射效率）以及对应的散射矢量 $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 与 X 射线波长 λ的关系。表1中I^{hkl}_{eff} 的实验不确定度表示根据五个独立子集合数据集计算所得衍射效率的标准差。衍射效率对 Q 的依赖性不明显，这表明本实验中脉冲辐照期间的原子无序化（其会使较高 Q 值下的衍射强度降低得更多 [47]）并不显著。因此，自然可以认为，观测到的衍射强度下降是由 XFEL脉冲诱发的电子激发导致原子散射因子在飞秒尺度上发生变化所致。

为证明这一说法，我们使用已发布的分子动力学代码$XMDYN$ [32, 48, 49]，模拟了硅晶体在6飞秒X射线自由电子激光脉冲辐照下的情况。中性原子、原子离子和电离电子均作为经典粒子处理，并通过分子动力学技术计算其在实空间中的动力学过程。原子和离子的电子组态则通过考虑

物质中所有相关的X射线诱导过程（例如光电离、俄歇过程、荧光衰变，以及碰撞电离和复合）。尽管本实验中XFEL脉冲的焦斑呈高斯形状，且衍射信号来自通量各不相同的样品区域，但为降低计算成本，我们在模拟中假设X射线通量均匀。

模拟采用脉冲持续时间恒定（6 fs）、峰值强度不同的入射脉冲进行。将模拟得到的衍射强度按入射脉冲能量归一化后，I_{eff}^{hkl} 通过将归一化后的衍射强度除以峰值强度为 2.1×10^{16} W/cm^{2}时的对应值计算得到。我们发现，峰值强度为 1.0×10^{20} W/cm^2 时的模拟结果能够很好地再现表1所示的I_{eff}^{hkl} 变化趋势（图3(a)）。在图3(a)中，模拟结果的误差棒表示十次独立的*XMDYN*模拟所得 I_{eff}^{hkl} 最大值和最小值相对于平均值的偏差。与实验观测结果类似，模拟预测五个反射（hkl =111、220、311、400、331）的衍射效率几乎呈恒定幅度下降。图3(b)显示了在相同强度的X射线自由电子激光脉冲辐照期间模拟得到的原子均方根位移。图中还给出了X射线自由电子激光脉冲的时间强度包络以供参考。对于测得的反射，原子位移远小于晶格间距，表明衍射效率降低并非由X射线诱导的原子无序化所致。图3(c)和图3(d)分别显示了硅原子的相对离子数目，以及每个原子在 K、 L 和 M壳层中的平均空穴数。从图3(c)可以清楚地看出，X射线照射期间，大多数硅原子已不再处于中性状态。此外，X射线诱导的电子激发并不局限于价电子（图3(d)）；许多原子的内壳层（K 和 L壳层）中都存在空位。由于原子散射因子通过傅里叶变换 [1], 与电子密度分布相关，因此价电子引起的X射线散射仅发生在小散射角的前向方向。在对应于布拉格反射的散射矢量处，中性硅原子和电离硅原子的原子散射因子主要

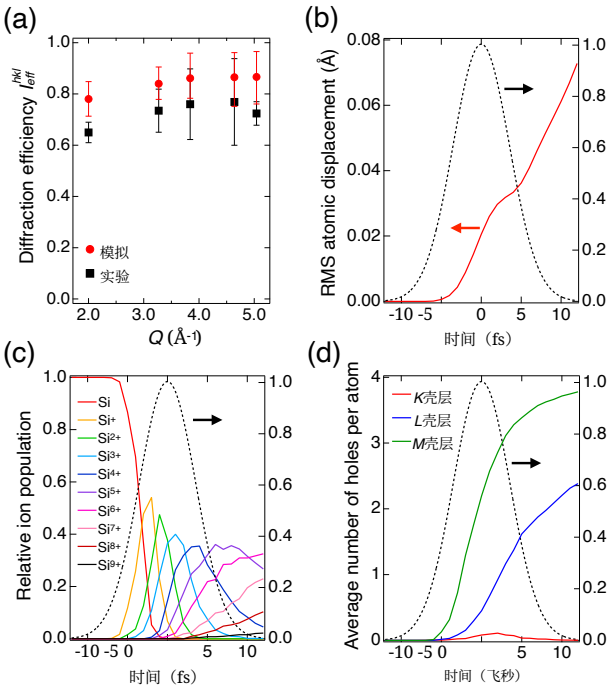

图 3. *XMDYN* 硅晶体在光子能量为 11.5 千电子伏、峰值强度为 1.0×10^{20} W/cm^2 的 6飞秒X射线自由电子激光脉冲照射下的模拟结果。(a) 比较模拟（红色圆点）和实验（黑色方块）得到的硅 111、220、311、400、311 衍射反射的衍射效率。(b-d) 对于接受 XFEL脉冲照射的硅，(b) 原子均方根位移、(c) 相对离子数目，以及 (d) 每个原子的 K、L 和 M 空穴的平均数。时间零点对应于 XFEL脉冲的强度最大值。黑色虚线表示 XFEL脉冲的时间强度包络。

由原子内层电子的占据情况决定。因此，内层电子的大量激发会降低衍射效率。模拟结果支持我们的假设：实验中观察到的、在 X 射线强度达到 10^{19} W/cm^2，量级时衍射强度受到抑制，是由 X射线诱导的电子激发导致原子散射因子降低所致。

总之，我们测量了纳米聚焦的 11.5 千电子伏 XFEL脉冲辐照下硅的 X射线衍射强度。测量结果表明，当 X 射线强度达到 10^{19} W/cm^2 量级时，衍射强度受到抑制。从近乎恒定的下降

根据五个反射的衍射效率以及专门的模拟，我们得出结论：衍射强度降低是由于X射线诱发的电子激发导致单个原子散射因子在飞秒尺度上发生变化。我们预期，原子散射因子的超快降低可为高强度XFEL脉冲的新型应用奠定基础。一种引人关注的应用是在硬X射线范围内用于脉冲缩短的非线性光学器件[50]。图3中的模拟结果表明，在高强度X射线照射下，硅晶体会高度电离，因此其整体散射强度在脉冲的后半段会大幅减弱。这样，脉冲前沿的光子便会被选择性地衍射，从而有效缩短衍射光束的脉冲持续时间，使其短于入射脉冲的持续时间。由于预计所有材料在高X射线强度下都会出现原子散射因子受抑制的现象，因此，采用劳厄几何的轻元素薄单晶是高通量光学器件的理想候选材料，可用于缩短脉冲持续时间。这类器件将实现傅里叶变换极限X射线脉冲的产生。另一种潜在的

应用是对多原子样品进行对比度变化 X 射线散射。由于电子碰撞电离截面取决于原子序数 [51], , 我们可以预期, 高X射线强度下原子散射因子的下降幅度因原子而异。因此，在不同X射线强度下进行衍射测量，便可改变不同类型原子之间的散射强度对比[52, 53]。这为蛋白质晶体的从头结构测定开辟了一条新途径。

我们感谢 Eiji Nishibori 教授和 Kenji Tamasaku 博士富有启发性的讨论。本研究得到日本学术振兴会（JSPS）科研费项目（19K20604、22H03877）的资助。K. J. K. 感谢波兰国家学术交流局通过 Bekker 计划（PPN/BEK/2020/1/00184）提供资助。实验经日本同步辐射研究所（JASRI，提案编号：2021A8057、2021B8022、2022A8030）批准后开展。

[1] J. Als-Nielsen 和 D. McMorrow, *Elements of modern X-ray physics* 2011 （约翰·威立父子公司，）。[2] E. L. Saldin、E. A. Schneidmiller 和 M. V. Yurkov, *Physics of Free Electron Lasers* *The* 1999 （施普林格，柏林，）。[3] B. W. J. McNeil 和 N. R. Thompson，X 射线自由电子激光器，《自然·光子学》**4**，814（2010）。[4] B. Ziaja、D. van der Spoel、A. Sz¨oke 和 J. Hajdu，金刚石和非晶碳中的俄歇电子级联，Phys. Rev. B **64**，214104（2001）。[5] N. Timneanu、C. Caleman、J. Hajdu 和 D. van der Spoel，水和冰中的俄歇电子级联，Chem. Phys. **299**，277（2004）。[6] B. Ziaja、R. A. London 和 J. Hajdu，金刚石中次级电子级联的统一模型，J. Appl. Phys. **97**，064905（2005）。[7] C. Caleman、C. Ortiz、E. Marklund、F. Bultmark、M. Gabrysch、F. G. Parak、J. Hajdu、M. Klintenberg 和 N. Tˆımneanu，生物材料中的辐射损伤：尿素的电子性质和电子碰撞电离，Europhys. Lett. **85**，18005（2009）。[8] N. Medvedev、H. O. Jeschke 和 B. Ziaja，飞秒 X 射线激光脉冲诱导的金刚石非热石墨化，Phys. Rev. B **88**，224304（2013）。[9] N. Medvedev、Z. Li 和 B. Ziaja，飞秒 X 射线辐照下硅的热熔化和非热熔化，Phys. Rev. B **91**，054113（2015）。[10] N. Medvedev、Z. Fang、C. Xia 和 Z. Li，III-V 族化合物半导体的热熔化和非热熔化，Phys. Rev. B **99**，144101（2019）。[11] R. Neutze、R. Wouts、D. van der Spoel、E. Weckert 和 J. Hajdu，利用飞秒 X 射线脉冲进行生物分子成像的潜力，Nature **406**，752（2000）。[12] I. Inoue、Y. Inubushi、T. Sato、K. Tono、T. Katayama、T. Kameshima、K. Ogawa、T. Togashi、S. Owada、Y. Amemiya、T. Tanaka、T. Hara 和 M. Yabashi，利用 X 射线–X 射线泵浦–探测方案观测飞秒 X 射线与物质的相互作用，Proc. Natl. 美国国家科学院 **113**，1492（2016）。[13] I. Inoue、Y. Deguchi、B. Ziaja、T. Osaka、M. M. Abdullah、Z. Jurek、N. Medvedev、V. Tkachenko、Y. Inubushi、H. Kasai、K. Tamasaku、T. Hara、E. Nishibori 和 M. Yabashi，X射线激发金刚石中超快键断裂的原子尺度可视化，《物理评论快报》**126**，117403（2021）。[14] I. Inoue、V. Tkachenko、K. J. Kapcia、V. Lipp、B. Ziaja、Y. Inubushi、T. Hara、M. Yabashi 和 E. Nishibori，在亚原子长度尺度上观测到的X射线诱导原子位移的延迟起始与方向性，《物理评论快报》**128**，223203（2022）。[15] R. L. Owen、E. Rudino-Pinera 和 E. F. Garman，低温冷却蛋白质晶体的辐射剂量限值的实验测定，《美国国家科学院院刊》**103**，4912（2006）。[16] J. M. Holton，辐射损伤入门指南，《同步辐射杂志》**16**，133（2009）。[17] M. R. Howells、T. Beetz、H. N. Chapman、C. Cui、J. M. Holton、C. J. Jacobsen、J. Kirz、E. Lima、S. Marchesini、H. Miao、D. Sayre、D. A. Shapiro、J. C. H. Spence 和 D. Starodub，X射线衍射显微术中由辐射损伤导致的分辨率限制评估，《电子能谱与相关现象》**170**，4（2009）。[18] E. F. Garman，大分子晶体学中的辐射损伤：它是什么，以及我们为什么要关注它？，《晶体学报D辑》**66**，339（2010）。[19] H. N. Chapman、C. Caleman 和 N. Timneanu，毁灭前衍射，《英国皇家学会哲学汇刊B辑》**369**，20130313（2014）。[20] I. Schlichting，串行飞秒晶体学：最初五年，IUCrJ **2**，246（2015）。[21] T. R. M. Barends、B. Stauch、V. Cherezov 和 I. Schlichting，串行飞秒晶体学，《自然综述：方法入门》**2**，59（2022）。[22] S. Boutet、L. Lomb、G. J. Williams、T. R. M. Barends、A. Aquila、R. B. Doak、U. Weierstall、D. P. De-Ponte、J. Steinbrener、R. L. Shoeman、M. Messerschmidt、A. Barty、T. A. White、S. Kassemeyer、R. A. Kirian、M. M. Seibert、P. A. Montanez、C. Kenney、R. Herbst、P. Hart、J. Pines、G. Haller、S. M. Gruner、H. T. Philipp、M. W. Tate、M. Hromalik、L. J. Koerner、N. van Bakel、J. Morse、W. Ghonsalves、D. Arnlund、M. J. Bogan、C. Caleman、R. Fromme、C. Y. Hampton、M. S. Hunter、L. C. Johansson、G. Katona、C. Kupitz、M. Liang、A. V. Martin、K. Nass、L. Redecke、F. Stellato、N. Timneanu、D. Wang、N. A. Zatsepin、D. Schafer、J. Defever、R. Neutze、P. Fromme、J. C. H. Spence、H. N. Chapman 和 I. Schlichting，通过串行飞秒晶体学测定高分辨率蛋白质结构，《科学报告》**337**，362（2012）。[23] C. David、S. Gorelick、S. Rutishauser、J. Krzywinski、J. Vila-Comamala、V. A. Guzenko、O. Bunk、E. Farm、M. Ritala、M. Cammarata、D. M. Fritz、R. Barrett、L. Samoylova、J. Grünert 和 H. Sinn，利用金刚石基菲涅耳波带片对硬X射线自由电子激光脉冲进行纳米聚焦，《科学报告》**1**，57（2011）。[24] H. Mimura、H. Yumoto、S. Matsuyama、T. Koyama、K. Tono、Y. Inubushi、T. Togashi、T. Sato、J. Kim、R. Fukui、Y. Sano、M. Yabashi、H. Ohashi、T. Ishikawa 和 K. Yamauchi，利用两级反射聚焦系统产生 10^{20} W cm^{-2} 硬X射线激光脉冲，《自然·通讯》**5**，3539（2014）。[25] F. Seiboth、A. Schropp、M. Scholz、F. Wittwer、C. Rodel、M. Wunsche、T. Ullsperger、S. Nolte、J. Rahomaki,

K. Parfeniukas、S. Giakoumidis、U. Vogt、U. Wagner、C. Rau、U. Boesenberg、J. Garrevoet、G. Falkenberg、E. C. Galtier、H. Ja Lee、B. Nagler 和 C. G. Schroer，通过为像差光学元件匹配校正玻璃实现完美X射线聚焦，《自然·通讯》**8**，14623（2017）。[26] S. Matsuyama、T. Inoue、J. Yamada、J. Kim、H. Yumoto、Y. Inubushi、T. Osaka、I. Inoue、T. Koyama、K. Tono、H. Ohashi、M. Yabashi、T. Ishikawa 和 K. Yamauchi，利用波前校正多层聚焦镜对X射线自由电子激光进行纳米聚焦，《科学报告》**8**，17440（2018）。[27] T. Inoue、S. Matsuyama、J. Yamada、N. Nakamura、T. Osaka、I. Inoue、Y. Inubushi、K. Tono、H. Yumoto、T. Koyama、H. Ohashi、M. Yabashi、T. Ishikawa 和 K. Yamauchi，利用带有散斑干涉测量功能的反射光学元件产生自由电子激光X射线纳米束，《同步辐射杂志》**27**，883（2020）。[28] H. Yumoto、Y. Inubushi、T. Osaka、I. Inoue、T. Koyama、K. Tono、M. Yabashi 和 H. Ohashi，利用全反射镜产生强度达100 EW/cm^2 的X射线自由电子激光纳米聚焦光学元件，《应用科学》**10** （2020）。[29] S. P. Hau-Riege、R. A. London 和 A. Szoke，短X射线脉冲辐照下生物分子的动力学，《物理评论E》**69**，051906（2004）。[30] N. Medvedev 和 B. Ziaja，飞秒X射线衍射揭示的金刚石向温稠密物质态的多步转变，《科学报告》**8**，5284（2018）。[31] S. P. Hau-Riege，带有空穴的低电荷离子的X射线原子散射因子，《物理评论A》**76**，042511（2007）。[32] S.-K. Son、L. Young 和 R. Santra，高强度下空心原子形成对相干X射线散射的影响，《物理评论A》**83**，033402（2011）。[33] H. M. Quiney 和 K. A. Nugent，利用X射线自由电子激光进行生物分子成像与电子损伤，《自然·物理》**7**，142（2011）。[34] L. Young、K. Ueda、M. Guhr、P. H. Bucksbaum、M. Simon、S. Mukamel、N. Rohringer、K. C. Prince、C. Mascio-vecchio、M. Meyer、A. Rudenko、D. Rolles、C. Bostedt、M. Fuchs、D. A. Reis、R. Santra、H. Kapteyn、M. Murnane、H. Ibrahim、F. Legare、M. Vrakking、M. I singer、D. Kroon、M. Gisselbrecht、A. L'Huillier、H. J. Worner 和 S. R. Leone，超快X射线原子与分子物理学路线图，《物理学杂志 B：原子、分子与光学物理》**51**，032003（2018）。[35] S. M. Vinko、O. Ciricosta、B. I. Cho、K. Engelhorn、H. K. Chung、C. R. D. Brown、T. Burian、J. Chalupsky、R. W. Falcone、C. Graves、V. Hajkova、A. Higginbotham、L. J uha、J. Krzywinski、H. J. Lee、M. Messerschmidt、C. D. Murphy、Y. Ping、A. Scherz、W. Schlotter、S. Toleikis、J. J. Turner、L. Vysin、T. Wang、B. Wu、U. Zastrau、D. Zhu、R. W. Lee、P. A. Heimann、B. Nagler 和 J. S. Wark，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（2012）。[36] R. Alonso-Mori、D. Sokaras、M. Cammarata、Y. Ding、Y. Feng、D. Fritz、K. J. Gaffney、J. Hastings、C.-C. Kao、H. T. Lemke、T. Maxwell、A. Robert、A. Schropp、F. Seiboth、M. Sikorski、S. Song、T.-C. Weng、W. Zhang、S. Glenzer、U. Bergmann 和 D. Zhu，通过铁X射线发射光谱学探测高强度XFEL脉冲下的飞秒电子结构响应，《科学报告》**10**，16837（2020）。[37] T. Ishikawa、H. Aoyagi、T. Asaka、Y. Asano、N. Azumi、T. Bizen、H. Ego、K. Fukami、T. Fukui、Y. Furukawa、

S. Goto, H. Hanaki, T. Hara, T. Hasegawa, T. Hat- sui, A. Higashiya, T. Hirono, N. Hosoda, M. Ishii, T. Inagaki, Y. Inubushi, T. Itoga, Y. Joti, M. Kago, T. Kameshima, H. Kimura, Y. Kirihara, A. Kiyomichi, T. Kobayashi, C. Kondo, T. Kudo, H. Maesaka, X. M. Mar´echal, T. Masuda, S. Matsubara, T. Matsumoto, T. Matsushita, S. Matsui, M. Nagasono, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, T. Ohshima, S. Ono, Y. Otake, C. Saji, T. Sakurai, T. Sato, K. Sawada, T. Seike, K. Shi- rasawa, T. Sugimoto, S. Suzuki, S. Takahashi, H. Takebe, K. Takeshita, K. Tamasaku, H. Tanaka, R. Tanaka, T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, A. Tokuhisa, H. Tomizawa, K. Tono, S. Wu, M. Yabashi, M. Yam- aga, A. Yamashita, K. Yanagida, C. Zhang, T. Shintake, H. Kita mura, and N. Kumagai, 一种在亚-˚angstr¨om区域发射的紧凑型 X 射线自由电子激光器，《自然 · 光子学》 **6**, 540 (2012)。[38] Y. Inubushi, I. Inoue, J. Kim, A. Nishihara, S. Mat- suyama, H. Yumoto, T. Koyama, K. Tono, H. Ohashi, K. Yamauchi, and M. Yabashi, 使用宽范围高分辨率单次曝光光谱仪测量自由电子激光的 X 射线光谱，Appl. Sci. **7** (2017)。[39] I. Inoue, T. Hara, Y. Inubushi, K. Tono, T. Inagaki, T. Katayama, Y. Amemiya, H. Tanaka, and M. Yabashi, 用于测定超短电子束团持续时间的 X 射线 Hanbury Brown–Twiss 干涉测量，Phys. Rev. Accel. Beams **21**, 080704 (2018)。[40] I. Inoue, K. Tamasaku, T. Osaka, Y. Inubushi, and M. Yabashi, 通过 X 射线荧光强度相关测量测定 X 射线脉冲持续时间，《同步辐射杂志》**26**, 2050 (2019)。[41] M. Yabashi, H. Tanaka, and T. Ishikawa, SACLA设施概述，《同步辐射杂志》**22**, 477 (2015)。[42] K. Tono, T. Togashi, Y. Inubushi, T. Katayama, S. O wada, T. Yabuuchi, A. Kon, I. Inoue, T. Osaka, H. Yumoto, T. Koyama, H. Ohashi, and M. Yabashi, SACLA的光学系统、光子诊断和实验仪器概述：开发、运行及科学应用，载于 *SPIE Advances in X-ray Free-Electron Lasers Instrumentation IV* 10237, ，第卷，由 T. Tschentscher 和 L. Patthey 编辑（International Society for Optics and Photonics，2017），第 1–10 页。[43] T. Kameshima, S. Ono, T. Kudo, K. Ozaki, Y. Kirihara, K. Kobayashi, Y. Inubushi, M. Yabashi, T. Horigome, A. Holland, K. Holland, D. Burt, H. Murao, and T. Hat- sui, 用于 X 射线自由电子激光实验的多端口电荷耦合器件 X 射线像素探测器的开发，Rev. Sci. Instruments **85**, 033110 (2014)。[44] K. Tono, T. Togashi, Y. Inubushi, T. Sato, T. Katayama, K. Ogawa, H. Ohashi, H. Kimura, S. Takahashi, K. Takeshita, H. Tomizawa, S. Goto, T. Ishikawa, and M. Yabashi, SACLA硬 X 射线自由电子激光器的光束线、实验站和光子束诊断，New J. Phys. **15**, 083035 (2013)。[45] V. Lipp, I. Milov, and N. Medvedev, 为自由电子激光应用量化各种受辐照材料中的电子级联规模，《同步辐射杂志》**29**, 323 2022( )。[46] N. Medvedev, M. Kopecky, J. Chalupsky, and L. Juha, 飞秒 X 射线衍射能够区分非热熔化与热熔化，Phys. Rev. B **99**, 100303 (2019)。[47] A. Barty, C. Caleman, A. Aquila, N. Timneanu, L. Lomb, T. A. White, J. Andreasson, D. Arnlund, S. Bajt, T. R. M. Barends, M. Barthelmess, M. J. Bogan, C. Bost- edt, J. D. Bozek, R. Coffee, N. Coppola, J. Davidsson,

D. P. DePonte、R. B. Doak、T. Ekeberg、V. Elser、S. W. Epp、B. Erk、H. Fleckenstein、L. Foucar、P. Fromme、H. Graafsma、L. Gumprecht、J. Hajdu、C. Y. Hampton、R. Hartmann、A. Hartmann、G. Hauser、H. Hirsemann、P. Holl、M. S. Hunter、L. Johansson、S. Kassemeyer、N. Kimmel、R. A. Kirian、M. Liang、F. R. N. C. Maia、E. Malmerberg、S. Marchesini、A. V. Martin、K. Nass、R. Neutze、C. Reich、D. Rolles、B. Rudek、A. Rudenko、H. Scott、I. Schlichting、J. Schulz、M. M. Seibert、R. L. Shoeman、R. G. Sierra、H. Soltau、J. C. H. Spence、F. Stellato、S. Stern、L. Str¨uder、J. Ullrich、X. Wang、G. Weidenspointner、U. Weierstall、C. B. Wunderer 和 H. N. Chapman，《自终止衍射门控飞秒 X 射线纳米晶体学测量》，《自然·光子学》**6**，35（2012）。[48] Z. Jurek、S.-K. Son、B. Ziaja 和 R. Santra，$XMDYN$和 $XATOM$：用于定量建模 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（2016）。[49] B. F. Murphy、T. Osipov、Z. Jurek、L. Fang、S. K. Son、M. Mucke、J. H. D. Eland、V. Zhaunerchyk、R. Feifel、L. Avaldi、P. Bolognesi、C. Bostedt、J. D. Bozek、J. Grilj、M. Guehr、L. J. Frasinski、J. Glownia、D. T. Ha、K. Hoffmann、E. Kukk、B. K. McFarland、C. Miron、E. Sistrunk、R. J. Squibb、K. Ueda、R. Santra 和 N. Berrah，极高强度下飞秒 X 射线诱导的 C_{60} 爆炸，《自然·通讯》**5**，4281（2014）。[50] I. Inoue、Y. Inubushi、T. Osaka、J. Yamada、K. Tamasaku、H. Yoneda 和 M. Yabashi，通过饱和吸收缩短 X 射线脉冲持续时间，《物理评论快报》**127**，163903（2021）。[51] W. Lotz，从氢到钙的原子和离子的电子碰撞电离截面及电离速率系数，《物理学杂志》f¨ur Physik **216**，241（1968）。[52] S.-K. Son、H. N. Chapman 和 R. Santra，高 X 射线强度下的多波长反常衍射，《物理评论快报》**107**，218102（2011）。[53] S.-K. Son、H. N. Chapman 和 R. Santra，高 X 射线强度下多波长反常衍射系数的测定，《物理学杂志 B》**46**，164015（2013）。