

原子衝突研究協会誌 2008年第5巻第1号

しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research



**The Society for
ATOMIC COLLISION
RESEARCH**

原子衝突研究協会 2008年1月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第5巻 第1号

目次

解説「希ガスクラスター中の原子間クーロン脱励起過程」(齋藤則生)	... 3
2008年度原子衝突研究協会会長選挙および役員選挙の結果 (選挙管理委員会)	...13
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ (庶務)	...13
「しょうとつ」原稿募集 (編集委員会)	...14
今月のユーザー名とパスワード	...14

希ガスクラスター中の原子間クーロン脱励起過程

齋藤則生

(独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門

305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

平成 19 年 11 月 30 日原稿受付

1. はじめに

励起状態にある原子や分子が孤立している場合には、通常、電子や光を放出して脱励起する。その励起状態が電子を放出できるほど高くない場合には、光を放出するなどで脱励起する、あるいは、離れていた原子・分子との衝突まで準安定状態に留まる。では、原子や分子が孤立していない場合、例えば、ファンデルワールス分子（クラスター）内の原子や分子のように、励起した原子や分子の近くに（数 Å 程度）、他の原子や分子が存在する場合にも、励起状態からの脱励起過程は、同様であろうか。これまでは、注目した原子分子の周りの環境は、単にスペクトルが広がるなどの影響にとどまり、脱励起過程に大きな変化をもたらすとは考えられていなかった。しかし、励起した原子や分子の近くに他の原子や分子が存在すると新しい脱励起過程が開かれることを 1997 年に Cederbaum らが予言した[1]。この新しい過程は原子間クーロン脱励起 (ICD, Interatomic Coulombic Decay) と呼ばれている。ICD 過程とは、励起種が、そのエネルギーを隣接する原子や分子に移動させ、隣接原子や分子の価電子を効率よく放出させる無輻射過程を言う。ある原子の近くに他の原子が存在するという環境は、ファンデルワールス分子だけではなく、生体中などにも存在する。それゆえ、ICD 過程は、特殊な場合に起きる現象ではなく、一般にしばしば起こりうる現象である。

本解説では、第 2 章において ICD 過程について詳しく説明する。第 3 章と第 4 章では、われわれのグループが測定した内殻イオン化し

た Ar クラスターから起きる ICD 過程の計測に関する実験と結果について解説する。第 5 章では、Ne や Ar クラスターなどの同一元素のみで構成されているクラスターではなく、異なった元素から構成されているヘテロクラスターにおける ICD 過程について簡単に紹介する。

2. ICD 過程について

2-1. ICD 過程のメカニズム

ICD 過程について、図 1 を用いて解説する。A 原子イオンは深い価電子軌道にホールのある励起状態であるが、さらに電子を放出できるほど高い励起状態ではない。しかし、A 原子イオン内の浅い価電子がホールを埋め、そのエネルギーを隣の B 原子が受け取り、B 原子の価電子がイオン化されることがエネルギー的に可能な場合がある。このようにして、励起原子に近接する原子の価電子

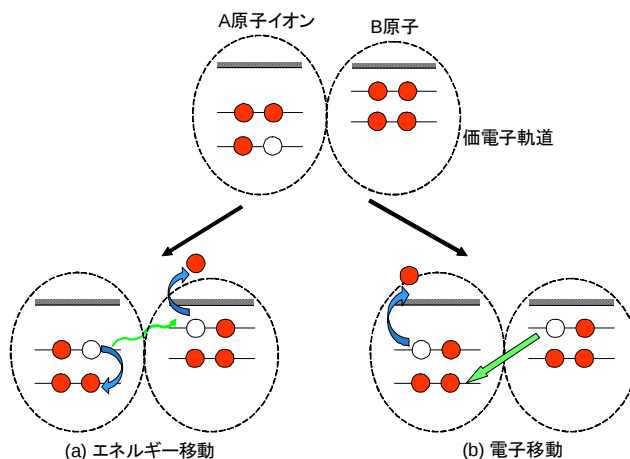


図 1 ICD 現象の概念図

を放出させる現象を ICD 過程という。この図 1(a)のように、A 原子の内部エネルギーが B 原子に移動して、B 原子から電子が放出される過程は、エネルギー移動過程と呼ばれる。このエネルギー移動の媒体として仮想光子を考える(A 原子内での電子遷移に伴い光子を放出し、それを B 原子が吸収して、B 原子から電子が放出すると考える)ことができ、仮想光子交換過程とも呼ばれる。(注: 仮想光子という言葉には注意が必要である。ここでは、仮想光子交換過程としてダイポール許容遷移のみ考える。) 図 1(b)に示すように、A 原子内のホールが、B 原子の電子で埋められると同時に、A 原子から電子が放出する過程もある。この過程は、B 原子から A 原子へと電子が移動しているので、電子移動過程と呼ばれる。

ICD 過程は以下のように記述することができる[2,3]。始状態では、A 原子と B 原子にある浅い価電子 OV_A と OV_B が、終状態では、A 原子の深い価電子 IV_A と自由電子 k となる。2電子の始状態が (p, q) 、終状態が (r, s) となる場合に、2つの電子間のクーロン相互作用の二電子積分 $V(p, q, r, s)$ は、次式で与えられる。

$$V(p, q, r, s) = \iint \varphi_p^\dagger(x_A) \varphi_r(x_A) \frac{e^2}{|x_A - x_B|} \varphi_q^\dagger(x_B) \varphi_s(x_B) d^3x_A d^3x_B \quad (1)$$

個々の電子は区別不可能であるから、 $V(p, q, r, s)$ と $V(p, q, s, r)$ の両方の記述が可能であり、前者を直接項とすれば後者を交換項と呼ぶ。(1)式の表現を用いると、ICD の遷移確率 Γ は、

$$\Gamma = 2\pi \sum_{k, OV_A, OV_B} |V(OV_A, OV_B, IV_A, k) - V(OV_A, OV_B, k, IV_A)|^2 \delta(\Delta E) \quad (2)$$

となる。ここで、 δ 関数は、脱励起過程における始状態と終状態間のエネルギー保存を満足させるための項である。(2)式中の $V(OV_A, OV_B, IV_A, k)$ は、図1(a)の物理的描像を表し、ICD遷移を記述するマトリックスエレメントの直接項に該当する。ま

た、 $V(OV_A, OV_B, k, IV_A)$ は、ICD遷移を記述するマトリックスエレメントの交換項に該当し、その物理的描像は、図 1(b)で示したものである。ここで、重要なことは、電子移動過程は、A 原子のホールと B 原子の電子との波動関数の重なりがなければ起きないが、エネルギー移動過程は、波動関数が重ならなくとも起きることである。

初期のころは、クラスターは原子間距離が大きいため、波動関数の重なりは小さく、電子移動による ICD 過程はほとんど寄与しないと考えられていた。しかし、原子間距離が小さくなると、電子移動過程も無視できなくなることがわかった[4]。さらに、エネルギー移動過程も波動関数の重なりが生じると、遷移確率が急速に増大する[3]。一方、クラスターサイズが大きくなると、開かれるチャンネル数が増加するため、ICD 過程が起きやすくなる[2]。

2-2. ICD 過程の観測

予言された ICD 過程とは具体的にどんな系で実現可能か、Ne クラスター(ダイマー)の場合について紹介する[5-7]。ICD 過程が起きる重要な要素は、最初にイオン化された原子自身は、エネルギー的にさらに電子を放出できないが、他の原子をイオン化させうる点である。図2のエネルギーレベルを用いてこの点を説明する。Ne 原子の 2s ホールエネルギー(48.5 eV)は、Ne 原子の2重イオン化のエネルギー(62.6 eV)よりも低いので、Ne 原子自身がさらに電子を放出することはできない。

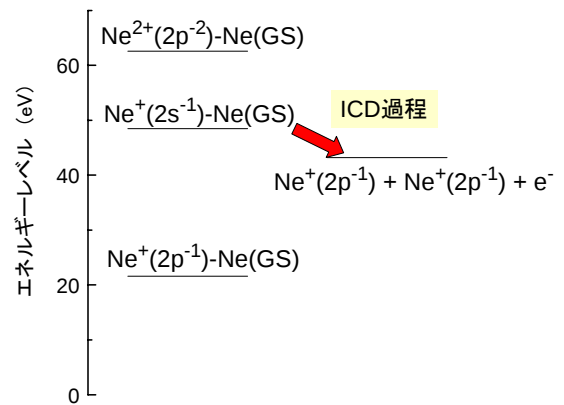


図2 Ne1価イオンから ICD 過程が可能なエネルギーレベル。図中の GS は基底状態を示す。

一方, Ne の 2s ホールと 2p ホール(21.6 eV)のエネルギー差(26.9 eV)は, Ne の 2p のイオン化エネルギーよりも大きいため, このエネルギーを用いて他の Ne 原子をイオン化させることが可能である. したがって, Ne の 2s ホールからは, エネルギー的に ICD 過程が起きうることがわかる. この $\text{Ne}^+(2s^{-1})$ のエネルギー (48.5 eV) と最終生成イオンである 2 つの $\text{Ne}^+(2p^{-1})$ のエネルギー (21.6 eV) との差 (5.3 eV) が, ICD 過程によって放出される全エネルギー(主に, ICD 電子のエネルギーと二つの原子イオンの運動エネルギーに分配される)となる.

実験的に初めて ICD 過程を見出したのは 2003 年の Mauburger らによる電子分光スペクトルの測定である[6]. 彼らは, 平均サイズ 70 の Ne クラスタから放出される電子を測定し, 1.2 eV 付近の電子強度が, Ne2s のイオン化しきい値より低い励起光(40 eV)の場合よりも, 高い励起光(51.5 eV)の方が増大していることを発見した. その後, 2004 年に Jahnke らが, Ne ダイマーを用いて, 図2で説明した ICD 過程をはっきりと観測した[7]. 真空紫外線を吸収した Ne ダイマーは, 一方の Ne 原子の 2s 電子を放出し, 2s にホールが形成される(図3

(a)). すると, 図3(b)のように, 外側の電子である 2p 電子が 2s ホールを埋め, そのエネルギーが他方の Ne 原子に移動し, 電子を放出する. この過程が ICD 過程と呼ばれるものである. こうして, Ne ダイマーは 2 価イオンとなるが, ホールは各 Ne 原子に 1 つずつ形成される. そのため, この 2 つの Ne^+ イオンはクーロン反発によって図3(c)のように解離する. したがって, 解離した 2 つの Ne^+ イオンの運動エネルギーの和(運動エネルギー放出)と ICD 電子のエネルギーを同時に測定すれば, ICD 過程を見つけることが可能である.

実験は, 58.8 eV の光を吸収した Ne ダイマーから生成した 2 つの Ne^+ イオンの運動エネルギーと電子のエネルギーを同時に計測する手法が取られた. 実験装置は, 第 3 章に解説するものと同様の装置を用いた. 図4はその実験結果であり, 横軸は Ne ダイマーの運動エネルギー放出, 縦軸は検出電子の運動エネルギーを表している. 運動エネルギー放出が 5 eV 程度で, 電子の運動エネルギーが 1 eV 程度と 10 eV 程度のところに信号群(イベント)が見られる. 電子の運動エネルギーが 10 eV のところは, Ne2s 軌道から放出された光電子と解離した 2 つの Ne^+ イオンとの同時計測によって得られたイベントである. Ne2s 軌道のポテン

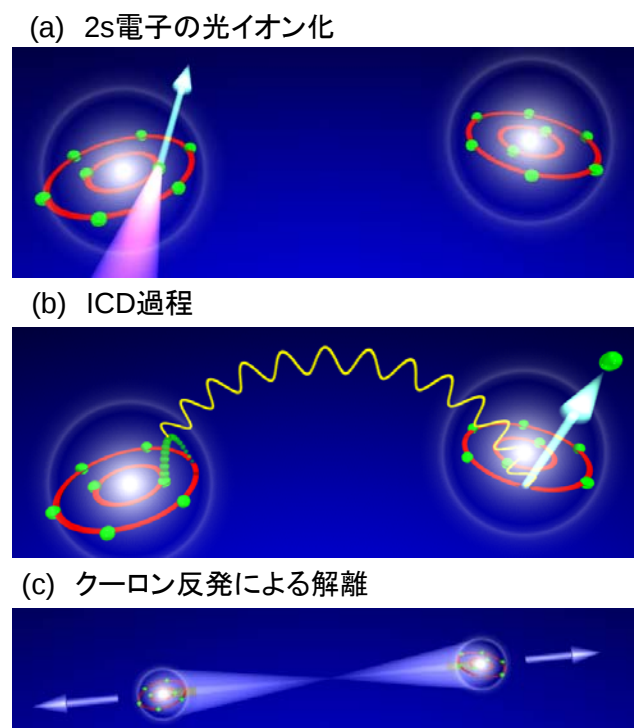


図3 Ne ダイマーで観測される ICD 過程[7]

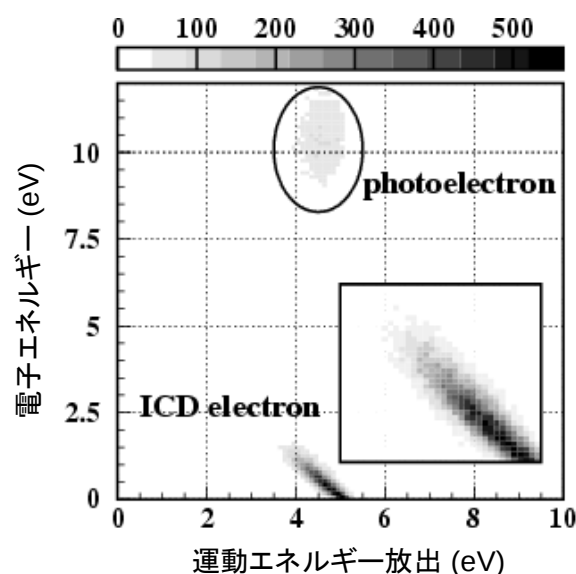


図4 58.8 eV の光を吸収した Ne ダイマーから生成した 2 つの Ne^+ イオンの運動エネルギー放出と検出電子のエネルギーとの関係[7].

シャルエネルギーは 48.5 eV であるから、58.8 eV の光を吸収した Ne ダイマーは、10.3 eV 程度の光電子を放出する。この点においても、ICD 過程が起きていることを示している。なぜなら、Ne の 2 重イオン化よりも低いエネルギーの 2s ホールが生成された後に、2 つの Ne^+ イオンが生成していることを示しているからである。一方、電子の運動エネルギーが 1eV 付近のイベントが、ICD 過程によって生成された ICD 電子と解離した 2 つの Ne^+ イオンによって形成されたと考えられる。

図4における光電子のイベントと ICD 電子のイベントの相関図は大きく異なっている。光電子のイベントはブロードな固まりであり、運動エネルギー放出の大きさとは無関係に見える。一方、ICD 電子のエネルギーについては、ICD 電子のエネルギーとイオンの運動エネルギー放出の和が一定となる相関がある。放出されるエネルギーの合計が一定であるので、始状態と終状態が同じ過程に対して検出されたイベントといえる。すなわち、 Ne^+ イオン- Ne^+ イオンのポテンシャルエネルギー曲線のどの核間距離で、ICD 電子が放出されるかが、イオンの運動エネルギーの大きさを決めている。ICD 電子のエネルギーと運動エネルギー放出の和は 5.1 eV であった。Ne2s ホールから起きる ICD 過程によって放出されるエネルギーは、前述のように 5.3 eV と推定され、装置分解能の範囲で実験結果とよく一致している。したがって、この実験によって、Ne2s ホールから ICD 過程によって、2 つの Ne^+ イオンが生成されることが、明らかになった。

2-3. 内殻イオン化後の ICD 過程

これまで説明してきた過程は、励起した 1 価イオンから生じる ICD 過程である。では、励起した 2 価イオンから、ICD 過程は起きるであろうか？ Ar のダイマーについて、X線を吸収した後の脱励起過程において ICD 過程がどのように起きるのかを図5を用いて考えてみる[8,9]。まず図5(a)のようにX線の吸収によって内殻電子がイオン化すると、オージェ過程によって、内殻ホールが埋められ価

電子軌道に2個のホールができる。このときに浅い価電子が2個放出されるとさらに電子を放出することは出来ない。逆に、深い価電子が2個放出されると、さらにオージェ過程が起き、3価イオンになる。しかし、図5(a)のように、浅い価電子と深い価電子が放出された場合には、さらに電子を放出することはできないが、励起状態であるため ICD 過程が起きうる。このときに図5(b)のように、浅い価電子によって深い価電子軌道のホールが埋められ、そのエネルギーが隣接した原子に移って、電子を放出することが可能となる。これにより、2 価のイオンと 1 価のイオンができ、クーロン反発によりクラスターは解離する(図5(c))。したがって、ダイマーから解離した 2 価と 1 価のイオンと放出電子を同時に観測すれば、内殻電子がイオン化した後の ICD 過程を見出すことができると考えられる。この現象を捉えるために、Ar ダイマーの内殻イオン化後の ICD 過程について計測を行ったので、実験装置(第3章)と結果(第4章)について紹介する。

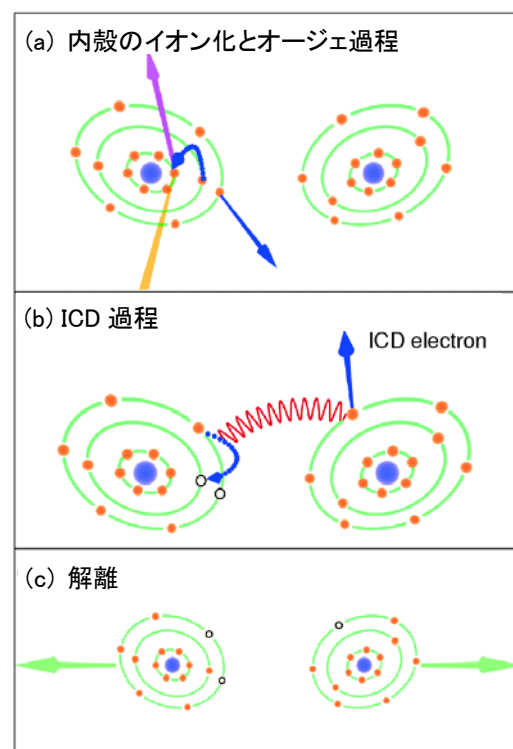


図5 Ar ダイマーの内殻イオン化から観測される ICD 過程

3. 実験

クラスターから生成されるイオンと電子のエネルギーを同時に測定する方法である電子・イオン運動量同時計測法について説明する[10-15]. 図6に装置の概略図と写真を示した. 装置はクラスタービーム生成装置と2次元検出器を備えた電子及びイオンの飛行時間分析器から成っている. クラスタービームは装置の上方から導入されており, X線は紙面の前方から後方に入射する. X線を吸収したクラスターから生成した電子は, 電界によって左側に, イオンは右側に加速され, 検出される. 約6 Gaussの磁場を電界に平行に印加することによって 20 eV 以下の電子をすべて検出している. 磁場を印加しているため, 電子はらせん軌道を描きながら, 検出器に到達する. 検出器では, 電子やイオンが生成してから検出されるまでの飛行時間と検出位置が計測される.

電子やイオンの飛行時間は, 放射光のパルス性を利用し, 放射光に対して, 電子の検出時間を測定している. そのため, 放射光の運転モードは, 100 ns 程度の間隔のあるシングルバンチが必要である. SPring-8 では, 100ns 以上の時間間隔の

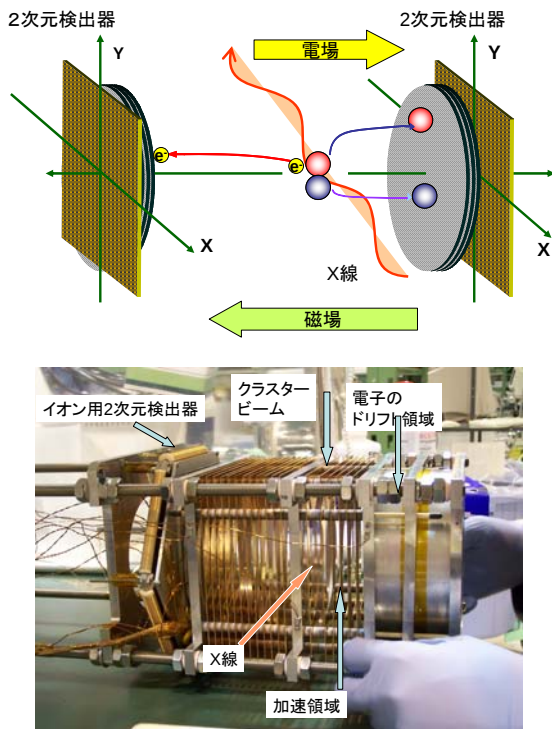


図6 実験装置の概略図と写真

あるセベラルバンチモードを利用する. たとえば「6/42-filling+35bunches」というモードがある. これは, 114 ns の間隔のパルス(実効的なシングルバンチ)が 35 回と 684 ns(6×114)の期間の連続したバンチが交互に訪れるバンチ構造である.

このようにして計測された飛行時間と検出位置から電子およびイオンの運動量を計算することが可能である. たとえば, 検出器上の位置を(x, y), 飛行時間をtとし, 飛行時間分析器の方向をz軸とすると, イオンの運動量(p_x , p_y)は, 次式で求めることができる.

$$p_x = \frac{m(x - x_0)}{t}, \quad p_y = \frac{m(y - y_0)}{t} \quad (3)$$

ここで, (x_0 , y_0)はイオンが生成した位置, m はイオンの質量である. そして, z 軸上の運動量 p_z は, 電界が強く, 空間分布収束条件(Wiley-McLaren条件[16])を満たしていれば,

$$p_z = qE(t - t_0) \quad (4)$$

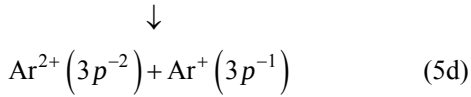
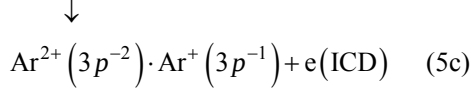
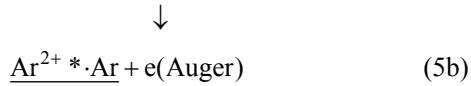
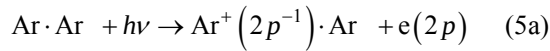
と求めることができる. ここで, qはイオンの電荷, E は電界, t_0 は運動量がゼロのときのイオンの飛行時間である. 実際には電界が弱いので, p_z は解析的には求めることができず, 数値計算で解いている. 電子の運動量は, 磁場が加わるので少し複雑になるが, 同様に計算できる.

4. Ar ダイマーからの ICD 過程

実験はSPring-8のビームライン27SUで行われた[17]. 電子・イオン運動量同時計測装置を用いて, Ar クラスターからの複数のイオンと電子との同時計測を行った[12]. Ar ダイマーに単色軟 X 線(257 eV: 2p イオン化しきい値より9 eV 程度高いエネルギー)を照射したときに生成されるイオンの飛行時間スペクトルを図7に示す. 横軸は最初に検出されたイオンの飛行時間, 縦軸は2番目に検出されたイオンの飛行時間を表している. イオンの質量/電荷の平方根と飛行時間は比例するので,

飛行時間を調べると、生成されたイオンの種別の判定が可能である。しかし、イオンが運動エネルギーを持っていると、運動エネルギーがゼロの飛行時間の前後に広がって観測される。このときの実験条件では、 Ar^+ と Ar^{2+} イオンが運動エネルギーを持っていない場合の飛行時間は、それぞれ $4.6\mu\text{s}$ と $3.3\mu\text{s}$ であり、図7に点線で示した。図中の斜めの線状にプロットされているものが、 Ar ダイマーから生成された Ar^+ と Ar^+ および Ar^+ と Ar^{2+} である。また Ar トライマーから生成された3つの Ar^+ イオンも観測されている。

ここでは、 Ar ダイマーから Ar^+ と Ar^{2+} に解離するチャンネルを考える。この場合、以下の(5)式のような過程が生じているものと考えられる。



すなわち、X線を吸収した Ar ダイマーは内殻電子を放出し(過程5a)、オーグメント過程により、2価イオンとなる(過程5b)。このとき Ar ダイマーイオンは励起状態にあり、ICD過程がおき、3価の Ar ダイマーイオンとなった後に(過程5c)、 Ar^+ と Ar^{2+} に解離する(過程5d)。この解離過程を抽出するために、 Ar ダイマーから生成される Ar^+ と Ar^{2+} と同時に放出される電子を計測した。その結果を図8に示す。図8(b)は電子のエネルギー分布であり、 $2p$ の光電子によるピーク(7 eV, 9 eV 付近)に加え、2 eV 付近にピークが見られる。このピークが(過程5c)のICD過程によって生成されたものと推定される。図8(c)は、解離イオンの持っている運動エネルギーの総和を表し、運動エネルギー放出(KER)である。運動エネルギー放出は8 eV 付近にピークを示している。図8(a)は、電子の運動エネルギーと運動エネルギー放出の相関図を表している。図

8(a)には、3つの島状の分布が見える。右側の2つの島は光電子に対応するものである。左側の島は右側の2つの島と異なり傾いているのがわかる。図中に、-1の傾きをもった直線を赤で書き込んだが、左側の電子エネルギーが2 eV 付近の部分では、分布が-1に傾いていることがわかる。このことがICD過程であることをはっきりと示す証拠となった。分布が-1に傾いていることは、電子のエネルギーと運動エネルギー放出との和が一定であることを意味している。このエネルギーの和の値は9.9 eVと得られた。この電子のエネルギーと

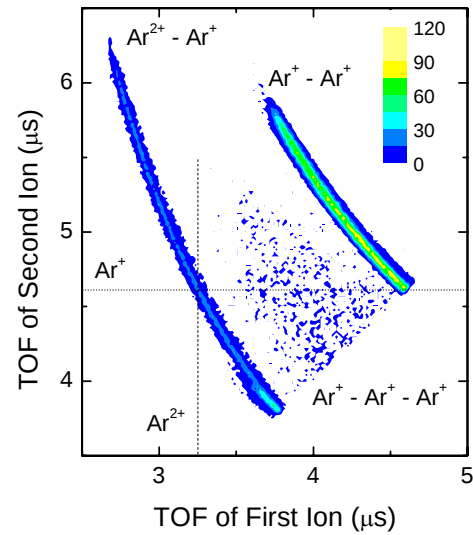


図7 内殻イオン化した Ar クラスターから生成されるイオンのイオン・イオン同時計測スペクトル。

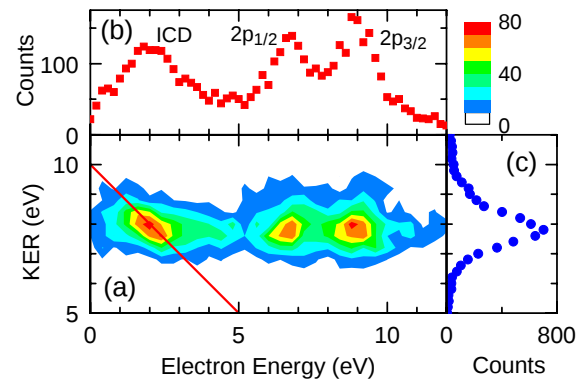


図8 (a)257 eVの軟X線を吸収した Ar ダイマーが Ar^{2+} と Ar^+ に解離する場合に放出される電子の運動エネルギーと運動エネルギー放出(KER)との相関図。(b) Ar ダイマーから放出される電子の運動エネルギー分布。(c) Ar ダイマーが解離時に放出する運動エネルギー放出(KER)分布。

運動エネルギー放出との和が一定ということは、最終生成物状態の上、9.9 eV に存在するArダイマー2価イオンの状態を経てから、解離していると推定される。

この解離過程を確定するために、エネルギー関係図(図9)を用いて考察する。まず、X線を吸収した Ar ダイマーは、図9(a)のように、Ar ダイマーの一方のサイトに内殻ホールを形成し、光電子を放出する。引き続きオージェ過程により脱励起し、図9(b)のように一方のサイトに2つのホールが形成される。このときのエネルギー準位は、2価イオンの基底状態の 43.4 eV、励起状態である 57.5 eV($3s^{-1}3p^{-1}$)、70.6 eV($3p^{-3}3d$)などが可能である。これらの状態は、 Ar^{3+} のエネルギーレベル(84.3 eV)より低いので、片方のサイトでの3価イオンは形成されない。一方、最終状態として考えられるものは、図9(c)のように $Ar^{+}(3p^{-1})$ と $Ar^{2+}(3p^{-2})$ であり、このイオンペアのエネルギーは、基底状態から、59.1 eV, 60.9 eV, 63.2 eV などである。放出エネルギーは 9.9 eV であることから、最終生成物のエネルギーから 9.9 eV 高い中間状態は、 $Ar^{2+}(3p^{-3}3d)$ -Ar の状態(約 70 eV)が当てはまることになる。したがって、オージェ過程によって $Ar^{2+}(3p^{-3}3d)$ -Ar に脱励起した Ar ダイマーイオンから Ar^{+} と Ar^{2+} が生じることがわかる。したがって、Ar ダイマーの内殻イオン化から (5)式のような過程を通して ICD 過程が起きていることが明確に示された。

なお、図7で強度の大きな $Ar^{+} + Ar^{+}$ への過程

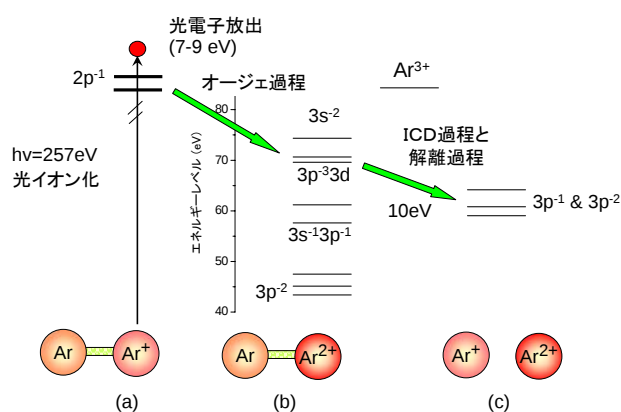


図9 Ar 原子と Ar ダイマーのエネルギーレベル

は、 Ar^{2+} -Ar ダイマーから、輻射性電荷移行(radiative charge transfer)を経て生じている[18]。また、内殻励起 Ar トライマーから3つの Ar^{+} に解離するチャンネルも ICD 過程によって生じるが、ここでは割愛する[19]。

5. ヘテロクラスターの ICD 過程

5-1. ヘテロクラスターの ICD 過程について

NeAr などのヘテロクラスターの脱励起は、 Ne_2 などのホモクラスターの脱励起と異なることはあるだろうか[20]。もちろん図10(a)のように、ヘテロクラスターも ICD 過程によって脱励起する。ただ、ヘテロクラスターの A 原子イオンにあるホールのエネルギーレベルが、隣の B 原子の2重イオン化のエネルギーレベルよりも大きい場合がある。この場合、図10(b)のように、B 原子の浅い価電子が A 原子のホールを埋め、B 原子から浅い価電子を放出することが可能となる。その結果、A 原子イオンは中性の原子となり、B 原子は2価のイオンとなる。この過程は、Electron-Transfer Mediated Decay (ETMD)と呼ばれている。

5-2. ArKr ヘテロクラスターからの ICD 過程について

われわれは、電子・イオン・イオン同時計測によって、ArKr ヘテロクラスターの $Ar2p$ の内殻電子を

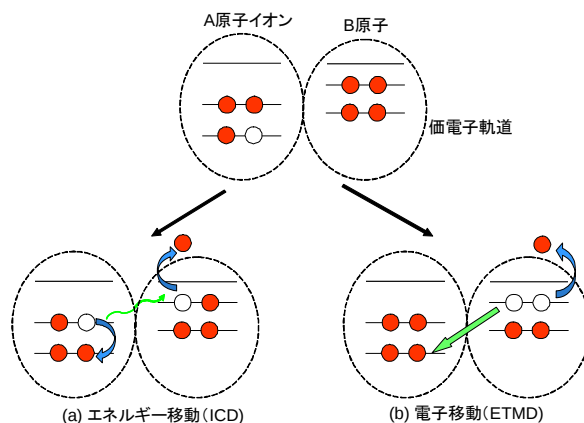


図10 ヘテロクラスターにおける脱励起過程。(a)ICD 過程によって A^+B^+ が生成される。(b)ETMD 過程によって AB^{2+} が生成される。

イオン化したときの脱励起過程の計測を試みた[21,22]. 図11に Ar と Kr を混合させ、262.54 eV の軟 X 線を照射したときに生成されるイオン・イオン同時計測スペクトルを示した. この図においてクラスターでないモノマーから生成されるイオンは除いている. このスペクトルには、主に Ar_2 , Kr_2 および ArKr の3種類のクラスターから生成されるイオンペアが観測される. Ar_2 からは、 $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ と $\text{Ar}^{2+} + \text{Ar}^+$, Kr_2 からは $\text{Kr}^+ + \text{Kr}^+$ と $\text{Kr}^{2+} + \text{Kr}^+$, ArKr からは、 $\text{Ar}^+ + \text{Kr}^+$, $\text{Ar}^{2+} + \text{Kr}^+$ および $\text{Ar}^+ + \text{Kr}^{2+}$ が生成する. ここでは、ヘテロクラスターである ArKr から生成される $\text{Ar}^{2+} + \text{Kr}^+$ の生成チャンネルについて議論する.

生成された $\text{Ar}^{2+} + \text{Kr}^+$ のイオンペアと放出された電子を同時に計測し、その運動エネルギー分布の相関を図12に示す. 図12(a)は、解離イオンが放出する運動エネルギーの和(運動エネルギー放出 KER)を表している. 約 7.5 eV のピークを持った分布が得られた. この運動エネルギーは、 ArKr の基底状態の核間距離から Ar^{2+} と Kr^+ に解離する場合に放出されるエネルギーとほぼ一致している. すなわち、オージェ終状態からの脱励起過程が、クラスターの伸縮運動よりも速く起きていることを意味している. 図12(b)は、放出電子の運動エネルギー分布である. 11.8 eV と 13.9 eV に見

られる2つのピークは、Ar 2p の光電子に相当するものである. そして、4 eV 付近に見られるピークが、後に説明するように ICD に由来するものと考えられる. 図12(c)は、電子の運動エネルギーと運動エネルギー放出との相関を表している. 図12(c)には、3つの島状の分布が見える. 右側の2つの島は光電子に対応するものである. 左側の島は ICD 過程に由来するものと考えている. 図中に示した赤い線は、イオンと電子の運動エネルギーの和が 11.3 eV として、プロットしたものである. この 11.3 eV は、 $\text{Ar}^{2+}(3p^{-3}3d)\text{Kr}$ と $\text{Ar}^{2+}(3p^{-2}1D) + \text{Kr}^+(4p^{-1}2P)$ のエネルギー差と等しい. すなわち、 $\text{Ar}^{2+} + \text{Kr}^+$ のイオンペアは、 $\text{Ar}^{2+}(3p^{-3}3d)\text{Kr}$ を経由し、ICD 過程によって生成したものと考えられる.

図13に脱励起過程をまとめた. まず軟 X 線を吸収した ArKr ヘテロダイマーは、Ar2p 電子を放出してイオン化する(図13(a)). イオン化に引き続きオージェ過程により、 $\text{Ar}^{2+}(3p^{-3}3d)\text{Kr}$ の状態へ脱励起する(図13(b)). そして、ICD 過程により、 $\text{Ar}^{2+}(3p^{-2}1D) \text{Kr}^+(4p^{-1}2P)$ の状態となり、 $\text{Ar}^{2+} + \text{Kr}^+$ のイオンペアへと解離する(図13(c)). このように、ヘテロクラスターにおいても、ICD 過程が起きていることを実験的に突き止めることが出来た.

5-3. ETMD 過程について

Cederbaum グループの理論的な ETMD 過程の予言から、Frankfurt グループなどは、鋭意実験的

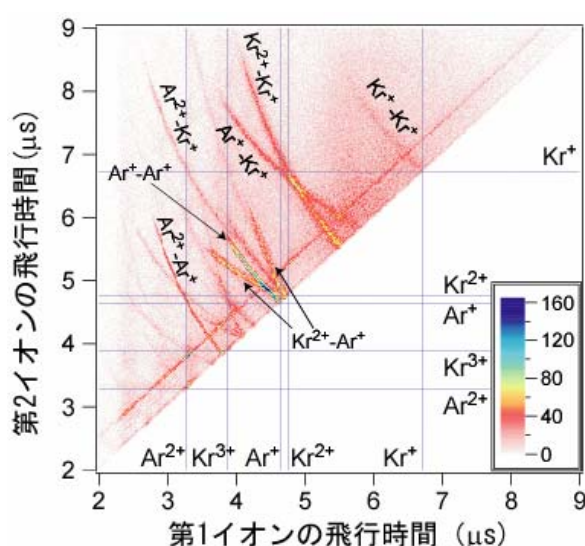


図11 ArKr のヘテロクラスターから生成されるイオンの PEPICO スペクトル. クラスター以外から生成されるモノマイイオンは図から除いている.

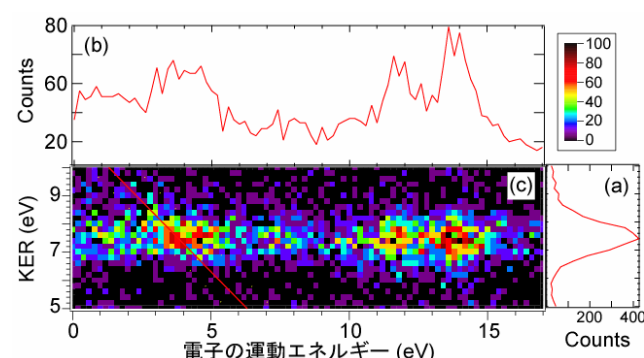


図12 (a) 262.54 eV の軟X線を吸収した ArKr ヘテロダイマーが Ar^{2+} と Kr^+ に解離する場合に放出されるイオンの運動エネルギー放出(KER)分布. (b) ArKr ヘテロダイマーから放出される電子の運動エネルギー分布. (c) 電子の運動エネルギーと運動エネルギー放出(KER)との相関図.

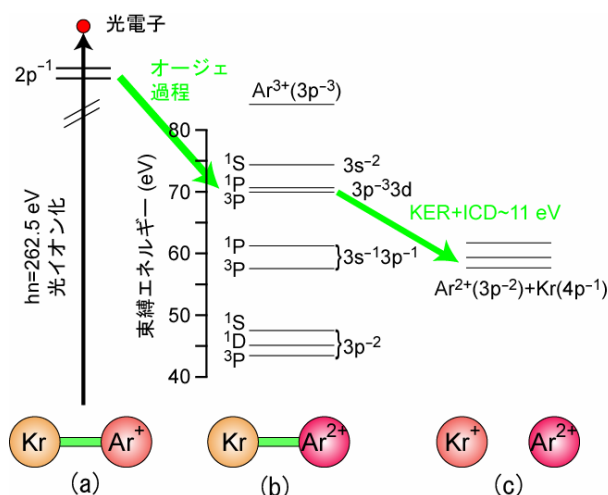


図13 ArKr ヘテロダイマーのエネルギーレベル

な証拠を探索中である。また我々もそれに関心があり、ヘテロクラスターで得られたスペクトルを詳細に解析している。それらの中には、一見 ETMD とみえるプロファイルもあるが、他の過程による生成も否定できず、確たる証拠を得るのは、今後の課題と考えられる。

6. おわりに

本解説では、ICD 過程について全般的に議論した後、Ar ダイマーにおける原子間クーロン脱励起について、電子・イオン運動量同時計測法を用いた観測を紹介した。価電子のイオン化に伴う励起状態からだけではなく、内殻イオン化に引き続くオージェ過程の後にも ICD 過程が起きている。そして、ダイマーだけでなくトライマーからも ICD 過程が起きていることがわかった。また、ArKr ヘテロクラスターでも同様に ICD が起きることも実験的に明らかにした。これらは、小さいクラスター内の電荷移動を調べたものであり、クラスター内の電荷移動のメカニズムを知る入り口であると考えられる。クラスターサイズが大きくなったときに、クラスター内の電荷がどのように移動していくのか、という点も興味のあるところである。

謝辞

本研究は、上田潔氏、Xiao-Jing Liu 氏、福澤宏宣氏、Georg Prümper 氏(東北大学)、八尾誠氏、永谷清信氏、岩山洋士氏(京都大学)、為則雄祐氏、James Harries 氏(SPring-8/JASRI)、大浦正樹氏、山岡人志氏(理研)、鈴木功氏、森下雄一郎氏、加藤昌弘氏(産総研)およびフランクフルト大学のグループと共同で行いました。ここに感謝いたします。本研究は SPring-8 の BL27SU において行われました。この研究の一部は、科学研究費補助金を受け行なわれました。

参考文献

- [1] L.S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli, Phys. Rev. Lett. **79**, 4778 (1997).
- [2] R. Santra, J. Zobeley, and L.S. Cederbaum, Phys. Rev. B **64**, 245104 (2001).
- [3] V. Averbukh, I. B. Müller, and L.S. Cederbaum, Phys. Rev. Lett. **93**, 263002 (2004).
- [4] T. Jahnke, A. Czasch, M. Schöffler, S. Schössler, M. Kász, J. Titze, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, K. Ueda, and R. Dörner, Phys. Rev. Lett. **99**, 153401 (2007).
- [5] R. Santra, J. Zobeley, L.S. Cederbaum, and N. Moiseyev, Phys. Rev. Lett. **85**, 4490 (2000).
- [6] S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenhahn, and T. Möller, Phys. Rev. Lett. **90**, 203401 (2003).
- [7] T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Kász, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhahn, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, Phys. Rev. Lett. **93**, 163401 (2004).
- [8] R. Santra, and L.S. Cederbaum, Phys. Rev. Lett. **90**, 153401 (2003).
- [9] Y. Morishita, X.-J. Liu, N. Saito, T. Lischke,

- M. Kato, G. Prümper, M. Oura, H. Yamaoka, Y. Tamenori, I. H. Suzuki, and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 243402 (2006).
- [10] R. Dörner, H. Bräuning, J. M. Feagin, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, T. Vogt, H. Khemliche, M. H. Prior, J. Ullrich, C. L. Cocke, and H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rev. A* **57**, 1074 (1998).
- [11] A. Landers, Th. Weber, I. Ali, A. Cassimi, M. Hattass, O. Jagutzki, A. Nauert, T. Osipov, A. Staudte, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 013002 (2001).
- [12] Y. Morishita, G. Prümper, X.-J. Liu, L. Toralf, K. Ueda, Y. Tamenori, J. Harries, M. Oura, H. Yamaoka, M. Kato, I. H. Suzuki, and N. Saito, *Radiat. Phys. Chem.* **75**, 1977 (2006).
- [13] Y. Muramatsu, K. Ueda, N. Saito, H. Chiba, M. Lavollée, A. Czasch, T. Weber, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, R. Moshhammer, U. Becker, K. Kubozuka, and I. Koyano, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 133002 (2002).
- [14] N. Saito, A. De Fanis, K. Kubozuka, M. Machida, I. H. Suzuki, M. Takahashi, H. Yoshida, A. Cassimi, A. Czasch, R. Dörner, L. Schmidt, V. McKoy, K. Wang, B. Zimmermann, I. Koyano, and K. Ueda, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, L25 (2003).
- [15] A. De Fanis, M. Oura, N. Saito, M. Machida, M. Nagoshi, A. Knapp, J. Nickles, A. Czasch, R. Dörner, Y. Tamenori, H. Chiba, M. Takahashi, J. H. D. Eland and K. Ueda, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, L235 (2004).
- [16] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.* **26**, 1150 (1955).
- [17] H. Ohashi, E. Ishiguro, Y. Tamenori, H. Kishimoto, M. Tanaka, M. Irie, T. Tanaka, and T. Ishikawa, *Nucl. Instrum. Methods A* **467-468**, 529 (2001). *ibid A* **467-468**, 533 (2001).
- [18] N. Saito, Y. Morishita, I. H. Suzuki, S. Stoychev, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, X.-J. Liu, H. Fukuzawa, G. Prümper and K. Ueda, *Chem. Phys. Lett.* **441**, 16 (2007).
- [19] X.-J. Liu, N. Saito, H. Fukuzawa, Y. Morishita, S. Stoychev, A. Kuleff, I. H. Suzuki, Y. Tamenori, R. Richter, G. Prümper and K. Ueda, *J. Phys. B* **40**, F1 (2007).
- [20] J. Zobeley, R. Santra, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **115**, 5076 (2001).
- [21] Y. Morishita, N. Saito, I. H. Suzuki, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, K. Sakai, G. Prümper, K. Ueda, H. Iwayama, K. Nagaya, M. Yao, K. Kreidi, M. Schöffner, T. Jahncke, S. Schössler, R. Dörner, T. Weber, J. Harries, and Y. Tamenori, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 025101 (2008).
- [22] K. Ueda, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, K. Sakai, G. Prümper, Y. Morishita, N. Saito, I. H. Suzuki, K. Nagaya, H. Iwayama, M. Yao, K. Kreidi, M. Schöffner, T. Jahncke, S. Schössler, R. Dörner, T. Weber, J. Harries, and Y. Tamenori, *J. Electron Spectroscopy Relat.* (submitted).