

解説

衝突後相互作用における多電子相関効果

小池 文博

北里大学医学部物理学*

Many Electron Correlation Effects in Post-Collision Interaction

Fumihiko KOIKE

Physics Laboratory, School of Medicine, Kitasato University

The study of the effect of post-collision interaction has been reviewed from the view-point of both theory and experiment. Recent developments on the study of many electron correlations in post-collision interaction realized by Auger cascade after the deep inner-shell photoionization of atoms are illustrated in detail.

Experimental data of post-collision interaction in the Auger cascade after the Ar K-shell photoionization by Hayaishi et al (J. Phys. B27 L115 (1994).) are analyzed theoretically using a newly proposed profile formula. The result of calculation agrees quite well with experiments and therefore is successful to explain the many electron effects of post-collision interaction in Auger cascade.

1. はじめに

多電子原子の内殻軌道にある電子を光で叩きイオン化すると原子の内殻に空孔ができると同時に光電子が放出される。つまり、内殻光電離 (inner-shell photoionization) がおきる。次の段階で、ひとつの外殻電子がこの空孔に落ちもうひとつの外殻電子がオージェ (Auger) 電子として原子外に放出される無輻射遷移、すなわち (広義の) 自動電離遷移のひとつであるオージェ遷移が起きることがある。原子番号の大きくない原子の場合、オージェ遷移は輻射遷移に較べてはるかに強い。入射光子のエネルギーがイオン化のしきい値よりわずかに高ただけのときは低速の光電子が放出されるので、後から出てくるオージェ電子がこれを追い越していわゆる衝突後相互作用 (Post-Collision

Interaction, 略して PCI) を受ける。十分に希薄な気相で実験をすれば、この「電子の追いかっこ」は実際に観測にかかる。光電子とオージェ電子の間の衝突後相互作用の結果、オージェ電子のエネルギースペクトルの形はローレンツ型から変形し、エネルギー保存の要請から光電子スペクトルも逆向きの変形を受ける。一般に、光のみでなく電子やイオンなどで原子を励起してもこのような現象が見られる。これらを総称して、衝突後相互作用効果 (PCI効果) という。PCI効果は、したがって非束縛準位にある電子の電子相関効果のひとつであり、これを調べることは大変意義深い。

原子分子過程における衝突とは、実は相互作用の事だから衝突後相互作用というのは、衝突後衝突あるいは相互作用後相互作用と言っているのと

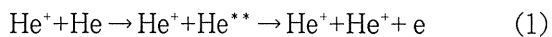
*北里大学 医学部 物理学 〒228 神奈川県相模原市北里1-15-1
TEL 0427-78-8029 FAX 0427-78-8441

同じであって変な言葉である。一般に、光衝突も含めての原子衝突においては、衝突の結果、複数の荷電粒子ができることがある。この場合、最初の激しい衝突が終わった後にも、長距離力であるクーロン相互作用が残り、衝突の結果を変形することになる。衝突後相互作用(PCI)とは、このような相互作用のひとつを指す。PCI(Post-Collision Interaction)という奇妙な言葉は Niehaus¹⁾によって導入され、恐らくその奇妙さのゆえに忽ちのうちに術語として定着した。

PCI効果は、今日までに多くの研究者によって精力的に調べられてきたが、最近では、沢山の電子が放出される場合の電子相関^{2,3)}やPCIの角度相関効果⁴⁾などに興味の対象が移ってきている。本稿では、PCI効果の研究の歴史を簡単にあとづけした上で、沢山の電子が関与する場合のPCI効果について、解説を試みる。次節では、PCI効果の発見の歴史を簡単に記す。第3節では、PCI研究の発展について解説する。第4節では、多電子が関与する場合のPCI効果について最近の成果を解説する。

2. PCI効果の発見

広い意味でのPCI効果が最初に観測されたのは、Barker and Berry⁵⁾によってHe⁺イオンとHe原子の遅い衝突による次の反応：



で得られた自動電離電子スペクトルの中においてである。ここで、He^{**}は電子が2個とも励起軌道に入った超励起状態を表す。Fig. 1にスペクトルの例を示す。He⁺の衝突によって励起されたHeの2電子励起状態(超励起状態)が崩壊(自動電離)して自動電離電子が放出される。He⁺が標的からゆっくり遠ざかるのでHe^{**}の自動電離が散乱イオンHe⁺の作るクーロン場の中で起こることになり自動電離電子のエネルギースペクトルはHe⁺と自

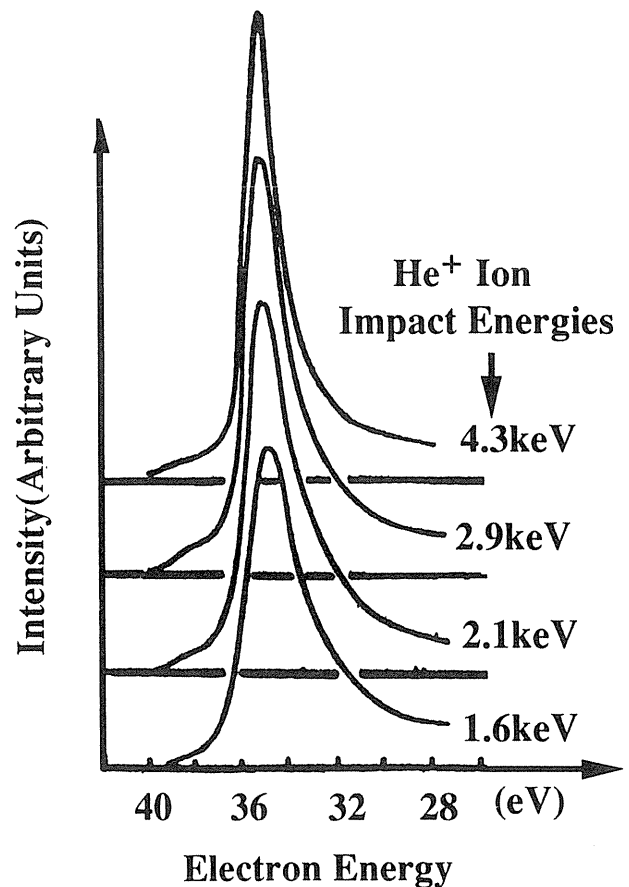


Figure 1. The electron-energy distribution for the autoionization peak for collisions of He⁺ in He for four different ion energies.

動電離電子の間のクーロン相互作用によって変形を受ける。スペクトルピークの位置は移動しスペクトルピークの形は非対称になる。このことは、スペクトロスコピーの立場からみると深刻な問題であった。自動電離状態のエネルギー準位が実験のやり方によって異なってくるように見えることを意味するからである。しかしこのことは同時に、衝突によってできた荷電粒子の長距離相互作用による動的過程を観測する絶好の手段を与えることも意味し、興味深い研究分野を与えることになった。

Barker and Berry⁵⁾が得たスペクトルは、古典的には次のように説明できる。2電子励起状態He^{**}(2s²)の自動電離に対する寿命を τ とすると、時刻 t における2電子励起状態の減少速度は、2電子励起状態の生き残り確率を N として、

$-dN/dt = N/\tau = (1/\tau) \exp(-t/\tau)$ と書ける。散乱イオン He^+ が等速度 v で標的から遠ざかるとすると時刻 t に放出される自動電離電子は、散乱イオン He^+ が標的から距離 vt だけ離れたところで標的の位置に作るクーロンポテンシャルのエネルギー、 $\varepsilon = -1/(vt)$ だけのエネルギーシフトを受けて放出される。放出電子のエネルギー分布 $|dN/d\varepsilon|$ は結局次のように計算される。

$$\left| \frac{dN}{d\varepsilon} \right| = \left| \frac{dN}{dt} \frac{dt}{d\varepsilon} \right| = \frac{1}{v\tau\varepsilon^2} \exp\left(-\frac{1}{v\tau|\varepsilon|}\right). \quad (2)$$

本稿では特に断わらない限り原子単位 ($e = \hbar = m = 1$) を用いることにする。スペクトルピークの本来の位置からの移動量すなわち PCI シフト、 ε_* は式 (2) の極大値を与える ε の値を求めて、

$$|\varepsilon_*| = 1/(v\tau) \quad (3)$$

で与えられる。Barker and Berry の実験結果は式 (2) によってかなりよく説明される⁵⁾。

このような、効果が2個の電子の間でも起こることを実験的に明らかにしたのが、Readとその共同研究者⁶⁻⁸⁾である。彼等は He^+ イオンビームの代わりに電子線を用いて Barker and Berry⁵⁾ と同じ実験をした。式 (3) によれば、PCI シフトは散乱された電荷の速さ v で決まる。電子を用いて He^+ と同じ速さを作るためには、両者の質量比に見あう程度、電子のエネルギーを下げなければならない。当時としては大変困難な実験であった。彼等は、2電子励起のしきい値よりごくわずかに高いエネルギーの電子線を He 原子にあて自動電離電子のエネルギースペクトルを測定した。そして、イオン衝突の場合と逆向き、すなわち高エネルギー側へのピーク位置のシフトが起こることを発見した。これによって、スペクトルの変形は電子相関の効果として改めて提示し直されたことになり多くの研究者の興味の対象となるに至った。Fig. 2 に Read 等の実験のひとつを示す⁷⁾。e + He 衝突に

おいては、 $\text{He}^{**}(2s^2)^1S$ 状態の極く僅か高エネルギー側に、電子交換によって $\text{He}^{**}(2s2p)^3P$ 状態も励起される。 3P 状態の寿命は、 1S 状態の寿命よりもはるかに長いので式 (3) からわかるかように、PCI 効果は 1S 状態の方がはるかに大きい。結局、 1S 状態に対する PCI シフトが、 3P と、 1S の本来のエネルギー値の差よりも大きくなれば、 3P と、 1S に対するスペクトルピークの位置が逆転することが期待される。Read はこれが実際に起こることを証明した。Fig. 2 の余剰エネルギー (excess energy, 衝突励起のしきい値から測った入射電子のエネルギー) $E_{\text{ex}} = 30\text{eV}$ のときのスペクトルで、励起エネルギー 57.7eV に見える $\text{He}^{**}(2s^2)^1S$ ピーク (直接電離チャンネルとの干渉のために実際にはディップになっている。) が、 $E_{\text{ex}} = 0.5\text{eV}$ まで下がると、 $\text{He}^{**}(2s2p)^3P$ のピークを通り過ぎて 58.6eV の位置にまで移動していることがわかる。

初期の PCI 効果の実験は、このように、散乱されてエネルギーを失った電荷と自動電離電子の相互作用を見るものであった。前節で記したように、原子を光や粒子で叩いてイオン化し、電子を作っても PCI 効果を見ることができる。PCI 効果は、Ohtani 等⁹⁾ によって、電子衝撃による原子の

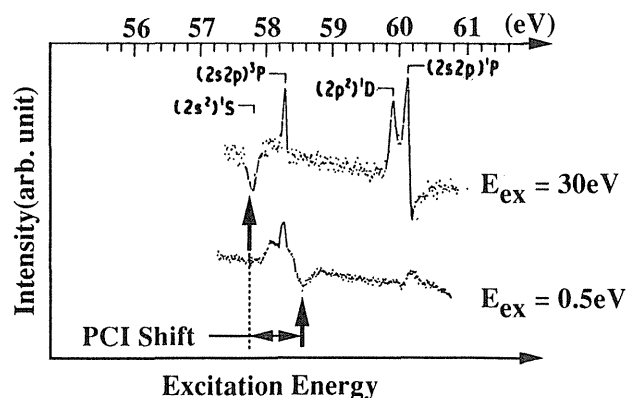


Figure 2. A selection of spectra for collisions between helium atoms and electrons in the energy range from 56 to 61 eV. The spectra were obtained using the 'constant energy-loss mode' of operation. Incident energies used were 30 eV (upper) and 0.5 eV (lower) above threshold.

内殻イオン化の後に起こるオージェ過程でも見られることが示され、さらに、原子の内殻光電離に引き続いて起こるオージェ過程でも同様にPCI効果が見られることが、Schmidt等¹⁰⁾やHanashiro等¹¹⁾によって示された。PCI効果は、しきいエネルギー付近で一般的に見られる現象として認識されることになった。

一般に、電子やイオンなどの粒子を原子にぶつけて原子をイオン化した場合、標的原子に対するエネルギー付与量が一意的には決まらない。つまり、イオン化のときできた電子を直接電離電子と呼ぶことにすると、この直接電離電子のエネルギーが分布を持つ。そこで、直接電離電子と自動電離電子との間の電子相関を調べようとするときに困難が生じる。最初の衝突によって決まる電離電子のエネルギー分布と、PCI効果とを取り分けて議論することが困難なのである。このような事情は、Graef and Hink^{12,13)}やSandner¹⁴⁾やSandner and Volkel¹⁵⁾によって、電子衝撃の高エネルギー極限でもPCI効果が消えないで残る可能性の指摘という形で議論された。単色化された光の吸収によるイオン化の場合には、明らかにこのような困難が無い。標的原子に対するエネルギー付与量は光子1個分のエネルギーに一意的に決まるからである。結局、放射光が、PCI効果の研究には最良の環境を与える。そこで、最初のPCI効果の実験的研究には専ら放射光が用いられている。

3. PCI研究の発展

PCI効果がなぜ起こるか。第一原理から直接組み立てられるような理論はいまだに無い。一般に、散乱理論は境界条件の与え方と一体にして不可分である。PCIの環境下では複数の荷電粒子が連続状態に入っておりこの場合どのような境界条件を与えるべきか明確な議論はない。一方、散乱過程を初期値問題として時間依存の枠組みのなかで調べることができるが、その場合初期条件が問題になることはいうまでもない。

初期のPCI効果の理論は、Niehausの(time dependentな)半古典論¹⁾の流れと、Readの(time independentな)シェイクダウン(shake down)モデル⁶⁾の流れのふたつに大別される。

Niehaus¹⁾は、直接電離電子が遅いことに着目して直接電離電子の運動を、自動電離電子の運動と分離して断熱的に取扱い、遅い直接電離電子と残されたイオンの作る、2中心の場の中を運動する自動電離電子の電子状態を議論した。自動電離状態を自動電離の前の状態と自動電離の後の状態に分けて考えると、両者の断熱ポテンシャルが、直接電離電子と衝突中心に残されたイオンとの間の距離の関数で与えられる。これらの値は、直接電離電子が衝突中心から遠ざかるのにしたがって変化するので、自動電離過程によって放出される電子のエネルギーは自動電離遷移が起こる時刻に依って変化する。自動電離電子のエネルギースペクトルに特徴的な変形が現われることになる。

Read⁶⁾は、自動電離電子が速いことに着目し、自動電離の際に、直接電離電子に対する核電荷の遮蔽が瞬間的に1単位だけ変化するとして突然近似(sudden approximation)を用いて、直接電離電子のエネルギースペクトルの変形を説明した。

両理論ともに、2つある電子の片方をダイナミックスから外し、単なるクーロン場の供給元として扱った。実際には直接電離電子と自動電離電子の座標はともに動的変数であり両者を同等に扱うべきであった。過程にかかわる電子の速度が互いにあまり変わらない場合、断熱ポテンシャルや突然近似が意味を失うことは明らかである。その結果、両理論とも直接電離電子のエネルギーが高い極限でのPCI効果の記述に失敗することになった。現在、直接電離電子の速度が自動電離電子の速度を越えるときには、PCI効果が現われない、つまりPCI効果によるスペクトル位置の移動はなくスペクトル形の歪みもない事がわかっている^{16,17)}。すなわち、PCI効果はしきい効果(threshold effect)の一つなのである。ところが、Niehausの

半古典論やReadのシェイクダウンモデルではスティックな長距離力のクーロン場がPCI効果を引き起こす事になるので高エネルギー極限でPCI効果は小さくはなるが消える事はない。実際、彼らの理論では、式(3)と同じように余剰エネルギー E_{ex} の平方根、つまり、直接電離電子の速さに反比例してPCIシフトが小さくなる。

Ogurtsov¹⁸⁾は直接電離電子と自動電離電子の両方をともに古典的に扱い高速極限でのPCIの振る舞いを説明した。Ogurtsovの理論は次の通り。自動電離は直接電離のしばらく後に起こるわけだから自動電離電子は直接電離電子を追いかける形で衝突中心に残されたイオンから遠ざかっていく事になる。自動電離電子が直接電離電子を追い越して衝突中心から見て外側にでた瞬間に、自動電離電子が感じる中心力ポテンシャルは直接電離電子によって遮蔽されて1単位だけ減少する。そこで、このときのクーロンポテンシャルの分だけエネルギーシフトが起こるはずであるから、式(2)で $|\epsilon| = 1/(vt)$ としていたのを修正し、自動電離電子の速さを v_A として $\epsilon = 1/[v_A vt / (v_A - v)]$ とすると良い。つまり、エネルギーシフト量を評価するための時刻を、自動電離の時刻 t から自動電離電子が直接電離電子を追い越した瞬間の時刻 $v_A t / (v_A - v)$ で置き換える。Ogurtsovの発見した効果は追越し効果 (passing by effect) と呼ばれ、実験的にも確認された^{16, 17)}。Ogurtsovの理論はPCIシフトについては実験と極めてよい一致を示した¹⁸⁾。しかし古典論であるから、スペクトルピークの形に関してはよい結果を与えない。

Russek and Mehlhorn¹⁹⁾は時間依存の半古典論の修正の形でPCIの高エネルギー極限の振る舞いを説明した。つまり、Ogurtsovが行ったのと同じ変更をNiehausの半古典論の公式¹⁾に対して行ったのである。Iketaki等²⁷⁾は、電子衝撃イオン化による、PCI実験を行い、追越し効果の補正をした半古典公式¹⁾を用いて解析を行った。彼等はこのような補正が実験によく合うことを示した。このよ

う補正を行えば良い事は古典論からの類推でできるとしても、このような補正はしかしながら断熱近似の枠組みから外れている。理論的な正当化については議論が必要である。

Armen等²⁰⁾はいわゆる余剰エネルギーの値に依存する動的遮蔽定数 (dynamical screening constant) を現象論的な考察によって導入してシェイクダウンモデルを修正し、いわゆる追越し効果を説明した。Readのシェイクダウンモデルによれば自動電離の瞬間に核電荷の電子による遮蔽が1単位だけ減るが、Armen等はこれが余剰エネルギーによって異なり、余剰エネルギーが自動電離電子のエネルギーに等しくなったとき、零となり、PCI効果もなくなるとした。現象論としてはこれで良いがこのような扱いは突然近似の枠組みから外れている。理論的な正当化にはやはり議論が必要である。

以下ではこの追越し効果を自然に取り込むことが出来る量子力学的枠組みを考えてみることにする²¹⁾。簡単のために、内殻光電離とこれに引き続くオージェ遷移を例にとり、光電子とオージェ電子の間のPCI効果を考えよう。

光電離後のオージェ過程では、光電子とオージェ電子の合計2個の電子が連続状態に入る。この系には2つの漸近領域が考えられる。Fig. 3にこの2つの領域を模式的に示す。光電子の動径座標を r_1 、オージェ電子の動径座標を r_i とする。ここで、 i は電子の番号で、いま、 $i = 2$ であるが多段階への拡張のために r_i と書いておく。オージェ電子の感じるポテンシャルを考えてみよう。第1の漸近領域は $r_1 \gg r_i$ である。オージェ電子は真ん中の2価のイオンを直接見るからポテンシャルは原子単位を用いて $-2/r_i$ で与えられる。第2の漸近領域は $r_1 \ll r_i$ である。イオンの電荷は光電子によって遮蔽されるからポテンシャルは $-1/r_i$ となる。オージェ電子の波動関数が r_i の全域で連続で滑らかであるとすれば $r_i = r_1$ の点でもそうあるべきである。2つの電子の動径についての定常状態の波

動関数を $u(r_1, r_i)$ と表すことにすれば, この条件は

$$\frac{\partial u}{\partial r_i} \Big|_{r_i \rightarrow r_1+0} = \frac{\partial u}{\partial r_i} \Big|_{r_i \rightarrow r_1-0} \quad (4)$$

と表される。つまり, Fig. 3 に示された $r_i = r_1$ を満たす直線 L_1 の両側でオージェ電子の局所的な運動量は急激な変化をしない。このことは, 2つの漸近領域におけるポテンシャルの違い $\delta_i = -1/r_i$ の分だけオージェ電子のエネルギーが両領域で互いに異なることを意味する。このエネルギー差が PCI という言葉によって表現されている現象の内容である。

さて, PCI 効果を理解するにはもうひとつのポイントを明らかにしなければならない。それは, Fig. 3 の直線 L_1 上のどの点でポテンシャルの違い $\delta_i = -1/r_i$ を評価したらよいかというポイントである。

PCI 効果は, 光電子かあるいはオージェ電子の何れか一方のエネルギースペクトルを測定したときに現れる。いま考えている2つの電子と衝突中心に残された原子イオンからなる系のエネルギー

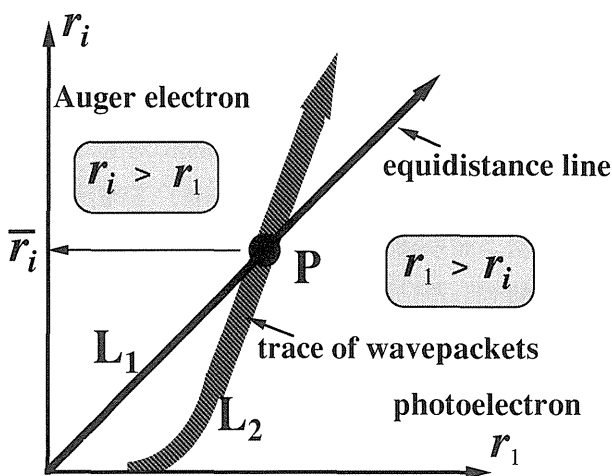


Figure 3. A schematic drawing of the two-electronic coordinates. The full line named L_1 illustrates a set of equidistant points that satisfy $r_i = r_1$. The broad line named L_2 illustrates a trace that is followed by the center of the two-electronic wavepacket. The notation P specifies the intersection point between these two lines.

はユニークに決まっていると考えて良いのだから, PCI 効果は部分系のエネルギーを観測したときに得られる効果である。例えばオージェ電子のエネルギースペクトルを調べるときには光電子の状態は調べない。光電子の座標は量子力学的変量でなく古典的な変量として, オージェ電子のハミルトニアンに入ってくることになる。つまり, オージェ電子のハミルトニアンは時間依存 (time dependent) になり時間軸の平行移動に対する不変性を失う。オージェ電子は, 結局, 波束を作って衝突中心から遠ざかると考えて良いことになる。光電子のエネルギースペクトルを観測するときも, 光電子とオージェ電子の立場を入れ替えて同じことが起こるわけだから, 光電子も波束を作って衝突中心から遠ざかると考えて良い。結局, オージェ電子と, 光電子は互いに相手を見ることによって波束になる。このとき, 2電子波動関数 $u(r_1, r_i)$ は波束の内側でのみ境界条件: 式 (4) を満たせば充分である。そこで, $u(r_1, r_i)$ の満たすべき条件として, Fig. 3 に示された波束の中心の軌跡 L_2 が, $r_i = r_1$ の線: L_1 を横切る点 P で, 境界条件: 式 (4) を満たすことを要求しよう。点 P は古典的には両電子が邂逅する点であり, 電子放出の時間差 \bar{t}_i の関数になり邂逅する瞬間のオージェ電子の動径距離 \bar{r}_i との関係は次式で与えられる。

$$\int_0^{\bar{r}_i} \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_i} \right) dr = \bar{t}_i. \quad (5)$$

ここに, v_1 と v_i はそれぞれ光電子とオージェ電子の群速度である。オージェ電子のエネルギー ε 分布はローレンチアン $|\int_0^\infty \exp[-i \int_0^t (\varepsilon - \frac{1}{2}\Gamma) dt'] dt|^2$ が, “PCI シフト”: $\delta(\bar{t}_i) = -1/\bar{r}_i(\bar{t}_i)$ によって変形されて次式のようなになる。

$$P(\varepsilon) = \left| \int_0^\infty \exp[-i \int_0^t (\varepsilon - \frac{1}{2}\Gamma + \delta(t')) dt'] dt \right|^2. \quad (6)$$

ここで、 Γ は自動電離の自然巾(寿命 γ の逆数)である。高エネルギー領域で、 v_1 や v_i が一定と見なせる場合には $P(\varepsilon)$ は解析的に積分が出来る²¹⁾。 $z = \varepsilon + i\Gamma/2$, $Q = (v_i - v_1)/v_i v_1$ として、これは

$$P(\varepsilon) = \frac{\pi Q \exp(\pi Q)}{\sinh(\pi Q)} \cdot \frac{\exp(-2Q \arg z)}{|z|^2} \quad (7)$$

と表される。ここで、 i は虚数単位、 $\arg z$ は複素エネルギー z の偏角である。この公式は、石井等²²⁾によって電子衝撃による内殻電離のPCI過程の解析に適用され実験と極めて良く一致する事が確かめられた。式(7)と実質的に同じ公式はKuchiev and Sheinerman²³⁾によっても独立に導かれた。

結局、PCI効果は時間差をおいて放出される二つの電子波束が邂逅するさいに、それぞれの持つ動径方向の局所的な波数(運動量)を保存するように振る舞う効果であるといえる。式(6)で電子放出の時間差 t についてコヒーレントな足し合わせ(積分)が行われていることからわかるように上記の電子波束は、古典電子とは一致しないし、また、その必要性もない。しかし、PCIシフトが自動電離の自然幅より十分大きいときは、式(6)の積分への寄与は t の比較的狭い領域からに限られるので、この電子波束を、古典電子に付随したものと考えて差しつかえない。もう少し厳密に言えば、式(6)で t を複素数としたとき、被積分関数は鞍点(saddle point)を、 t の作る複素平面上に、1つ持つが、これが t の実軸に十分に近いと考えると良いときには、古典的な解釈を行って良いということである。Ogurtsov¹⁸⁾の古典理論が、実験を良く説明したのはこのような事情があったからである。逆に言えば、“追い越し”は上記のようにして電子の波動関数の境界条件に焼き直されたということになる。

4. オージェカスケードによる光電子のPCI効果

オージェ遷移が1回だけ起きる場合のPCIについては、既述のように約20年余にわたる研究の蓄積があるが、多段階のオージェ遷移におけるPCI効果については研究が始まったばかりである。多数の電子が連続状態にあるときの電子相関の効果がみられる好例の一つとして大変興味深い過程があるので、これについて考えてみよう。

一般に、光によって原子の深い内殻を叩いて電離すると、それよりうえの電子殻との間のオージェ遷移やコスタークローニツヒ(Coster-Kronig)遷移が次々に起こってカスケードになり、1つの光電子と沢山のオージェ電子やコスタークローニツヒ電子が放出される。以下では簡単のためオージェ遷移とコスタークローニツヒ遷移を区別せず、混乱の恐れのない限りオージェ遷移と呼ぶことにする。前節で指摘したように、PCI効果はしきい効果であり、電子の“追い越し”が必要である。光電子のPCI効果を見ることにすれば低エネルギーの極限では、光電子は全てのオージェ電子に追い越されることになって、解析が簡単になる上に、全てのオージェ電子によるPCI効果の集積を見ることになり、興味深い。

早石等によって、そのようなPCI効果がはじめて観測された²⁾。早石等は、最近、Ar原子のK殻イオン化に伴う多価イオン生成過程に対するしきい光電子(Threshold Photo-Electron, TPE)スペクトロスコープ実験を行い、光電子の受けるPCI効果を観測した。彼らは、放射光を用いて、光のエネルギーを掃引しながらゼロエネルギー光電子(しきい光電子)とArイオンとのコインシデンススペクトルをイオンの電荷を分別してとった。Fig. 4に、彼らの実験結果を示す。彼らがとったのは、光のエネルギーを掃引してのスペクトルであるが、しきい値から測った光のエネルギーを光電子のPCIによるエネルギー損失と読めば、光電子のPCIスペクトルにほぼ等価である。以下では、

両者を区別しないで議論することにする。彼らの実験によって次の事柄が明らかになった。

- 1) 生成イオンの価数を分けた TPE スペクトルにおいて、顕著な PCI 効果が見られる。
- 2) イオンの価数が大きいほど、PCI シフトが大きい、価数には比例しない。
- 3) イオンの価数が大きくなっても、PCI ブロードニングはあまり増加しない。

しきい光電子スペクトルに関する、上記の性質は従来の PCI 理論では説明がつかない。単段階の PCI においては、スペクトルのシフトとブロードニングは同じ現象の異なる側面であると考えられるからである。PCI を受けたスペクトルの形は、極く大雑把に言って式 (2) に従う。式 (2) はたったひとつのパラメータ $u\tau$ を持つ ε の関数であるから、 $u\tau$ の値に応じてプロファイルのブロードニングはシフトとともに変化する。オージェカスケードにおいては、各中間状態の寿命の程度の時間差をおいて次々に放出される電子による PCI 効果が蓄積される。これを考慮した理論が必要であり、理論にはカスケードの長さについての情報が新たなパラメータとして入ってくることになる。

原子の内殻空孔状態がオージェカスケードを経て安定化すると考える。カスケード過程を自然に取り入れるとすれば、時間依存の理論を適用するのがふさわしい。以下では、はじめに、もっとも簡単な公式である、Barker and Berry の式 (2) を拡張し、上記の現象の古典論による定性的な理解を試みる。つぎに、時間依存の量子論による式 (6) を拡張し定性的のみならず定量的にも実験結果を再現できることを示してみよう。

さて、原子イオンのオージェ遷移に対する寿命を τ とすると、1 個ずつの電子はポアソン確率 $\exp(-t/\tau)$ に従って、放出される。そこでこのような事象が s 回起こる事象の時間分布は次のようなポアソン分布で与えられる。

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{s-1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (8)$$

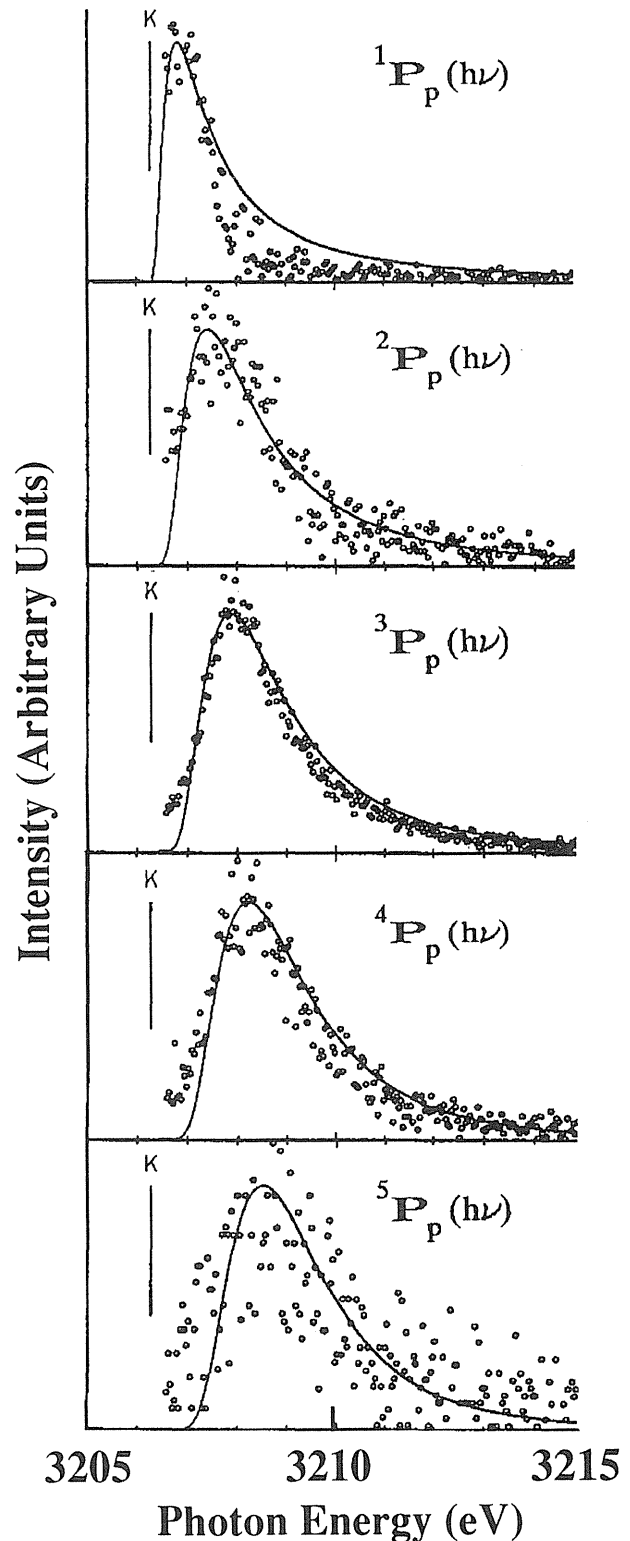


Figure 4. The threshold photoelectron spectra resolved according to the charge state q of the product Ar ions, $^{q-1}P_p(h\nu)$. Circles are experimental, and solid lines are theoretical in terms of eq. (9)(see text). The vertical lines denoted as K represent the K-shell ionization threshold of Ar atoms.

この式を見ると、単段階オージェすなわち $s=1$ の場合と、オージェカスケードすなわち $s>1$ の場合について次のような違いがあることが理解される。 $s=1$ の場合には、 $t \rightarrow 0$ で式 (8) の値は 1 に近づくのに対して、 $s>1$ の場合には 0 に近づく。 $t \rightarrow 0$ の領域は光電離の直後の時間領域であるからこの領域で、オージェ遷移が起これば大きな PCI 効果が起こることになる。 $s>1$ の場合、このような機会は少ないことになる。つまり、複数の電子が光電離の直後の極めて短い時間内に放出されるチャンスは少ないのだから、PCI スペクトルのシフト量の大きい部分は、 $s>1$ の場合、 $s=1$ の場合に比べて抑制されることになる。オージェ電子が沢山出ても PCI 効果によるスペクトルのシフトや幅の増大はあまり期待できない。オージェ電子放出が、時間的にほぼ等間隔に起こると仮定して、時間 t と PCI シフト ε の間の関係を求めると、 $g_s = s [\log(s+1/2) + \gamma]$ ($\gamma = 0.5772..$ はオイラーの定数) とおいて $\varepsilon = (1/\nu t) g_s$ 、となるので、これと、式 (8) から PCI のスペクトルプロファイルを求めると

$$P(\varepsilon) = \left| \frac{dN}{d\varepsilon} \right| = \left| \frac{dN}{dt} \frac{dt}{d\varepsilon} \right| = \frac{g_s^s}{(s-1)!} \frac{\exp(-g_s/\nu t|\varepsilon|)}{(\nu t|\varepsilon|)^{s+1}} \quad (9)$$

となる²⁾。Fig. 4 のスペクトルの中の実線の曲線は、 νt の値を調整して式 (9) を実験値に当てはめた結果である²⁾。実験値との一致は極めて良い。PCI シフトは、式 (9) から

$$E_p = \frac{1}{\nu t} \cdot \frac{2g_s}{s+1} \quad (10)$$

と計算できる。PCI シフトはカスケードの段数 s が大きいとき s でなく $\log s$ に比例して大きくなる。

古典理論で、スペクトルの性質を定性的には理解できるが、定量的評価を行うことは困難である。そこで、量子力学的枠組みとして第 3 節の議論を

多段階過程に拡張することを考える³⁾。原子から放出される電子に番号をつける。光電子を 1 番としてその動径座標を r_1 とする。さらに、 $i=2, 3, \dots, n$ として、 i 番目に放出される電子、すなわち $(i-1)$ 番目に放出されるオージェ電子の動径座標を r_i とする。光電子が全てのオージェ電子よりも遅いとすれば、次々に放出されるオージェ電子は光電子と邂逅し PCI によるエネルギーシフトを受ける。オージェ電子 ($i=2, 3, \dots, n$) が光電子から受ける PCI 効果は (5) 式で与えられる。さらに、 i 番目のオージェ遷移の自然巾を Γ_i とおく。これらを基に次の量を定義しよう。

$$\varepsilon = \sum_{i=2}^n \varepsilon_i, \quad \gamma_q = \sum_{i=q}^n \Gamma_i, \quad \text{and} \quad \delta_q = \sum_{i=2}^q \frac{1}{r_i}. \quad (11)$$

ε はオージェ電子のエネルギーの本来の位置からのずれの合計であり、これは光電子の受けるエネルギー損失に等しい。 γ_q は $q-1$ 番目のオージェ遷移を起こす準位のエネルギー巾である。この準位は、これ以降の全てのオージェ遷移のステップの上に乗っているのだから、エネルギー巾は、最終ステップ ($i=n$) から遡って $q-1$ 番目 ($i=q$) までの自然巾 Γ_i の和になる。式 (5) の解から求められる量、 $1/\bar{r}_i$ は i 番目の電子と光電子との間のエネルギー交換の量の目安を与える。従って、 q 番目の電子が放出されたとき迄に光電子に蓄積されるエネルギー交換の量は i 番目から q 番目迄の電子によるエネルギー交換量の和になる。これを δ_q とした。 i 番目の電子が放出される時刻を t_i とする。ただし、 $t_1=0$ とおく。すると上記の γ_q と δ_q は区間 $[t_{q-1}, t_q]$ で定義されることになるので、区分的にこれらの量で表される量、 $\gamma(t)$ と $\delta(t)$ を次のように定義する。

$$\text{and} \quad \left. \begin{array}{l} \gamma(t) = \gamma_q \\ \delta(t) = \delta_q \end{array} \right\} \quad \text{for} \quad t_{q-1} < t < t_q \quad \text{with } q=2, 3, \dots, n. \quad (12)$$

このようにすると、オージェカスケードがあるときの準位のエネルギー γ とシフト関数 δ を、全ての時間で定義することが出来る。PCIスペクトルは、全てのオージェ電子の可能な全ての放出時刻からの効果をたしあげればえられる。式(6)は次のような時間についての多重積分に拡張される³⁾。

$$P(\epsilon) = \left| \int_0^\infty dt_n \int_0^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_0^{t_4} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \exp \left[-i \int_0^{t_n} (\epsilon - i \frac{\gamma}{2} + \delta) dt \right] \right|^2 \quad (13)$$

この公式をAr原子のK殻電離に伴うオージェカスケードに当てはめて計算してみたので結果を紹介する²⁶⁾。式(13)を実際に計算するには考えられるオージェ遷移のエネルギーと自然巾をカスケードに沿って全て計算しなければならない。この目的のために、多配置ディラックフォックコードのひとつであるGRASP2 (General Purpose Atomic Structure Program 2)²⁴⁾を基にして作られた、Augerプログラム²⁵⁾を使用した。オージェカスケードは、ステップが進むに従って、沢山のパスに枝別れするが、もっとも速度の速い代表的なパスに沿って、遷移エネルギーと自然巾を計算した。これを、式(13)に代入して、余剰エネルギー

Table 1. Shifts and broadenings of the PCI profiles of photoelectrons in Auger cascade after the K-shell photoionization of Ar atoms. Experiment: Experimental data by Hayaishi et al²⁾. Theory: Present calculation.

Product Ion	Shift (eV)		Broadening (eV)	
	Experiment	Theory	Experiment	Theory
Ar ²⁺	0.7	0.3	1.3	0.5
Ar ³⁺	1.3	1.1	2.1	1.4
Ar ⁴⁺	1.7	1.8	2.0	1.8
Ar ⁵⁺	1.9	1.8	2.1	1.8
Ar ⁶⁺	2.2	2.0	2.2	1.9

0.15eVの場合について計算を行った。表1に、PCIシフトとスペクトルの半値巾の計算値を早石等の実験結果と共に示す。実験と理論との一致は極めて良い。さらにFig. 5にAr⁴⁺のスペクトルについての理論計算と実験との比較を示す。高エネルギー側の裾野の引き方を除いて、計算の結果は実験のスペクトルをよく再現していると言えよう。結局、実験的に得られたPCIプロファイルに関する定性的および定量的な性質は理論的に再現できたことになる。

なぜ、これらの傾向が出てくるかについて以下に考察してみよう。まず、式(13)の中でPCIシフトを引き起こすのはシフト関数 δ であることに着目しよう。シフト関数 δ は時間 t に関して、それぞれの区間 $[t_{q-1}, t_q]$ の中では単調に減少する関数になる。そして、遷移の瞬間 t_q に不連続にジャンプする。たとえば、5段階オージェカスケード過程に対するシフト関数 $\delta(t)$ を遷移時刻 t_2, \dots, t_{n-1} , and t_n を適当に選んで模式的に示すと、

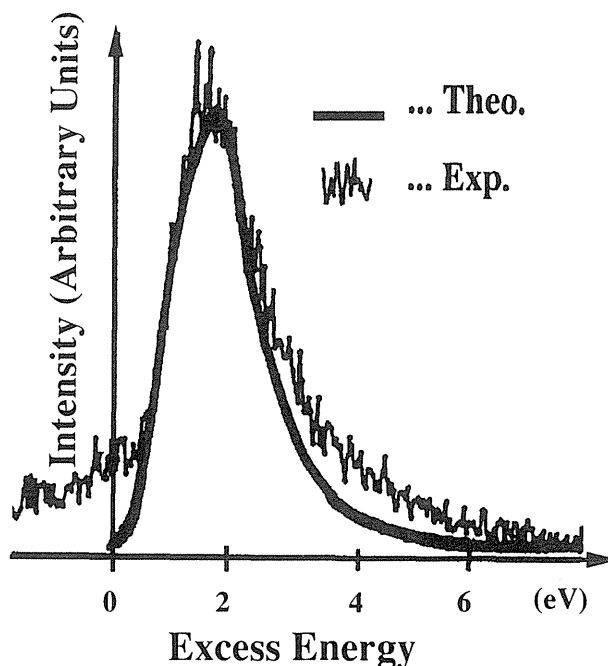


Figure 5. Theoretical PCI profile for the three step Auger cascade of Ar atoms. Non-empirical calculation has been carried out using eq. (13)(see text). Experimental spectrum by Hayaishi et al [2] is also illustrated for comparison.

Fig. 6の様になる。この図からうかがえるように、カスケードのなかのオージェ遷移はひとつ前のオージェ遷移が終わらなければ起きることが出来ない。つまり、全てのオージェ遷移はそれより前のステップのオージェ遷移が終わるのを待たなければならないわけであり、そのために実質的にオージェ遷移が遅らされることになる。したがって、図に示されているように我々はかなり広い時間範囲にわたって $\delta(t)$ がある平均の回りで振動していると考えて良いことになる。すると、単段階の場合よりもむしろ広がり少ないスペクトルを期待できることになる。シフト関数の振動の中心の位置がおおむねスペクトルプロファイルのシフトを与え振動の振幅がスペクトルプロファイルの巾を与える。実際のスペクトルは、可能な遷移時刻の組合せの全てについてたし合わせて得られるが、上で考えたような性質はおおむね保持されると期待して良いであろう。

オージェカスケードのあるときの、PCI効果の研究は、始まったばかりである。上に紹介した研究の他に、最近、Sheinerman²⁸⁾は多体摂道の方法

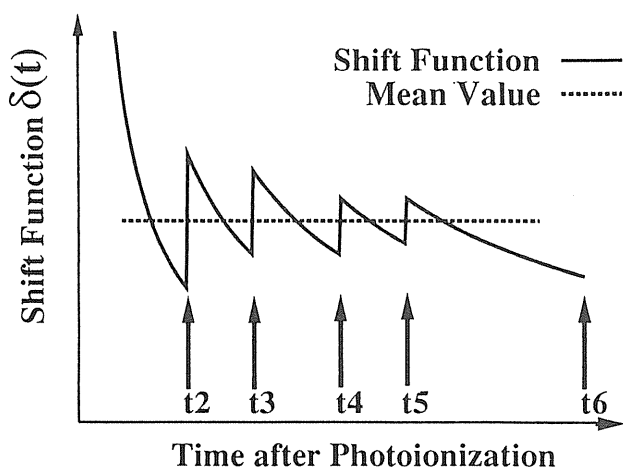


Figure 6. Demonstration of the characteristics of the shift function. The solid line gives a schematic drawing of the shift function $\delta(t)$ for an appropriately chosen set of the time points $t_2, \dots,$ and t_6 , which are indicated by vertical lines under the curves of $\delta(t)$. The dashed line illustrates the mean value of the oscillation in the shift function.

を用いて多電子が相関する場合のPCI効果について議論した。余剰エネルギーが高いときについてのモデル的な計算を行い、PCIプロファイルに、カスケードのステップを反映した構造が出る可能性があることを指摘した。さらに、早石等²⁹⁾はXe L₃殻光電離過程に対して生成イオンの電荷を分離したしきい電子スペクトロスコピー実験を行い、Xe⁴⁺からXe¹¹⁺までのスペクトルを観測し、系統的な解析を行った。

5. まとめ

衝突後相互作用 (PCI) の歴史をたどり、さらに多電子相関効果が重要な役割を果たすオージェカスケードによるPCI効果について最近の成果を紹介した。PCIは内殻光電離の直後の過渡的な状態を探る絶好のプロブである。式(6)や式(13)から理解されるようにPCI効果は内殻光電離後の系の時間的な発展をエネルギー軸に射影する³⁰⁾。PCIの研究が発展することによって連続状態にある多数の電子の間の相関についての理解が深まることが期待されると同時に、PCIがマクロ的な装置では分解できない速い現象を調べるためのプロブとして活用されることが期待される。

謝辞

本稿にかかわる研究は、筑波大学の早石達司氏をはじめ多くの方々の御指導と御助言の下で進められました。本稿をまとめるにあたり、このことを記し感謝いたします。

文献

- 1) A. Niehaus, J. Phys. **B10**, 1845 (1977).
- 2) T. Hayaishi, E. Murakami, Y. Morioka, E. Shigemasa, A. Yagishita, and F. Koike, J. Phys. **B27**, L115 (1994).
- 3) F. Koike, Phys. Lett. **A193**, 173 (1994).
- 4) P. van der Straten, R. Morgenstern and A. Niehaus, Z. Phys, **D8** 35 (1988).
- 5) R. B. Barker and H. W. Berry, Phys. Rev. **151**, 14 (1966).
- 6) F. H. Read, J. Phys. **B10**, L207 (1977).
- 7) A. J. Smith, P. J. Hicks, F. H. Read, S. Cvejanovic, G. C. King, J. Comer, and J. M. Sharp, J. Phys. **B7** L496 (1974).

- 8) P. J. Hicks and J. Comer, J. Phys. **B8** 1866 (1975).
- 9) S. Ohtani, H. Nishimura, H. Suzuki, and K. Wakiya, Phys. Rev. Lett. **36** 863 (1976).
- 10) V. Schmidt, N. Sandner, W. Mehlhorn, M. Y. Adam, and F. Wuileumier, Phys. Rev. Lett. **38** 63 (1977).
- 11) H. Hanashiro, Y. Suzuki, T. Sasaki, A. Mikuni, T. Takayanagi, K. Wakiya, H. Suzuki, A. Danjo, T. Hoshino, and S. Ohtani, J. Phys. **B12** L775 (1979).
- 12) D. Graef and W. Hink, J. Phys. **B19** L221 (1986).
- 13) D. Graef and W. Hink, J. Phys. **B20** 2677 (1987).
- 14) W. Sandner, J. Phys. **B19** L863 (1986).
- 15) W. Sandner and M. Volkel, Phys. Rev. Lett. **62** 885 (1989).
- 16) M. Borst and V. Schmidt, Phys. Rev. **A33** 4456 (1986).
- 17) G. G. Armen, S. L. Sorensen, S. B. Whitfield, G. E. Ice, J. C. Levin, G. S. Brown, and B. Crasemann, Phys. Rev. **A35** 3966 (1987).
- 18) G. N. Ogurtsov, J. Phys. **B16**, L745 (1983).
- 19) A. Russek and W. Mehlhorn, J. Phys. **B19**, 911 (1986).
- 20) G. B. Armen, J. Tulkki, T. Aberg, and B. Grasemann, Phys. Rev. **A36**, 5606 (1987).
- 21) F. Koike, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 2705 (1988).
- 22) H. Ishii, Y. Iketaki, T. Watabe, T. Takayanagi, K. Wakiya, H. Suzuki, and F. Koike, Phys. Rev. **A43** 134 (1991).
- 23) M. Yu Kuchiev and S. A. Sheinerman, Sov. Phys. Usp. **32**, 569 (1989).
- 24) K. G. Dyll, I. P. Grant, C. T. Johnson, F. A. Parpia, and E. P. Plummer, Computer Phys. Commun. **55**, 425 (1989).
- 25) S. Fritzsche and B. Fricke, Phys. Sci. **T41**, 45 (1992).
- 26) F. Koike, (1995) submitted to the 11'th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics.
- 27) Y. Iketaki, T. Takayanagi, K. Wakiya, H. Suzuki, and F. Koike, J. Phys. Soc. Jpn. **57** 391 (1988).
- 28) S. A. Sheinerman, J. Phys. **B27** L571 (1994).
- 29) T. Hayaishi, E. Murakami, Y. Lu, E. Shigemasa, A. Yagishita, F. Koike, and Y. Morioka, (1994) private communication.
- 30) A. Danjo and F. Koike, Phys. Rev. Lett. **62** 741 (1989).

キーワード

オージェ遷移とコスター・クローニッヒ遷移

基底状態の原子は、エネルギーの低い順に、K殻(主量子数 $n=1$ の電子殻)、L殻 ($n=2$)、M殻 ($n=3$) ……に電子が詰まってできあがっている。何らかの方法で、例えば、K殻の電子を1個取り除くと原子は不安定になる。光を出さずに無輻射的に安定化するときこの過程を発見者の名をとってオージェ (Auger) 遷移と呼ぶ。具体的には例えばL殻にあった電子がエネルギーを失ってK殻を埋め、L殻にあったもう一つの電子がエネルギーを得て原子外に放出され、原子はイオン化する。遷移に関与する電子が所属した電子殻の名を並べてK-LLオージェ遷移等と呼び、オージェ遷移

を特定する。一つの電子殻がいくつかの副殻(サブシェル)を持ち、それぞれのエネルギー準位が異なるときがある。この場合は、エネルギーの低い順に番号をつけ、例えば L_1 , L_2 , L_3 のように表わす。オージェ遷移を副殻まで特定して指定するときは、例えば、K- L_1L_2 のように表わす。

L_1-L_2M のように同じ電子殻の副殻間で“オージェ”遷移が起きることがある。通常のオージェ遷移とは性質が異なるのでこれを区別し、コスター・クローニッヒ (Coster-Kronig) 遷移と呼ぶ。一般に、コスター・クローニッヒ遷移は、オージェ遷移にくらべて数倍速く、放出される電子のエネルギーは低い。