

# 電子・イオン多重同時運動量計測法を用いた クラスターの原子間クーロン脱励起の観測

齋藤則生

森下雄一郎

鈴木功

Xiao-Jing Liu

上田潔

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

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

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

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂

東北大学 多元物質科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平

東北大学 多元物質科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平

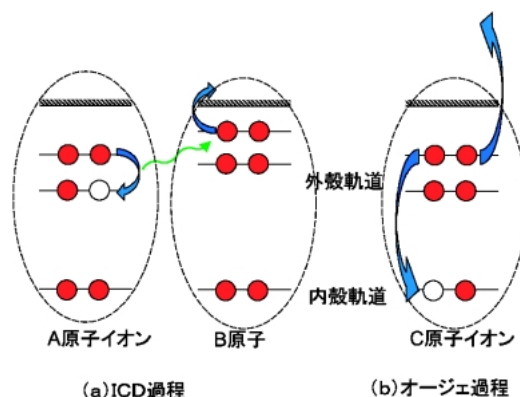
**要旨** 原子間クーロン脱励起という励起状態にある原子が近くにある他の原子にエネルギーを付与して電子を放出させる新しい脱励起過程を実験的に観測することに成功した。この過程は、原子内の脱励起による電子放出であるオージェ過程とは異なり、波動関数の重なりがないと考えられるにも拘わらず起こり、わずかに重なると確率が格段に増す点が重要である。この観測には、電子・イオン多重同時運動量計測法という、1つのイベントごとに放出される全ての荷電粒子の運動量を同時に計測する手法が決め手となった。

## 1. はじめに

原子や分子の近くに他の原子・分子が存在するという環境は、X線を吸収した原子の脱励起過程にどのような影響を及ぼすであろうか。クラスターのファンデルワールス結合や生体(細胞)中などの水素結合が、原子・分子の近くに他の原子・分子が存在するという環境を形成している。これまで、このような環境は、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。

まず、気相など希薄な環境下にある孤立した原子がX線を吸収する過程を考えてみる。X線の吸収により、通常、原子の内殻電子がイオン化される。そして生成された内殻ホールは外殻の電子により埋められ、外殻の電子が放出される(オージェ過程, Fig. 1(b))。ただし、重い元素の深い内殻電子がイオン化された場合には、X線を放出して脱励起する過程が主要となっている(蛍光X線放出)。このような脱励起過程の後でも、原子が未だ励起状態にあれば、原子は電子や蛍光を放出してよりエネルギーの低い状態へと向かう。励起状態によっては、電子放出がエネルギー的にできない場合、放射遷移により、さらに低いエネルギー状態へと向かう。

それでは、固体や分子内の原子がX線を吸収した場合に、脱励起過程はどのようになっているのだろうか? 分子の場合には、解離過程が伴うという相違点はあるものの、その電子的脱励起過程は原子の場合と基本的に同じで



**Fig. 1** Schematic diagrams for the ICD and Auger processes. (a): the ICD process, the inner-valence hole in the A atomic ion is filled with an outer-valence electron and an outer-valence electron in the B atom is ejected. (b) the Auger process, the core hole is filled with a valence electron and an outer-valence electron is ejected in the same C atomic ion.

あると見なされる。一般に、分子のオージェ過程は、内殻ホールを有する原子内で起きるとする理論計算によって上手く説明されてきた。一方、NaClやNaFなどのイオン性結晶においては、原子内でなく原子間にオージェ過程が起きていると仮定しなければ説明できない現象が古くから知られている<sup>1-4)</sup>。このようにオージェ過程は近隣の原子の影響を受けることがある。

孤立系の場合であっても、ある条件を満足すれば、原子

間オージェ過程のような脱励起過程が起こり得ることが、1997年に Ceberbaum らによって予言された<sup>5)</sup>。その条件とは、電子放出による脱励起がエネルギー的に不可能な励起原子の周りに他の原子や分子が存在するというものであり、希ガスクラスターがこの状況を満足する代表的な例である。この新しい過程は原子間クーロン脱励起 (ICD, Interatomic Coulombic Decay) と呼ばれる。ICD 過程は、励起種が、余剰エネルギーを近くに存在する原子等に移動させ、その原子等の外殻電子を効率よく放出させることができる過程を言う。ICD 過程を Fig. 1(a) を用いて説明する。A 原子イオンは内側の外殻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、外側の外殻軌道の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 原子の外殻軌道の電子をイオン化させることができる。このときの放出される ICD 電子のエネルギーは小さい。これに対して、オージェ過程は、Fig. 1(b) のように、C 原子イオン内の外殻軌道の電子が、内殻ホールを埋め、そのエネルギーを C 原子イオン自身の外殻電子が受け取り、高いエネルギーのオージェ電子が放出される。このように ICD 過程はオージェ過程に似ているが別の現象と理解される。すなわち、オージェ過程は内殻電子が関与し、基本的に原子“内”で起き、高いエネルギーの電子が放出されるが、ICD 過程は原子“間”で起き、低エネルギー電子が放出される。そして ICD 過程は、励起種が近くの原子や分子をイオン化させ、電子をさらに放出させることができる。この ICD 過程の理論の発表を受け、多くの実験がなされてきた<sup>6-12)</sup>。

ICD 過程は生体の中でも一定の役割を演じるのではないかと考えられている。放射線 ( $\alpha$ ,  $\beta$ , X,  $\gamma$  線) を吸収した原子や分子は、光電子を放出し、引き続きオージェ過程によりさらに電子を放出する。これらの電子は、一般にエネルギーが大きく、他の原子や分子をイオン化させながらエネルギーを失っていく。結果として、生体 (細胞) が放射線によりダメージを受ける。細胞中の DNA などが放射線により直接イオン化され、切断されることによって細胞が死滅する過程は、大きな割合ではない<sup>13)</sup>。多くは、放射線を吸収した水などから 2 次的に生成された、いわゆる二次電子やラジカルによって、DNA の切断が引き起こされる<sup>14-17)</sup>。このように細胞の死滅に関して二次電子が重要な役割を演じているが、低いエネルギーの電子についてもその寄与は無視出来ない。例えば、1-20 eV のかなり低エネルギーの電子でも、DNA を切断することが近年確認されている<sup>17)</sup>。また、RNA の基本構成物質であるウラシル分子は 1 eV よりもエネルギーの小さい電子によって効率よく分解されることも報告されている<sup>18)</sup>。生体内で低エネルギー電子を生成する過程として、二次電子の生成以外の可能性はないのだろうか？ そこで注目されているのが、電子と同様に多く生成されるイオンの励起状態からさらに低速の電子が放出される ICD 過程である。

励起種が他の原子や分子をイオン化させる似た過程として、ペニングイオン化が知られている。これは、中性励起種が熱的な運動で近づいてくる原子や分子と衝突し、励起種自身はイオン化されないが、近づいてきた原子や分子がイオン化される反応である。ちなみに、ペニングイオン化は、放射線照射効果の研究の中でも見出だされ、最近では、化学反応等で中心的な役割を演ずる HOMO (最高被占有分子軌道) の詳細な研究にとって最も有力な研究手法、電子分光法、にまで磨き上げられている<sup>19-22)</sup>。

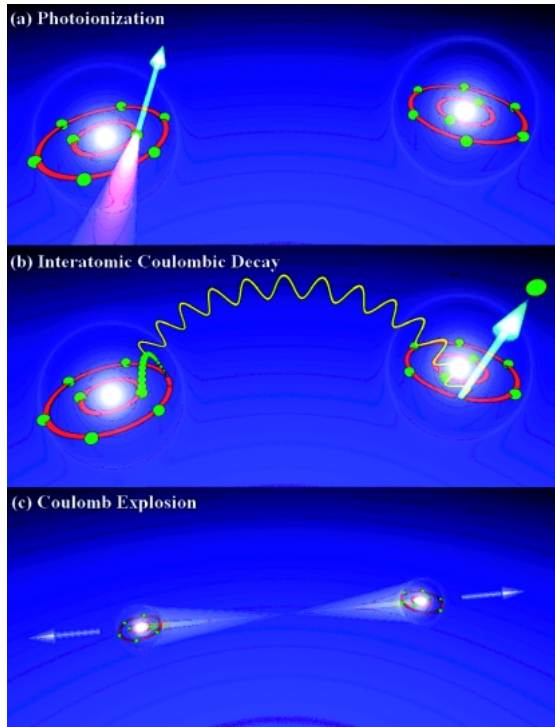
## 2. ICD 過程とは

前述のように、ICD は、励起された原子が近隣の原子にエネルギーを付与して外殻電子をイオン化させる過程である。波動関数の重なりがなくとも起きるが、波動関数の重なりがあれば格段に遷移確率が増加する<sup>7)</sup>。そして、孤立している励起原子が光子を放出して脱励起する寿命は、ナノ秒のオーダーであるのに対して、ICD 過程は 1-100 fs 程度と見積もられている<sup>5)</sup>。そのため、励起原子の周りに他の原子が存在すると放射による脱励起よりも ICD 過程が起きる。

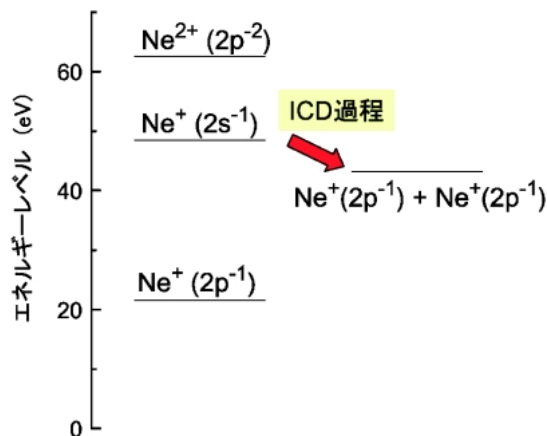
予言された ICD 過程とは具体的にどんな系で実現可能か、Ne クラスター (ダイマー) の場合について紹介する (Fig. 2)<sup>8)</sup>。真空紫外線を吸収した Ne ダイマーは、一方の Ne 原子の 2s 電子を放出し、2s にホールが形成される (Fig. 2(a))。すると、Fig. 2(b) のように、外側の電子である 2p 電子が 2s ホールを埋め、そのエネルギーが他方の Ne 原子に移動し、電子を放出する。この過程が ICD 過程と呼ばれるものである。こうして、Ne ダイマーは 2 価イオンとなるが、ホールは各 Ne に 1 つずつ形成される。そのため、この 2 つの Ne イオンはクーロン反発によって Fig. 2(c) のように解離する。

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、エネルギー的に電子を放出できないが、他の原子をイオン化させよう点である。Fig. 3 に示したエネルギーレベルを表した図を用いてこの点を説明する。最初にイオン化された Ne 原子の 2s ホールのエネルギー (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ができない。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ので、このエネルギーを用いて他の Ne 原子をイオン化す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。

このような ICD 過程が今まで見つけれなかったのは、計測することが困難であったためである。まず、励起原子の近くに他の原子が存在するが、分子ではないというシチュエーションは、液相では実現できるが低速電子の計

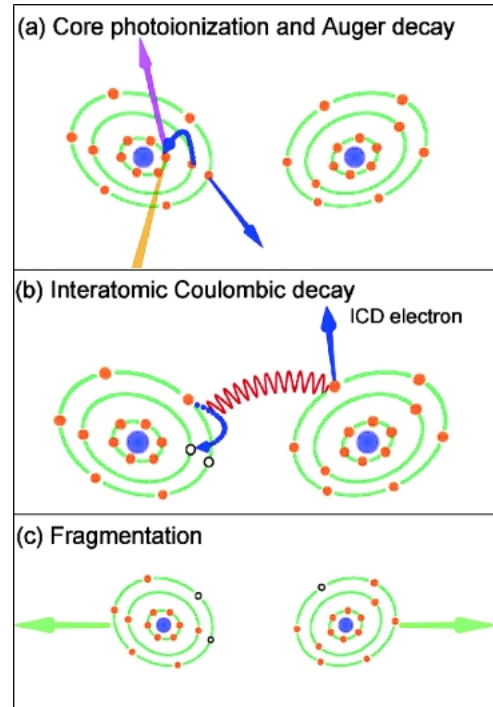


**Fig. 2** Sequence of events observed in the Ne dimer. (a) Creation of a 2s hole in a neon dimer by photoionization; (b) successive interatomic Coulombic decay: the 2s hole is filled by a 2p electron, the excess energy is transferred to the neighboring neon atom causing the ejection of one of its 2p electrons; (c) back-to-back emission of the fragments after Coulomb explosion of the Ne dimer. (Figure 1 in the reference 8)



**Fig. 3** Energy levels of Ne.

測は困難である。そこで、クラスターをターゲットにする試みがなされた。それでも実験的に見出すのは容易ではなかった。それは、放出される電子のエネルギーが0から数eVと小さいため、バックグラウンド電子の影響のため観測が難しかったからである。2003年に Mauburger らが、最初に ICD 過程から生じた電子を見出した<sup>6)</sup>。彼らは大



**Fig. 4** Sequence of events observed in the Ar dimer. (a) Photoionization creates a 2p vacancy in one of the atoms. The 2p vacancy is filled by one of the 3s electrons and a 3p electron is emitted from the same atom (Auger decay). (b) Interatomic Coulombic Decay takes place, in which the 3s vacancy is filled by one of the 3p electrons from the same atom and the excess energy is transferred to the neighboring atom which in turn emits one of its 3p electrons. (c) Fragmentation due to Coulomb explosion takes place. The  $\text{Ar}^{2+}$  and  $\text{Ar}^+$  fragment ions along with the ICD electron emitted in (b) are detected in coincidence. (Figure 1 in the reference 12)

きい Ne クラスターから放出される電子を測定し、2 eV 付近の電子強度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、はっきりと ICD 過程を観測した<sup>8)</sup>。この ICD 過程は、先ほど説明した Ne ダイマーに関する実験である。実験は、解離した2つの Ne イオンの運動エネルギーと ICD 電子のエネルギーを同時に測定する方法により行われた。その結果、2つ  $\text{Ne}^+$  イオンのエネルギーと電子のエネルギーを加えると、Ne の 2s のイオン化のエネルギーと一致し、ICD 過程が起きていることを確実に突き止めたのである。

これまで説明してきた現象は、外殻電子だけが寄与する ICD 過程である。内殻の電子が関与する X 線を吸収した後の脱励起過程においても ICD 過程が起きるのだろうか？ Ar ダイマーについて Fig. 4 を用いて考えてみよう<sup>12)</sup>。まず Fig. 4 (a) のように X 線の吸収によって内殻電子がイオン化されると、オージェ過程によって、内殻ホールが埋められ外殻に2個のホールができる。このときに外殻軌道のうち一番外側の軌道から2つ電子が放出されるとそれ以上脱励起は生じない。また、外殻軌道のうち、

内側の軌道から2つ電子が放出されると、さらにオーージェ過程が起き、3個イオンになる。しかし、Fig. 4(a)のように、外殻の軌道のうち、外側と内側から電子が放出された場合には、励起状態であるが、さらに電子を放出することはできない。このときに Fig. 4(b)のように、外殻軌道の外側の電子によって内側の軌道が埋められ、そのエネルギーが他の原子に移り、さらに電子を放出することが可能である。これにより、2個のイオンと1個のイオンができ、クーロン反発により、クラスターは解離する。したがって、ダイマーから解離した2個と1個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。

### 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として、電子・イオン運動量同時計測法について説明する<sup>23-28</sup>。Fig. 5に装置の概略図を示した。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下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ガウス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。飛行時間分析器の部分の写真をFig. 6に示す。クラスタービーム及びX線の通る位置を矢印で示した。Fig. 5と異なりイオンは左側、電子は右側に加速される。電子の検出側には、ドリフト領域と呼ばれる電界のない領域がある。電子の加速領域の長さは33.7 mmで、ドリフト領域の長さは67.4 mmである。イオンは16.5 mmの加速領域の後にさらに82.5 mmの加速領域がつけられているが、イオンの分析器にはドリフト領域は設けられていない。荷電粒子が通る領域の直径は120 mmである。イオンの検出器は有効直径が80 mmであり、左側に六角形に見える。電子の検出器は、まだ取り付けられていないが、イオンの検出器の1.5倍の大きさを有している。

電子の飛行時間を測定するには、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で利用可能な均等間隔のバンチモードでは、23.6 nsの時間間隔しか得られないため、100 ns以上の時間間隔のあるセベラルバンチモードを利用する。たとえば「6/42-filling + 35 bunches」というモードがある (Fig. 7)。これは、114 nsの間隔のシングルバンチが35回と6×114 ns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。実験に適し

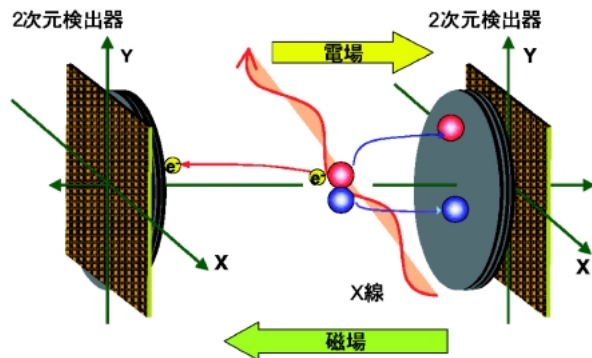


Fig. 5 Schematic diagram of an electron-ion-ion coincidence momentum imaging apparatus.

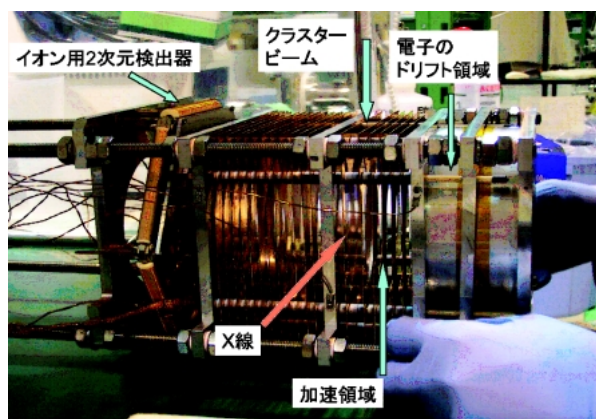


Fig. 6 A photograph of time-of-flight spectrometers.

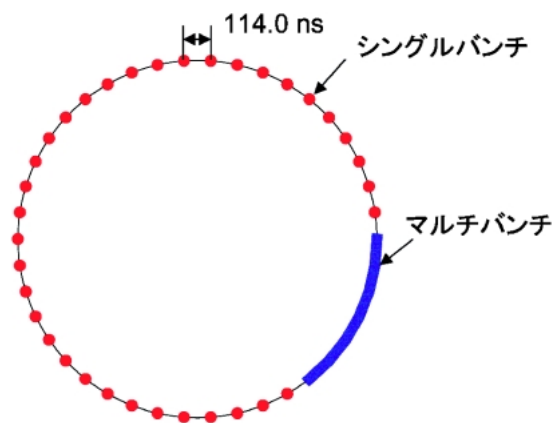


Fig. 7 An example of the several bunch mode, 6/42-filling + 35 bunches, at SPring-8. The red circles denote the single bunches and the blue curve the multi-bunch part. The bunch separation is 114.0 ns.

ていない連続したバンチからの信号は、ゲートをかけて除いている。実験は、バンチと同期して行うため、飛行時間の測定の時間原点は電子蓄積リングのバンチ信号を用いる。荷電粒子の位置の測定には、六角形ディレイライン型



の2次元検出器を用いた<sup>29)</sup>。この2次元検出器は、位置情報を時間情報に変換して計測するものである。飛行時間と検出位置の測定には時間—デジタル変換器 (TDC, c027豊信電子㈱) を用いた。この TDC は、約100 ps の時間分解能、6 ヒットまでの多重時間測定が可能であり、最長計測時間は32  $\mu\text{s}$  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。

$$p_x = \frac{m(x-x_0)}{t}, \quad p_y = \frac{m(y-y_0)}{t} \quad (1)$$

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、電界が強くと、空間分布収束 (Wiley-McLaren 条件<sup>30)</sup>) を満たしていれば、

$$p_z = qE(t-t_0) \quad (2)$$

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<sup>31)</sup>。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<sup>12,32)</sup>。Ar ダイマーに 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 Fig. 8 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、 $\text{Ar}^+$  と  $\text{Ar}^{2+}$  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、Fig. 8 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  $\text{Ar}^+$  と  $\text{Ar}^+$  および  $\text{Ar}^+$  と  $\text{Ar}^{2+}$  である。また Ar トライマーから生成された 3 つの  $\text{Ar}^+$  イオンも観測されている。

まず、Ar ダイマーから  $\text{Ar}^+$  と  $\text{Ar}^{2+}$  に解離するチャン

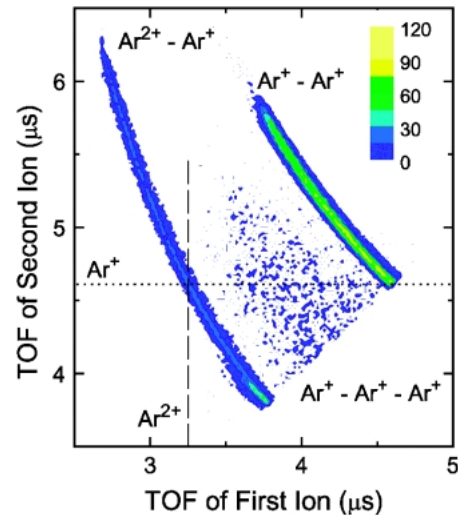
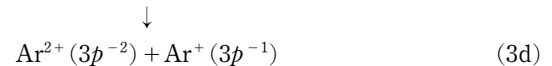
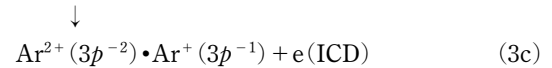
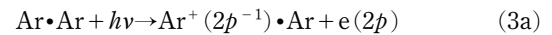


Fig. 8 Ar dimer ion-ion coincidence TOF spectrum. The dashed line shows the time-of-flight for zero-momentum  $\text{Ar}^{2+}$  ions, the dotted line for zero-momentum  $\text{Ar}^+$  ions.

ネルを考えてみる。この場合、(3)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、(3a) X線を吸収した Ar ダイマーは内殻電子を放出し、(3b)オーグェ過程により、2価イオンとなる。このとき Ar ダイマーイオンは励起状態にあり、(3c) ICD過程がおき、3価の Ar ダイマーイオンとなった後に、(3d)  $\text{Ar}^+$  と  $\text{Ar}^{2+}$  に解離する。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  $\text{Ar}^+$  と  $\text{Ar}^{2+}$  と同時に放出される電子を計測した。その結果を Fig. 9 に示す。

Fig. 9(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に加え、2 eV 付近に新たなピークが見られる。このピークが(3c)式の ICD 過程によって生成されたものと推定されるが、以下に検討する。Fig. 9(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、解離エネルギーである。解離エネルギーは 8 eV 付近にピークを示している。Fig. 9(a) は、電子の運動エネルギーとイオンの放出エネルギーの相関図を表している。Fig. 9(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。図中に赤い線は、-1 の傾きをもった直線である。したがって、左側の電子エネルギーが 2

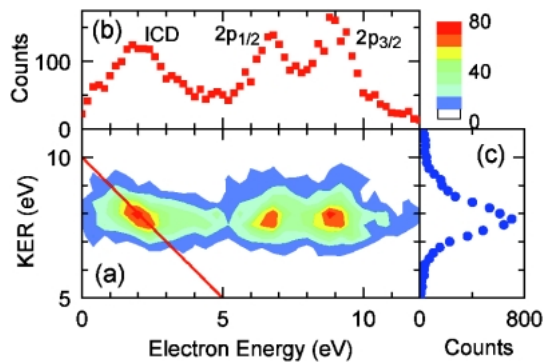


Fig. 9 (a) Relationship between the electron energy and the total kinetic energy release (KER) of the Ar<sub>2</sub> fragmentation into Ar<sup>2+</sup> and Ar<sup>+</sup> measured at 257 eV. (b) Energy distribution of the electron ejected from Ar dimers. (c) The KER of the Ar<sub>2</sub> fragmentation. The red line in (a) is drawn with a slope of -1. Thus, the island on the left hand side in (a) tilts with a slope of -1, suggesting that the sum of the electron energy and the KER is constant. This island corresponds to the ICD process following the atomic Auger decay. (Figure 3 in the reference 12)

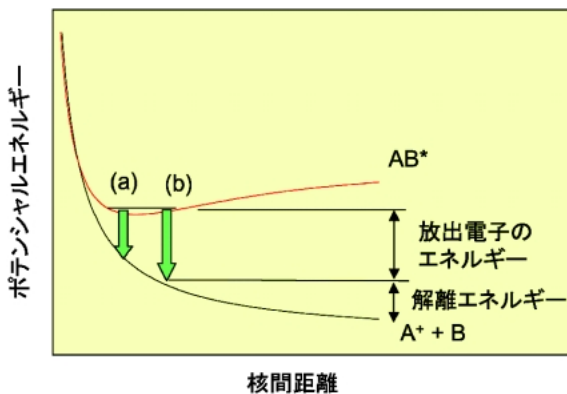


Fig. 10 Model potential energy surfaces for an excited state and a repulsive state.

eV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解離エネルギー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。

電子のエネルギーと解離エネルギーの和が一定という過程を Fig. 10 を用いて説明する。励起状態にある分子 AB\* が電子を放出して A<sup>+</sup> と B に解離する場合を考える。励起状態の AB\* は、結合ポテンシャル上にあるが、電子を放出することによって、反発ポテンシャル上に状態が変化し、解離していく。電子を放出するときの核間距離によって電子の放出エネルギーが変化し、同時に解離エネルギーも変化することがわかる。一方、放出電子エネルギーと解離エネルギーの和は、励起状態のエネルギーと最終生成物のエネルギーの差で定まり一定である。したがって、Fig.

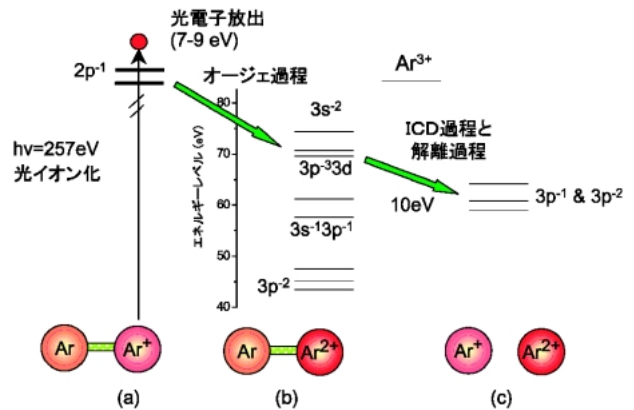


Fig. 11 Energy levels of Ar atom and Ar dimer.

9(a)のように、電子のエネルギーと解離エネルギーとの和が一定ということは、何らかの中間状態を経てから、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 (Fig. 11) を用いて考えてみる。まず、X線を吸収した Ar ダイマーは、Fig. 11(a)のように、一方のサイトに内殻ホールが形成され、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、Fig. 11(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<sup>-1</sup> 3p<sup>-1</sup>)、70.6 eV (3p<sup>-3</sup>3d)などの状態がある。これらの状態は、Ar<sup>3+</sup>のエネルギーレベル (84.3 eV) より低いため、片方のサイトで3価イオンは形成されない。一方、最終状態は、Fig. 11(c)のように Ar<sup>+</sup> と Ar<sup>2+</sup> 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などが存在する。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<sup>2+</sup>(3p<sup>-3</sup>3d)-Arの状態が当てはまることがわかる。したがって、オージェ過程によって Ar<sup>2+</sup>(3p<sup>-3</sup>3d)-Arから脱励起した Ar ダイマーイオンから Ar<sup>+</sup> と Ar<sup>2+</sup> が生じていることがわかる。Ar原子の3価イオンよりも低い状態の Ar<sup>2+</sup>(3p<sup>-3</sup>3d)-Arから、電子を放出しているため、ここで観測した解離過程は、ICD過程を経て生じていることがわかる。したがって、Arダイマーの内殻イオン化から(3)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。

つぎに Ar ダイマーから Ar<sup>+</sup> と Ar<sup>+</sup> に解離するチャンネルを考える<sup>33)</sup>。Fig. 12は、Arダイマーに257 eVを照射したときに、Arダイマーから生成される Ar<sup>+</sup> と Ar<sup>+</sup> と同時に放出される電子のエネルギースペクトルとクラスターの解離時に放出されるイオンの運動エネルギーとの関係を表している。Fig. 12(b)は、放出される電子のエネルギースペクトルである。内殻の光電子である 2p<sub>1/2</sub> と 2p<sub>3/2</sub> が観測されているが、低エネルギーの電子は観測されてい

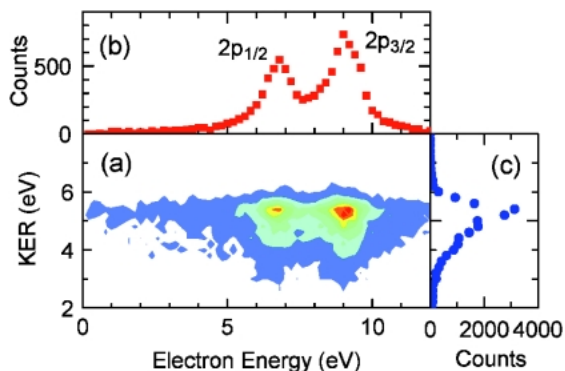
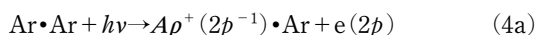


Fig. 12 (a) Relationship between the electron energy and the total kinetic energy release (KER) of the Ar<sub>2</sub> fragmentation into Ar<sup>+</sup> and Ar<sup>+</sup> measured at 257 eV. (b) Energy distribution of the electron ejected from Ar dimers. (c) The KER of the Ar<sub>2</sub> fragmentation.

ない。この Ar<sup>+</sup> と Ar<sup>+</sup> に解離するチャンネルは、次の式で表される脱励起過程を抽出しているため、光電子以外の電子が観測されていないと考えられる。



すなわち、(4a) Ar ダイマーが X 線を吸収して内殻電子である 2p 電子を放出する。そして(4b)原子内のオージェ過程によって、オージェ電子を放出し、1つの Ar 原子に2個のホールが生成される。そして、(4c)一方の Ar 原子に生成された2個のホールのうちの1つが他方の Ar 原子に移動し、(4d) Ar<sup>+</sup> と Ar<sup>+</sup> へと解離する。(4b)において、原子間オージェによって双方の Ar 原子にホールが形成されることも考えられるが、等核クラスターの場合に原子間オージェ過程は考えにくい。Fig. 12(c)は解離エネルギーを表しており、Ar ダイマーの2価イオン化が Ar<sup>+</sup> と Ar<sup>+</sup> に解離するときにおおよそ5.4 eVのエネルギーを放出することがわかる。この5.4 eVの解離エネルギーは Ar ダイマーの核間距離が約2.7 Åに相当し、平衡核間距離3.8 Åより約1 Åも小さい。Ar<sup>2+</sup>・Arの平衡核間距離がおおよそ3 Åであることから(4)の反応式を支持していると考えている<sup>33)</sup>。Fig. 12(a)は、運動エネルギー放出と電子エネルギーとの関係を示している。光電子のピークに対応して解離が起きているのが見えるが、ICD過程がないため小さい光電子のエネルギーに対応した構造はない。

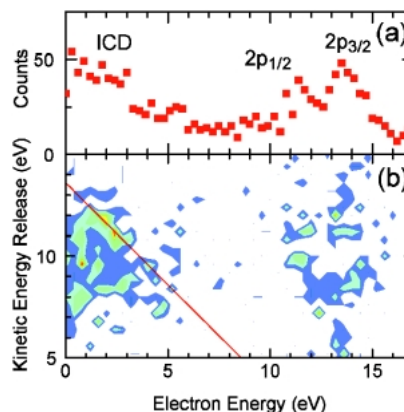


Fig. 13 (a) Energy distribution of the electron ejected from Ar trimers. (b) Relationship between the electron energy and the total kinetic energy release of the Ar<sub>3</sub> fragmentation into three Ar<sup>+</sup> ions measured at 262 eV.

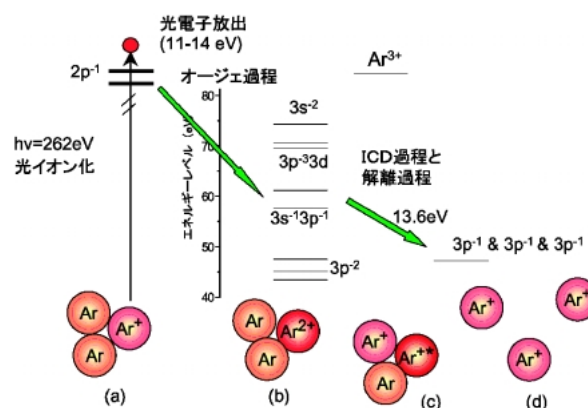


Fig. 14 Energy levels of Ar atom and Ar trimer.

## 5. Ar トライマーからの ICD 過程

先の節において、Ar ダイマーからの ICD 過程について説明したが、励起原子の近くにさらに原子がある場合にも、ICD過程が起きると予想される。そこで、3個の Ar 原子から成る Ar トライマーからの ICD 過程を調べるために、3つ Ar<sup>+</sup> イオンと電子との同時計測を行った<sup>32)</sup>。その結果を Fig. 13に電子のエネルギースペクトルとエネルギー相関図として示した。放出電子の運動エネルギー分布 Fig. 13(a)は、Ar<sup>+</sup> と Ar<sup>2+</sup> のチャンネルと同様、低エネルギー付近で強度が見られる。解離エネルギーと放出電子エネルギーの相関図 Fig. 13(b)を見ると、データはばらついてはいるが、電子のエネルギーと解離エネルギーの和が13.6 eVと一定になるチャンネルが見られる。この解離チャンネルのエネルギーダイアグラムを Fig. 14に示す。X線を吸収した Ar トライマーは、Fig. 14(a)のように、1つの Ar 原子に内殻ホールが形成され、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、Fig. 14(b)のように1つ

の Ar 原子に 2 つのホールが形成される。そして、ICD 過程により Fig. 14(d) のように 3 つの Ar<sup>+</sup> イオンとなり、解離していきと考えられる。このとき、Fig. 14(b) の中間状態と Fig. 14(d) の最終状態とのエネルギーの差は 13.6 eV と実験的に測定されているので、Fig. 14(b) の中間状態は、Ar<sup>2+</sup> (3s<sup>-1</sup>3p<sup>-1</sup>)-Ar-Ar の状態であると判別できる。この状態は、Ar<sup>3+</sup> のエネルギーレベルより低いので、ここで観測した解離過程は、ICD 過程を経て生じていることがわかる。ところで、Fig. 14(b) の 2 個の中間状態は、Ar トライマーの 1 つの原子に 2 つのホールがあり、一度の ICD 過程により、電荷が 3 つ原子に分散すると考えるのは適切でない。そこで、Fig. 14(b) の状態は、Fig. 14(c) で示したように、Ar トライマーの 2 つの原子に 1 つずつホールがある状態を経て、さらに ICD 過程により、3 つ Ar<sup>+</sup> イオンに電荷が分散し、解離していきと考えている。

## 6. おわりに

本トピックでは、Ar クラスタにおける原子間クーロン脱励起の電子・イオン運動量同時計測法を用いた観測について紹介した。外殻の電子のイオン化に伴う励起状態からだけではなく、内殻励起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。

電子・イオン運動量同時計測法は、2次元検出器・TDCを用いた計測法で、イベントごとに全立体角に放出された荷電粒子を測定することができる。そのため原子分子のダイナミクスに関して多くの情報を得ることができる。一方で全ての荷電粒子を集めるために電子のエネルギー分解能についてある程度犠牲を払わなければならない。しかし、電子・イオン運動量同時計測法は、紹介例のように脱励起のダイナミクスを観察するだけでなく、分子座標系における放出電子の角度分布、励起対称性を分離した励起断面積の測定や励起・イオン化した分子の形状変化をプローブすることも可能である。これらの特徴を踏まえ、今後も原子・分子の動的現象の観測を続けていく予定である。

## 謝辞

本研究は、課題番号2005B0408および2005B0497-NSb-npにより 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て行なわれました。また、本研究の装置開発や測定にあたっては、共同研究者や放射光施設担当者等の多くの方々のご協力を受けました。個々のお名前をあげて感謝いたします。為則雄祐氏、James Harries 氏 (SPring-8/JASRI)、大浦正樹氏、山岡人志氏 (理研)、Georg Prümper 氏、Toralf Lischke 氏、福澤宏宣氏 (東北大)、加藤昌弘氏 (産総研)。

- 1) Y. Yafet and R. E. Watson: Phys. Rev. B 16, 895 (1977).
- 2) T. A. Green and D. R. Jennison: Phys. Rev. B 36, 6112 (1987).
- 3) J. A. D. Matthew and Y. Komninos: Surf. Sci. 53, 716 (1975).
- 4) G. K. Wertheim, J. E. Rowe, D. N. E. Buchanan and P. H. Citrin: Phys. Rev. B 51, 13669 (1995).
- 5) L. S. Cederbaum, J. Zobeley and F. Tarantelli: Phys. Rev. Lett. 79, 4778 (1997).
- 6) S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenhahn and T. Möller: Phys. Rev. Lett. 90, 203401 (2003).
- 7) V. Averbukh, I. B. Muller and L. S. Cederbaum: Phys. Rev. Lett. 93, 263002 (2004).
- 8) T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schossler, A. Knapp, M. Kasz, 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).
- 9) G. Öhrwall, M. Tchapyguine, M. Lundwall, R. Feifel, H. Bergersen, T. Rander, A. Lindblad, J. Schulz, S. Peredkov, S. Barth, S. Marburger, U. Hergenhahn, S. Svensson and O. Björneholm: Phys. Rev. Lett. 93, 173401 (2004).
- 10) V. Averbukh and L. S. Cederbaum: Phys. Rev. Lett. 96, 053401 (2006).
- 11) T. Aoto, K. Ito, Y. Hikosaka, E. Shigemasa, F. Penent and P. Lablanquie: Phys. Rev. Lett. 97, 243401 (2006).
- 12) 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).
- 13) B. D. Michael and P. A. O'Neill: Science 287, 1603 (2000).
- 14) C. M. DeLara, T. J. Jenner, K. M. S. Townsend, S. J. Marsden and P. O'Neill: Radiat. Res. 144, 43 (1995).
- 15) J. K. Wolken, E. A. Syrtad, S. Vivekananda and F. Turiček: J. Am. Chem. Soc. 123, 5804 (2001).
- 16) J. E. Aldrich, K. Y. Lam, P. C. Shragge and J. W. Hunt: Radiat. Res. 63, 42 (1975).
- 17) B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels and L. Sanche: Science 287, 1658 (2000).
- 18) G. Hanel, B. Gstir, S. Denifl, P. Scheier, M. Probst, B. Farizon, M. Farizon, E. Illenberger and T. D. Mark: Phys. Rev. Lett. 90, 188104 (2003).
- 19) K. Ohno, M. Yamazaki, S. Maeda and N. Kishimoto: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 142, 283 (2005).
- 20) N. Kishimoto, Y. Hagihara, K. Ohno, S. Knippenberg, J.-P. Francoise and M. S. Deleuze: J. Phys. Chem. 109, 10535 (2005).
- 21) T. Horio, M. Yamazaki, S. Maeda, T. Hatamoto, N. Kishimoto and K. Ohno: J. Chem. Phys. 123, 194308 (2005).
- 22) 岸本直樹・大野 公：日本真空協会，真空 48, 403 (2005).
- 23) 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).
- 24) 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).
- 25) 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).
- 26) 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).
- 27) N. Saito, A. De Fanis, K. Kubozuka, M. Machida, I. H. Suzuki, M. Takahashi, H. Yoshida, A. Cassimi, A. Czasch, R. Dorner, L. Schmidt, V. McKoy, K. Wang, B. Zimmermann, I. Koyano and K. Ueda: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 36, L25 (2003).
- 28) 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).
- 29) Roentdek <http://www.roentdek.com> を参照.
- 30) W. C. Wiley and I. H. McLaren: Rev. Sci. Instr. 26, 1150 (1955).
- 31) 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).
- 32) 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).
- 33) K. Ueda, X.-J. Liu, G. Prümper, H. Fukuzawa, Y. Morishita and N. Saito: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (in press).

## ● 著者紹介 ●

**齋藤則生**

産業技術総合研究所 計測標準研究部門  
室長

e-mail: norio.saito@aist.go.jp

専門：原子分子・放射線計測

**【略歴】**

1984年3月早稲田大学理工学研究科修士課程終了，1990年東京工業大学博士（理学），電子技術総合研究所を経て2005年4月より現職

**Xiao-Jing Liu**

東北大学 多元物質科学研究所 学振特別研究員

e-mail: xjliuxjliu@gmail.com

専門：原子分子

**【略歴】**

2001年7月 Univ. of Sci. & Tech. of China（中国科学技術大学）博士課程修了（博士号（PhD）取得）中国科学技術大学，東北大学を経て2006年4月より現職

**森下雄一郎**

産業技術総合研究所 計測標準研究部門  
特別研究員

e-mail: aist-morishita@aist.go.jp

専門：原子分子・放射線計測

**【略歴】**

2000年3月東京大学理学系研究科博士課程終了，2003年東京大学博士（理学），理化学研究所を経て2003年6月より現職

**上田 潔**

東北大学 多元物質科学研究所 教授

e-mail: ueda@tagen.tohoku.ac.jp

専門：原子分子

**【略歴】**

1982年京都大学工学研究科博士課程終了，東北大学科学計測研究所を経て2003年4月より現職

**鈴木 功**

産業技術総合研究所 計測標準研究部門  
客員研究員/高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 共同研究員

e-mail: isao-suzuki@aist.go.jp

専門：原子分子・放射線計測

**【略歴】**

1970年3月東京大学理学系研究科修士課程終了，1977年年東京大学博士（理学），電子技術総合研究所を経て2006年4月より現職

---

---

# Interatomic Coulombic Decay from clusters using an electron-ion multiple momentum coincidence technique

**Norio SAITO**

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),  
NMIJ, Tsukuba, Ibaraki 305-8568 Japan

**Yuichiro MORISHITA**

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),  
NMIJ, Tsukuba, Ibaraki 305-8568 Japan

**Isao H. SUZUKI**

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),  
NMIJ, Tsukuba, Ibaraki 305-8568 Japan  
Institute of Material Structure Science, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801  
Japan

**Xiao-Jing LIU**

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,  
Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

**Kiyoshi UEDA**

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,  
Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

**Abstract** We have successfully observed interatomic Coulombic Decay (ICD) from clusters, which transfers an excited energy in an atomic ion to a neighboring species which subsequently releases its energy by emitting an electron. This ICD process is different from Auger decay which is intra-atomic transition. The ICD process is not negligible even without overlap of the wavefunction and the probability of the ICD process increases significantly with small overlap of the wavefunction. An electron-ion multiple momentum coincidence technique, which can record momenta of all the charged particles in each event, enables us to observe the ICD process.

---