

Ne-Kr 混合クラスターにおける基底状態のイオンへの電子移動による低エネルギー電子生成

YOU Daehyun

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 2 丁目 1-1

福澤宏宣

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 2 丁目 1-1

上田 潔

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 2 丁目 1-1

要旨

孤立した原子を内殻光イオン化させるとオージェ緩和により安定な状態へ緩和する。一方、ファンデルワールスクラスター等の弱い相互作用により結合している系においては、より複雑な多重緩和過程（緩和カスケード）を経て緩和する。X線照射の際に放出される数多くの低エネルギー電子は、こうした緩和カスケードを経て生成されると考えられているが、その過程の詳細は完全には理解されていない。最近、電子移動型電子緩和過程（ETMD過程）が、基底状態のイオンにより効率よく引き起こされることが理論的に予測され、低エネルギー電子の生成過程として重要な役割を担っていると考えられている。本研究では、オージェ緩和により生成した多価イオンが起こすETMD過程に注目し、電子・イオン運動量多重同時計測法により観測した。

1. はじめに

物質にX線を照射すると光イオン化により内殻軌道の電子が放出される。内殻に空軌道がある状態は不安定で、オージェ緩和により安定化する。このとき、状態にもよるが、100 eV以上のエネルギーを持つオージェ電子が放出される¹⁾。この他にも物質にX線を照射すると、数十 eV程度以下の低エネルギー電子も多く放出されることが知られている。このような低エネルギー電子は、生体内でデオキシリボ核酸（DNA）の鎖を切断し、生体分子を壊す原因となり得る²⁾。このため、X線照射による低エネルギー電子の生成過程を理解することは、生体分子の放射線損傷機構を理解する上で重要であると考えられている。

これまで物質にX線を照射した際に放出される低エネルギー電子は、光電子やオージェ電子が物質の構成原子により非弾性散乱されることにより生成されていると考えられてきた。Cederbaumらは1997年に、ファンデルワールス力のような弱い相互作用によって結合されているクラスターにおいて起こる、新たな電子緩和過程による低エネルギー電子生成機構を理論的に予測した³⁾。この電子緩和過程は、原子間クーロン緩和（interatomic Coulombic decay; ICD）過程と呼ばれる。この過程は、クラスター内の励起状態イオンが、近接する他の原子や分子をイオン化させることで電子緩和する過程である（Fig. 1）。最近、水における低エネルギー電子生成の重要な役割を果たすことが示唆されるなど^{4,5)}、ICD過程は理論⁶⁾と実験⁷⁾研究にわ

たり大きな注目を受けている。特にオージェICDカスケードと言われるオージェ緩和から引き続き起こるICD過程⁸⁻¹⁰⁾は、低エネルギー電子と反応性の高いラジカルを生成するため、放射線損傷との強い関連性が推測されている^{11,12)}。

ICD過程は励起状態の電子が原子内の安定な状態へ遷移することで起こるので、ICDの始状態は近隣の原子あるいは分子をイオン化するのに十分なエネルギーを持たなければならない。Stumpfらは2013年に、エネルギー的に安定なイオンでも、電子移動型電子緩和（electron transfer mediated decay; ETMD）過程¹³⁾により、緩和することを理論的に予測した¹⁴⁾。Fig. 2にETMD過程の模式図

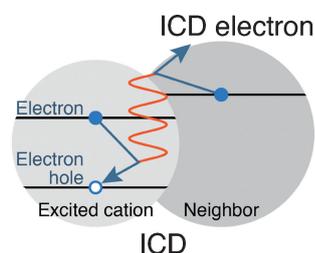


Fig. 1 (Color online) Schematics of interatomic Coulombic decay; ICD³⁾. When excitation energy of an excited ion is not enough to ionize the excited ion, but enough to ionize neighbor atom/molecule, the excited ion decays and neighbor atom/molecule is ionized by ICD. Filled blue discs indicate active electrons, and the positive charges are indicated by empty blue circles.

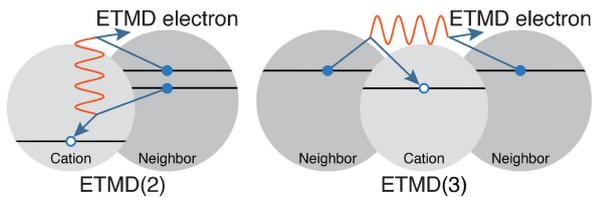


Fig. 2 (Color online) Schematics of electron transfer mediated decay; ETMD¹³. An electron in an atom/molecule is transferred to an ionic atom/molecule. Another electron from the atom/molecule or another atom/molecule is emitted by the excess energy in the electron transfer. ETMD is classified as ETMD (2) and ETMD (3) according to the number of species involved.

を示す。ETMD 過程は、イオンが近隣の原子や分子から電子を受け取り、その時にできる余剰エネルギーで近隣の原子や分子をイオン化させて、系全体が無輻射電子緩和する過程である。ETMD 過程は、関与する原子や分子の数から、ETMD (2) と ETMD (3) に分類される。どの ETMD 過程も 2011 年に観測されたが^{15,16}、観測された ETMD 過程は励起状態を始状態とするものであった。ETMD 過程は、近隣の原子や分子をイオン化させるという点において、ICD 過程と似ている。ICD 過程を引き起こす相互作用は、長距離力の双極子-双極子相互作用であるが、ETMD 過程は近距離力の電子交換相互作用による。このため、一般に ETMD 過程は ICD 過程よりも遅く、起こりにくい¹³。しかし、ICD 過程がエネルギー的に禁制であれば ETMD 過程は支配的な過程になり得る¹⁶。もし安定なイオンが ETMD 過程を起こすのであれば、安定なイオンがいつかは低エネルギー電子の源になり得るということであり、低エネルギー電子の生成機構として重要な機構となり得るのである。

ここで例として、Stumpf らが予測した NeKrKr 3 量体における ETMD 過程を、**Fig. 3** を用いて紹介する¹⁴。

Step 1: NeKrKr に軟 X 線を照射してクラスター中の Ne を 1s 光イオン化させる。

Step 2: 内殻に空孔がある Ne⁺ は不安定な状態であり、オージェ緩和によって基底状態の Ne²⁺ になる。

Step 3: 基底状態の Ne²⁺ は近隣の Kr から電子を受け取り、もう一つの Kr から電子を放出させる (ETMD (3) 過程)。

Step 4: 生成した 1 つの Ne⁺ と 2 つの Kr⁺ がクーロン爆発により放出される。

彼らの計算結果によると NeKrKr の 3 量体では ETMD は数 ps の寿命を持ち、より多くの原子から構成されるクラスターでは 1 ps 未満の寿命で起こり得る。本研究では Ne-Kr 混合クラスターを標的試料とし、基底状態の Ne²⁺ から起こる ETMD 過程を実験的に観測することを目的とした¹⁷。

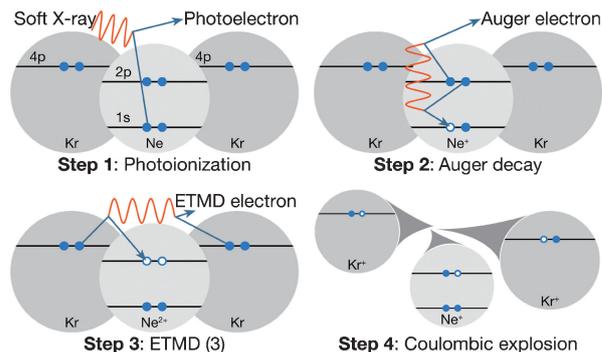


Fig. 3 (Color online) Schematics of process investigated. First step (photoionization): an ionizing X-ray photon ejects a Ne 1s electron (photoelectron) from a Ne atom in the Ne-Kr mixed cluster. Second step (Auger decay): Auger decay of the resulting Ne ion leads to a dication with two holes in the valence shell and an ejected electron (Auger electron). Third step (ETMD (3)): one of the electrons of a neighboring Kr atom fills one of the Ne valence holes, and one of the valence electrons of another Kr atom is ejected (ETMD electron). Fourth step (Coulomb explosion): the cluster explodes by Coulomb repulsive forces, and releases one singly charged Ne ion and two singly charged Kr ions. Filled blue discs indicate active electrons, and the positive charges are indicated by empty blue circles. Reproduced from ref. 17.

2. Ne-Kr 混合クラスターの生成

本実験で用いた系は Ne-Kr 混合クラスターである。Ne ガスと Kr ガスを流量調整により 60 : 1 の比で混合し、160 K に冷却した孔径 80 μm のノズルから真空槽に噴出して Ne-Kr 混合クラスターを生成した。ノズルの背圧は 0.6 MPa であった。Kr 原子は凝縮しやすいが Ne 原子は凝縮しにくい。このため、ガスの混合比がそのままクラスター内の成分比にはならない。後述するイオン 3 重同時計測信号における Ne⁺-Ne⁺-Kr⁺ と Ne⁺-Kr⁺-Kr⁺ の信号強度比と、これらのイオン組を生成する過程の分岐比の考察から、クラスター内の Ne と Kr の成分比は 4 : 1 と見積もった。

3. 電子・イオン運動量多重同時計測

測定は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL17SU¹⁸) の b ブランチで実施した。本実験では放射光のパルス性を利用し、放射光照射から電子あるいはイオンを検出するまでの時間 (飛行時間) を測定する。このため、パルス間隔が離れているバンチモードが必要である。本実験では SPring-8 の F モード (1/14-filling + 12 bunches) を用いた。F モードは 342 ns 間連続するバンチ 1 つと 342 ns 間隔のシングルバンチを 12 個持つ時間構造である。光子エネルギーは、Ne 1s イオン化しきいエネルギー (870 eV) より高い 878 eV と 888 eV、および閾値以下の 860 eV に設定した。

放射光をクラスタービームに照射し、ディレイライン型

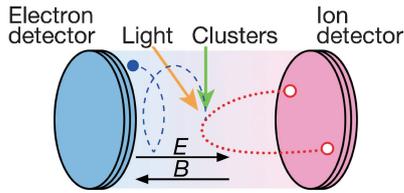


Fig. 4 (Color online) Schematics of our experimental setup. The electron-ion three-dimensional momentum coincidence spectrometer was used in order to measure momentum-resolved electrons and ions produced by the series of events²⁰⁻²²). The spectrometer consists of two time-of-flight spectrometers equipped with delay-line type position-sensitive detectors. The left detects electrons, and the other detects ions. Those face each other with the reaction point between them. The knowledge of position and arrival time on the detectors allows us to extract information about the three-dimensional momentum of each particle. The filled blue disc indicates an electron, and the empty red ones indicate ions.

位置敏感検出器を備えた飛行時間型運動量分光計により、電子とイオンの検出位置と飛行時間を多重同時計測した²⁰⁻²²)。Fig. 4に実験装置の模式図を示す。クラスタービームは装置の上方から鉛直方向に導入し、放射光は水平方向に入射する。クラスタービームと放射光の交差点が反応点となる。電子用とイオン用の運動量分光計は、反応点を挟んで向かい合わせに設置される。電場を印加することで電子とイオンを反対方向に加速し、電子については印加した磁場も用いてそれぞれの検出器方向へと導く。電子およびイオンの検出位置と飛行時間から3次元運動量を求めることが出来る。

4. 結果

実験では、標的とする過程により生成する電子やイオンだけでなく、様々な事象により生成した電子やイオンが検出される。その中から注目する過程により生成するイベントを抽出する必要がある。本研究で着目する過程では、Fig. 3に示したように、1つのNe⁺と2つのKr⁺が放出されると予測される。そこでまず初めにこれら3つの原子イオンが検出されるイベントを抽出する。

Fig. 5に3つのイオンが検出されたイベントの、イオンの飛行時間スペクトルを示す。光子エネルギーは888 eVである。Fig. 5aは3つの検出イオンの内、1番目に検出されたイオンの飛行時間スペクトルである。本研究の実験条件では、生成時に運動量を持たないイオンの飛行時間は、運動量分光計の長さと同程度の電場、およびイオンの質量電荷比から、Ne⁺では3.2 μ s、Kr⁺では6.5 μ sと予測される。測定された飛行時間スペクトルには、これらの時間を中心に広がったピークとしてそれぞれのイオンが観測されている。ピーク広がりを持つのは、クラスター中にイオンが複数生成すると、互いの電荷によりクーロン反発力を受け、運動量を持って飛び出すためである。なお、2.3 μ s付

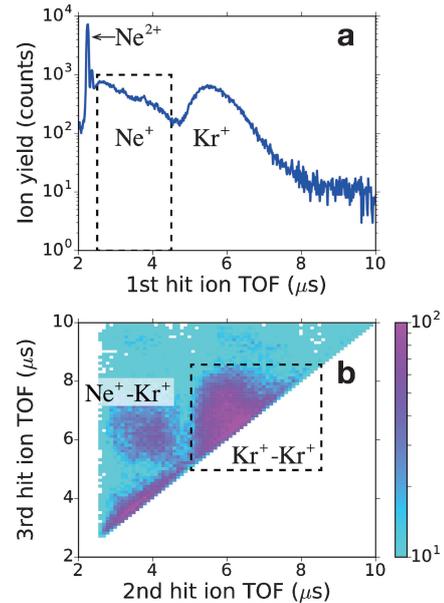


Fig. 5 (Color online) Time-of-flight (TOF) spectra of ions released from Ne-Kr mixed clusters showing results filtered for events in which three ions were detected in coincidence. The photon energy used was 888 eV. (a) TOF of the first ion arriving at the detector. The region surrounded by a dashed line was used to select events for a Ne monocation. (b) TOFs of the second ion versus the third ion detected in coincidence with the Ne ion as the first ion. The region surrounded by a dashed line was used to select events in which two Kr monocations were detected. The scale bar indicates counts. Reproduced from ref. 17.

近には鋭いピークが観測されているが、これはクラスタリングしていないNe原子をイオン化して生成したNe²⁺イオンによるものである。原子がイオン化される場合にはクーロン反発力を受けないので、鋭いピークとして観測されるのである。本研究で着目する過程では、1番目に検出されるイオンはNe⁺であるはずなので、破線に囲んだ飛行時間領域を選択した。Fig. 5bはこの条件の下で検出された2番目と3番目イオンの飛行時間を示したものである。本研究で着目する過程では2番目と3番目に検出されるべきイオンはともにKr⁺であるので、破線に囲んだ飛行時間領域を選んだ。このようにして1つのNe⁺と2つのKr⁺が生成されたイベントのみを選択した。本稿では、これら3つのイオンの組を「標的イオン組」と呼ぶことにする。

次に標的イオン組と同じクラスターから放出された電子を抽出する。Fig. 6a-cはイオンと電子の相関を示した図である。光子エネルギーは888 eV (a)、878 eV (b)と860 eV (c)である。縦軸は3つのイオンの飛行時間の和で、横軸は電子の運動エネルギーである。まずイオンの飛行時間に注目する。標的イオン組が正しく選択されていれば、3つのイオンの飛行時間の和は16.2 μ s (= 3.2 μ s + 6.5 μ s \times 2)を中心に分布するはずであり、確かにそのように観

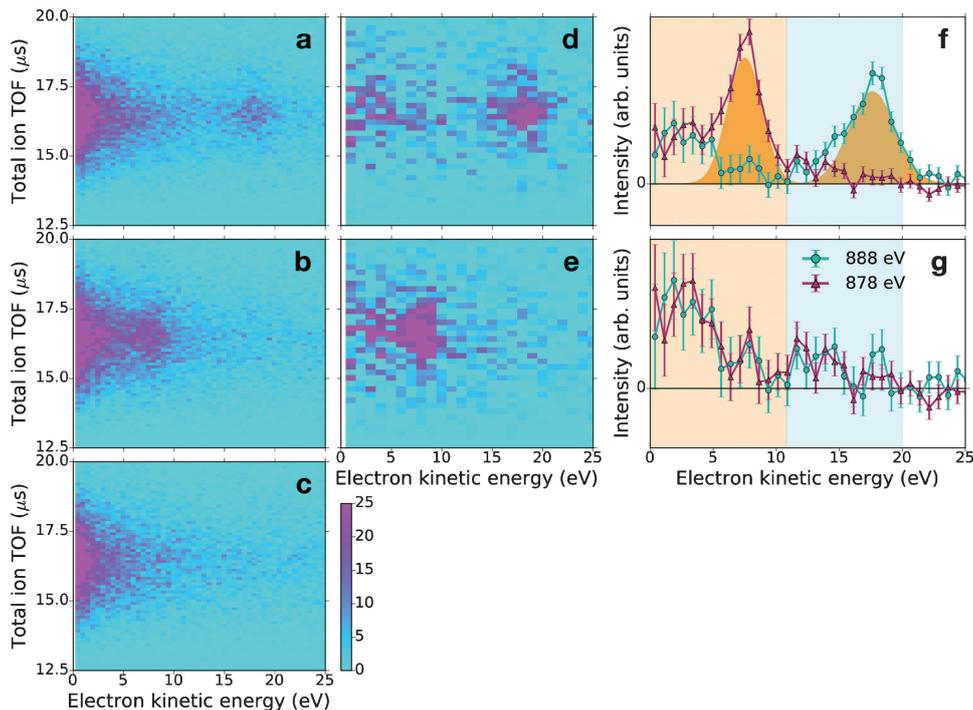


Fig. 6 (Color online) Electron spectra in coincidence with the target ions: one singly charged Ne ion and two singly charged Kr ions. Panels correspond to (a) a photon energy of 888 eV, (b) 878 eV and (c) of 860 eV (below the Ne 1s ionization threshold). Correlation map of an electron and the target ions after subtracting the contributions from Kr ionization (c), for a photon energy of (d) 888 eV and (e) 878 eV. Scale bar indicates counts in a-e. (f) Projections of d and e on the electron energy axis. Two Gaussian functions fitted to the photoelectron peaks are also shown as yellow fill patterns. (g) The same, after subtracting the contributions from photoelectrons, fitted by two Gaussian functions. Error bars in f and g are defined as standard deviation. Reproduced from ref. 17.

測されている。続いて電子のエネルギーに注目する。Ne 1s イオン化しきいエネルギーより高い光子エネルギーで測定した **Fig. 6a, b** には、それぞれ約18 eV と約 8 eV に島が見えている。これらのエネルギーは光子エネルギーと Ne 1s イオン化しきいエネルギーとの差に一致し、Ne 1s 光電子が観測されていると考えられる。このことは Ne 1s 光イオン化後に標的イオン組が生成されていることを示している。**Fig. 6a, b** には光電子以外にも 0-5 eV に渡る広い領域に同じような島が観測されており、この島は Ne 1s イオン化しきいエネルギー以下で測定した **Fig. 6c** にも同様に観測されている。Ne 原子と Kr 原子の光イオン化断面積を比較すると、Ne 1s イオン化しきいエネルギーよりも少し高い900 eV であっても Kr 原子の光イオン化断面積は Ne 原子の1.6倍である^{23,24})。従って、Ne 1s イオン化しきいエネルギーよりも高い光子エネルギーで測定した **Fig. 6a, b** にも、Kr の光イオン化により始まる過程の寄与が含まれていると考えられる。光子エネルギー860 eV では、Ne 原子の光イオン化断面積は Kr 原子の6%程度なので^{23,24})、**Fig. 6c** は光イオン化の寄与がほとんどであると考え、**Fig. 6a, b** から **Fig. 6c** を規格化して差し引くことで、Ne 1s 光イオン化により始まる過程の寄与のみを抽出した。**Fig. 6d, e** に差し引き後のイオン・電子相関図を示した。差

し引き後も光電子以外の成分が存在することが分かる。

2つの光子エネルギーで測定したデータの比較を容易にするため、**Fig. 6d,e** の電子エネルギー軸への射影を取り、**Fig. 6f** に示した。さらに光電子ピーク成分を、ガウス関数によるフィッティングで見積もり、差し引いたものを **Fig. 6g** に示した。光電子ピーク以外の成分は、2つの光子エネルギーで測定したデータでよく一致しており、光子エネルギーに依存していないことが分かる。この成分こそが ETMD 過程あるいは ICD 過程により放出される電子 (ETMD 電子あるいは ICD 電子) によるものだと考えられる。

ETMD 電子あるいは ICD 電子と考えられる成分を 0-11 eV と 11-20 eV に分け、光電子ピークの強度に対する相対強度を **Table 1** の Measured の列にまとめた。0-11 eV の電子の強度は光電子の約70%もある。このことは、Ne-Kr 混合クラスターにおいては Ne 1s イオン化が起これば、高い確率で数 eV 程度の低エネルギー電子が生成されることを意味する。

Ne 1s イオン化から ETMD 電子や ICD 電子が放出されるまでにどのような経路をたどるのか **Fig. 7** を用いて考察しよう。1s 軌道が空となっている Ne 原子イオン (Ne⁺ (1s⁻¹)) は、93%がオージェ緩和により2価イオン Ne²⁺

Table 1 Relative intensities of the various groups of electrons. Measured values are extracted from Fig. 6. For comparison, estimated values are shown, which are extracted from atomic Auger ratios and ICD branching ratios in small clusters. Depending on the photon energy used to ionize the Ne 1s shell in the cluster, the kinetic energy (KE) of the photoelectrons is around 8 eV or 18 eV. Experimental relative intensities for the ETMD and ICD contributions are valid for both photon energies. The estimated relative intensity of ETMD is 1 because all cascades end with ETMD, see Fig. 7. Reproduced from ref. 17.

Electron kinetic energy (eV)	Assignment	Measured	Estimated
8 or 18	Photoelectron	1.00	1.000
0-1	ETMD	0.73 ± 0.09	1.000
	ICD (low)		0.163
11-20	ICD (high)	0.25 ± 0.05	0.194

となる²⁶⁾。その電子状態は Fig. 7 に示すように様々であり、Fig. 7 中に示した数字は $\text{Ne}^+(1s^{-1})$ からそれぞれの 2 価イオン状態が生成する分岐比である²⁷⁾。オージェ緩和により $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})$ が生成した場合には、周囲に Kr 原子が 2 個あると、ETMD (3) 過程により 1 個の Ne^+ と 2 個の Kr^+ が生成する。オージェ緩和により $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})$ よりも高い状態が生成した場合には、Kr 原子との間で ICD 電子と Kr^+ を生成する ICD 過程を 1 回あるいは 2 回起こし、 $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})$ が生成する。この後は先と同様に ETMD (3) 過程が起こる。つまり Ne-Kr 混合クラスター中で Ne^{2+} を生成させると、周囲に十分な Kr 原子が存在すれば、最後には ETMD 過程に行きつくのである。

Fig. 7 に示した ICD 過程のうち、 $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}1D)$ を終状態とする ICD 過程では、比較的高エネルギーの ICD 電子 (ICD high とラベルする) が放出され、これが Table 1 の 11-20 eV の成分に対応すると考えられる。この他の ICD 電子 (ICD low とラベルする) や ETMD 電子は 0-11 eV の成分に対応すると考えられる。 $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1}1P)$ を始状態とする ICD 過程には終状態が 2 つ ($\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}1S)$ と $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}1D)$) 存在するが、この分岐比は終状態の縮重度にほぼ比例する²⁸⁾。以上の考察から見積もられる電子収量の相対強度を Table 1 の Estimated の列にまとめた。測定結果をおおまかに再現できており、アサイメントが妥当であることを示している。

5. おわりに

本研究では Ne-Kr 混合クラスターに基底状態の Ne^{2+} が存在すると ETMD 過程を起こし低エネルギー電子を放出すること示すことが出来た。また Ne^{2+} が励起状態にあったとしても ICD 過程を経て最終的には ETMD 過程を起こすことも分かった。このような過程は本研究でモデル系として取り扱ったファンデルワールスクラスターだけでなく、水等の弱い相互作用が働く幅広い系において起きる

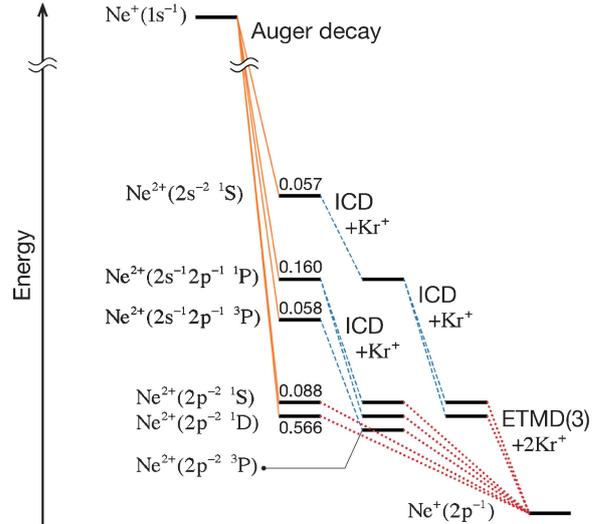


Fig. 7 (Color online) Schematic view of the decay pathways of Ne ion produced by Ne 1s photoionization in Ne-Kr mixed clusters. The first step consists of Auger decay (indicated by solid orange lines) of the $\text{Ne}^+(1s^{-1})$, giving rise to various dicationic Ne states shown on the left, in the order of ascending energy. For each state, the abundance²⁷⁾ is shown at the respective energy level. States with the electronic configuration $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})$, which are the most abundant, can only decay by ETMD (3), thus neutralizing Ne dication to monocation. This is indicated by dotted red lines. The higher lying dicationic states produced by Auger decay first decay by ICD (indicated by dashed blue lines) and then further by ETMD (3). Reproduced from ref. 17.

と考えられる。したがって、ETMD は低エネルギー電子生成の重要な機構であることが示唆される。このような過程の理解を深めることは放射線損傷のような低エネルギー電子が関与する現象を理解する上で重要であろう。

謝辞

本研究の遂行には、文献17の共著者の方々にご協力いただいた。また本研究は、文部科学省の X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題、科研費 JP15K17487 の援助を受け行われた。記して謝意を表す。YOU Daehyun は東北大学学位プログラム推進機構 学際高等研究教育院の支援を受けた。

参考文献

- 1) W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H.-U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price and P. V. Rao: Rev. Mod. Phys. **44**, 716 (1972).
- 2) B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels and L. Sanche: Science **287**, 1658 (2000).
- 3) L. S. Cederbaum, J. Zobeley and F. Tarantelli: Phys. Rev. Lett. **79**, 4778 (1997).
- 4) T. Jahnke, H. Sann, T. Havermeier, K. Kreidi, C. Stuck, M. Meckel, M. Schöffler, N. Neumann, R. Wallauer, S. Voss, A. Czasch, O. Jagutzki, A. Malakzadeh, F. Afaneh, T. Weber, H. Schmidt-Böcking and R. Dörner: Nat. Phys. **6**, 139

- (2010).
- 5) M. Mucke, M. Braune, S. Barth, M. Förstel, T. Lischke, V. Ulrich, T. Arion, U. Becker, A. Bradshaw and U. Hergenhahn: *Nat. Phys.* **6**, 143 (2010).
 - 6) V. Averbukh, P. V. Demekhin, P. Kolorenč, S. Scheit, S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, Y.-C. Chiang, K. Gokhberg, S. Kopelke, N. Sisourat and L. S. Cederbaum: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **183**, 36 (2011).
 - 7) T. Jahnke: *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **48**, 082001 (2015).
 - 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) T. Ouchi, K. Sakai, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, I. Higuchi, Y. Tamenori, K. Nagaya, H. Iwayama, M. Yao, D. Zhang, D. Ding, A. I. Kuleff, S. D. Stoychev, P. V. Demekhin, N. Saito and K. Ueda: *Phys. Rev. Lett.* **107**, 053401 (2011).
 - 11) K. Gokhberg, P. Kolorenč, A. I. Kuleff and L. S. Cederbaum: *Nature* **505**, 661 (2013).
 - 12) F. Trinter, M. S. Schöffler, H.-K. Kim, F. P. Sturm, K. Cole, N. Neumann, A. Vredenburg, J. Williams, I. Bocharova, R. Guillemin, M. Simon, A. Belkacem, A. L. Landers, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner and T. Jahnke: *Nature* **505**, 664 (2014).
 - 13) J. Zobeley, R. Santra and L. S. Cederbaum: *J. Chem. Phys.* **115**, 5076 (2001).
 - 14) V. Stumpf, P. Kolorenč, K. Gokhberg and L. S. Cederbaum: *Phys. Rev. Lett.* **110**, 258302 (2013).
 - 15) K. Sakai, S. Stoychev, T. Ouchi, I. Higuchi, M. Schöffler, T. Mazza, H. Fukuzawa, K. Nagaya, M. Yao, Y. Tamenori, A. I. Kuleff, N. Saito and K. Ueda: *Phys. Rev. Lett.* **106**, 033401 (2011).
 - 16) M. Förstel, M. Mucke, T. Arion, A. M. Bradshaw and U. Hergenhahn: *Phys. Rev. Lett.* **106**, 033401 (2011).
 - 17) D. You, H. Fukuzawa, Y. Sakakibara, T. Takanashi, Y. Ito, G. G. Maliyar, K. Motomura, K. Nagaya, T. Nishiyama, K. Asa, Y. Sato, N. Saito, M. Oura, M. Schöffler, G. Kastirke, U. Hergenhahn, V. Stumpf, K. Gokhberg, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum and K. Ueda: *Nat. Commun.* **8**, 14277 (2017).
 - 18) M. Oura, T. Nakamura, T. Takeuchi, Y. Senba, H. Ohashi, K. Shirasawa, T. Tanaka, M. Takeuchi, Y. Furukawa, T. Hirono, T. Ohata, H. Kitamura and S. Shin: *J. Synchrotron Radiat.* **14**, 483 (2007).
 - 19) U. Buck and R. Krohne: *J. Chem. Phys.* **105**, 5408 (1996).
 - 20) J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt and H. Schmidt-Böcking: *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1463 (2003).
 - 21) R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer and H. Schmidt-Böcking: *Phys. Rep.* **330**, 95 (2000).
 - 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. Schöffler, T. Jahnke, S. Schössler, R. Dörner, T. Weber, J. Harries and Y. Tamenori: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **166–167**, 3 (2008).
 - 23) I. H. Suzuki and N. Saito: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **123**, 239 (2002).
 - 24) I. H. Suzuki and N. Saito: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **129**, 71 (2003).
 - 25) K. Kreidi, T. Jahnke, T. Weber, T. Havermeier, X. Liu, Y. Morishita, S. Schössler, L. P. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. Stoychev, P. V. Demekhin and R. Dörner: *Phys. Rev. A* **78**, 043422 (2008).
 - 26) B. Kanngießler, M. Jainz, S. Brünken, W. Bente, C. Gerth, K. Godehusen, K. Tiedtke, P. van Kampen, A. Tutay, P. Zimmermann, V. F. Demekhin and A. G. Kochur: *Phys. Rev. A* **62**, 014702 (2000).
 - 27) A. Albiez, M. Thoma, W. Weber and W. Mehlhorn: *Z. Für Phys. At. Mol. Clust.* **16**, 97 (1990).
 - 28) T. Ouchi, K. Sakai, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, I. Higuchi, Y. Tamenori, K. Nagaya, H. Iwayama, M. Yao, D. Zhang, D. Ding, A. I. Kuleff, S. D. Stoychev, P. V. Demekhin, N. Saito and K. Ueda: *Phys. Rev. A* **83**, 053414 (2011).

著者紹介

**YOU Daehyun**

東北大学理学研究科化学専攻 博士後期課程 2年, 同学多元物質科学研究所所属

E-mail: daehyun@dc.tohoku.ac.jp

専門: 電子分子動力学, 放射線化学

【略歴】

2017年3月東北大学大学院理学研究科化学専攻博士前期課程修了。修士(理学)。

**上田 潔**

東北大学多元物質科学研究所 教授

E-mail: kiyoshi.ueda@tohoku.ac.jp

専門: 原子分子科学, XFEL 科学

【略歴】

1982年京都大学大学院工学研究科後期課程修了。工学博士。同年東北大学科学計測研究所助手。1990年同研究所助教授。2003年から東北大学多元物質科学研究所教授。この間に英国ダーズベリー研究所の客員研究員, フランスパリ南大学の客員教授, スウェーデンウプサラ大学・フィンランドトゥルク大学の博士論文主査, アメリカ・ドイツ・イタリアのX線自由電子レーザー施設プログラム/プロポーザルレビューパネル, イギリス新世代光源計画のアドバイザーボード等を歴任。世界約10カ国100名以上の研究者と共同研究を遂行し, 平均月1回, 海外に出張。趣味は, 音楽・オペラ・バレエの鑑賞とお酒。

**福澤宏宣**

東北大学多元物質科学研究所 助教

E-mail: fukuzawa@tohoku.ac.jp

専門: 放射光・自由電子レーザーを利用した原子分子科学

【略歴】

2005年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻博士後期課程修了。博士(理学)。首都大学東京大学院理学研究科リサーチアシスタント, 東北大学多元物質科学研究所教育研究支援者, 同研究所産学連携研究員を経て2009年より現職。趣味は息子との鉄道旅。

Electron transfer to ground state ions in Ne-Kr mixed clusters producing free slow electrons

Daehyun YOU

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai 980-8577, Japan

Hironobu FUKUZAWA

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai 980-8577, Japan

Kiyoshi UEDA

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai 980-8577, Japan

Abstract If an isolated atom is irradiated by x-rays, inner-shell ionization occurs and Auger decay follows, yielding a highly charged ion. If the atom is in a loosely bound system, neutralization occurs in which the charge of the ion produced via Auger decay is compensated by electrons provided by other atoms or molecules. It was predicted that electron transfer mediated decay (ETMD) emitting a low-energy electron provides an efficient neutralization pathway for the majority of ions produced by Auger decay. Here we show the experimental proof of this pathway. We unambiguously identified the low-energy ETMD electrons applying momentum-resolved electron-ion multi-fold coincidence spectroscopy to Ne-Kr mixed clusters after core ionization of the Ne atom. The observed pathway is rather general in loosely bound systems. It may thus occur also in the water-abundant biological system irradiated by x-rays, contributing as a source of low-energy electrons that may cause radiation damage.