

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21244062

研究課題名（和文） 2相クラスターの選択的多重イオン化後の電荷移動とエネルギー移動

研究課題名（英文） Charge and energy transfer in two-composite clusters following multiple ionization

研究代表者

上田 潔（UEDA KIYOSHI）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：50151791

研究成果の概要（和文）：

希ガス2量体やより大きな希ガスクラスターについて、多重励起に伴うエネルギー移動・電荷移動を司る様々な原子間電子緩和過程や非断熱遷移を実験的に検証した。また、アルゴン原子からできたコアとネオン原子からできたシェルからなる2相クラスターについて、コアのAr原子に生成した電荷とエネルギーが“環境”を構成するシェルのNe原子集団に移行する過程を実験的に検証した。

研究成果の概要（英文）：

Using rare gas dimers and larger clusters, we have examined and proved various kinds of interatomic electronic decays and non-adiabatic transitions. Using argon-core neon-shell clusters, we experimentally proved electron and energy transfer from multiply charged core argon atoms to neon atoms surrounding them.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費       | 間接経費       | 合計         |
|--------|------------|------------|------------|
| 2009年度 | 16,800,000 | 5,040,000  | 21,840,000 |
| 2010年度 | 14,200,000 | 4,260,000  | 18,460,000 |
| 2011年度 | 5,100,000  | 1,530,000  | 6,630,000  |
| 年度     |            |            |            |
| 年度     |            |            |            |
| 総計     | 36,100,000 | 10,830,000 | 46,930,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・原子・分子・量子エレクトロニクス

キーワード：原子・分子

## 1. 研究開始当初の背景

原子（分子）の近くに他の原子（分子）集団が存在する環境は、ファンデルワールスクラスター、水素結合クラスター、金属原子を注入したフラーレン等のナノ構造体、溶液中の分子や生きた細胞内の生体分子等、ごく一般的に見られる。このようなナノメートルスケールの系での原子から原子へのエネルギー移動・電荷移動の機構を解明することは、原子分子物理学の視点から非常に興味深い課題であるだけでなく、ナノ科学の重要な命

題であり、生体機能や生体内の信号伝達を理解するためにも重要である。

励起されたイオンの近くに他の原子集団が存在すると、励起イオンの脱励起に伴って他の原子集団の電子が放出される電子緩和がおきることが多々ある。この緩和過程は原子間クーロン緩和（ICD）と呼ばれ、原子間のエネルギー移動・電荷移動を司る重要な機構のひとつである。

ICDは異なる原子間における2電子間のクーロン相互作用により起こる。2量体を例に

とり、2中心の2電子積分をクーロン積分と交換積分とに分けると、それぞれが、仮想的な光子の交換によりエネルギーを隣の原子に転送する項 (direct ICD) と電子交換の項 (exchange ICD) に対応する。原子間の電子緩和には、ICD の他に励起イオンに電子が移動する過程があり、電子移動型電子緩和 (Electron transfer mediated decay: ETMD と略す) と呼ばれる。また、イナーバレンス軌道に2正孔をもつ2価イオンと他の原子との間では3電子が関与する3電子ICDも起こりうる。これら様々な原子間電子緩和は理論的には予測されていたが、実験的な実証は行われていなかった。

2量体より大きなクラスターについては海外のグループによる電子分光でICD電子を捉えた例があるのみで、ICDや非断熱遷移による原子間のエネルギー移動や電荷移動はほとんど研究されていなかった。

## 2. 研究の目的

原子とその周りの環境としての原子集団との間のエネルギー移動や電荷移動等の反応素過程を原子レベルで明らかにすることを目指した。そのために原子と原子集団とを2種類の希ガス原子の組み合わせを用いてモデル化し、3段階の目標を掲げた。

- (1) 希ガス2量体をモデルとして「背景」に記したエネルギー移動・電荷移動を司る様々な電子緩和過程や非断熱遷移を実験的に検証する。
- (2) 希ガスクラスターをモデルとして多重励起に伴う電子緩和とエネルギー移動・電荷移動を実験的に検証する。
- (3) 2相コア-シェルクラスターとしてAr-Neを取り上げ、コアのAr原子に生成した電荷とエネルギーが“環境”を構成するシェルのNe原子集団に移行する過程を実験的に検証する。

## 3. 研究の方法

特定の原子サイトに選択的にエネルギーを注入して電荷を発生させるために、単色軟X線放射光による原子選択内殻イオン化または極紫外自由電子レーザー (FEL) による原子選択多重イオン化を行った。希ガスの断熱膨張により二量体やクラスターを形成し、超高真空中に導入して放射光またはFEL光と交差させ、放出される電子やイオンの運動量を計測した。

希ガス2量体では、放射光による内殻励起を用いた多重イオン化を行い、2量体から解離生成する2個のイオンと電子の運動量を同時計測し、様々な電子緩和過程や非断熱遷移の帰属を行った。放射光を用いたネオンクラスターの実験では最大で2個の電子と3個のイオンの運動量の同時計測を行い、様々

な過程を分離して観測した。FELによる多重励起実験では、生成電子とイオンの運動量を独立して計測し、モデル計算と合わせることで、多重イオン化と電荷移行に関する知見を得た。

## 4. 研究成果

### (1) 希ガス2量体実験

ネオン2量体(Ne<sub>2</sub>)のNe 1sイオン化実験を行い、KL<sub>1</sub>L<sub>23</sub>オーজে緩和後に起こる原子間クーロン緩和(ICD)を探索した。平衡核間距離近傍ではdirect ICDが観測されるが、核間距離が減少してdirect ICDがエネルギー的に閉じるとexchange ICDが観測されることを見出した。

ネオンアルゴン異核2量体(NeAr)のNe原子の1s正孔を埋めて2s正孔と2p正孔を生成するオージェ終状態からは3種類のdirect ICD遷移が観測された。理論計算と比較することにより、ICD速度は理論的な予測の約半分であることを見出した。exchange ICDは観測されなかった。NeArのNe原子の1s正孔を埋めて2p正孔を2個生成するオージェ終状態からは非断熱遷移によりAr原子への電荷移行が起こることを見出した。NeArのAr原子の2p正孔を埋めて3s正孔を2個生成するオージェ終状態からは、イナーバレンス2正孔を埋めて低エネルギー電子を放出する3電子が関与するICDを世界で初めて観測した。高次の電子相関による3電子ICDの速度は2電子ICDに比べると格段に遅いと思われるが、注目したイナーバレンス2正孔状態は、2電子ICDがエネルギー的に閉じており、非断熱遷移よりは3電子ICDの遷移確率が高いために観測された。

アルゴン2量体Ar<sub>2</sub>の3sに正孔をもつ3重イオン化状態からはAr<sup>3+</sup>-Ar<sup>+</sup>を対生成するICDとAr<sup>2+</sup>-Ar<sup>2+</sup>を対生成するETMDとを世界で初めて観測した。Ar<sub>2</sub>のAr 2p → 3d 励起実験を行い、共鳴オージェ緩和後に起こるICDを世界で初めて観測した。3p<sup>-2</sup>3d オージェ終状態からのICDはほぼ中性2量体の基底状態の平衡核間距離近傍で起こるのに対して3p<sup>-2</sup>4d シェイクアップオージェ終状態からのICDは核間距離が縮んだ後に起こることを見出した。

### (2) 希ガスクラスター実験

ネオンクラスターのNe 1sイオン化実験では、クラスター内光電子多重散乱の様子が光電子角度分布に反映されること、ICD電子放出は等方的であること、2重イオン化後に起こるICDと3重イオン化後に起こるICDとでICD電子の運動エネルギーが異なること等を見出した。

FELを用いたアルゴンクラスター、キセノン

クラスターの多重イオン化実験では、多重イオン化に伴い1光子イオン化がエネルギー的に閉じた後も多重励起によりプラズマ生成が進み、電子緩和により電子がさらに放出されることを見出した。FELの光子エネルギーをNe原子のイオン化エネルギーよりも低く設定したネオンクラスターの実験からは、多重励起に続いて電子緩和により電子が放出されることを見出した。NeArコアシェル型混合クラスターの実験からは、Arコアクラスター部分の多重イオン化に続いて効率よくNeシェルクラスター部分に電荷移動が効率よく起こることを見出した。

以上のように、当初の目的を十分に達成できた。ほとんどの成果は論文として発表済みであるが、一部は現在投稿準備中である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

1. T. Ouchi, K. Sakai, H. Fukuzawa, (14 名、14 番目)、 “Interatomic Coulombic decay following Ne 1s Auger decay in NeAr”, Physical Review A, 査読有、83 巻、2011 年、053415-1-5
2. T. Ouchi, K. Sakai, H. Fukuzawa, (16 名、16 番目)、 “Three-Electron Interatomic Coulombic Decay from the Inner-Valence Double-Vacancy States in NeAr”, Physical Review Letters, 査読有、107 巻、2011 年、053401-1-4
3. K. Sakai, S. Stoychev, T. Ouchi, (13 名、13 番目)、 “Electron-Transfer-Mediated Decay and Interatomic Coulombic Decay from the Triply Ionized States in Argon Dimers”, Physical Review Letters, 査読有、106 巻、2011 年、033401-1-5
4. I. Higuchi, T. Ouchi, K. Sakai, H. Fukuzawa, (13 名、6 番目)、 “Radiative charge transfer and interatomic Coulombic decay following direct double photoionization of neon dimers”, Journal of Physics: Conference Series, 査読有、235 巻、2010 年、012015 1-7
5. K. Nagaya, A. Sugishima, H. Iwayama, (25 名、9 番目)、 “Formation of the energetic doubly charged Ne ion by irradiation of large neon clusters using intense EUV-FEL pulses at 52 nm”, Journal of Physics: Conference Series, 査読有、235 巻、2010 年、012019-1-5
6. K. Nagaya, H. Iwayama, H. Murakami, (15 名、7 番目)、 “Investigation of the interaction of xenon cluster with intense EUV-FEL pulses using pulsed cluster beam source and momentum imaging spectrometer”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 査読有、181 巻、2010 年、125-128
7. N. Berrah, J. Bozek, J. T. Costello, (22 名、20 番目)、 “Non-linear processes in the interaction of atoms and molecules with intense EUV and X-ray fields from SASE free electron lasers (FELs)”, Journal of Modern Optics, 査読有、57 巻、2010 年、1015-1040
8. H. Iwayama, A. Sugishima, K. Nagaya, (18 名、10 番目)、 “Inhomogeneous charge redistribution in Xe clusters exposed to an intense extreme ultraviolet free electron laser”, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 査読有、43 巻、2010 年、161001-1-4
9. M. N. Piancastelli, M. Simon, K. Ueda, “Present trends and future perspectives for atomic and molecular physics at the new X-ray light sources”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 査読有、181 巻、2010 年、98-110
10. H. Iwayama, K. Nagaya, H. Murakami, (28 名、10 番目)、 “Frustration of direct photoionization of rare gas clusters in intense extreme ultraviolet free electron laser pulses”, Journal of Physics: Conference Series, 査読有、212 巻、2010 年、012014-1-5
11. K. Kreidi, T. Jahnke, T. H. Weber, (32 名、26 番目)、 “Localization of inner shell photoelectron emission and interatomic Coulombic decay in neon dimers”, Journal of Physics: Conference Series, 査読有、212 巻、2010 年、012007-1-5
12. H. Fukuzawa, X.-J. Liu, K. Motomura, (26 名、7 番目)、 “Momentum spectroscopy of fragment ions emitted from Xe clusters irradiated by EUV-FEL at SPring-8”, Journal of Physics: Conference Series, 査読有、194 巻、2009 年、012052-1-7
13. K. Kreidi, Ph. V. Demekhin, T. Jahnke, (33 名、27 番目)、 “Photo- and Auger-electron recoil induced dynamics of interatomic Coulombic

- decay”、Physical Review Letters、査読有、103 巻、2009 年、033001-1-4
14. H. Iwayama, Ph. V. Demekhin, T. Jahnke、(32 名、26 番目)、“Cold-target recoil-ion momentum spectroscopy for diagnostics of high harmonics of the extreme-ultraviolet free-electron laser light source at SPring-8”、Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics、査読有、42 巻、2009 年、134019-1-5
  15. H. Fukuzawa, X.-J. Liu, G. Pruemper、M. Okunishi、(26 名、6 番目)、“Dead-time-free ion momentum spectroscopy of multiple ionization of Xe clusters irradiated by euv free-electron laser pulses”、Physical Review A、査読有、79 巻、2009 年、031201-1-4

[学会発表] (計 66 件)

1. Kiyoshi Ueda、“Atoms, molecules, and clusters in intense FEL pulses: from EUV to X”、4th annual meeting of the COST Action CUSPFEL、2012 年 3 月 21 日、Cluj、Romania
2. Kiyoshi Ueda、“FEL experiments in Japan: from EUV to X-rays”、New Frontiers in Atomic, Molecular and Cluster Physics and Chemistry、2011 年 11 月 14 日、Trieste、Italy
3. Kiyoshi Ueda、“FEL experiments in Japan: from EUV to X-rays”、PIER Photon Science Colloquium, Seminar at Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB at Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY、2011 年 10 月 14 日、Hamburg、Germany
4. Kiyoshi Ueda、“Results from SCSS soft X-ray FEL at Spring-8”、Workshop on Science with Free-Electron Lasers、2011 年 8 月 20 日、Shanghai、China
5. Kiyonobu Nagaya、“Multiple photoionization of rare-gas clusters by EUV-FEL at Spring-8”、XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions(ICPEAC2011)、2011 年 7 月 29 日、Belfast、UK
6. Kiyoshi Ueda、“Experiments at Spring-8 FEL: From EUV to X rays”、The 5h International Symposium “Atomic Cluster Collisions”、2011 年 7 月 25 日、Berlin、Germany
7. Kiyoshi Ueda、“Multiphoton processes in atoms, molecules, and clusters by FEL pulses”、12th International Conference on Multiphoton Processes (ICOMP12)、2011 年 7 月 4 日、札幌
8. Kiyoshi Ueda、“Atoms, molecules, and clusters irradiated by EUVFEL pulses”、Second Ringberg Meeting on Science with FELs、2011 年 2 月 28 日、Kreuth、Germany
9. 永谷清信、“EUV-FEL 照射によるキセノン・クラスターのイオン化抑制”、第 24 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、2011 年 1 月 7 日、つくば
10. Kiyonobu Nagaya、“Photoelectron spectrometry of giant xenon cluster irradiated by EUV free-electron laser at SPring-8”、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2010 年 12 月 15 日、Honolulu、USA
11. Kiyoshi Ueda、“Probing molecular structure and electron dynamics using synchrotron radiation, IR laser, and FEL”、9th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics、2010 年 10 月 8 日、Seoul、Korea
12. 永谷清信、“最外殻電子の多重共鳴励起により誘起される Interatomic Coulombic Decay の観測”、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 25 日、大阪
13. 永谷清信、“電子分光による極紫外 FEL 照射下でのクラスターのイオン化抑制の観測”、第 4 回分子科学討論会、2010 年 9 月 14 日、大阪
14. Kiyonobu Nagaya、“Studies on interaction of clusters with intense EUV-FEL pulses at Spring-8”、International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces、2010 年 9 月 4 日、仙台
15. Kiyoshi Ueda、“Probing Molecular Structure and Electron Dynamics Using Synchrotron Radiation, IR Laser, and FEL”、KITP Conference on X-ray Science in the 21st Century、2010 年 7 月 19 日、Santa Barbara、USA
16. Kiyoshi Ueda、“Multiphoton processes in atoms, molecules, and clusters by Intense EUVFEL Pulses at SPring-8”、Ultrafast Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics Workshop、2010 年 7 月 19 日、Stanford、USA
17. Kiyonobu Nagaya、“Anisotropy of photoelectron emission from giant xenon cluster irradiated by EUV free-electron laser at SPring-8”、

- International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, 2010年7月11日、Vancouver, Canada
18. Kiyoshi Ueda, “Multi-photon processes in Atoms, Molecules, and Clusters by Intense Extreme Ultraviolet FEL at SPring-8”, International symposium on coincidence experiments, 2010年5月30日、Uppsala, Sweden
  19. Kiyoshi Ueda, “Interatomic energy and charge transfer in rare-gas dimers and clusters”, International Workshop on Structure and Dynamics of Nano-objects using Short Wavelength Radiation, 2010年4月23日、Corsica, France
  20. 永谷清信, 「極紫外 FEL を用いたキセノン・クラスターの光電子分光」、日本物理学会 第65回年次大会、2010年3月23日、岡山
  21. 永谷清信, 「EUV-FEL 照射によるキセノン・クラスターの多光子イオン化と多価イオン生成」、第23回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2010年1月9日、姫路
  22. Hironobu Fukuzawa, “Multiple ionizations of rare-gas clusters by extreme ultraviolet free-electron laser at SPring-8”, International Workshop on Electronic Spectroscopy for Gas-phase molecules and Solid Surfaces, 2009年10月13日、松島
  23. 永谷清信, 「極紫外 FEL 光照射による巨大キセノン・クラスターからの高エネルギーイオン放出」、第3回分子科学討論会、2009年9月23日、名古屋
  24. Kiyoshi Ueda, “Multi-coincidence spectroscopy on interatomic Coulombic decay”, GCOE International conference on Chemistry, 2009年8月21日、仙台
  25. Hironobu Fukuzawa, “Multiple ionizations of rare-gas clusters by EFV-FEL”, XXVI International Conference on Photonic Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2009), 2009年7月23日、Kalamazoo, USA
  26. Kiyoshi Ueda, “Multiple ionization of atoms, molecules and clusters by intense EUV-FEL pulses at SPring-8”, 18th international Laser Physics Workshop, 2009年7月14日、Barcelona, Spain

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

上田 潔 (UEDA KIYOSHI)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：50151791

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

奥西 みさき (OKUNISHI MISAKI)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：80224161

### (4) 研究協力者

福澤 宏宣 (FUKUZAWA HIRONOBU)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：40541834

永谷 清信 (NAGAYA KIYONOBU)  
京都大学・大学院理学研究科物理・助教  
研究者番号：30273436