

多電子同時計測による Kr3p 空孔状態からの super Coster-Kronig 過程の研究 Multi-electron coincidence spectroscopy: Super Coster-Kronig decay from the Kr 3p core-hole states

彦坂泰正^{1*}、Pascal Lablanquie²、金安達夫³、足立純一⁴

田中宏和⁴、鈴木功^{4,5}、石川幹生⁵、小田切丈⁵

¹富山大学 教養教育院 〒3930-0194 富山県富山市杉谷 2630 番地

²Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement, Sorbonne Université and CNRS, F-75005 Paris, France

³九州シンクロトロン光研究センター 〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8 丁目 7 番地

⁴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 1-1

⁵上智大学理工学部 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1

Yasumasa. HIKOSAKA,^{1*} Pascal LABLANQUIE,² Tatsuo KANEYASU,³ Jun-ichi ADACHI,⁴ Hirokazu TANAKA,⁴ Isao H. SUZUKI,^{4,5} Motoki ISHIKAWA,⁵ and Takeshi ODAGIRI⁵

¹Institute of Liberal Arts and Sciences, University of Toyama, Toyama 930-0194, Japan

²Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement, Sorbonne Université and CNRS, F-75005 Paris, France

³SAGA Light Source, Tosu 841-0005, Japan

⁴Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, Tsukuba 305-0801, Japan

⁵Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Tokyo 102-8554, Japan

1 はじめに

オージェ過程は、軟 X 線吸収によって生成する原子や分子の内殻空孔状態の主要な崩壊過程である。そこでは、内殻空孔が外側の軌道の電子によって埋められ、別の電子がオージェ電子として放出される。オージェ過程の遷移確率は関与する電子軌道の重なり大きさの大きさを反映するため、全て同じ殻の電子のみが関与する特殊なオージェ過程 (super Coster-Kronig (SCK) 過程と呼ばれる) では極めて大きな遷移確率となる。Kr 3p 空孔状態は、その異なる副準位 ($3p_{3/2}^{-1}$ と $3p_{1/2}^{-1}$) の間で自然幅に 2 割程度もの差異がある。この差異は、SCK 過程の寄与が異なることによるものと考えられる。幾つかの理論予測があるものの、SCK 過程の始状態 ($3p^{-1}$) と終状態 ($3d^{-2}$) がエネルギー的に近接しているため、SCK 過程の寄与の見積もりには計算精度が大きく影響する。実験的にも、通常のオージェ分光では SCK 過程を見出し、その寄与を把握することは難しい。これは、SCK 過程による構造が期待される低運動エネルギー領域には、3d オージェ過程の構造が重畳するためである。本研究では、磁気ボトル型電子分析器を用いた多電子同時計測[1,2]を行い、Kr 3p 空孔状態からの SCK 過程を識別することに成功した[3]。

2 実験

アンジュレータビームライン BL-2B のフリーポートに磁気ボトル型電子分光装置を設置し、Kr 3p 内殻空孔状態からのオージェ過程に関する多電子同時

計測実験を行った。PF リングのハイブリッドフィルモードを利用し、その孤立した単一バンチからの放射光をパルスセレクター[4]により選択し、繰り返し周波数 229 kHz の光パルスを得た。光エネルギーは 355.2 eV に設定した。

3 結果および考察

図 1(a)は、 $3p_{1/2}$ 内殻光電子との同時計測により得られたオージェ電子スペクトルである。運動エネルギー 150-190 eV に見られる弱い構造は、 $M_{2,3}N_{1,2,3}N_{1,2,3}$ 遷移によるものである。60-110 eV の 3 つのバンド構造は、 $M_{2,3}M_{4,5}N_{1,2,3}$ 遷移に帰属される。65 eV 以下にはシャープなピークが多く見られるが、これらは $M_{2,3}M_{4,5}N_{1,2,3}$ 遷移で生成した $Kr^{2+} 3d^{-1}4f^{-1}$ 状態からの二次的なオージェ過程によるものである。この二次的なオージェ過程が見られている運動エネルギー領域は、通常のオージェスペクトルでは 3d オージェ遷移による顕著な構造に隠されており、今回の同時計測によりこの領域のオージェスペクトル構造が初めて見出された。 $Kr^{2+} 3d^{-1}4f^{-1}$ 状態からの二次的なオージェ過程によるピーク群の下には、運動エネルギーの減少とともに緩やかな増加を示すバックグラウンド構造が見られる。このバックグラウンドには、 $M_{2,3}M_{4,5}N_{1,2,3}$ 遷移で生成した $Kr^{2+} 3d^{-1}4f^{-1}$ 状態からさらに 2 つオージェ電子が放出される三重オージェ崩壊等、幾つかの多電子放出過程の寄与が含まれている。SCK 遷移は 20 eV 程度以下の運動エネルギー領域に現れると予想されるが、この領域にはそれ

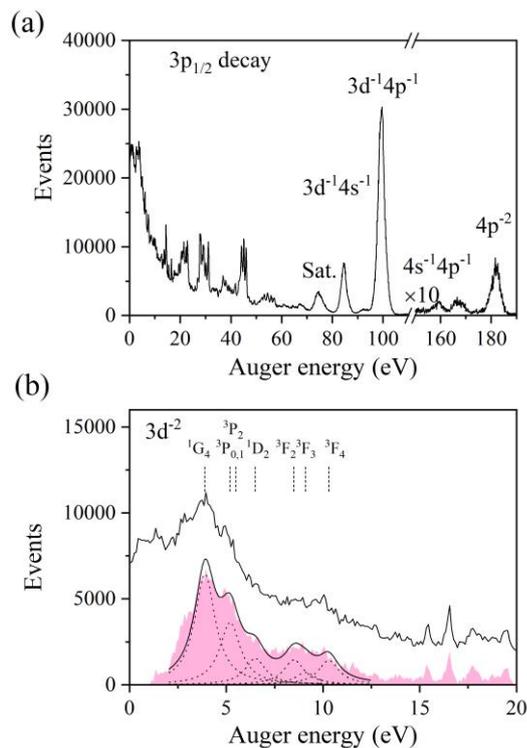


図 1 : (a) $3p_{1/2}$ 内殻光電子との同時計測により得られたオージェ電子スペクトル。(b) 4重同時計測イベントのみを抽出したスペクトル（黒線）。赤色のスペクトルは、SCK 遷移による寄与を表している。

ら様々な過程が重畳しており、SCK 遷移の寄与の有無を明確に特定することは難しい。

SCK 遷移では、 $3d$ 内殻軌道に 2 つ空孔を持つ Kr^{2+} $3d^2$ 状態が生成する。その 2 つの $3d$ 空孔は逐次的にオージェ過程を起こし、オージェ電子が 2 つ放出される。すなわち、SCK 遷移で放出される電子は、 $3p$ 光電子に加えさらにこの 2 つのオージェ電子も含めた 4 重同時計測として観測されることになる。図 3(b)は、 $3p_{1/2}$ オージェ過程についてそのような 4 重同時計測イベントのみを抽出することにより得られたスペクトルである。この 4 重同時計測イベントの抽出によって、 Kr^{2+} $3d^14f^1$ 状態からの二次的オージェ過程によるピークやバックグラウンド構造の寄与が効果的に取り除かれている。このスペクトルに含まれている SCK 遷移以外の寄与は、 $3p_{3/2}$ オージェ過程についての同様な 4 重同時計測の抽出から見積もることができる[3]。それを差し引くことにより得られたスペクトルを赤色で示した。このスペクトルには、2-12 eV の領域にわたり幅広い構造が見られる。図中には Kr $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ 遷移エネルギー[5]と $2p^{-1}$ 状態および $3p_{1/2}^{-1}$ 状態のイオン化エネルギー[6,7]から見積もった SCK 遷移エネルギーが示してある。この見積もりは個々の文献値の誤差の重畳のために信頼性が低いものの、観測された構造と良く対応している。実際、それらの遷移エネルギーと $3p_{1/2}^{-1}$ 状態の自然幅

を用いたローレンツピークの和でフィッティングすることによって、赤色のスペクトルの構造を合理的に再現することができる。すなわち、これらの構造は $3p_{1/2}^{-1}$ 状態からの SCK 遷移によるものであり、その遷移エネルギーは文献値による見積りから大きくずれてはいないことが分かった。なお、大規模 CI 計算を用いた理論予測では、SCK スペクトルは 10 eV 程度高エネルギー側にずれていた[8]。

本研究では、磁気ボトル型電子分析器を用いた多電子同時計測によって、 Kr $3p$ 空孔状態からの SCK 過程を見出すことに成功した。ここでは詳細は示していないが、この多電子同時計測によって後続するオージェ崩壊についての情報も得ることができている[3]。本研究によって、原子や分子の内殻空孔の崩壊におけるオージェカスケードの全容を理解するために多電子同時計測が極めて有用であることが示された。

参考文献

- [1] T. Kaneyasu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **147**, 104304 (2017).
- [2] T. Odagiri *et al.*, *J. Chem. Phys.* **152**, 124301 (2020).
- [3] Y. Hikosaka *et al.*, *Phys. Rev. A* **103**, 043119 (2021).
- [4] J. Adachi *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1412**, 152092 (2020).
- [5] J. C. Levin *et al.*, *Phys. Rev. A* **33**, 968 (1986).
- [6] S. Svensson *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **47**, 327 (1988).
- [7] F. Wuilleumier, *J. Phys. (Paris)* **32**, C4-88 (1971).
- [8] V. Jounauskas *et al.*, *Phys. Rev. A* **84**, 053415 (2011).

* hikosaka@las.u-toyama.ac.jp