



2. 多価イオン原子過程の基礎

2.2 多価イオン—原子・分子・固体表面

本橋 健次

東京農工大学 大学院共生科学技術研究院 ナノ未来科学研究拠点

(原稿受付：2007年4月25日)

低速の多価イオンが物質に近づくと、物質から多価イオンへの多数の電子遷移（多電子移行過程）が高い確率で起こる。物質は、多数の電子をごく短時間のうちに局所的に奪われるため、その後、多くの原子過程を経て崩壊することになる。本稿では、衝突速度が1原子単位（ $\sim 2.2 \times 10^6$ m/s）以下の低速多価イオン衝突における多電子移行過程とその後の標的物質の原子過程について概観する。特に、反応を状態選択的に観測することで、明らかになってきた物理現象を解説するとともに、最近の動向を紹介する。

Keywords:

state-selective measurement, electron capture, transfer ionization, classical over barrier model, energy gain, potential emission, fragmentation, sputtering

2.2.1 はじめに

多価イオン衝突では、その内部エネルギー（クーロンポテンシャルエネルギー）の寄与が運動エネルギー（加速エネルギー）のそれと同程度か、それ以上になる可能性がある。このような衝突では、価数の高いイオンがゆっくりと物質に近づくと、多くの電子が次々と物質から多価イオンへ遷移する。一般に、このような多電子移行過程は多価イオンの電荷 qe (q は多価イオンの価数, e は素電荷) と衝突速度 v との比 $(qe)/v$ が大きいほど起こりやすいと考えられる[1]。本稿では、原子単位系で $(qe)/v$ が1を超える程度の低速多価イオン衝突について、多電子移行過程に引続く物質の崩壊過程について述べる。

多価イオンの最大の特徴は、その大きな内部エネルギーであり、これは物質に対する反応性が高いことを意味する。電子移行衝突の断面積は入射多価イオンの価数におおよそ比例するので[2]、大雑把に言えば、10価のイオンの反応断面積は1価のイオンのその10倍に及ぶ。しかし、単に反応性が高いだけの特徴しか持たないとすると、多価イオンは学問的な魅力に乏しく、応用上も扱いにくい存在でしかない。異論を承知の上で書かせていただくと、著者は、多価イオンの最大の魅力の一つは、物質との反応における選択性の高さにあると考えている。

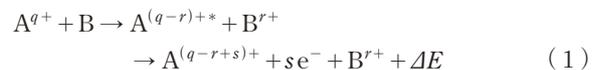
多価イオンと物質との反応に選択性を与えているのは、第一に、物質内の電子束縛準位と、多価イオンが捕獲しようとする準位とのエネルギーの整合性である。第二に、遷移しようとしている電子が感じる、多価イオンと物質との間のポテンシャル障壁の高さであり、障壁の高さは両者の距離で決まることから、これは衝突径数とよく対応する。

これらのことから、ちょうどよい価数と衝突径数を選ぶことによって、物質内の特定準位の電子を多価イオンに効率よく遷移させることが可能であると考えられる。

このような視点から、次節以降は様々な標的に対して、具体的にどんな選択性が見出されてきたかを中心に紹介する。そして、それらの現象を「古典的オーバーバリアモデル」[3,4]という極めて単純な理論がよく説明することを述べる。このモデルは古典論なので、もちろん定量性には不十分な点もある。しかし、低速多価イオン衝突の特徴をよくとらえており、概念的な理解に有効な理論であることから、特に実験結果の分析に威力を発揮すると考えられる。

2.2.2 多価イオン—原子衝突

価数 q の多価イオン A^{q+} と原子 B との衝突において r 個の電子移行が起こったとき、その後の崩壊過程としては、例えば以下のような過程がある。



これは、多価イオンが最初に r 個の電子を捕獲し、その後、 s 個の電子を放出（自動電離）した過程である。 ΔE は始状態と終状態の内部エネルギー差、すなわち反応熱である。多価イオン衝突では、 ΔE が大きな正の値をとる発熱反応が頻繁に起こる。 ΔE が100 eVを超えることも珍しくなく、そのため、この余剰エネルギーが多価イオンの加速エネルギーに転換されることがある。このような、衝突により与えられた加速エネルギーをエネルギー利得 (energy gain) と呼ぶ[5]。

エネルギー利得を精度よく測定することにより、多価イオンが最初に電子を捕獲した際の励起状態、すなわち、 $A^{(q-r)+*}$ の電子状態を分析することができる。この方法は並進エネルギー分析法 (TES: Translational Energy Spectroscopy) と呼ばれている。(1) 式で表される反応では、最初 r 個の電子移行が起こったが、 s 個の電子の自動電離を経て、最終的には $(r-s)$ 個の電子が捕獲されたことになる。電子移行に引き続いて自動電離が起こる反応を、Transfer Ionization (TI) と呼ぶ。多価イオン衝突では、この TI 過程の断面積が大きいことも特徴の一つである [6]。

図 1 に、並進エネルギー分析結果の典型例を示す [7]。これは、 $Ar^{5+} + Ar$ (衝突エネルギー 250 eV) において、一電子捕獲確率を散乱角の関数としてプロットした図である。散乱角 0° では 4d への遷移確率が 90% を占めることは大変興味深い、散乱角が 3.6° では、その確率が半減する点も注目すべきである。一般的には散乱角が大きいくほど衝突径数が小さい。したがって、遠方で電子を捕獲した場合には 4d 準位に遷移し、接近してから電子を捕獲した場合には 4p 準位に遷移するため、このような遷移確率の変化が起こると考えられる。このように、特定の量子状態への電子遷移が、価数と衝突径数に対して極めて選択的に起こることが実験的に明らかになってきた。

次に、古典的オーバーバリアモデル (COB: Classical Over Barrier model) について簡単に触れる。COB にはいくつかのバージョンがあるが [3, 4, 8-10]、ここでは最も多く使われる Niehaus のモデル [3] について、その概要を説明する。

図 2 に、COB の概念図を示す。多価イオンと標的原子が接近し、標的原子内の電子のエネルギー準位が、多価イオン内のエネルギー準位および、両者の間のポテンシャル障壁の高さに一致したとき (臨界距離 R_c)、標的の内電子が障壁を乗り越えて多価イオン側に遷移すると考える。

多価イオンが標的原子に最近接するまでの入射経路 (図 2 (a)~(c)) では、これらの過程が繰返される。核間距離が再び増加に転じた後の出射経路 (図 2 (d)) では、ポテンシャル障壁が上昇するので、電子が多価イオン側に残り

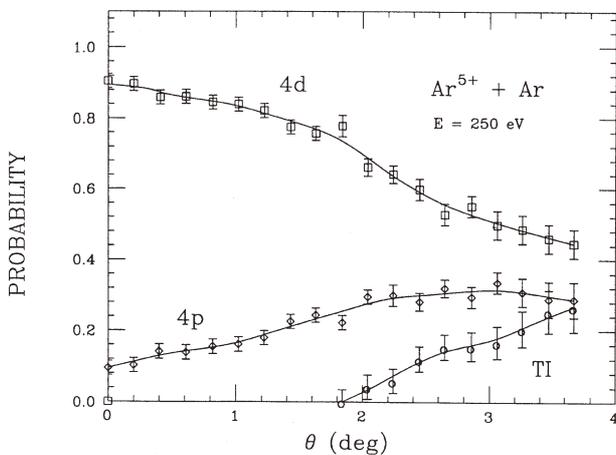


図 1 $Ar^{5+} + Ar$ 衝突における一電子捕獲確率の散乱角依存性 [7]。4d と 4p は Ar^{4+} の電子捕獲準位、TI は Transfer Ionization 過程 (本文参照)。

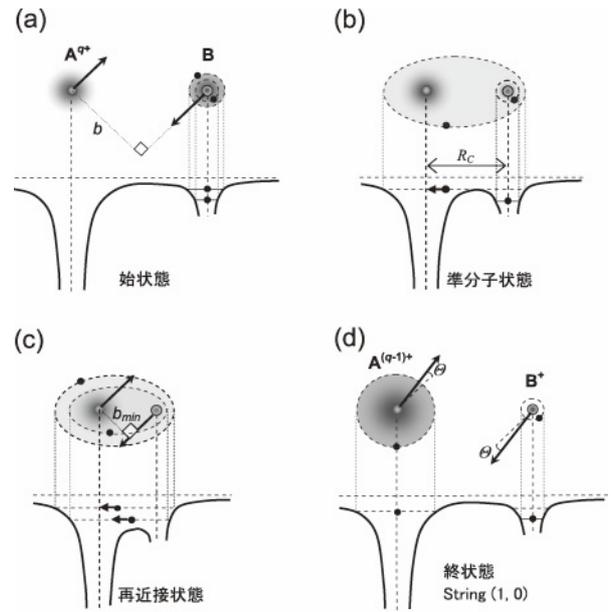


図 2 古典的オーバーバリアモデル [3] における電子移行過程の概念図。(a)と(b)は入射経路、(c)は最近接状態、(d)は出射経路。 b は衝突径数、 R_c は電子移行に対する臨界距離、 θ は散乱角。

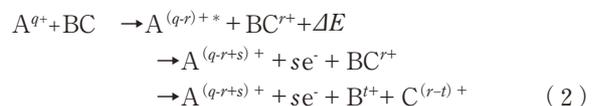
される。その理由は、多価イオンの準位が高励起状態に相当するので、その統計重率 $2n^2$ (n は主量子数) が標的原子に比べ概して大きいためである。一度分子状態を形成した電子が、多価イオンに捕獲されるか標的原子に戻るかは、個々の電子によって異なるので、多価イオンに捕獲される場合は 1 を、標的原子に戻る場合は 0 を付した文字列 (String) により電子移行過程を区別する。例えば、図 2 (d) の (1,0) という String は、標的の最外殻電子 1 個が多価イオンに捕獲され、内殻の電子が標的に戻った一電子捕獲過程を表す。

移行電子が感じるポテンシャルエネルギーは、内側に存在する電子による核電荷の遮蔽を考慮した水素様近似で計算される。このポテンシャル曲線を用いて、電子移行が起こる核間距離が導かれる。電子捕獲断面積は統計重率の比と核間距離から計算される。始状態と終状態のエネルギー差 (ΔE) は、String ごとに求めることができる。

図 3 は、 $Ar^{5+} + Ar$ (衝突エネルギー: 9 keV) で Ar^k+ (k は散乱イオンの終状態の価数) が生成される電子捕獲断面積を示している [3]。全体的に COB の計算値は実験値に対してやや大きめであるが、これだけ単純なモデルにもかかわらず、断面積の理論値と実験値が 30% 程度の範囲で一致するのは、むしろ驚きである。

2.2.3 分子標的

標的が分子の場合、電子捕獲によって生成された分子イオンからの解離が起こる。分子 BC の解離を含む反応としては、例えば以下のようなものがある。



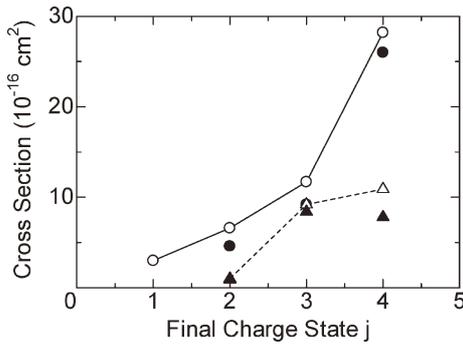


図3 $Ar^{5+} + Ar \rightarrow Ar^{j+} + Ar^{k+}$ における電子捕獲断面積[3] (実験値の衝突エネルギーは9 keV). ○と実線, 一電子捕獲過程のCOB計算値 ($k=5-j$). ●, 実験値 ($k=5-j$). △と破線, 二電子捕獲 (TI) 過程のCOB計算値 ($k=5-j+1$). ▲, 実験値 ($k=5-j+1$).

前節で述べたように, 低速多価イオン衝突では, 標的の外殻電子から順番に電子が奪われる断面積が大きい. そのため, 分子結合に関与する価電子が捕獲される確率が高く, 一電子移行しか起こらなくても解離が起こりやすい. もっとも, 分子イオンの電子状態が解離過程を大きく左右するので, 一概には言えないことも明記しておく. 特に, 分子の内殻電離状態が形成されれば, 自動電離と解離が競合することは, よく知られている[11].

ところで前節では, 原子標的に対する多価イオンの選択的な電子捕獲過程について述べた. 分子に対してもそのようなことが起こるならば, 価数と衝突径数を選ぶことによって, 分子BCから特定の電子が捕獲されるため, 特定の解離過程が選択的に誘起される可能性がある. 著者らはこの点に注目し, 多価イオンの電子移行に起因する解離過程の画像観測実験を行った[12, 13].

散乱角 0° の散乱イオンを観測することにより近接衝突の過程を除き, 分子の外殻価電子空孔状態からの解離過程を観測しようと考えた. 散乱角 0° を選んだ理由はもう一つある. それは, 衝突エネルギーが反応熱に比べて十分大きければ, 電子捕獲で生成された分子イオンの反跳エネルギーが無視できるからである[5, 7]. この場合, 反応熱 ΔE とエネルギー利得 Q が近似的に等しくなり[7], かつ, BC^{r+} の分子重心はほとんど動かないので, B^{t+} と $C^{(r-t)+}$ の運動量をそれぞれ独立に測定することができる.

図4は, Ar^{q+} ($q=3-12$) を CF_4 分子に8 keVで衝突させたときの, $Ar^{(q-1)+}$ のエネルギー利得スペクトルである. 入射価数が増加すると, エネルギー利得のピーク位置が高エネルギー側にシフトし, 多電子移行によるTI過程(図中ではD, T, Qというラベルのピーク)の寄与が増加することが分かる. 図5は, これらのエネルギー利得スペクトルのピークエネルギーを, 入射イオンの価数 q に対してプロットした図で, 曲線はそれぞれの電子移行過程に対するCOBの理論値である. 理論値と実験値はまずまずの一致を示している.

次に, TES分析器を個々のエネルギー利得スペクトルのピーク位置に合わせておき, そのエネルギー利得を持つ散乱イオンが検出器に到達したときだけ, 解離イオンを検出

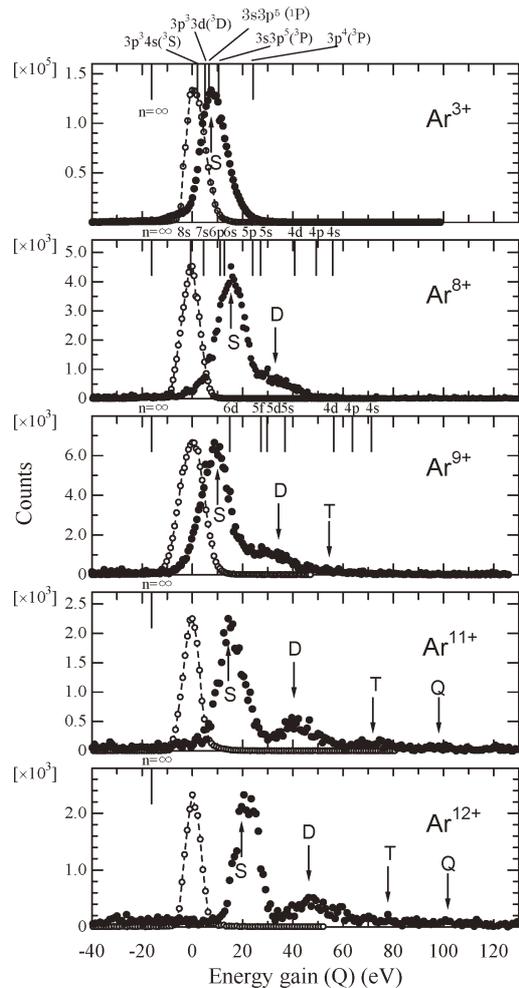


図4 Ar^{q+} ($q=3-12$) + CF_4 衝突における $Ar^{(q-1)+}$ のエネルギー利得スペクトル(●印)[12]. ○, 入射イオン(利得0)のスペクトル. S, 一電子移行 ($r=1, s=0$). D, 二電子移行 ($r=2, s=1$). T, 三電子移行 ($r=3, s=2$). Q, 四電子移行 ($r=4, s=3$).

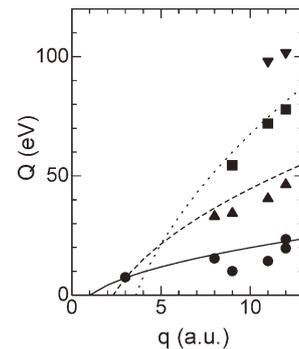


図5 Ar^{q+} ($q=3-12$) + CF_4 衝突における $Ar^{(q-1)+}$ のエネルギー利得 Q の q 依存性[12]. ●, 一電子移行の実験値. ▲, 二電子移行の実験値. ■, 三電子移行の実験値. ▼, 四電子移行の実験値. 実線, 一電子移行 ($r=1, s=0$) のCOB計算値. 破線, 二電子移行 ($r=2, s=1$) のCOB計算値. 点線, 三電子移行 ($r=3, s=2$) のCOB計算値.

するというコインシデンス測定を行なった[12, 13]. 図6は, 異なるエネルギー利得における, 解離イオンの飛行時間質量分析 (Time-of-Flight Mass Spectroscopy: TOF-MS) 結果である[12]. 図の(a)と(b)は, Ar^{8+} 衝突において

Ar⁷⁺を検出している点では同じであるが、Ar⁷⁺のエネルギー利得が異なるためにTOFスペクトルがまったく異なる。特に、CF₃⁺の強度とCF₂⁺の強度は逆転している。(a)の過程は、図4のSのスペクトルに対応し、単純な一電子移行によるCF₄⁺からの解離に相当する。これに対し、(b)の過程は図4のDに対応し、TI過程(二電子移行+自動電離)により生成されたCF₄²⁺からの解離に相当する。すなわち、散乱イオンのエネルギー利得を選別することにより電子移行過程が選別され、その結果、解離過程も選別されたわけである。

さらに、解離過程の選択性は、解離イオンの三次元運動量分布と運動エネルギー分布にも明瞭に現れた。図7の上段(a)-(c)と下段(d)-(f)は、図6の(a)および(b)と同様、エネルギー利得が15 eVと33 eVのときにそれぞれコインシデンス測定されたF⁺イオンの運動量画像と余剰運動エネルギー(KER: Kinetic Energy Released)分布である[12]。余剰運動エネルギーとは、励起状態にある分子が解離する際に、その内部エネルギーが個々の解離片(原子・分子)に

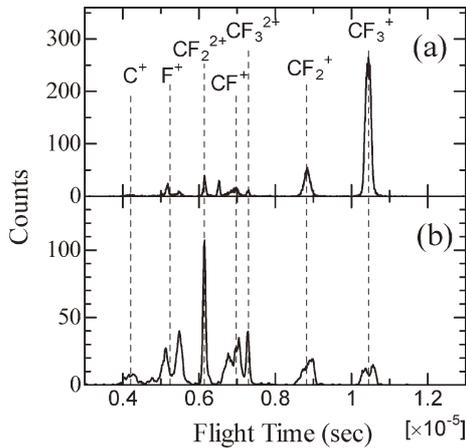


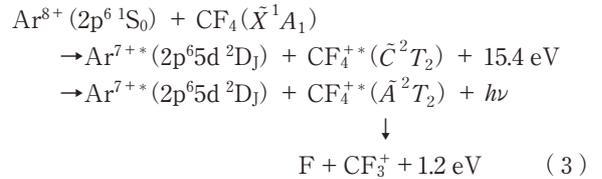
図6 Ar⁸⁺ + CF₄ 衝突においてAr⁷⁺ (エネルギー利得 Q) と同時計測された解離イオンの飛行時間質量スペクトル[12]. (a) $Q = 15.4$ eV; (b) $Q = 33.1$ eV.

運動エネルギーとして分配されたものである。

一電子移行で生成されたCF₄⁺から解離したF⁺の運動量(a)と(b)は小さく中心に集まっており、運動エネルギー(c)も1 eV以内にほぼ収まっている。一方、二電子移行で生成されたCF₄²⁺から解離したF⁺の運動量(d)と(e)は大きく球殻状に広がり、運動エネルギー分布(f)は2 eV付近に最大値を持ち10 eV近くまで広がっている。

既に述べたように、エネルギー利得 Q が反応熱 ΔE と近似的に等しくなる条件で実験を行ったので、もし解離イオンのKER分布から分子イオンBC⁺の状態を特定することができれば、(2)式のエネルギー収支からA^{(q-r)+}の状態を特定することができる。図8は、一電子移行で生成されたCF₃⁺の三次元運動量画像と運動エネルギー分布である(図6(a)参照)。図8(c)の中の矢印は、電子衝突[14,15]で測定された運動エネルギーピーク位置を表しており、本測定結果のピーク位置とよく一致している。そして、このような運動エネルギーを与えるCF₄⁺の励起状態が \tilde{C}^2T_2 であることは、電子衝突・イオン衝突・光吸収の実験からもよく知られている[14,16,17]。

(2)の最初の式における ΔE とBC⁺の状態が実験的に決まったので、A^{(q-r)+}を特定することが可能になり、結局解離も含めた全ての状態を実験的に特定することができた。



すなわち、最初に一電子移行によりAr^{7+*}(2p⁶5d²D_J)とCF₄⁺(\tilde{C}^2T_2)が生成され、次にCF₄⁺(\tilde{C}^2T_2)がUV光子放出(200-500 nm)[18]により \tilde{A}^2T_2 へ遷移し、最後にその余剰エネルギー1.2 eVがFとCF₃⁺の質量比で分配された結果、0.3 eVの運動エネルギーを持つCF₃⁺が生成された。ちなみに、COBの計算ではAr^{7+*}のエネルギー利得 $Q = 17.0$

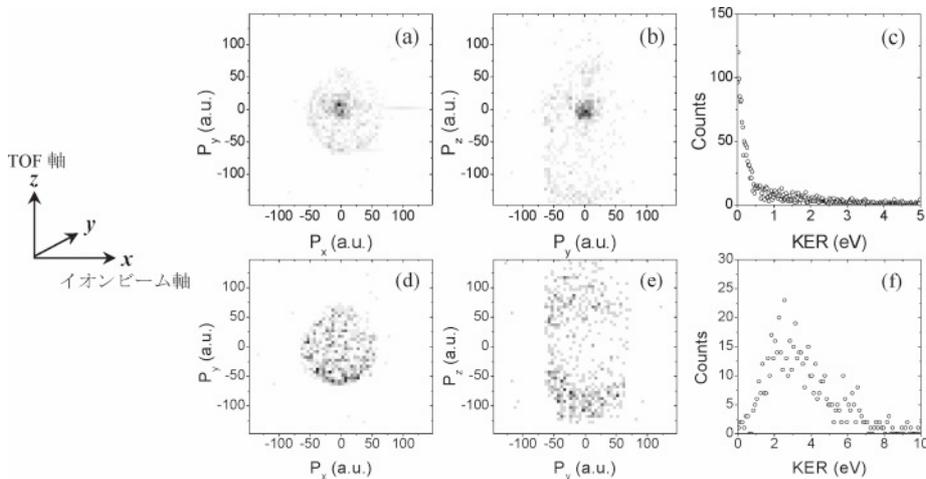


図7 Ar⁸⁺ + CF₄ 衝突における一電子移行($r=1, s=0$)反応と二電子移行($r=2, s=1$)反応で生成されたF⁺の三次元運動量画像と運動エネルギー(KER)分布[12]. (a), (b), (c)一電子移行 ($Q = 15.4$ eV). (d), (e), (f)二電子移行 ($Q = 33.1$ eV). 多価イオンの入射方向がx軸正の方向、飛行時間型質量分析器(TOF分析器)における解離イオンの加速方向がz軸正の方向。

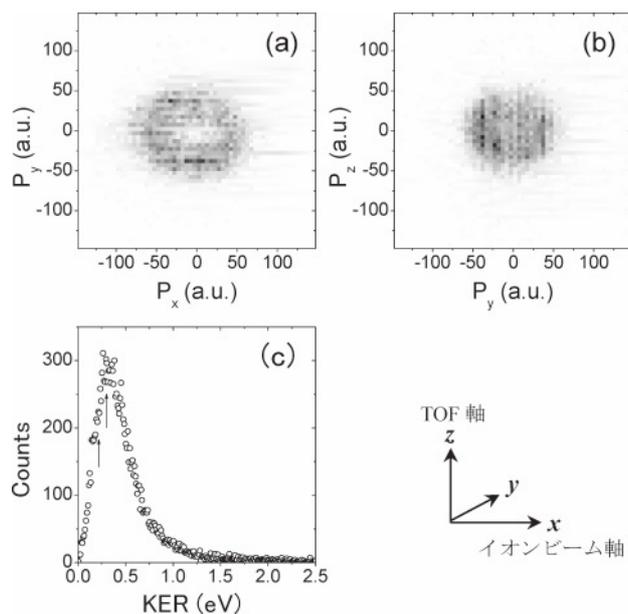


図8 $\text{Ar}^{8+} + \text{CF}_4$ 衝突における一電子移行 ($r=1, s=0$) 反応で生成された CF_3^+ の三次元運動量画像と余剰運動エネルギー (KER) 分布 [12]. (c) 中の矢印は、電子衝突の KER ピーク位置 [14, 15]. 多価イオンの入射方向が x 軸正の方向、飛行時間型質量分析器 (TOF 分析器) における解離イオンの加速方向が z 軸正の方向.

eV と、有効主量子数 $n^*=5.1$ が得られた [12]. この値は実験値 ($Q=15.4$ eV, $n=5$) とよく一致しており、理論的にも整合性が確認された. この他, $\text{Ar}^{3+} + \text{N}_2$ 衝突の一電子移行衝突では, N_2^+ から解離した N^+ の運動エネルギー分布に, $\text{N}_2^+(C^2\Sigma_u^+)$ の振動状態を反映する微細構造と, 前期解離が確認された [13].

以上に述べたように, 散乱角 0° という特殊な状況下ではあるが, 電子移行過程だけでなく解離プロセスまでが価数と衝突径数によって選別されることがわかってきた. 多価イオン-分子衝突の実験的研究は, 画像粒子観測技術の進歩に伴い, 近年急速に進展しており, 興味深い現象がいくつか見出されている. 例えば, $(qe)/v$ が 100 を超えるほど大きい値になると, 散乱イオンが分子の解離過程に影響を及ぼすことがわかってきた [19, 20]. 時間分解二次元粒子検出器を駆使した多次元粒子検出により, 衝突動力学に対する完全実験を目指す試みも始まっている.

2.2.4 固体表面標的

標的が固体表面になると, 原子過程は急に複雑になる. その原因は数多くあるが, 代表的には, 1. 多体衝突であること, 2. 真空中の反応と固体内の反応を分離することが難しいこと, 3. 表面の状態 (吸着, 欠陥, 平坦性等) が反応に大きな影響を及ぼすこと, などが挙げられる. このため, 原子や分子との衝突に比べて, 個別の反応を取り出すことが難しく, 著者の知る限り, 電子移行過程とその後の固体原子構造変化を量子状態選別して観測した例はない. その意味では, 多価イオンによる固体表面反応の研究は, まだ初期段階にあると考えられ, ブレークスルーが待ち望まれる領域の一つといえる.

一方, 多価イオンが固体表面に接近する場合も, 原子・分子とよく似た電子移行過程が起こっていることがわかってきた. すなわち, 固体表面上空でも, 表面と多価イオンの間に形成されるポテンシャル障壁を乗り越えて電子遷移が起こること, 移行電子の量子準位を COB モデル [4] でよく説明できることが確かめられた [21]. このことは, 少なくとも多価イオンが真空側に存在するまでの間は, 電子移行過程を価数と衝突径数 (もしくは入射角) により選別できることを示唆している. しかしながら, 一度, 多価イオンが固体内に進入すれば, 多数回の衝突や固体内の緩和過程が避けられないため, 表面反応を状態選択的に選別し, 制御することは極めて困難になる.

これを回避する一つの方法は, 直径 100 nm 程度の貫通した多数の細管を有する, 厚さ数 μm 程度の薄膜 (キャピラリー-薄膜標的) を用意し, 多価イオンがこの細管の内壁で電子を捕獲する過程を観測するというものである [21, 22]. このような標的の場合, 内壁に対して適当な衝突径数で入射した多価イオンは, 表面から電子を捕獲した後, 薄膜を透過することが可能になる.

多価イオンの電子捕獲による固体表面からの粒子放出は, ポテンシャル放出と呼ばれ, 通常の運動量放出と区別される. 近年, 固体表面に吸着した炭化水素分子や水分子からの H^+ 放出が, 多価イオン衝突で顕著に起こることが見出され, その収量が入射多価イオンの価数の 3 乗から 5 乗に比例するという結果が報告された [23-26]. そして, COB 理論に基づくモデル計算により, これらの実験結果が定量的に説明されたことから [24], この H^+ 放出がポテンシャル放出であることはほぼ間違いないとされている. 一方, 固体を構成する原子のポテンシャル放出に関しては, 多価イオンの価数や標的固体の種類によって様々なモデルが存在し [27-30], 統一的な見解は得られていないのが現状である.

最後に, 多価イオン-固体表面衝突における状態選択的研究に関して, 一つの指針を与える結果について簡単に触れる. ウィーン工科大のグループは, フッ化リチウム表面で中性化した散乱多価イオンのエネルギー損失 (入射イオンと散乱原子の運動エネルギー差) と, 二次電子の放出個数を同時計測することにより, エネルギー損失がゼロの中性化過程に対する二次電子収量 $\gamma_{\Delta E=0}$ を測定した. その結果, $\gamma_{\Delta E=0}$ が入射多価イオンのポテンシャルエネルギー E_{pot} と以下の関係にあることを見出した [31].

$$\gamma_{\Delta E=0} = E_{\text{pot}} / (2W) \quad (4)$$

ここで, W は固体の仕事関数である. この式は, 1 個の二次電子放出には仕事関数の 2 倍のポテンシャルエネルギーが必要であることを意味しており, 言い換えれば, 二次電子のポテンシャル放出がオージェ過程により起こることを示している. これは, 運動量放出とポテンシャル放出を分離することに成功した世界初の成果であり, 量子状態選別へ向けての最初の布石として大きな意義を持つと考えられる.

2.2.5 まとめと今後の課題

多価イオンと物質との低速衝突における電子移行過程とその後の原子過程が、多価イオンの価数や衝突径数とどのように対応するかを、状態選別の立場から概観した。そして、古典的オーバーバリアモデルについて紹介するとともに、これが実験結果の定性的な分析に威力を発揮することを、実例とともに紹介した。特に分子標的では、電子移行過程を選別することにより、その後の解離過程も選別可能であることがわかってきた。固体表面では、同時計測により表面上空（真空側）での電子移行過程を選別することが、有力な一つの方法であると考えられる。

今後、反応の観測から制御へと発展させていくためには、原子核の動力学制御や摂動場の併用など、新しい実験技術の導入も視野に入れる必要があると考えられる。

参考文献

- [1] R.E. Olson and C.R. Feeler, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 1163 (2001).
- [2] M. Kimura, N. Nakamura, H. Watanabe, I. Yamada, A. Danjo, K. Hosaka, A. Matsumoto, S. Ohtani, H.A. Sakaue, M. Sakurai, H. Tawara and M. Yoshino, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, L643 (1995).
- [3] A. Niehaus, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **19**, 2925 (1986).
- [4] J. Burgdörfer, P. Lerner and F.W. Meyer, *Phys. Rev. A* **44**, 5674 (1991).
- [5] J.P. Giese, C.L. Cocke, W. Waggoner, L.N. Tunnell and S. L. Varghese, *Phys. Rev. A* **34**, 3770 (1986).
- [6] R.W. Schmieder and R.J. Bastasz, *AIP Conf. Proc.* **274**, 675 (1993).
- [7] S. Yaltkaya, E.Y. Kamber and S.M. Ferguson, *Phys. Rev. A* **48**, 382 (1993).
- [8] H. Ryufuku, K. Sasaki and T. Watanabe, *Phys. Rev. A* **21**, 745 (1980).
- [9] A. Bárány, G. Astner, H. Cederquist, H. Danared, S. Huldt, P. Hvelplund, A. Johnson, H. Knudsen, L. Liljeby and K.-G. Rensfelt, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **9**, 397 (1985).
- [10] A. Ichimura and T. Ohyama-Yamaguchi, *Phys. Scr.* **T80 B**, 190 (1999).
- [11] N. Saito, A. De Fanis, I. Koyano and K. Ueda, *Phys. Scr.* **T110**, 90 (2004).
- [12] K. Motohashi and S. Tsurubuchi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 1811 (2003).
- [13] S. Tsurubuchi and K. Motohashi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 3847 (2003).
- [14] K. Furuya, E. Koto and T. Ogawa, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 1405 (2001).
- [15] U. Müller, M. Lange, W. Haas and R. Brenn, *J. Chem. Phys.* **100**, 5550 (1994).
- [16] J.C. Creasey, I.R. Lambert, R.P. Tuckett, K. Codling, L.J. Frasinski, P.A. Hatherly, M. Stankiewicz and D.M.P. Holland, *J. Chem. Phys.* **93**, 3295 (1990).
- [17] K. Motohashi, T. Takahashi, N. Takahashi and S. Tsurubuchi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 3339 (2005).
- [18] J. Sasaki, I. Kuen and F. Howorka, *J. Chem. Phys.* **86**, 1938 (1987).
- [19] R.D. DuBois, I. Ali, C.L. Cocke, C.R. Feeler and R.E. Olson, *Phys. Rev. A* **62**, 060701(R) (2000).
- [20] T. Kaneyasu, T. Azuma and K. Okuno, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 1341 (2005).
- [21] Y. Morishita, R. Hutton, H.A. Torii, K. Komaki, T. Brage, K. Ando, K. Ishii, Y. Kanai, H. Masuda, M. Sekiguchi, G. B. Rosmej and Y. Yamazaki, *Phys. Rev. A* **70**, 012902 (2004).
- [22] Y. Yamazaki, S. Ninomiya, F. Koike, H. Masuda, T. Azuma, K. Komaki, K. Kuroki and M. Sekiguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1199 (1996).
- [23] K. Motohashi, S. Tsurubuchi and A. Koukitu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **232**, 254 (2005).
- [24] J. Burgdörfer and Y. Yamazaki, *Phys. Rev. A* **54**, 4140 (1996).
- [25] K. Kuroki, K. Komaki and Y. Yamazaki, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **203**, 183 (2003).
- [26] N. Okabayashi, K. Komaki and Y. Yamazaki, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **232**, 244 (2005).
- [27] H.-P. Chen and J.D. Gillaspay, *Phys. Rev. B* **55**, 2628 (1997).
- [28] T. Schenkel, A.V. Hamza, A.V. Barnes, D.H. Schneider, J.C. Banks and B.L. Doyle, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2590 (1998).
- [29] F. Aumayr, P. Varga and HP. Winter, *Int. J. Mass Spectrom.* **192**, 415 (1999).
- [30] G. Hayderer, S. Cernusca, M. Schmid, P. Varga, HP. Winter, F. Aumayr, D. Niemann, V. Hoffmann, N. Stolterfoht, C. Lemell, L. Wirtz and J. Burgdörfer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3530 (2001).
- [31] J. Stöckl, T. Suta, F. Ditroi, HP. Winter and F. Aumayr, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 263201 (2004).