arXiv:2302.02495v1 [physics.atom-ph] 5 Feb 2023

IBr中X射线诱导的电子与离子碎裂动力学

Phay J. Ho,[1] Dipanwita Ray,[1,*] Stefan Lehmann,[1,†] Adam E. A. Fouda,[1]Robert W. Dunford,[1] Elliot P. Kanter,[1] Gilles Doumy,[1] Linda Young,[1,2]Donald A. Walko,[3] Xuechen Zheng,[4] LanCheng,[4] 和 Stephen H. Southworth[1]*1阿贡国家实验室化学科学与工程部，伊利诺伊州莱蒙特 60439 2芝加哥大学詹姆斯·弗兰克研究所和物理系，伊利诺伊州芝加哥 60637 3阿贡国家实验室先进光子源，伊利诺伊州莱蒙特 60439 4约翰斯·霍普金斯大学化学系，美国马里兰州巴尔的摩 21218*（日期：2023年2月7日）

摘要

表征含重元素分子中的内壳层衰变过程，是理解分子和材料的X射线损伤，以及利用俄歇电子发射放射性核素进行医学应用的关键。重原子的1s空穴态可通过吸收可调谐X射线产生，并可通过记录发射出的光子、电子和离子来表征由此产生的空位衰变。重元素的1s空穴态具有较大的X射线荧光产额，可将空穴转移至中间电子壳层；随后，这些壳层通过连续俄歇电子跃迁衰变，使离子的电荷态不断增加，直至达到末态。在分子中，电荷分布于各原子位点，导致分子解离并产生高能原子离子。我们采用X射线/离子符合谱学，测量了IBr在碘和溴K边发生1s 电离后产生的I^{q+} 和$Br^{q'+}$原子离子的电荷态与动能。我们展示了在级联过程的不同步骤中产生的芯激发态所对应的两个关联碎片离子的电荷态和动能。为理解产生离子数据的动力学过程，我们建立了一个计算模型，将蒙特卡洛/分子动力学模拟与经典越垒模型相结合，以追踪内壳层级联、价轨道中的电子重新分布以及碎片的核运动。

*现地址：AEye Corporation，加利福尼亚州都柏林 94568

†现地址：纳米光刻高级研究中心 ARCNL，Science Park 106，NL-1098XG

阿姆斯特丹，荷兰

I. 引言

辐射损伤限制了X射线散射和衍射在大分子晶体及生物物质结构测定中的应用 [1, 2]。一种主要的损伤机制是内壳层电子吸收X射线，导致光电子发射，并产生通过辐射跃迁和无辐射跃迁衰变的内壳层空穴。对于含有中等或较高原子序数Z原子的材料，X射线发射是K壳层空穴的一种重要衰变模式 [3]。X射线发射将K壳层空穴转移到中间壳层，随后这些壳层通过俄歇电子发射发生衰变 [4, 5]。较高Z值的原子含有多个电子壳层，因此空穴可通过不同路径衰变，并产生广泛的离子电荷态，例如Kr^{q+} (q = 2-8)和Xe^{q+} (q = 4-11) [5]。在分子中，离域电子态、电荷转移和非局域衰变（分子间库仑衰变和电子转移介导衰变 [6]）会使电荷分散到整个分子中，分子随之解离为高能原子离子 [4, 5]。核心空穴衰变产生的辐射损伤可以通过医学治疗加以利用：使用放射性药物将放射性核素置于癌变组织附近，使发射出的俄歇电子破坏肿瘤细胞的DNA和细胞膜 [7, 8]。要理解辐射损伤机制并将其应用于医学治疗，还需要开展X射线和内壳层过程的基础研究。

为降低芯空穴衰变的复杂性，对发射出的光子、电子和离子进行符合测量，可以区分并识别竞争衰变路径 [9–12]。我们此前利用同步辐射X射线和X射线/离子符合谱学，研究了 Kr、Xe 和 XeF_2 [5] 中前边缘K壳层共振的影响。此前还研究了 XeF_2 在 Xe 1s $\rightarrow 7\sigma_u$ 共振激发和 Xe 1s 电离后的离子碎裂 [5]。在此，我们采用相同的仪器设备和方法，测量 IBr 在溴和碘K边电离后的离子电荷态和解离能。为更好地理解衰变动力学，我们建立了一个计算模型，将蒙特卡洛/分子动力学模拟 [13, 14] 与经典越垒模型相结合，以追踪内壳层级联过程、价轨道中的电子再分布以及碎片的核运动。计算为不同衰变路径下的电子轨道空穴布居、电荷态和核间距提供了随时间变化的模型。我们的方法能够区分电子再分布模型。近期将这些计算方法应用于

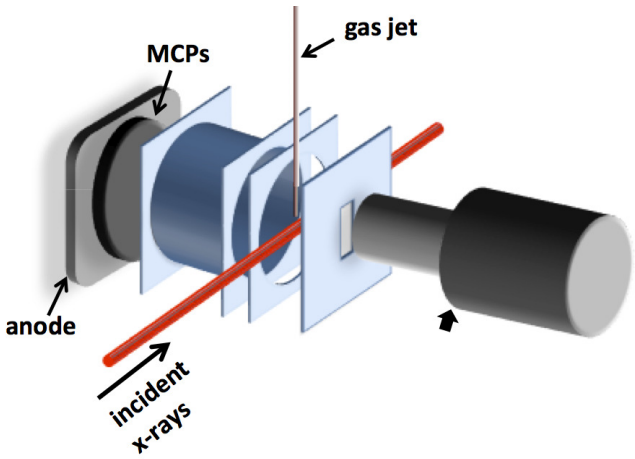


图1：（在线彩色）X射线/离子符合仪器示意图。锂漂移硅X射线探测器和离子飞行时间（iTOF）谱仪分别置于X射线束两侧，并与X射线线偏振方向平行。入射X射线穿过逸出气体射流，在X射线谱仪和离子谱仪之间形成相互作用区。数据采集系统记录iTOF谱，并与锂漂移硅探测器记录的荧光X射线符合。

溶剂化过渡金属配合物的 X 射线光谱学，详见参考文献 [15]。

利用强超短脉冲X射线自由电子激光器对分子进行多光子电离，揭示了新颖的电离机制 [16, 17]，并通过库仑爆炸成像记录了分子结构 [18]。本文报告的测量和计算针对 K壳层光电离：单个X射线光子引发光电离，随后发生由内部电子-光子和电子-电子相互作用决定的辐射跃迁和无辐射跃迁 [19]。然而，强X射线电离以及吸收硬X射线后发生的空穴级联过程，都会导致高电荷态、电子转移和高能碎裂。

本文第二节介绍实验仪器和方法，第三节介绍理论和计算方法，第四节讨论测量结果和计算结果。第五节给出结论并提出未来研究建议。

II. 实验方法

实验在先进光子源的 7-ID 光束线上进行 [20]，使用参考文献 [5] 中描述并在图1中展示的 X 射线/离子符合谱仪。仪器上游的水平和垂直狭缝将 X 射线束尺寸限定为 $<1\times1$ 毫米^2。入射 X 射线穿过 IBr 分子的逸出射流，并在 SiLi X射线谱仪与离子飞行时间（iTOF）谱仪之间形成相互作用区。相互作用区的垂直和水平方向尺寸由 X 射线束尺寸限定，沿光束方向的 2.5 毫米狭缝则使相互作用区发出的 X 射线通过并到达 SiLi 探测器。iTOF 谱仪采用静态电势，首先通过推拉元件将离子导入漂移管。离子探测器由微通道板（MCP）的 Z形堆叠和二维位置灵敏延迟线阳极组成。入射 X 射线能量调至溴或碘的 K 边，X 射线吸收产生了 K壳层空穴。溴和碘的K壳层空穴的荧光产额分别为 0.618 和 0.884 [3]。X 射线发射将K壳层空穴转移至$L_{2,3}$, $M_{2,3}$ 或$N_{2,3}$ 亚壳层，随后这些亚壳层经一系列俄歇跃迁和电荷转移而衰变。空穴衰变产生多种最终电荷态，并导致解离，形成高能原子离子 [4, 5]。SiLi 探测器探测到发射的 X 射线后，会触发数据采集电路，记录发射的 X 射线能量、溴离子和碘离子的飞行时间及其阳极位置。初始K壳层空穴态经俄歇跃迁衰变的事件未予记录。

A. 计算电离能

为计算 IBr 的溴 1s 和碘 1s 电离能，我们采用了增量耦合簇单双激发方法，并以非迭代方式纳入三重激发 [Δ CCSD(T)] [21, 22]。标量相对论效应采用单电子变体的无自旋精确二分量理论（SFX2C-1e）处理 [23, 24]。核大小、标量双电子图像变换效应、自旋轨道修正、Breit项贡献以及量子电动力学效应的修正 [25] 列于表 I。这些高阶修正的处理方式与我们此前对 Kr、Xe 和 XeF 的计算相同[2] [5]。计算得到的溴 1s 电离能比溴化氢的光电子测量值低 1.5 电子伏特

表 I：计算得到的 IBr 中溴 1s 和碘 1s 电离能（单位：电子伏特）。

	Br	I
SFX2C-1e-Delta-CCSD(T)	13502.9	33267.1
Δ[核大小]	-0.2	-2.7
Δ[标量 2e-pc]	8.2	30.8
Δ[2e-SO(DC)]	-0.3	-2.6
Δ[Breit]	-19.6	-75.9
Δ[量子电动力学]	-10.3	-40.2
总计	13480.6	33176.6
实验	13482.1(3)[a]	33175.2[b]

[a]溴化氢 [26]。 [b]CH_3碘 [27]。

而计算得到的碘 1s 能量比 CH_3I [27]的测量值高 1.4 电子伏特 [26] 。本研究未直接测量 IBr 的 1s 电离能，但预计其数值与表 I 所列的计算能量相差 1–2 电子伏特。

B. X射线能量

对于在 $\sim$13.4 keV 溴 K 边附近进行的测量，使用了波荡器的三次谐波和金刚石 111 双晶单色器。对于在 $\sim$33.2 keV 碘 K 边附近进行的测量，使用了波荡器的五次谐波和金刚石 333 反射 [20]。溴边和碘边处估算的带宽均为 $\sim$1 电子伏特。13.4 keV 附近的通量为$\sim 2 \times 10^{12}$ X射线/秒，33.2 keV 附近的通量为 $\sim 2 \times 10^{10}$ X射线/秒。为精确校准入射X射线的能量，我们在溴和碘 K 边范围内记录了离子产额。溴原子的 $4p^5$ 组态会在 Br_2 [28], CF_3Br [29], 和溴化氢 [26]的溴 K 壳层 X射线吸收谱中产生强烈的 $1s \rightarrow 4p\sigma^*$ 前边共振。IBr 离子产额扫描中的 $4p\sigma^*$共振记录于 $\sim$13474电子伏特，较 CF_3Br [29] 中的共振能量低 2 电子伏特，较 Br_2[28]中的共振能量高 $\sim$1 电子伏特。对于本次测量，我们将入射能量调至 13486电子伏特，以便

高于 IBr 的 Br 1s 电离能。

在对 Xe K 边的 X射线能量进行校准后， [5], 确定 IBr 的 I K 边扫描的拐点位于 $\sim$33165 电子伏特。I 吸收边因 $\sim$10 电子伏特的寿命宽度而展宽， [27, 30] 并受到前边共振的影响。对原子碘和分子碘蒸气的 X射线吸收系数进行分析后发现，在 33171 电子伏特处有一个前边共振，在 33176 电子伏特处有一个电离边 [31]。这一能量与采用 X 射线光电子能谱测得的 CH_3I 和 CF_3I 的 I 1s 电离能相符，二者分别为 33175.2 电子伏特和 33175.9 电子伏特 [27]。本研究对 IBr 的测量在 $\sim$33194 电子伏特下进行，以确保能量高于 I 1s 电离能。

C. X 射线/离子符合

采用锂漂移硅探测器记录了 Br 和 I 的 X 射线发射谱，并绘于图 2。数据分析通过对 X 射线发射能量范围设置筛选条件，选取与特定辐射跃迁符合的离子飞行时间谱。本报告讨论的结果仅限于与 $KL_{2,\ 3}$ ($K\alpha_{1,\ 2}$) X射线符合的离子飞行时间测量；在这些过程中，初始的 1s 空穴转移至同一 Br 或 I 原子位点的 2p 壳层。随后，2p 空穴经一系列俄歇电子发射步骤衰变，在衰变级联的后期伴随着电荷再分布和离域电子的参与。其结果是电荷在两个位点之间重新分布，导致解离并产生高能原子离子。

由于每个有效事件都会产生一对相关的溴和碘原子离子，它们因库仑势能而发生能量解离，因此图 3 中以 Hit-1 对 Hit-2 的散点图记录了这对离子的飞行时间。这些电荷态对呈现为平行线，这是因为溴同位素 79 和 81 分别与单一的碘同位素 127 符合。图 3 中标出了若干电荷态对。图 3 中的数据是在 IK边记录的，累积时间为 7 小时。在 Br K边采集了类似的数据集，历时 6 小时。各线在 Hit-1 和 Hit-2 轴上的投影，对应于相对于离子能谱仪轴随机取向的分子解离所产生的飞行时间范围。平行于该轴的离子动量分量会使飞行时间变长或变短，分别对应离子沿着远离探测器或朝向探测器的轨迹。正如文献 [5] 中关于 XeF_2, 离子碎裂的讨论，解离能可通过以下方式确定

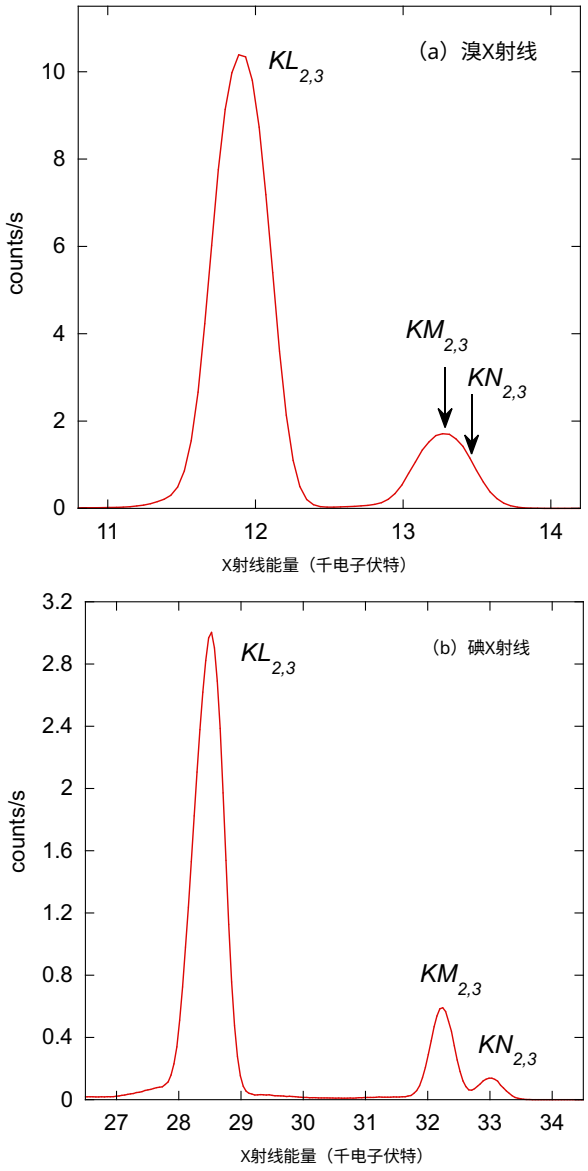


图2：（网络版为彩色）使用图1所示的X射线/离子符合装置，通过锂漂移硅探测器测得的IBr X射线发射谱。（a）吸收13486电子伏特X射线产生的溴X射线。（b）吸收33194 eV X射线产生的碘X射线。

即测量离子从探测器射出后，在离子飞行时间谱仪的电场中转向所需的时间 [32]。因此，我们构建了一种由X射线荧光符合触发的光离子-光离子符合（PIPICO）谱仪 [9] 。通过模拟场板、漂移管和探测器的几何结构及电势，计算出离子的飞行时间，其中包括用于解释离子解离的转向时间

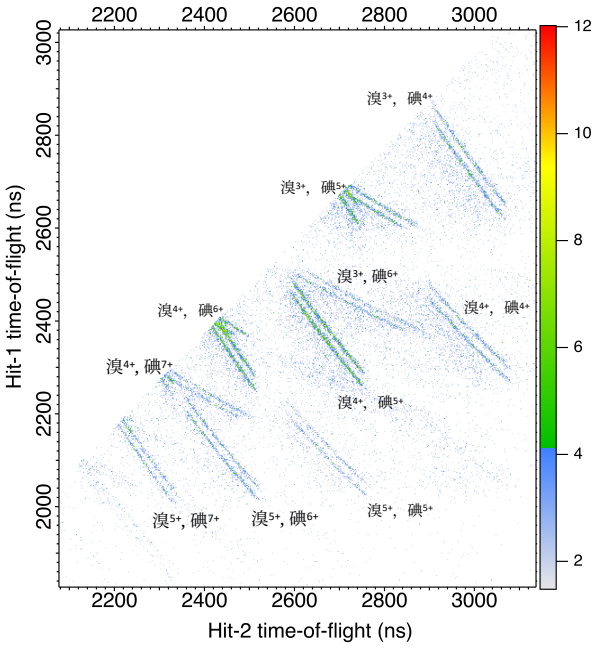


图3：（在线彩色）用33194 eV X射线光电离后，IBr离子碎裂事件中 Hit-1 与 Hit-2 的飞行时间散点图。离子数据与 I$K\alpha_{1,\ 2}$ 光子符合。对于每一对电荷态，双线对应于与单个 I 同位素127符合的溴同位素79和81。

能量。在数据分析中分离出每一对电荷态对应的事件，并利用飞行时间的分布来确定解离能。图4展示了一个碎裂为溴$^{4+}$ 和碘$^{5+}$的示例。根据离子飞行时间轴上的投影，估算离子能量为溴 ^{79}74电子伏特、碘 ^{127}44电子伏特，以及溴 ^{81}73电子伏特、碘 ^{127}44电子伏特。

在溴 K-边 13486电子伏特以上记录的 iTOF 数据中，通过与溴 $K\alpha$ X射线符合，对与 ^{127}碘离子符合的两种溴同位素 ^{79}Br 和 ^{81}Br 离子进行了分析，共分析了八个离子对。离子电荷态、解离能、动能释放（动能释放）以及溴离子和碘离子的动量比列于表II。动量比可用于检验能量测定，因为预期该比值应为 1。为与测得的动能释放进行比较，我们根据中性基态核间距 0.2469 nm [33]计算了库仑能。根据离子转向时间测定的重复性，我们估计溴 K-边处解离能的不确定度为 $\sim$5%。同样，对碘 K-边 33194电子伏特以上记录的数据中与碘

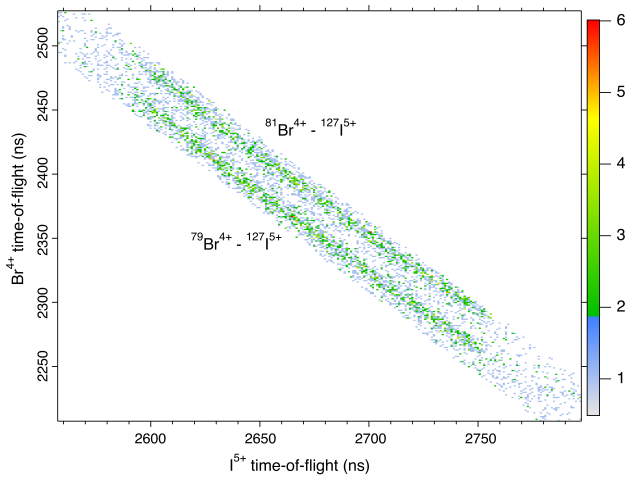


图4：（在线彩色）用33194 eV X射线光电离后，IBr解离为Br^{4+} 和I^{5+} 的离子碎裂飞行时间散点图，横轴为Hit-1，纵轴为Hit-2。数据与I $K\alpha_{1,\ 2}$ 光子符合。双线来自与单一I同位素127符合的Br同位素79和81。飞行时间的分散反映了离子的解离能。

X射线符合的十二个离子对进行了分析，结果列于表III。碘 K-边处的数据率较低，离子能量的估计不确定度较大，为 $\sim$10%。

III. 理论

重元素分子中的X射线诱导电子动力学和分子动力学是一个复杂过程。局域X射线激发后，分子会经历多步空穴级联过程，包括荧光和俄歇衰变，将空穴从内层壳层转移到价壳层。该过程会产生具有不同电子构型和电荷态的瞬态中间体。空穴到达价壳层后，可能发生电子转移，形成带电原子位点，进而导致分子碎裂。这一退激发过程跨越多个时间尺度，从亚飞秒到皮秒。

为捕捉导致离子解离的动力学过程，我们开发了一种理论模型，将蒙特卡洛/分子动力学模拟 [34] 与经典越垒（COB）模型 [35]相结合，以追踪内壳层级联过程、价轨道中电子的重新分布，以及碎片的核运动。此前，COB 模型已被

表II：在 13486电子伏特 下对 IBr 进行光电离，并与溴 $K\alpha$ X射线发射符合时，溴和碘各电荷态的动能（单位：电子伏特）。动能的不确定度估计为 5%。动能释放（KER）为两种离子能量之和。作为比较，在中性基态核间距 0.2469 nm [33] 处计算库仑能。p-Br/p-I 列为离子动量之比。各行按溴同位素和电荷排序。

溴同位素	溴电荷	溴能量	^{127}碘电荷	碘能量	KER	库仑能	溴离子与碘离子动量比
79	2^+	14.4	2^+	9.5	23.8	23.3	0.97
79	2^+	21.1	3^+	13.4	34.5	35.0	0.99
79	3^+	20.9	2^+	14.0	34.9	35.0	0.96
79	3^+	32.3	3^+	19.4	51.7	52.5	1.02
79	3^+	46.1	4^+	28.1	74.2	70.0	1.01
79	4^+	29.2	2^+	18.8	48.0	46.7	0.98
79	4^+	43.5	3^+	26.2	69.7	70.0	1.01
79	4^+	53.7	4^+	33.8	87.5	93.3	0.99
81	2^+	14.0	2^+	9.4	23.4	23.3	0.98
81	2^+	21.4	3^+	14.1	35.5	35.0	0.98
81	3^+	21.1	2^+	14.3	35.4	35.0	0.97
81	3^+	31.2	3^+	19.9	51.2	52.5	1.00
81	3^+	44.1	4^+	29.2	73.3	70.0	0.98
81	4^+	27.5	2^+	19.3	46.8	46.7	0.95
81	4^+	43.5	3^+	27.8	71.4	70.0	1.00
81	4^+	55.5	4^+	34.2	89.6	93.3	1.02

应用于强极紫外 [35] 和X射线场 [36, 37]中的分子碎裂动力学。

我们采用蒙特卡罗方法追踪级联过程，该方法可确定所有参与的电子构型（ECs）的量子电子跃迁概率，包括所有电荷态的基态、芯激发态和价层激发态。电子结构理论基于相对论 Hartree-Fock-Slater（HFS）方法。利用 HFS 方法得到的束缚态和连续态波函数，计算光电离、摇脱、电子碰撞电离以及电子-离子的截面

表III：在 33194电子伏特下对 IBr 进行光电离，并与 I $K\alpha$ X射线发射符合时，溴和碘各电荷态的动能（单位：电子伏特）。能量的不确定度估计为 10%。动能释放（KER）为两个离子能量之和。作为比较，库仑能是在中性基态核间距 0.2469 nm 处计算的 [33]。p-Br/p-I 列表示离子动量之比。各行按溴同位素和电荷态排列。

溴同位素	溴电荷	溴能量	^{127}碘电荷	碘能量	KER	库仑能	溴离子与碘离子动量比
79	2^+	29.3	4^+	17.2	46.4	46.7	1.03
79	3^+	33.5	3^+	22.2	55.7	52.5	0.97
79	3^+	45.7	4^+	28.4	74.0	70.0	1.00
79	3^+	55.6	5^+	33.2	88.8	87.5	1.02
79	3^+	68.1	6^+	43.9	112	105	0.98
79	4^+	63.6	4^+	34.1	97.7	93.3	1.08
79	4^+	73.6	5^+	44.0	118	117	1.02
79	4^+	90.0	6^+	55.7	146	140	1.00
79	4^+	106	7^+	57.8	164	163	1.07
79	5^+	85.9	5^+	54.6	140	146	0.99
79	5^+	108	6^+	75.1	183	175	0.95
79	5^+	122	7^+	81.9	204	204	0.96
81	2^+	28.8	4^+	16.9	45.7	46.7	1.04
81	3^+	32.6	3^+	21.1	53.7	52.5	0.99
81	3^+	44.0	4^+	28.4	72.3	70.0	0.99
81	3^+	54.7	5^+	32.1	86.8	87.5	1.04
81	3^+	59.9	6^+	38.9	98.8	105	0.99
81	4^+	57.4	4^+	38.9	96.2	93.3	0.97
81	4^+	73.0	5^+	44.0	117	117	1.03
81	4^+	83.1	6^+	57.2	140	140	0.96
81	4^+	107	7^+	61.7	169	163	1.05
81	5^+	95.0	5^+	60.1	155	146	1.00
81	5^+	110	6^+	63.9	174	175	1.05
81	5^+	121	7^+	86.3	207	204	0.94

所有参与的 EC 中的复合过程，以及俄歇过程和荧光衰变过程的衰变速率。分子动力学方法追踪离子和离域电离电子的动力学。

经典越垒模型模拟价壳层中的电子转移动力学。在该模型中，当电子束缚能高于库仑势垒时，允许电子瞬时填补邻近原子价壳层中的空穴。当原子相距较远时，形成的库仑势垒会抑制电子转移。实验已观察到电荷转移动力学对键长的敏感性，这一现象出现在X射线激发的碘甲烷中 [36]。我们结合使用蒙特卡罗/分子动力学和经典越垒方法，通过一次计算即可同时追踪所有解离模式下的衰变、电子重分布和碎裂路径。同时，计算还会得出离子电荷态和解离能，以便与实验测量结果进行比较。我们的模型未纳入文献 [6] 中讨论的原子间库仑衰变和电子转移介导衰变过程。

本文计算了 IBr 中单个芯空穴的弛豫与碎裂路径。该空穴位于溴或碘的 2p 亚壳层中。对于这两种计算，我们使用了 10^6 条轨迹，以捕捉复杂的衰变景观和碎裂动力学。

IV. 结果与讨论

A. 溴 1s 激发

图 5(a) 展示了 IBr 的动能释放随总电荷的变化，其中 Br 1s 电离后，通过符合方式探测 $K\alpha$ X射线。需要指出的是，我们的实验结果包含 Br 的两种同位素。图 5 展示了 ^{79}Br 的数据。^{81}Br 的数据见表II。为理解这些数据，我们采用了两种模型。第一种模型称为顺序模型，图 5(b) 展示了一个示例。在该模型中，只有当 Br 原子完全弛豫且 Br 中的所有空穴都位于价壳层时，才会发生电子转移过程。随后，分子发生库仑爆炸并碎裂。图 5(a) 绘出了各种碎裂通道的计算平均动能，通道以 (q_{Br},q_I) 表示，其中 q_{Br} 和 q_I 分别为 Br 离子和 I 离子的最终电荷态。实验结果与该模型吻合不佳。具体而言，顺序

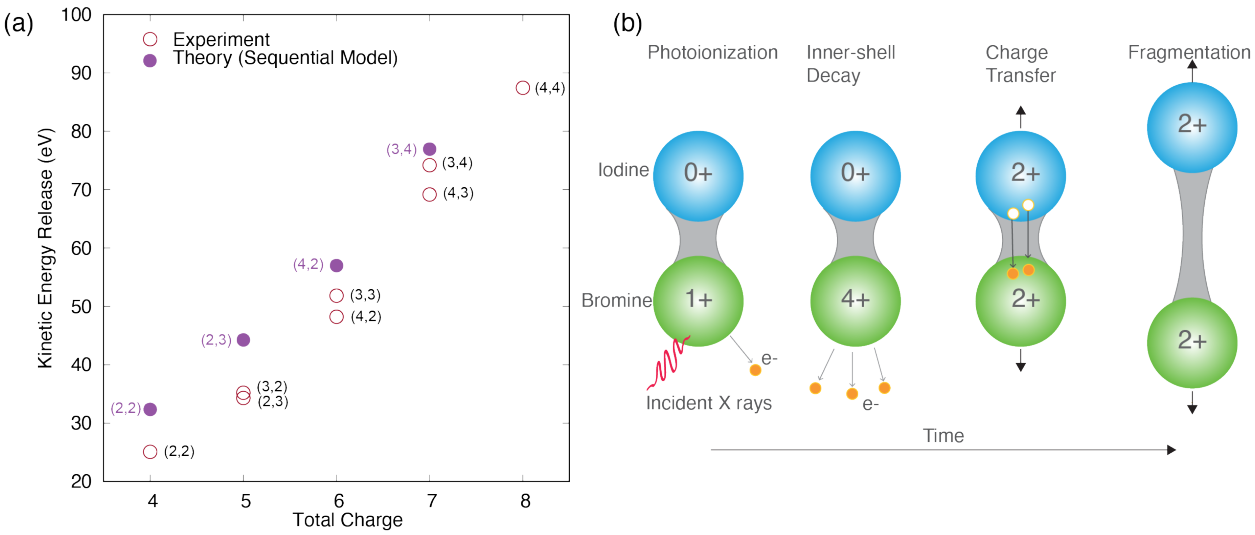


图5：（在线彩色）（a）在13486电子伏特下测得的IBr各种离子碎裂对的动能分布，与溴 $K\alpha$ 发射符合。空心圆和实心圆分别表示实验数据和顺序模型的计算结果。（b）内壳层退激与IBr碎裂动力学顺序模型的示意图，该过程最终产生溴$^{2+}$/碘$^{2+}$ 离子。

模型抑制了 (3,2)、(3,3)、(4,3) 和 (4,4) 解离模式。为了解抑制的原因，我们来看总电荷态为 $5+$ 时的两种解离模式 (3,2) 和 (2,3)。这两种模式均始于初始分子几何构型下 Br^{5+}/I 的分子电子组态 (EC)，并在 Br 中发生 4 次俄歇衰变后产生。随后发生两次电子转移过程，生成 Br^{3+}/I^{2+} 分子离子。由于 Br^{3+}/I^{2+} 中碘价电子的束缚能仍高于库仑势垒，因此还会发生一次额外的电子转移过程，将 Br^{3+}/I^{2+}转化为 Br^{2+}/I^{3+}。因此，(3,2) 模式受到抑制。

接下来，我们考虑第二种模型，其中电子转移、俄歇衰变和碎裂动力学可以同时发生。在这种情况下，溴的3d壳层和价壳层中仍有空穴，且溴处于部分弛豫状态，此时可以发生电子转移，如图6(a)所示。我们的并发模型计算结果与实验数据吻合良好，如图6(b)所示。

图 6(c) 绘出了从 Br 2p 空穴开始，Br 的各个亚壳层及 I 的价壳层（n=5）中的平均空穴数随时间的变化。图中显示

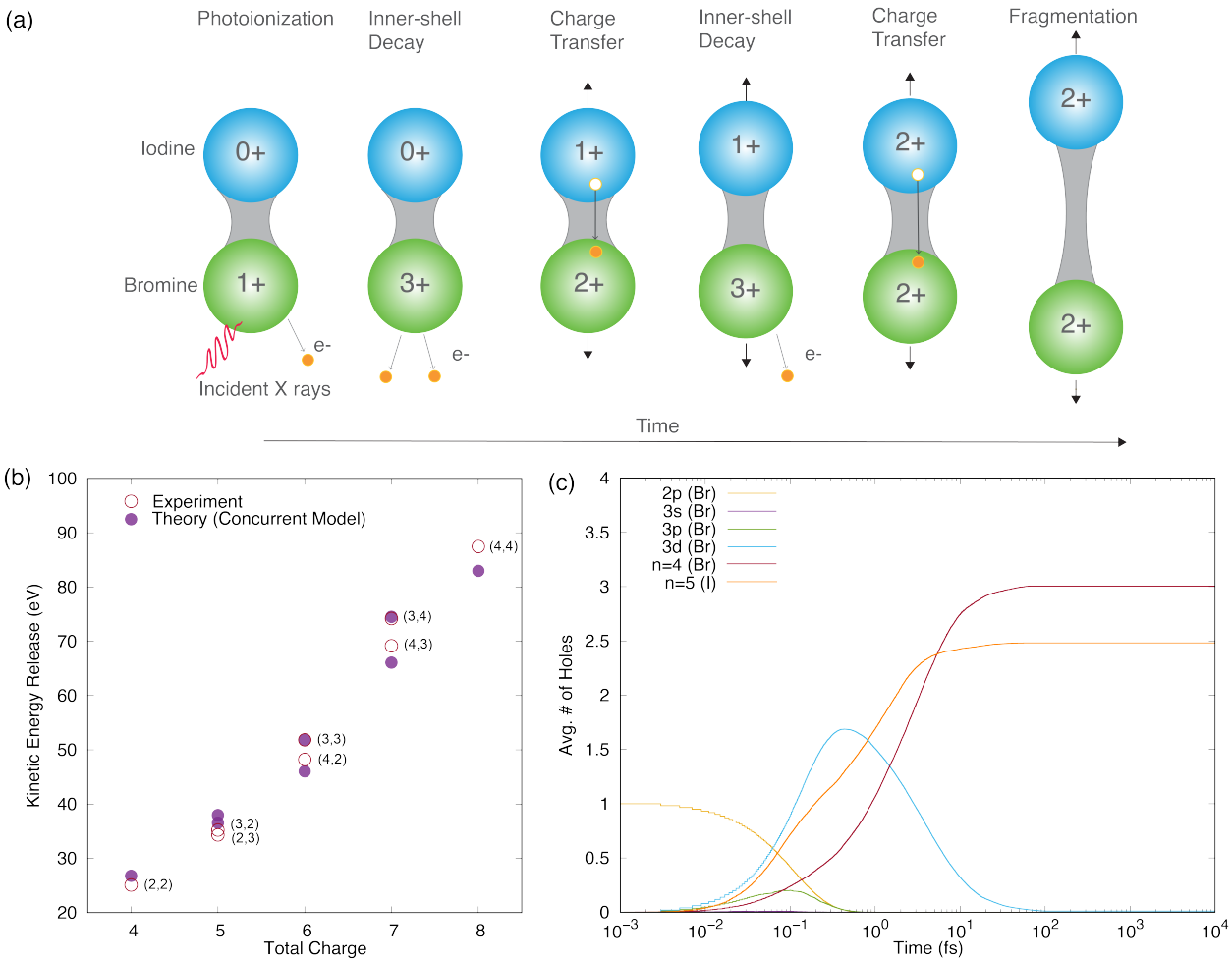


图 6：（在线彩色）(a) IBr 内壳层退激与碎裂动力学的并发模型。(b) 在与溴 $K\alpha$ 发射符合的条件下，于 13486电子伏特测得的 IBr 各类离子碎裂对的动能分布。空心圆和实心圆分别表示实验数据和并发模型的计算结果。(c) 从溴 2p 亚壳层出现一个空穴开始，溴各亚壳层和碘价壳层中的平均空穴数随时间的变化。

2p 空穴衰变后，多个 3d 空穴随之产生并衰变。随后发生电子转移，以橙色线表示。我们的结果表明，形成多电荷离子的级联过程是一个跨越多个时间尺度（从阿秒到 >10 皮秒）的多步过程。一项重要结果是，3d 空位的衰变和电子转移均发生在飞秒时间尺度上，这支持了并发模型。将电子从 4s 转移到 4p 的荧光步骤未显示

图6(c)中，取皮秒及更长时间尺度。

如图7的桑基图所示，内壳层衰变过程相当复杂。该图展示了总电荷为 $4+$ 时，三种解离模式（3,1）、（2,2）和（1,3）对应的重要电子组态（ECs）。各柱表示不同的电子组态，其宽度表示相应的累积概率。我们重点说明图7中通向（3,1）和（2,2）解离模式的一条主导路径。从 IBr 中 Br 2p 空穴组态开始，90% 的 2p 空穴组态会衰变为一种含有两个 3d 空穴的电子组态（$Br^{2+}[3d^2]I$）。随后，一个 3d 空穴衰变，在 Br 的价壳层中产生另外两个空穴。接着发生电子转移，电子从碘转移到溴，形成 $Br^{2+}[3d4s]I^{+}$；由于库仑斥力，该组态可引发电荷分离／键伸长动力学。随后，剩余的 3d 空穴衰变，生成电子组态 $Br^{3+}[4s^24p]I^{+}$。我们发现，3d 空穴衰变相对于键伸长过程的时机，会导致两种不同的解离模式。图8显示，$Br^{2+}[4s^2]I^{2+}$ 只在较窄的键长范围内生成，且这些键长接近 0.2469 nm 的初始键长；而 $Br^{3+}[4s^24p]I^{+}$ 则在更宽的键长范围内生成。图8还表明，随着键长增加，生成 $Br^{2+}[4s^2]I^{2+}$ 的概率会迅速下降。这说明，只有那些在键长尚未充分伸长前就发生 3d 空穴衰变的分子（其电子组态为 $Br^{3+}[4s^24p]I^{+}$），才能进一步发生电子转移，生成 $Br^{2+}[4s^2]I^{2+}$，从而形成（2,2）模式。另一方面，在键已显著伸长后才发生衰变的分子中，电子转移会受到抑制。因此，这些分子会保持 $Br^{3+}[4s^24p]I^{+}$电子组态，并形成（3,1）模式。图示桑基图未显示级联过程中最后的荧光步骤；这些步骤会填补剩余的一个或两个 4s 空位。用 A、F 和 E 分别表示俄歇过程、荧光和电子转移过程，则（2,2）和（3,1）的典型序列分别为 AAEAEFF 和 AAEAFF。

有趣的是，图 8 显示，$Br^{3+}[4s^24p]I^{+}$ 和 $Br^{2+}[4s^2]I^{2+}$ 布居中有 $\sim 5\%$ 的键长短于分子初始键长（0.2469 nm）。我们的分析表明，至少有两个因素可以启动导致键收缩的核运动，包括电子发射过程中的离子反冲，以及离子与连续态电子之间的库仑吸引 [38]。未来若能对电子转移过程和碎裂动力学中的分子效应进行精确处理，将有助于验证键收缩的预测。

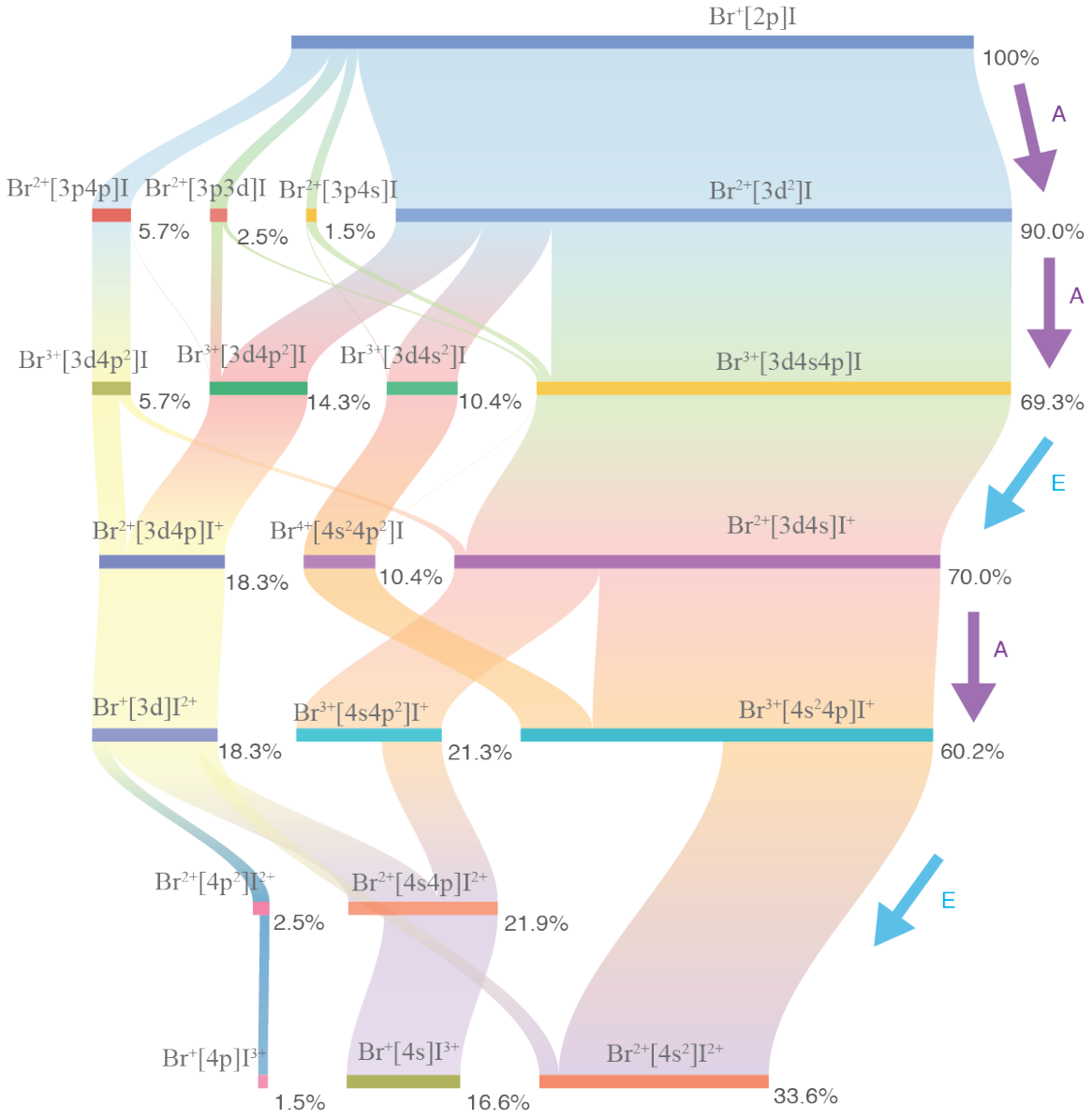


图7：（网络版彩色）桑基图显示了核激发态 IBr 分子衰变过程中参与其中的重要电子构型的概率，并展示了最终形成总电荷为 4 的相关解离模式。水平条表示不同的电子构型，括号中标出各 Br 亚层相较于 Br 原子基态的空穴数，而 I 的空穴位于其价壳层。每个条的宽度表示衰变过程中的累积概率，百分比标出了具体数值。图右侧的一组箭头描绘了生成 Br^{2+}/I^{2+} 和 Br^{3+}/I^{+} 的主导路径，其中紫色和蓝色箭头分别表示俄歇衰变和电子转移过程。图中未绘出级联过程中填补 4s 空位的最后几个荧光步骤。

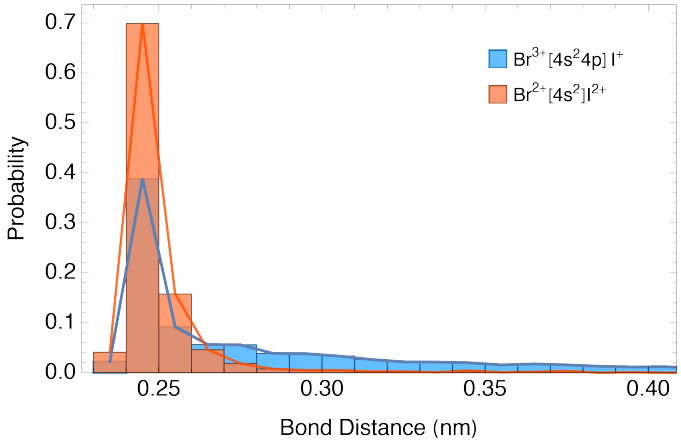


图8：（在线彩色）两种电子构型 $Br^{3+}[4s^2 4p]I^+$ 和 $Br^{2+}[4s^2]I^{2+}$生成时的 IBr 键长分布。蓝色和橙色实线分别描绘了 $Br^{3+}[4s^2 4p]I^+$ 和 $Br^{2+}[4s^2]I^{2+}$的分布。

B. 碘1s激发

除了溴激发的数据外，我们还收集了与碘激发相关、并与 I $K\alpha$ 发射符合的数据，如图9所示。我们发现，并发模型的计算结果与实验数据一致。我们的计算表明，电子转移过程和碘 4d 空穴的衰变均发生在飞秒时间尺度上，这支持了并发模型。在实验数据中，我们识别出总电荷态为9+的离子对存在两种解离模式（4,5）和（3,6）。我们的计算可以揭示与这两种解离模式相关的主导机制。

导致 (4,5) 模式的典型序列始于碘原子通过多次俄歇衰变迅速带电，形成 $5+$ 或 $6+$；这些衰变会在 4d 和价壳层（n=5）产生多个空穴。随后发生 4 次电子转移，生成带电的溴离子和碘离子，并因库仑斥力引发分子碎裂。在某些序列中，电子转移事件之间还会发生俄歇衰变。随着离子彼此远离，碘原子将经历 2 次或更多次俄歇衰变，使碘离子进一步带电。这些俄歇事件之后有时会发生荧光事件；在级联过程开始 10 ps 以上的时间后，这些事件仍可能发生，并形成 $5+$碘离子，其所有空穴均位于 5p亚壳层中。用 A、F 和 E 分别表示俄歇过程、

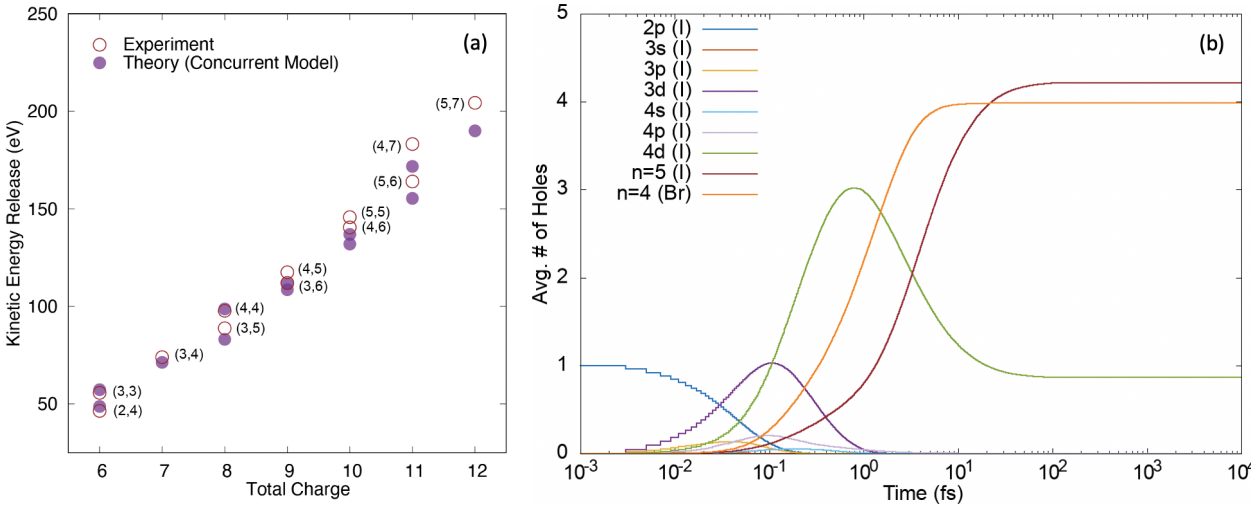


图9：（在线彩色）(a) 在33194电子伏特下测量的、与 I $K\alpha$ 发射符合的各种 IBr 离子碎裂对的动能分布。空心圆和实心圆分别表示实验数据和并发模型的计算结果。(b) 从 I 的 2p 空穴开始，I 各亚壳层及 Br 价壳层中空穴平均数随时间的变化。

荧光和电子转移过程，(4,5) 解离模式的一些示例序列为 AAAAAEAEEEAAF 和 AAAAAAEEEEAAF。对于 (3,6) 解离模式，典型示例序列包括 AAAAAEAEEAAF 和 AAAAAAEEEAAF；其中的级联过程与 (4,5) 模式中的级联过程相似，但 (3,6) 模式仅涉及 3 次电子转移。

V. 结论

我们对 IBr 分子在 I 和 Br K边缘发生 1s 电离后的内壳层级联过程动力学进行了实验与理论相结合的研究。利用 X射线/离子符合谱学，我们确定了与 I 和 Br 中 2p 空穴引发的级联过程相关的两个相关溴和碘碎片离子的电荷态及动能。

我们的 MC/MD+COB 计算表明，必须采用一种允许内壳层衰变、电子转移和解离同时发生的模型，才能解释实验观测到的所有解离模式，并与测得的离子

动能取得良好的一致性。我们的计算能够追踪多步级联，描绘充电过程，并识别跨越阿秒至皮秒多个时间尺度的主导路径及参与其中的瞬态电子态。由于芯激发瞬态态的寿命有限，产生的充电过程并非瞬时发生。我们的分析还表明，碎裂过程中溴 3d 和碘 4d 空穴衰变的时机，会影响后续电子转移过程的概率以及特定解离模式的产生。

未来针对含重元素分子中从特定初始态出发的衰变动力学进行选择性探测的 X射线/离子、X射线/电子和电子/离子符合谱学研究将颇具启发意义。在理论方面，我们当前的模型基于概率性电子跃迁和局域电子与空穴描述，为模拟多步、多电子级联过程提供了一种高效方法。我们可以改进模型，以显式计算超越瞬时模型并纳入隧穿效应的电子转移概率。未来基于分子波函数的理论方法对于研究电子相干性、分子轨道和对称性的影响将十分重要，尤其是空穴/电子局域化以及空位级联过程中的核运动（例如键收缩）问题。

VI. 致谢

本研究得到美国能源部科学办公室基础能源科学项目化学科学、地球科学与生物科学部的支持。美国能源部科学办公室用户设施先进光子源由阿贡国家实验室运营，其使用经费由美国能源部根据合同编号 DE-AC02-06CH11357 提供。

[1] E. A. Stern、Y. Yacoby、G. T. Seidler、K. P. Nagle、M. P. Prange、A. P. Sorini、J. J. Rehr 和 A. Joachimiak，ActaCryst. D65,366 (2009)。[2] C. J. H´emonnot 和 S.K¨oster，ACSNano 11,8542 (2017)。[3] M.O. Krause，J.Phys. Chem.Ref.Data 8,307 (1979)。

[4] R. W. Dunford, S. H. Southworth, D. Ray, E. P. Kanter, B. Kr¨assig, L. Young, D. A. Arms, E. M. Dufresne, D. A. Walko, O. Vendrell, S.-K. Son, and R. Santra, 《物理评论A》 **86**, 033401 (2012年).[5] S. H. Southworth, R. W. Dunford, D. Ray, E. P. Kanter, G. Doumy, A. M. March, P. J. Ho, B. Kr¨assig, Y. Gao, C. S. Lehmann, A. Pic´on, L. Young, D. A. Walko, and L. Cheng, 《物理评论A》 **100**, 022507 (2019年).[6] T. Jahnke, U. Hergenhahn, B. Winter, R. D¨orner, U. Fr¨uhling, P. V. Demekhin, K. Gokhberg, L. S. Cederbaum, A. Ehresmann, A. Knie, and A. Dreuw, 《化学评论》 **120**, 11295 (2020年).[7] R. W. Howell, 《国际放射生物学杂志》, doi: 10.1080/09553002.2020.1831706 (2020年).[8] A. Ku, V. J. Facca, Z. Cai, and R. M. Reilly, 《EJNMMI放射性药物化学》 **4**, 27 (2019年).[9] T. Arion and U. Hergenhahn, 《电子能谱与相关现象杂志》 **200**, 222 (2015).[10] C. Bomme, R. Guillemin, T. Marin, L. Journel, T. Marchenko, D. Dowek, N. Trcera, B. Pilette, A. Avila, H. Ringuenet, R. K. Kushawaha, and M. Simon, 《科学仪器评论》 **84**, 103104 (2013).[11] E. Kukk, K. Motomura, H Fukuzawa, K Nagaya, and K. Ueda, 《应用科学》 **7**, 531 (2017).[12] R. Guillemin, K. J¨ank¨al¨a, B. Cunha de Miranda, T. Marin, L. Journel, T. Marchenko, O. Travnikova, G. Goldsztejn, I. Ismail, R. P¨uttner, D. C´eolin, B. Lassalle-Kaiser, M. N. Piancastelli, and M. Simon, 《物理评论A》 **97**, 013418 (2018).[13] P. J. Ho, C. Bostedt, S. Schorb, and L. Young, 《物理评论快报》 **113**, 253001 (2014).[14] P. J. Ho, E. P. Kanter, and L. Young, 《物理评论A》 **92**, 063430 (2015).[15] C. E. Liekhus-Schmaltz, P. J. Ho, R. B Weakly, A. Aquila, R. W. Schoenlein, M. Khalil, and N. Govind, 《化学物理学杂志》 **154**, 214107 (2021).[16] A. Rudenko, L. Inhester, K. Hanasaki, X. Li, S. J. Robatjazi, B. Erk, R. Boll, K. Toyota, Y. Hao, O. Vendrell, C. Bomme, E. Savelyev, B. Rudek, L. Foucar, S. H. Southworth, C. S. Lehmann, B. Kraessig, T. Marchenko, M. Simon, K. Ueda, K. R. Ferguson, M. Bucher, T. Gorkhover, S. Carron, R. Alonso-Mori, J. E. Koglin, J. Correa, G. J. Williams, S. Boutet, L. Young, C. Bostedt, S.-K. Son, R. Santra, and D. Rolles, 《自然》 **546**, 129 (2017).[17] X. Li, S. J. Robatjazi, B. Erk, R. Boll, K. Hanasaki, K. Toyota, Y. Hao, C. Bomme, B. Rudek, L. Foucar, S. H. Southworth, C. S. Lehmann, B. Kraessig, T. Marchenko, M. Simon, K. Ueda, K. R. Ferguson, M. Bucher, T. Gorkhover, S. Carron, R. Alonso-Mori, J. E. Koglin, J. Correa, G. J. Williams, S. Boutet, L. Young, C. Bostedt, S.-K S on, R. Santra, D. Rolles,

以及 A. Rudenko, 《物理评论快报》127, 093202 (2021)。[18] R. Boll, J. M. Sch¨afer, B. Richard, K. Fehre, G. Kastirke, Z. Jurek, M. S. Sch¨offler, M. M. Abdullah, N. Anders, T. M. Baumann, S. Eckart, B. Erk, A. De Fanis, R. D¨orner, S. Grundmann, P. Grychtol, A. Hartung, M. Hofmann, M. Ilchen, L. Inhester, C. Janke, R. Jin, M. Kircher, K. Kubicek, M. Kunitski, X. Li, T. Mazza, S. Meister, N. Melzer, J. Montano, V. Music, G. Nalin, Y. Ovcharenko, C. Passow, A. Pier, N. Rennhack, J. Rist, D. E. Rivas, D. Rolles, I. Schlichting, L. Ph. H. Schmidt, P. Schmidt, J. Siebert, N. Strenger, D. Trabert, F. Trinter, I.Vela-Perez, R.Wagner, P.Walter, M. Weller, P.Ziolkowski, S.-K.Son, A.Rudenko, M. Meyer, R. Santra, T. Jahnke, 《自然·物理》18, 423 (2022)。[19] 《原子内壳层物理学》, B. Crasemann（编）, 施普林格，纽约，1985年。[20] D. A. Walko, B. W. Adams, G. Doumy, E. M. Dufresne, Y. Li, A. M. March, A. R. Sandy, J. Wang, H. Wen 和 Y. Zhu, AIP会议论文集1741, 030048 (2016)。[21] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople 和 M. Head-Gordon, 《化学物理快报》157, 479 (1989)。[22] X. Zheng, C. Zhang, Z. Jin, S. H. Southworth 和 L. Cheng, 《物理化学与化学物理》24, 13587 (2022)。[23] K. G. Dyall, 《化学物理学杂志》115, 9136 (2001)。[24] W. Liu 和 D. Peng, 《化学物理学杂志》131, 031104 (2009)。[25] K. Kozio-l 和 G. A. Aucar, 《化学物理学杂志》148, 134101 (2018)。[26] N. Boudjemia, K. J¨ank¨al¨a, R. P¨utttner, T. Marchenko, O. Travnikova, R. Guillemin, L. Journel, I. Ismail, D. Koulentianos, S. Kosugi, Y. Azuma, M. Patanen, M. Huttula, D. C´eolin, M. N. Piancastelli 和 M. Simon, 《物理化学与化学物理》22, 26806 (2020)。[27] N. Boudjemia, K. J¨ank¨al¨a, T. Gejo, K. Nagaya, K. Tamasaku, M. Huttula, M. N. Piancastelli, M. Simon 和 M. Oura, 《物理化学与化学物理》21, 5448 (2019)。[28] A. Filipponi 和 P. D' Angelo, 《化学物理学杂志》109, 5356 (1998)。[29] A. E. A. Fouda, P. J. Ho, R. W. Dunford, E. P. Kanter, B. Kr¨assig, L. Young, E. R. Peterson, E. C. Landahl, L. Pan, D. R. Beck 和 S. H. Southworth, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》53, 244009 (2020)。[30] M. O. Krause 和 J. H. Oliver, J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 329 (1979)。[31] J. Pade˘znik Gomil˘sek, I Ar˘con, S. de Panfilis 和 A. Kodre, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》41, 025003 (2008)。

[32] W. C. Wiley 和 I. H. McLaren，《科学仪器评论》**26**, 1150 (1955)。[33] K. P. Huber 和 G. Herzberg，《分子光谱与分子结构，第四卷：双原子分子的常数》，纽约：Van Nostrand Reinhold，1979年。[34] P. J. Ho 和 C. Knight，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》**50**, 104003 (2017)。[35] K. Schnorr, A. Senftleben, M. Kurka, A. Rudenko, G. Schmid, T. Pfeifer, K. Meyer,1 M. K¨ubel, M. F. Kling, Y. H. Jiang, R. Treusch, S. D¨usterer, B. Siemer, M. W¨ostmann, H. Zacharias, R. Mitzner, T. J. M. Zouros, J. Ullrich, C. D. Schr¨oter 和 R. Moshammer，《物理评论快报》**113**, 073001 (2014)。[36] B. Erk, R. Boll, S. Trippel, D. Anielski, L. Foucar, B. Rudek, S. W. Epp, R. Coffee, S. Carron, Schorb, K. R. Ferguson, M. Swiggers, J. D. Bozek, M. Simon, T. Marchenko, J. K¨upper, I. Schlichting, J. Ullrich, C. Bostedt, D. Rolles 和 A. Rudenko，《科学》**345**, 288 (2014)。[37] A. Rudenko, L. Inhester, K. Hanasaki, X. Li, S. J. Robatjazi, B. Erk, R. Boll, K. Toyota, Y. Hao, O. Vendrell, C. Bo mme, E. Savelyev, B. Rudek, L. Foucar, S. H. Southworth, C. S. Lehmann, B. Kraessig, T. Marchenko, M. Simon, K. Ueda, K. R. Ferguson, M. Bucher, T. Gorkhover, S. Carron, R. Alonso-Mori, J. E. Koglin, J. Correa, G. J. Williams, S. Boutet, L. Young, C. Bostedt, S.-K. Son, R. Santra 和 D. Rolles，《自然》**546**, 129 (2017)。[38] K. R. Ferguson, M. Bucher, T. Gorkhover, S. Boutet, H. Fukuzawa, J. E Koglin, Y. Kumagai, A. Lutman, A. Marinelli, M. Messerschmidt, K. Nagaya, J. Turner, K. Ueda, G. J. Williams, P. H. Bucksbaum 和 C. Bostedt，《科学进展》**2**, e1500837 (2016)。