

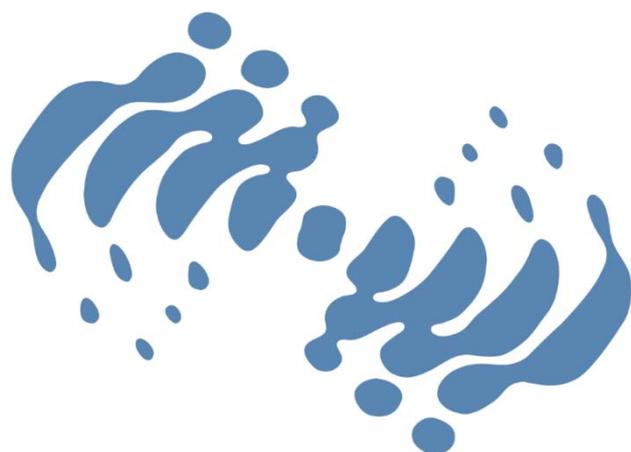
原子衝突学会誌

しょうとつ

第 15 巻
第 2 号
2018 年

解 説

静電型イオン蓄積リングを用いた原子分子物理(II)
輻射冷却の分子科学 城丸春夫, 古川武, 東俊行



**THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN**

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<http://journals.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<http://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

The logo for enago features a stylized red and black graphic followed by the word "enago" in a lowercase, sans-serif font.

<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 -Vacuum & Optical Instruments-

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社



<http://www.spectra-physics.jp/>

ソーラボジャパン株式会社



<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社



<http://www.tsujicon.jp/>

ツジ電子株式会社
株式会社東京インスツルメンツ



<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



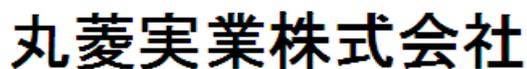
<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<http://www.g5-hakuto.jp/>

丸菱実業株式会社



MARUBISHI CORPORATION

<http://www.ec-marubishi.co.jp/>

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>

しょうとつ

第 15 卷 第 2 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

解説 静電型イオン蓄積リングを用いた原子分子物理(II) 輻射冷却の分子科学	城丸春夫, 古川武, 東俊行 ... 26
2017 年度 原子衝突学会役員選挙の結果	選挙管理委員会委員長 ... 40
第 25 回原子衝突セミナーのお知らせ	行事委員会委員長 ... 40
2018 年度国際会議発表奨励賞 募集要項	顕彰委員会委員長 ... 41
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局 ... 41
ユーザー名とパスワード	... 42

静電型イオン蓄積リングを用いた原子分子物理 (II) 輻射冷却の分子科学

城丸春夫^{1*}, 古川武¹, 東俊行²

¹ 首都大学東京理工学研究科 〒 192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

² 理化学研究所東原子分子物理研究室 〒 351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

shiromaru-haruo@tmu.ac.jp

平成 29 年 12 月 8 日原稿受付

2013 年の本シリーズで、「静電型イオン蓄積リングを用いた原子分子物理 (I)」として装置開発の経緯、現状を含めた一般的な紹介を行った。本稿はその続編である。首都大のイオン蓄積リングで中心的な課題となっている、高温分子負イオンの輻射冷却過程について、実験手段と結果の解釈について解説する。また遅延過程や輻射冷却の理論的な取り扱いについて、基本的な枠組みを紹介する。

1. 緒言

イオンビームの軌道を静電場によってのみ制御する静電型イオン蓄積リング (E-ring) について、本稿に先行する解説記事を「しょうとつ」に書いたのは 4 年前である [1]。当時、我々は輻射冷却に関する議論に関する優先権を論文発表において激しく争っており、その内容を記事に含めることはできなかった。その後、関連する論文が、我々を含め数多くのグループから発表され、ひとまずの決着を得たので、輻射冷却実験について改めて解説をする。輻射冷却は極めて一般的な現象でありかつ多くの場面で重要であるにも関わらず、これを取り扱う研究分野は特殊である。おそらく歴史を反映しているのだろうが、いくつかの基本的な式が説明なしに導入されるなど、独特の論理が展開されることも多い。そこで、本稿は初めて輻射冷却に関する論文を読む人に向けた入門的解説記事を目指している。

本題に入る前に、各地の E-ring の現状を簡単に紹介する。先行記事が出た時点では、ELISA (Aarhus) [2], ESRING (KEK) [3], TMU E-ring (首都大) [4], Mini-Ring (Lyon) [5] の 4 台のみが稼働していたが、2015 年に Schmidt の総説 [6]

が書かれたときには、(北から順に) DESIREE (Stockholm) [7], FLSR (Frankfurt) [8], CSR (Max Planck Institute for Nuclear Physics) [9], RICE (理研) [10] を合わせて 8 台が稼働している。DESIREE, CSR, RICE は液体ヘリウム温度以下で運転される極低温リングで、 10^{-13} Pa の極高真空下で 1 時間以上のビーム蓄積が達成されている。さらにさまざまな光源と組み合わせることなどを目的とした数台の E-ring が製作・計画中である [11-14]。なお、先行記事で紹介した首都大の新しい卓上リング (μ E-ring) では、現在ではミリ秒単位のイオン周回に成功しており、本格的な運転も近い。

各地の E-ring が目指す科学は多様であるが、孤立分子の輻射冷却過程の解明は重要な課題の一つである。輻射冷却過程は分子における電子励起・脱励起サイクルにおいて、理解がほとんど進んでいない過程である。一般に紫外・可視光などで励起された電子状態のエネルギーは、速やかに蛍光を発することにより放出されるか、内部転換 (Internal Conversion: IC) によって振動励起状態に移行する。場合によってはスピン状態が変化して準安定状態が生成することもある。これらの過程は分子科学の中心的な課題

として非常に詳しく調べられている。溶液など凝縮系であれば振動エネルギーの媒質への散逸が ps オーダーの時定数で進むので、電子エネルギーが失われた時点で脱励起は事実上完了する。一方、孤立系においては衝突による冷却が無い場合、振動エネルギーははるかに遅い過程である輻射によってのみ失われる。この冷却速度を求め、輻射冷却過程を解明することは、電子励起・脱励起サイクルの全貌の理解に欠かせない。実験にあたっては、分子を長時間真空中に孤立させる必要があるため今まで実験研究が進展してこなかったが、それがゆえに、質量に依らず分子イオンが蓄積できる E-ring の強みが大きく発揮される課題である。

TMU E-ring における輻射冷却の研究には、Gothenburg 大の Klavs Hansen 博士（現所属は天津大学）のイニシアティブが大きい。E-ring が出現したころ、輻射冷却は分子科学の領域ではマイナーな分野であった。輻射冷却は統計に支配され、分子の個性が現れる余地が無いように見えたこともその一因である。共同研究が始まった 2007 年当時でも、我々全員が輻射冷却研究に魅力を感じていたわけではない。Hansen 氏は、元々原子核物理を専門としており、分子の個性がはっきりしない構造に乏しいスペクトルから、理論的取扱いを駆使して有益な指標となる情報を引き出す手腕にとっても長けている [15]。また、輻射冷却が興味深い分野であることを、時間をかけて熱心に説明してくれた。ただし、説明は非常にわかりにくく、文章によっても口頭の議論でも、彼のやり方をきちんと把握することは困難であった。ちょうど前回の「しょうとつ」記事を書いていた 2013 年ごろ、輻射冷却に分子の個性が豊かに表れることがわかり、そこに至って我々もようやく、輻射冷却の面白さを本当に理解した。本稿ではその契機となった、個性豊かな輻射冷却過程を中心に紹介する [16-22]。理論の枠組みについては、非常に粗い近似と細かい補正が混在していることに違和感があるかもしれない。しかしながら、物事の本質をズバリついているため、一度理解すると美しい

世界が眼前に広がる。輻射冷却業界は、揺るぎない土台を作り上げてきた一方で、粗い近似がしかるべき分子科学・理論計算の専門家により改善されることを信じ、その日に備えている。

本稿で対象とするイオンは、直鎖型炭素クラスター（数個から十数個の炭素原子が 2 重結合により直線状につながった分子）の負イオン (C_n^-) およびポリイン（直鎖型炭素クラスターの端が水素原子等によって終端され、炭素同士の結合が 3 重結合と単結合である直線分子）の負イオン ($C_{2n}H^-$) である。一般にイオン蓄積実験では、周回中のイオンをレーザーにより励起（加熱）し、生成した中性粒子がリングから飛び出てきたところを検出する。輻射冷却の観察、すなわち種々の蓄積時間における内部エネルギーの測定は、遅延過程で生成した中性粒子の強度や時間特性の解析により行う。正イオンは解離によって中性種を与えるが、負イオンの場合は電子脱離と解離のどちらでも中性種を与えるので、一見負イオンの方が複雑に見える。しかし多くの場合、負イオンの脱離しきい値は解離しきい値よりはるかに低く、解離反応の寄与を考えなくても良い。解離反応においては様々な解離生成物を与えるが、電子脱離は親分子、すなわち C_n や $C_{2n}H$ のみを与えるので、理論的な取り扱いは負イオンの方が単純になる。

本研究では、高温の負イオンを TMU E-ring に入射し、輻射冷却によって冷えていく周回イオンに可視または近赤外パルスレーザーを合流させて、光励起による遅延電子脱離生成物を検出した。対象としたイオンの IC 過程は ps から ns で完了するので [23-25]、 μs から ms 領域となるイオン蓄積実験の時間スケールでは、光励起は再加熱と実質的に同義である。

負イオンの輻射冷却過程は、星間分子の分野でも重要である。炭素が豊富にある環境では様々な有機分子とともに、直鎖状の炭素クラスターやポリインが存在することが早くからわかっていた [26]。種々の分子イオンも発見されており、特に Diffuse Interstellar Bands のキャリアとして認められた C_{60}^+ やポリイン負イオンが注目され

ている [27,28]. ポリイン負イオンのうち $C_{2n}H^-$ ($n = 2 - 4$) は星間分子としてすでに同定され [29-31], 星間炭素クラスター負イオンの存在も確実視されている. 星間負イオンの生成では $M + e^- \rightarrow M^-$ のような 2 体衝突が重要であると考えられている. 対象とする分子が小さい場合, 生成効率は電子付着直後における高温イオンの輻射冷却と電子脱離の競争によって決まる. 今まで, この radiative electron attachment は極めて大きい断面積を持つことが指摘されてきた [32]. 一方, 炭素数が偶数のクラスター負イオンは奇数のクラスターやポリインと比べて輻射冷却がはるかに早く, 電子脱離が抑制されることが, 以下で紹介するイオン蓄積実験により示されている. このことは, 星間における分子負イオンと対応する中性種の割合について, 偶数炭素クラスター負イオンが特異的に高くなっている可能性を示唆している.

2. 遅延電子脱離を理解するための理論的枠組み

光電効果のように光吸収による電子脱離のような直接過程は fs といった単位的时间スケールで起こるが, その後に繰り広げられる輻射冷却と遅延電子脱離の ms から s におよぶ遅い競争過程は, 光励起エネルギーが統計重率に従って振動エネルギーに分配された後のダイナミクスである. 従って, 量子力学的に極めて多数の準位を取り扱う必要があるが, このような状況のために展開された量子統計力学的アプローチは 1930 年代後半にまで遡る.

孤立多体系の代表である原子核物理では, N. Bohr によって, 複合核分裂の速度が分裂前後のそれぞれの全内部エネルギー (E) に対する状態密度を数え上げることにより与えられることが定式化された [33]. さらに V. Weisskopf は, 複合核からの中性子放出に対して, 詳細釣り合いの原理から中性子捕獲断面積を使って, その速度を計算した [34]. この理論的枠組みは, およそ 80 年後の現在も有効であり, そのまま励起

クラスターに対しても適用可能である. 遅延電子脱離も, その速度定数 (k_d) が内部エネルギー (E) の関数であるために, 遅延電子脱離の結果生成される中性粒子を計数することにより, 後述の手順で E を知ることができる. そこから内部エネルギーの減少に対する寄与という形で輻射冷却過程が議論可能となる.

3. 遅延電子脱離過程の観察

イオン蓄積による遅延電子脱離観測実験の典型的な配置を図 1 に示す. 一般的なレーストラック型の E-ring では 2 か所の直線部があり, ここで負イオンとレーザーを合流させる. 合流衝突では進行方向に広がった負イオンの集団にくまなくレーザーが照射されるため, 光励起されたイオンの数を稼ぐことができ, 断面積が小さい遅延過程の観察も可能である. レーザー照射領域と反対側の直線部延長上に設置した MCP で中性粒子を検出することで, 励起された負イオンが周回時間スケール以上の寿命を持つような遅延過程のみを選択的に観察することができる.

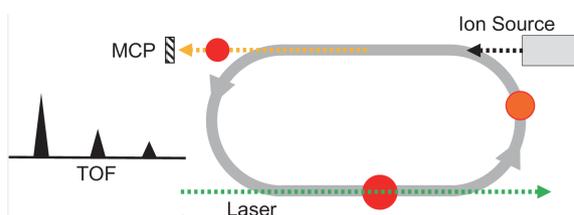


図 1: 遅延電子脱離実験の概略図. リングを周回する負イオンを直線部で光励起し, 反対側の直線部を進行中に遅延電子脱離で生成した高速中性粒子を MCP で検出する. より寿命の長いイオンはさらに周回を続け, $1/2 + n$ 周の周回中に得られた信号が一連のピークを与える.

C_5^- の遅延電子脱離信号を図 2 に示す. レーザー照射後イオンが $1/2$ 周したタイミングでピークが出現し, その後に $3/2$ 周, $5/2$ 周のピークが続く. 挿入図に示すように, これを両対数プロットすると直線になり, 減衰が指数関数的ではなく「べき乗則」に従うことがわかる (補遺 A).

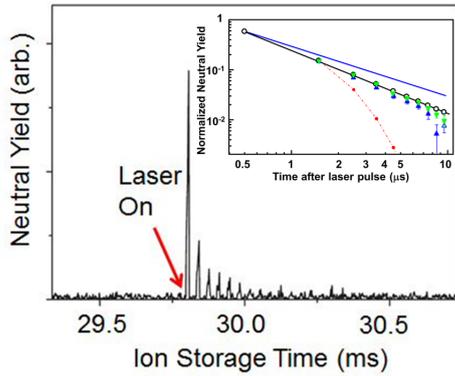


図 2: 周回周期 $35.4 \mu\text{s}$ で蓄積された C_5^- のレーザー誘起遅延電子脱離信号. レーザー照射 $17.7 \mu\text{s}$ 後から周回ごと $35.4 \mu\text{s}$ 間隔で電子脱離によるピークが見える. 挿入図はレーザー照射後の時間と電子脱離信号の両対数プロット. 減衰が指数的 (赤丸) ではないことがわかる. 青と緑の三角ではレーザー照射のタイミングが異なるが, いずれもほぼ直線になり, 傾きは -1 (青実線) よりも急になっている. 黒丸は平坦なエネルギー分布を仮定した場合の計算値.

しきい値のごく近傍を除いて, 通常の振動輻射冷却はレーザー誘起遅延電子脱離よりはるかに遅く, レーザー照射後に観測される中性粒子計数率の減衰は電子脱離の速度定数 k_d に支配される. 内部エネルギーの広がり大きい高温イオンでは, 電子脱離により内部エネルギーの高いイオンほど早く失われるので, この過程を depletion cooling と呼ぶ. 図 2 に見られるべき乗則に従う減衰は, 電子脱離が起こっている内部エネルギー領域で初期分布が平坦であること, depletion cooling が支配的であることを示している. べき数は -1 に近いが, 対象とする分子が小さい場合は, べき数が -1 以下 (負の大きな値) になる. 観測している領域で内部エネルギーが平坦に分布している限り, 中性粒子の減衰曲線は厳密にべき乗則に従い, 常に同じ形になる. 実際には内部エネルギー分布は平坦でなく, 減衰曲線が実験条件に依存する場合があり, そうなれば輻射冷却に関する情報が得られる. ただし分子を見ただけで定性的に減衰曲線を予想することは現時点では難しい.

例として, フタロシアニン亜鉛負イオン

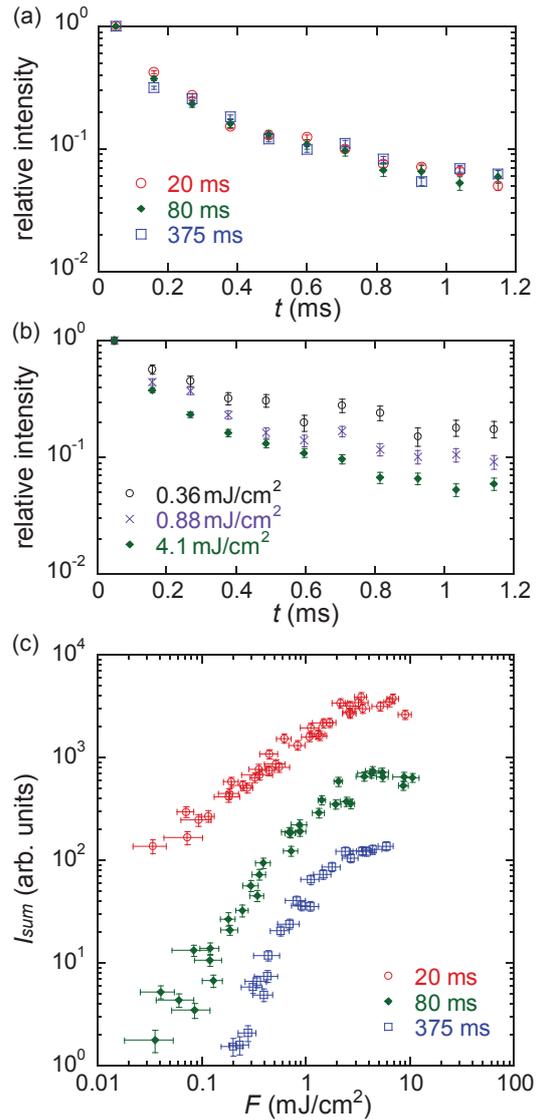


図 3: フタロシアニン亜鉛負イオンのレーザー誘起遅延脱離信号の (a) 蓄積時間依存性と, (b) 励起エネルギー (多光子吸収なのでレーザーフルエンス) 依存性. (c) レーザー誘起遅延脱離信号積分強度のフルエンス依存性の両対数表示. 数 mJ では飽和挙動を示すが, それ以下では直線で近似でき, 傾きは蓄積時間が長くなると急になる [16]. Copyright 2013, by the American Physical Society. .

($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Zn}^-$, 以下では ZnPC^-) を蓄積し, 1 光子エネルギーが 1.9 eV のパルスレーザーで多光子励起した時の遅延電子脱離信号の減衰を図 3 に示す [16]. 蓄積時間が長くなると周回イオンは冷えてくるので, 光励起後の内部エネルギー分布も低エネルギー側に寄ってくるはずである. しかし図 3(a) に示すように, 減衰曲線に顕著な差は見られない. 一方, レーザーフルエ

ンスを変えて吸収光子数の分布を変化させると、図 3(b) に示すように減衰曲線は敏感に影響を受ける。輻射冷却の効果は収率（積分強度）のフルエンス依存性に反映され、図 3(c) に示すように、その勾配は蓄積時間とともに急になる。この結果は、後述の energy window の考え方と、吸収光子数のポアソン分布に基づいたシミュレーションによって再現することが可能である [16]。ZnPc⁻ のような振る舞いをしない負イオンもあり、例えば C₆₀⁻ や C₆H⁻ などでは減衰曲線が蓄積時間に依存し、そこから輻射冷却に関する知見が得られている [17, 18]。

ここまでは、レーザー励起後に生じる遅延電子脱離信号の減衰について議論してきた。本節冒頭で述べた通り、図 1 のような配置による遅延電子脱離実験では、負イオンが直線部を飛行する時間内に起こった電子脱離を選択的に検出するため、特定の寿命を持った成分を優先的に観察することになる。k_d は内部エネルギーとともに急激に増加する関数であるため、この配置特有の time window に対応する内部エネルギー領域は、イオンの内部エネルギーの広がりとは比べてはるかに狭い。このような実験装置上からの制約による検出可能範囲を energy window とよび、検出効率のピーク値 E₀ により表記する。E₀ は、time window における k_de^{-k_dt} が最大となる内部エネルギーとして求められる。小さい分子イオンでは energy window の幅は非常に狭く、E₀ は脱離しきい値のすぐ上に位置する。光吸収前の内部エネルギーを E とすると、例えばレーザー 1 光子吸収による遅延電子脱離実験では、hν 分のエネルギーを得て E+hν = E₀ となったものを選択的に検出することになる。これを用いると、レーザー照射のタイミング (t_{las}) を走査することにより、照射前の内部エネルギーが E₀ - hν であるイオン数の時間変化について測定することができる [19,20]。

C₅⁻ について結果を図 4(a) に示す。長波長のレーザーで励起し E₀ - hν = 0.92 eV の領域を測定した場合、t_{las} が小さいところで遅延電子脱離信号強度 I(t_{las}) が増加し、その後減少に転じ

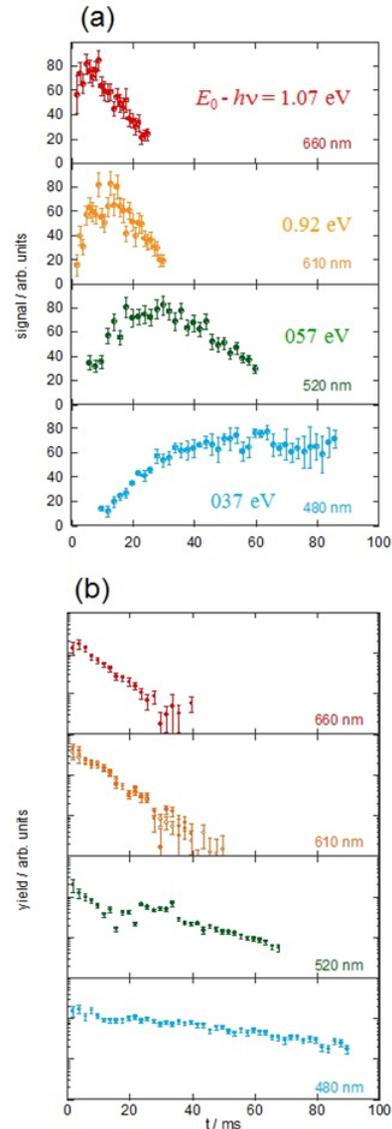


図 4: 種々のレーザー波長による C₅⁻ のレーザー誘起電子脱離信号積分強度の t_{las} 依存性。(a) レーザー合流部の反対側の直線部の直下で中性粒子を検出した場合。ピークが観測され、ピーク位置が波長に依存する。(b) レーザー合流部の直下で中性粒子を検出した場合、波長に依存して傾きは変化するが、常に時間に対して単調に減少する。

るが、短波長のレーザーで励起し、E₀ - hν = 0.37 eV の領域を測定した場合、I(t_{las}) は増加する一方である。I(t_{las}) は 10 ms の時間スケールで変化しており、輻射冷却による内部エネルギー分布の変化を観測していることがわかる。参照データとして、レーザー合流部の直下で中性粒子を検出すると、図 4(b) に示すように、波

長に依らず収率は単調減少する。 k_d がいくら大きくても検出ができる、つまり energy window の上限が無い場合、 t_{las} 曲線が積分型になるためである。 励起エネルギーが大きくなると、より低い内部エネルギー状態まで検出可能になるため、減衰が遅いことがわかる。

E_0 の数値を求めるためには、内部エネルギー (E) の関数として脱離の速度定数 $k_d(E)$ を求める必要がある。 $k_d(E)$ は実験的に求めることが望ましいが、先述の Weisskopf の取扱いと全く同様に、詳細釣合の原理を適用して、電子付着断面積から電子脱離速度を概数として見積もることも可能である。

素反応 $M^- = M + e^-$ の平衡状態において、電子付着の速度定数を k_a とし、 M^- , M , e^- の状態密度をそれぞれ $\rho(M^-)$, $\rho(M)$, $\rho(e^-)$ とすると $k_d\rho(M^-) = k_a\rho(M)\rho(e^-)$ の関係がある。 体積 V の井戸型ポテンシャル中の電子を考えると、

$$\rho_{e^-} = \frac{m^{3/2}V\epsilon^{1/2}}{2^{1/2}\hbar^3\pi^2}$$

を得る (補遺 B)。 ここで m , ϵ はそれぞれ電子の質量と運動エネルギー、 \hbar は換算プランク定数である。 電子の速度を v , 電子付着の断面積を σ とすると、

$$k_a = \frac{v\sigma}{V} = \frac{2^{1/2}\epsilon^{1/2}\sigma}{m^{1/2}V}$$

となるので、

$$k_d = \int \frac{k_a\rho_M\rho_{e^-}}{\rho_{M^-}} d\epsilon = \int \frac{m\epsilon\sigma}{\hbar^3\pi^2} \frac{\rho_M}{\rho_{M^-}} d\epsilon$$

を得る。 負イオンの内部エネルギーを E , 電子親和力を E_a とすると、 ϵ の積分範囲は $0 \sim E - E_a$ である。 ρ_{M^-} , ρ_M は内部エネルギーの急峻な関数であり、エネルギー保存則から M^- の内部エネルギーが E のとき、 M の内部エネルギーは $E - E_a - \epsilon$ である。 状態密度には電子状態の多重度 (軌道角運動量とスピン) と脱離電子のスピン多重度 (= 2) を乗ずる必要があるため、この因子をまとめて g と書くと

$$k_d = \int_0^{E-E_a} g \frac{m\epsilon\sigma}{\hbar^3\pi^2} \frac{\rho_M(E-E_a-\epsilon)}{\rho_{M^-}(E)} d\epsilon \quad (1)$$

を得る。 σ は分極率 α を用いて Langevin 断面積

$\sigma = (\alpha e^2/8\epsilon_0^2\epsilon)^{1/2}$ で近似する。 ここで e は素電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率である。 分極率を \AA^3 , エネルギーを eV で与えたときの断面積 (\AA^2) は $\sigma \simeq 16.9(\alpha/\epsilon)^{1/2}$ となる。 σ 自体は $\epsilon = 0$ で発散するが、式 (1) の被積分関数としては分子に ϵ が含まれているので 0 に収斂する。 上の式で用いる状態密度の計算はやっかいな問題であり、現時点では調和振動子近似による概算のみが可能である。 理論・計算化学の専門家の参加が待たれる。 また、分極率も多くの場合理論値を使わざるを得ない。 高温時の分極率は不明であり、そもそも Langevin 断面積で良いのかという問題はあるが、状態密度の計算ははるかに粗い近似に基づくので、断面積の方は些細な問題である。 C_5^- について振動数や分極率の文献値を用いて計算した k_d を図 5 に示す。 しきい値 (2.85 eV) 近傍から急激に立ち上がる関数であることがわかる [16]。

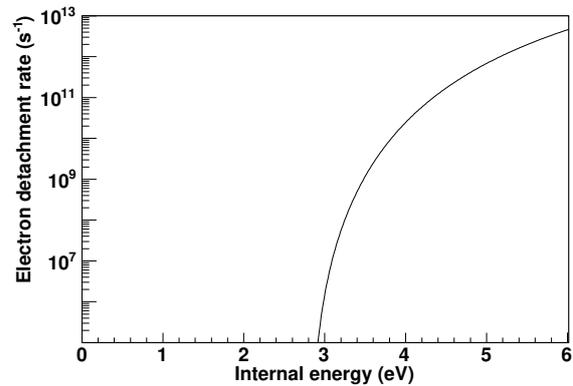


図 5: C_5^- の k_d の内部エネルギー依存性。式 (1) による理論曲線。

4. 振動遷移による輻射冷却

内部転換を経た高温分子において、その内部エネルギーは各自由度に統計的に分配されている。多くの場合、分子は状態密度の高い「電子基底状態の振動励起状態」にあり、輻射冷却は振動遷移 (赤外輻射) による。図 4 で観測された収率の変化は輻射冷却による内部エネルギー分布の変化を特定のエネルギー領域で定点観測

していることになる。時間スケール 10~100 ms 程度の、分子としては極めて遅い過程を孤立状態で観測していることがわかる。

実験結果の妥当性を判断するためには振動輻射冷却速度の理論値と比較することが有効であるが、高温分子の輻射冷却を真っ当なやり方で計算することは今のところ不可能である。それでも調和振動子近似を持ち込んだ概算がなされている。高温分子では各振動モードにおいて振動量子数の大きい準位まで分布しており、そこから一つずつ輻射によって降りてくる。まず与えられた全振動エネルギーに対して、各振動モードの振動準位の統計的分布を計算する。特定の振動モード i が振動量子数 n だけ励起されている確率は、各振動モードに全内部エネルギーを分配する場合の状態密度 $\rho(E)$ と、最初にその振動モードに $nh\nu_i$ だけ分配した時の、残りの内部エネルギー $E - nh\nu_i$ を振動モード i 以外に分配する状態密度 $\rho_i(E - nh\nu_i)$ の比として求める (振動モード i の状態は決まっているので自由度が無い)。従って、振動遷移の A 係数を用いて、振動モード i の振動輻射冷却速度定数は以下のように与えられる。

$$k_{\nu}^i(E) = A_{1,0}^i \frac{\sum_n n \rho_i(E - nh\nu_i)}{\rho(E)} \quad (2)$$

各振動モードの輻射冷却速度が量子数に比例するため¹、低内部エネルギー状態における冷却は遅い (当たり前であるが)。 $A_{1,0}^i$ は赤外領域の振動子強度から求めることができる²。

振動数、吸収強度の文献値から求めた輻射冷却速度を図 6 に示す。振動輻射冷却には複数の振動モードが寄与するため、頻度 (s^{-1}) ではなく $\sum h\nu_i k_{\nu}^i(E)$ で与えられるエネルギー損失速度

¹規格化された Hermite 多項式 $C_n H_n(\xi)$ の漸化式によると、 $\xi C_n H_n(\xi)$ から生成する「次数が 1 下がった Hermite 多項式」 $C_{n-1} H_{n-1}(\xi)$ の係数は $\sqrt{n/2}$ である。従って、調和振動子近似で振動量子数 n から $n-1$ への遷移モーメント $\mu_{n,n-1}$ は、1 から 0 への遷移モーメント $\mu_{1,0}$ の \sqrt{n} 倍であり、 A 係数は n 倍になる。

²吸収強度 (IR Intensity) は km/mol という単位で与えられることが多い。吸収強度 f_i から断面積 σ_i へは $\sigma_i = f_i c / N_A \nu_i$ により、断面積から A 係数へは $A_{1,0}^i = 8\pi \nu_i^3 \sigma_i / c^2$ により変換する。ここで c , ν_i , N_A はそれぞれ光速、モード i の振動数、アボガドロ定数である。

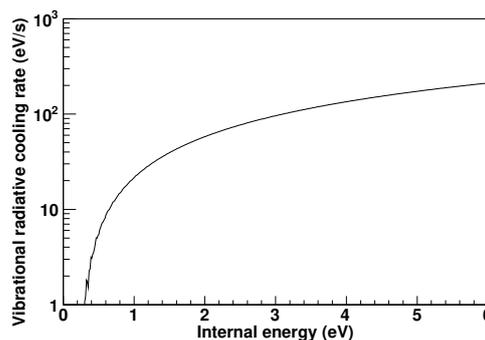


図 6: C_5^- の振動冷却速度の理論計算値

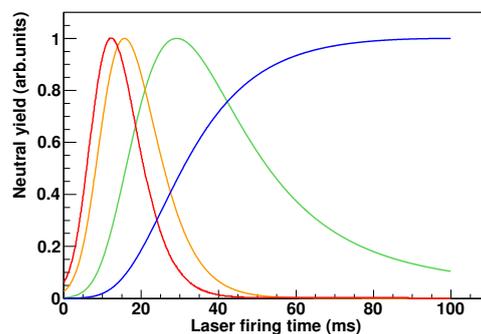


図 7: 図 4(a) に対応するシミュレーション。低内部エネルギー側の曲線から順に $E_0 - h\nu = 1.07, 0.92, 0.57, 0.37$ eV における分布の経時変化を示す。

(eV/s) で表記してある。適当な初期温度を仮定して、輻射冷却速度と遅延電子脱離速度から、収率の t_{las} 依存性をシミュレートした結果を図 7 に示す。計算が粗い近似に基づいているにもかかわらず、実験は概ね再現される。このことは、高温の C_5^- の冷却 (脱励起) は単純に振動輻射冷却によっていることを示している。

同様の結果は他の奇数クラスター (C_7^-) やポリイン (C_6H^-) でも得られた [17,20]。輻射冷却速度は重要な物理量であり、最近、極低温系でのエネルギー散逸過程を議論する際にも注目されているトピックでもある。そのなかで、比較的高温ではあるが真空中に用意された孤立量子系の輻射冷却のダイナミクスを 10~100 ms 程度の時間スケールで初めて明瞭に捉えた意義は大きく Physicist としては感激するところであろう。その一方で、全ての分子でこうなると分子の個性といったものは反映されないため Chemist は

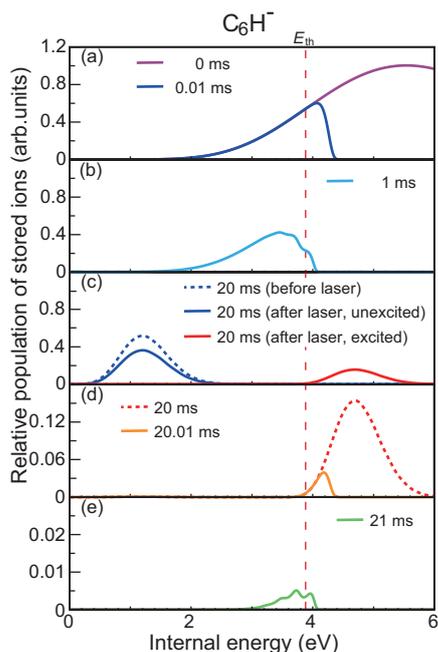


図 8: シミュレーションによる, C_6H^- の内部エネルギー分布の時間発展. (a) イオン生成時 (紫実線) と生成後 $10 \mu s$ (青実線). (b) イオン生成後 1 ms. (c) イオン生成後 20 ms (青点線). 赤の実線は光励起後の分布, 青の実線は光励起されなかった成分における分布を示す. (d) ここからは光励起した成分のみを示す. 光励起直後 (赤点線) および $10 \mu s$ 後 (橙実線). 縦軸のスケールは (c) の $3/20$. (e) 光励起後 1 ms. 縦軸のスケールは (d) の $1/6$.

残念に思うだろう.

以上の結果を俯瞰的に見るために, C_6H^- を対象として, 高温イオンの生成→輻射冷却→光励起 (再加熱) →輻射冷却における内部エネルギーの時間発展をシミュレートした結果を図 8 に示す [21]. 図 8(a) はイオン生成時 (イオン源内) の温度を 5000 K と仮定した時のボルツマン分布と生成後 $10 \mu s$ (リング入射前) の分布である. 高エネルギー成分は早い電子脱離によって失われる. 残ったイオンでは特定の伸縮振動モードによる冷却速度が圧倒的に高いため, 内部エネルギー分布に一時的な振動構造が出現する (図 8(b)). さらに時間が経過すると振動構造が消え, ボルツマン的な分布に収束するところは示唆的である (図 8(c)). ここで光励起すると, 一部は $h\nu$ 分高エネルギー側にシフトし, 高エネ

ルギー成分のほとんどが脱離によって失われる (図 8(d)). 実験ではこの失われた成分を見ている. その後再び冷却が始まり, 振動構造が出現する (図 8(e)). C_6H^- の場合, イオン蓄積・遅延電子脱離実験で観察された結果は, このようなスキームで矛盾なく説明することができる.

5. 再帰的電子遷移による輻射冷却

高温分子がそのエネルギーを内部自由度に統計的に分配する際, 電子励起状態の寄与は無視されることが多い. しかし電子励起状態のエネルギーが内部エネルギーの総和に比べて十分低ければ, 統計的 (熱的) に分布する電子励起状態が無視できなくなる. 電子遷移の遷移確率は振動遷移と比べてはるかに大きく, 一回の遷移で放出するエネルギーも大きいので, 双極子許容な電子励起状態が 1% でもあれば, 高温分子は電子遷移 (蛍光放出) によって急速に冷却する. このような蛍光は, 特に再帰蛍光 (Recurrent Fluorescence: RF) と呼ばれる. RF の速度定数 k_{RF} がその内部エネルギーにおける k_d よりも大きい場合, レーザー誘起電子脱離信号の減衰は k_{RF} に支配される [17].

中性分子を含めると, RF 研究の歴史は長い. 1966 年ごろには, 蛍光寿命が異常に長い現象 (ダグラス効果) が NO_2 等いくつかの分子でみだされておられ, RF によって説明されていた [35]. RF 過程は振電相互作用に係る重要な課題であり, 中性分子を対象に多くの研究が行われてきた [36-38]. 孤立イオンの冷却に, 熱的に分布した電子励起状態が寄与するというアイデアは, Léger らによって提唱された [39]³. その後イオントラップや Lyon の Mini-Ring を用いた実験で, アントラセン正イオンの輻射冷却が振動輻射で予想されるものよりはるかに速い

³Léger らは, 内部転換とその逆過程 (逆内部転換, IIC) による平衡をポアンカレの帰帰定理 (Poincaré recurrence) に見立て, IIC を経由する発光を, 洒落を効かせて Poincaré fluorescence と名付けた. 本稿では従来通り再帰蛍光 (RF) と呼ぶことにするが, 研究会などではポアンカレ蛍光と言っていることもある.

ことが観測され、この過程がRFにより説明された [40,41]. アントラセンのような多環芳香族炭化水素 (PAH) イオンは星間分子として重要視されており、各地の E-ring で精力的に研究が続けられている [42, 43]. さらに大きい分子では、Mini-Ring における実験に先行して、高温 C_{60}^- の輻射冷却に電子遷移が効いていることが ELISA で示されている [44]. ただし、分子があまり大きくなってしまうと黒体輻射と区別が曖昧になってくる. 高温物体が可視光を放出して冷える現象は珍しいことではない. 一方、以下に示す C_6^- のように、小さい分子における電子的な冷却は疑いなく RF 的な過程である.

k_d が減衰を支配する C_6H^- と k_{RF} が減衰を支配する C_6^- について、レーザー誘起遅延脱離信号を図 9(a)(b) に示す [17]. C_6H^- では照射後 30 周以上信号が観測されており、減衰は実線で示す depletion cooling のシミュレーションとよく一致する. 一方、 C_6^- では電子脱離と競合する再帰蛍光 (k_{RF}) により、イオンがすぐに脱離しきい値以下に冷えてしまうため、3 周目の信号が検出限界である.

式 (2) と同様の考え方で、状態密度を使って k_{RF} を計算することができる. 電子励起状態の基本振動数は基底状態と変わらないと近似すると、 $\rho(E)$ の関数形は共通である. 与えられた E に対して、電子励起状態では振動励起に使える内部エネルギーが少ないので、 i 番目の電子励起状態 (エネルギー ϵ_i) の統計的な分布は

$$g_i(E) = \frac{\rho(E - \epsilon_i)}{\sum_j \rho(E - \epsilon_j)}$$

で与えられる. 通常、分母については電子基底状態 ($\epsilon_0 = 0$) の寄与が圧倒的に大きいので単に $\rho(E)$ としてもかまわない. 電子遷移の速度定数は A 係数を用いて $k_{el}^i = A_{el}^i g_i(E)$ で与えられる (補遺 C).

C_6^- と C_6H^- について、それぞれの電子準位図を図 10 に、上述の手法で求めた双極子許容な電子励起状態分率を図 11(a) に示す. C_6^- には 1.16, 2.04 eV に双極子許容の電子励起状態 ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Sigma_g$ があるため、その分率は電子脱離し

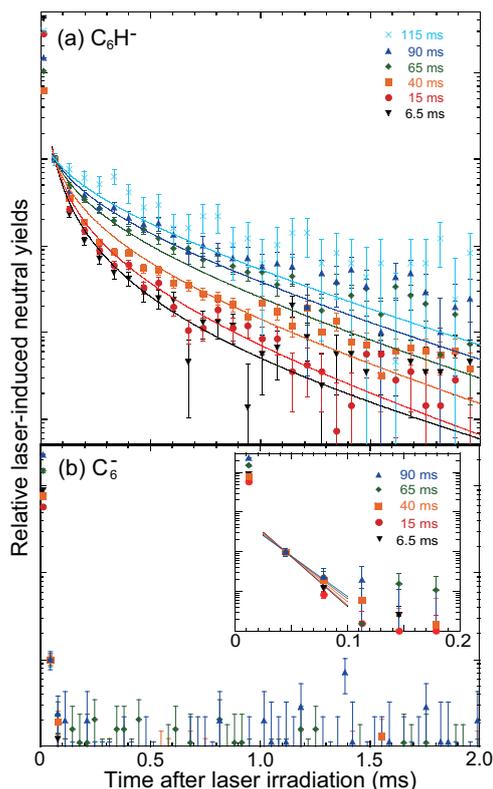


図 9: (a) C_6H^- と (b) C_6^- のレーザー誘起遅延電子脱離信号. 中性粒子はレーザー合流側で測定している. レーザー照射直後の $t = 0$ には多光子吸収に起因する高内部エネルギー成分の寄与があるため、1 周目の強度で規格化した. C_6H^- では振動輻射冷却の効果により、減衰に蓄積時間依存性が観測されるが、 C_6^- では蓄積時間依存性がほとんど見えない.

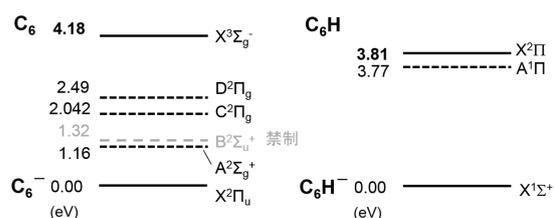


図 10: C_6^- (左), C_6H^- (右) の電子準位

きい値 (4.18 eV) 近傍で数%程度である. 一方、 C_6H^- にはそのような低いエネルギーの電子励起状態は無く、しきい値 (3.81 eV) をはるかに越えなければ電子励起状態に分布しない. そのような高内部エネルギー状態では脱離が非常に速いため、熱的に分布する電子励起状態は無視できる.

このようにして計算した k_{el}^i を図 11(b) に示

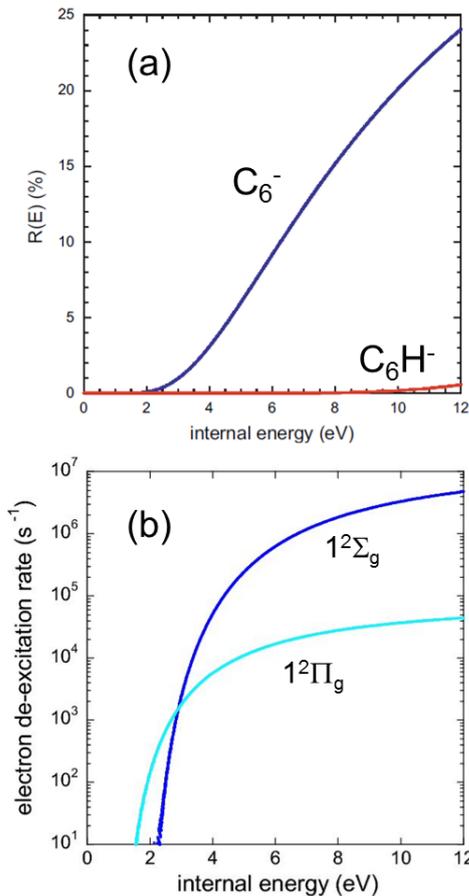


図 11: (a) C_6H^- , C_6^- における電子励起状態の分率. (b) C_6^- の各電子励起状態を經由する RF の速度定数 (k_{el}^i).

す. 励起エネルギーの低い $^2\Pi_g$ 状態の寄与が先に立ち上がるが, 脱離しきい値より上では A 係数が大きい $^2\Sigma_g$ 状態の寄与が圧倒的に大きい. 速度定数は 10^5 秒オーダーで, 図 9(b) の減衰が非常に速いことを合理的に説明できる. C_6^- について, 高温イオンの生成→輻射冷却→光励起(再加熱)→輻射冷却における内部エネルギーの時間発展をシミュレートした結果を図 12 に示す. 図 12(a) は 5000 K のボルツマン分布と $10 \mu s$ 後の分布である. 脱離しきい値より高エネルギーの成分の一部が RF により安定化するため, 低エネルギー側にコブが現れることがわかる. その後, 振動輻射冷却により低エネルギー側にシフトしていき(図 12(b)), 20 ms 後にはボルツマン的な分布を示す(図 12(c)). 光励起をすると, 脱離しきい値より高エネルギー側に分布した成分のほとんどが RF によって安定化し, 低エネ

ルギー側のピークを形成する(図 12(d)). 電子脱離より冷却が早いので, 脱離信号は弱く, 減衰も早くなる. その後はふた山の分布を保って振動冷却により低エネルギー側にシフトする(図 12(e)). C_6^- の実験結果は以上のスキームで矛盾なく説明することができる. 電子脱離しきい値より高エネルギーの成分が生き残ること, その結果エネルギー分布にふた山が生じることなど, C_6H^- とは全く違ったふるまいをしていることがわかる. なお, C_6^- の RF についてはその後, より時間分解能が高いイオンビームトラップ(EIBT)を用いて, さらに詳細な情報が報告されている[45].

TMU E-ring では, さらに小さい分子である C_4^- でも RF の寄与が大きいこと, 先述の energy window の考え方を適用すると, C_4^- の電子脱離

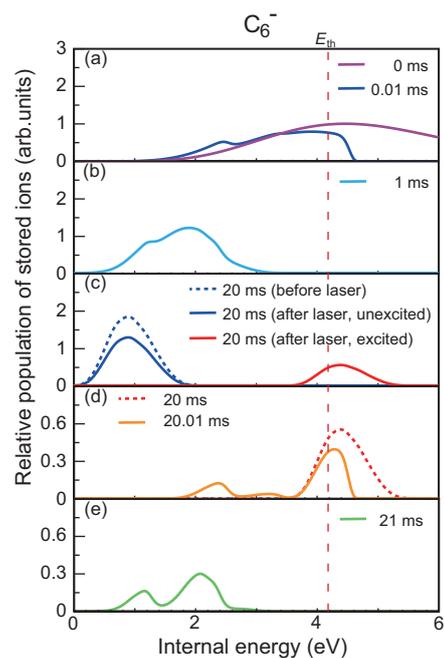


図 12: シミュレーションによる, C_6^- の内部エネルギーの時間発展. (a) イオン生成時(紫実線)と生成後 $10 \mu s$ (青実線). (b) イオン生成後 1 ms. (c) イオン生成後 20 ms (青点線). 赤の実線は光励起後の分布, 青の実線は光励起されなかった成分における分布を示す. (d) ここからは光励起した成分のみを示す. 光励起直後(赤点線)および $10 \mu s$ 後(橙実線). 縦軸のスケールは(c)の $3/10$. (e) 光励起後 1 ms.

しきい値よりはるかに低い内部エネルギーにおける RF の寄与が測定できることを明らかにしている [22].

一般に RF が輻射冷却に寄与するためには、電子脱離、イオン化、解離など、分子を壊す反応のしきい値が高いこと、低エネルギー領域に双極子許容の電子励起状態があることが条件である。つまり分子の様々な個性が強く反映される過程であると言える。また、解離しきい値の高い正イオンにおいて、RF はより一般的な現象と考えられる。今までに RF が見つかったイオンは小さい負イオンと大きい正イオンであるが、小さい正イオンでも RF が重要となるケースが近い将来見つかるかと期待される。

6. 回転準位の輻射冷却

今まで述べた解析では回転状態を無視しているが、小さい分子では回転エネルギーの寄与が相対的に大きく、回転が大きな役割を果たす場合もある。例えば銅や銀の 2 量体負イオンの遅延解離がべき乗則に支配される理由として、回転準位による速度定数の違いが提案されている [46].

孤立状態で回転分布が平衡に達するまでの過程は、振動輻射冷却の先にある未解明領域である。回転準位間の遷移確率は振動遷移のそれと比べてはるかに小さく、回転輻射冷却を観察するためには数十秒から数百秒単位の長時間蓄積が必要である。また、壁からの輻射によって回転励起が起きるので、リングの内壁を十分に冷やすことが望ましく、容易な実験ではない。現在稼働している 3 台の極低温リングはこれらの要請を満たす数少ない装置である。

CSR では CH^+ を長時間蓄積し、レーザー誘起解離の高分解能励起スペクトルで回転準位の分布を測定した [47]. 蓄積当初、 $J=0$ 状態の分布は $J=1,2$ の状態と比べてはるかに低いが、数十秒の蓄積で $J=0$ にどんどんたまっていく様子が鮮やかに示されている。 $J=2$ 状態は、100

s 程度でほぼ消失する。一方 $J=1$ 状態は 200 s でも平衡に達していない。ここから推定されるリング内部の実効的な温度は約 20 K であり、10 K 以下という実測のリング内壁温度と一致しない。引き続き報告された OH^- でも同様に実効的な温度が 15 K と推定された [48]. ところが、これに引き続き最近行われた DESIREE での OH^- 実験では、見事にリング温度と回転温度が同じ 13.4 – 13.5 K で一致した [49]. RICE でも他の分子イオンを対象として回転輻射冷却の研究が進んでおり、近いうちに成果が発表されるはずである。このように蓄積リング研究では、次の段階での激的な競争がスタートしたといえる。

7. おわりに

イオン蓄積実験から明らかになった C_n^- の輻射冷却スキームは、 $n=4, 6$ と $n=5, 7$ とで全く異なっていた。 C_4^- , C_6^- は再帰蛍光で速やかに冷却し、 C_5^- , C_7^- については脱離しきい値以上では depletion cooling, 低い内部エネルギー領域では振動輻射冷却が支配的であった。この結果は各負イオンの電子構造の違いにより説明が可能であった。

偶数炭素クラスター負イオンが再帰蛍光過程で冷えているということを直接証明するためには、放出された光を見ればよい。最近、我々は C_6^- の RF 光子の検出に成功した [50]. 現在はその他の分子について RF 活性イオンの探索を行うとともに、RF 光子のより詳細な性質について調べている。これらも発光測定というリングを使った新しい実験展開であり、再び国際的競争がスタートした。その新しい結果については、また機会があればまとめて報告したい。

TMU E-ring 実験は都立大、首都大の原子物理実験研究室、反応物理化学研究室に所属する多くのメンバーによって行われてきた。ここで全ての方々の名前をあげることは不可能なので、特に本稿に関係した研究を論文として発表した大学院生の後藤基、伊藤源、江原悠太、河野直

子各氏の名前を代表として挙げさせていただき感謝の意を表したい。理論的な枠組みは共同研究者であるイエテポリ大学（現所属は天津大学）の Klavs Hansen 氏が構築したもので、式の誘導は文献 [11] に倣っている。

首都大における E-ring 実験は 2002 年度の東京都特殊備品費と、その後の科学研究費補助金、および学内の各種傾斜的研究費により支援していただいた。

補遺 A 中性粒子収率曲線のべき乗則

ある内部エネルギーの負イオン数を $N(E)$ 、反応速度定数を $k_d(E)$ とすると、単位時間当たりの中性粒子の収量 γ は $N_0(E)$ を初期数として

$$\begin{aligned}\gamma(E, t) &= -dN(E)/dt \\ &= N_0(E)k_d(E)e^{-k_d(E)t}\end{aligned}$$

で与えられる。内部エネルギーに広がりがある場合は

$$\gamma(t) = \int N_0(E)k_d(E)e^{-k_d(E)t}dE$$

である。エネルギー幅が極端に広く、問題にしている区間 $E_a \sim E_b$ でほぼ均一に分布している場合 $N_0(E)$ は定数 (N_0) とおいて

$$\gamma(t) = N_0 \int k_d(E)e^{-k_d(E)t}dE \quad (A1)$$

と書ける。ここで煩雑さを避けるため、 $k_d(E)$ は単に k_d と表記する。 k_d に対して $k_d e^{-k_d t}$ は $k_d = t^{-1}$ に鋭いピークをもつ関数であることから、この積分が t^{-1} に比例することは先の解説で示した。ここではもう少し高い近似を説明する。まず式 (A1) 中の積分を以下のように変形する。

$$\int k_d e^{-k_d t} dE = \int k_d e^{-k_d t} \frac{dE}{d \ln k_d} \frac{d \ln k_d}{dk_d} dk_d$$

$d \ln k_d / dk_d = 1/k_d$ なので、この積分は

$$\int e^{-k_d t} \frac{dE}{d \ln k_d} dk_d$$

と書くことができる。指数部に比べて対数で微分する項は変化が小さい。また先述したように、

被積分関数は $k_d = t^{-1}$ でピークをもつので、ピーク値で固定して積分の外に出し、 $k_d = 0 \sim \infty$ の区間で積分を実行すると、

$$\begin{aligned}\left. \frac{dE}{d \ln k_d} \right]_{k_d=1/t} &\times \int e^{-k_d t} dk_d \\ &= \left. \frac{dE}{d \ln k_d} \right]_{k_d=1/t} \times \frac{1}{t}\end{aligned}$$

となり、微分の項がべき乗則の補正項になる。この計算は逆数で実行した方が容易である。アレニウス型の速度定数 $k_d = Ae^{-E_a/k_B T}$ を用い、比熱を使って温度を内部エネルギーに変換すると

$$\begin{aligned}\frac{d \ln k_d}{dE} &= \frac{d}{dE} \ln(Ae^{-E_a/k_B T}) \\ &= \frac{d}{dE} (-E_a/k_B T) \\ &= -\frac{E_a C_v}{k_B} \frac{d}{dE} \frac{1}{E} = \frac{E_a C_v}{k_B E^2}\end{aligned}$$

ここで温度を使えば

$$d \ln k_d / dE = E_a / k_B C_v T^2$$

である。 $k_d = Ae^{-E_a/k_B T} = 1/t$ の条件を入れると $E_a/k_B T = \ln(At)$ より

$$\begin{aligned}\left. \frac{dE}{d \ln k_d} \right]_{k_d=1/t} &= \left\{ \frac{E_a}{k_B C_v} \frac{k_B^2}{E_a^2} \ln^2(At) \right\}^{-1} \\ &= \frac{C_v E_a}{k_B \ln^2(At)}\end{aligned}$$

となる。従って式 (A1) は以下のように書くことができる。

$$\gamma(t) = N_0 t^{-1} \frac{C_v E_a}{k_B \ln^2(At)} \propto \frac{t^{-1}}{\ln^2(At)}$$

分母のため、傾きは -1 より少し急になる。ここで、比熱が十分大きくないときは電子脱離の前後で温度が大きく異なる。詳細釣合の原理を考えると、実効的な温度が δT 下がり、これを補正すると

$$k'_d = Ae^{E_a/k_B(T-\delta T)} = k_d^{(T-\delta T)}$$

となる。逆数関係から $(t')^{-1} = t^{-T/(T-\delta T)}$ となり、べき数がさらに小さく（負の大きな値）になる。 C_v の場合、高温の比熱を使うと、べき数は -1.21 となり、実測値の -1.26 とよく一致する [19].

補遺 B 球対称井戸型ポテンシャルにおける状態密度

3次元の井戸型ポテンシャルのエネルギー

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

から出発し、単位エネルギーあたりの状態数を求める。まず特定のエネルギー以下の (n_x, n_y, n_z) の組み合わせの数、つまり n_x, n_y, n_z を座標軸として、

$$\frac{2mL^2\epsilon}{\hbar^2\pi^2} \geq n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

を満たす格子点を数えればよい。量子数は十分に大きい値となるので、格子点の数は

$$r = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} = \frac{(2m\epsilon)^{1/2}L}{\hbar\pi}$$

を半径とする球の体積に近似できるが、量子数が正の数であるという条件を入れると球の体積の1/8になる。従って、状態数を $N(\epsilon)$, $L^3 = V$ とすると

$$N(\epsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \frac{(2m\epsilon)^{3/2}L^3}{\hbar^3\pi^3} = \frac{1}{6} \frac{(2m)^{3/2}V}{\hbar^3\pi^2} \epsilon^{3/2}$$

であり、状態密度 ρ_{e-} は

$$\frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{3}{2} \frac{1}{6} \frac{(2m)^{3/2}V}{\hbar^3\pi^2} \epsilon^{1/2} = \frac{m^{3/2}V\epsilon^{1/2}}{2^{1/2}\hbar^3\pi^2}$$

で与えられる。

補遺 C 振動子強度と蛍光の速度定数に係る多重度の取り扱い

下の準位を0, 上の準位を n とラベルする。吸収についての振動子強度 f_{0n} について、始状態に縮重がある場合は分布関数に反映されるので平均し、終状態については和を取る(重みを掛ける)。例えば0状態が g_0 重, n 状態が g_n 重に縮重しているとする、 $g_0 f_{0n} = -g_n f_{n0}$ の関係がある。符号はエネルギー差の項によるものであるが、ここから先は符号を無視する。「一般に $f_{0n} \neq f_{n0}$ となるのが気持ち悪いので、 gf の値を示すことが多い」と教科書には書いてあるが、これは必ずしも守られていない。発光につ

いて、 A 係数と振動子強度の関係は以下のとおりである。

$$A_{n0} = \frac{2\omega_{n0}^2}{m_e c^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} f_{n0} = \frac{2\omega_{n0}^2}{m_e c^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{g_0}{g_n} f_{0n}$$

吸収強度から発光の A 係数を出す場合は多重度の比を掛ける必要がある。ただし理論の論文では、縮重があっても計算上は別の関数になっているので、それぞれに振動子強度が求まり、それをそのまま書いてあることも多い。

参考文献

- [1] 城丸春夫, 東俊行, しょうとつ **10**, 33 (2013).
- [2] S. P. Møller, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A **394**, 281 (1997).
- [3] T. Tanabe and K. Noda, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **496**, 233 (2003).
- [4] S. Jinno *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **532**, 477 (2004).
- [5] J. Bernard *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **79**, 075109 (2008).
- [6] H. T. Schmidt, Phys. Scr. **T166**, 014063 (2015).
- [7] H. T. Schmidt *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **84**, 055115 (2013).
- [8] K. Stiebing *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **614**, 10 (2010).
- [9] R. von Hahn *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **269**, 2871 (2011).
- [10] Y. Nakano *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **88**, 033110 (2017).
- [11] M. A. El Ghazaly *et al.*, Appl. Math. Inf. Sci. **3**, 301 (2009).
- [12] A. Chutjian *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **635**, 032099 (2015).
- [13] H. B. Pedersen *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **86**, 063107 (2015).
- [14] <http://phys.au.dk/forskning/forskningsomraader/atomar-molekylaer-og-optisk-fysik/x-ring/>

- [15] K. Hansen, *Statistical physics of nanoparticles in the gas phase* (Springer, Dordrecht, 2013).
- [16] M. Goto *et al.*, Phys. Rev. A **87**, 033406 (2013).
- [17] G. Ito *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 183001 (2014).
- [18] A. E. K. Sundén *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 143001 (2009).
- [19] M. Goto *et al.*, J. Chem. Phys. **139**, 054306 (2013).
- [20] K. Najafian *et al.*, J. Chem. Phys. **140**, 104311 (2014).
- [21] T. Furukawa *et al.*, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B **354**, 192 (2015).
- [22] N. Kono *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 24732 (2015).
- [23] Y. Zhao *et al.*, J. Chem. Phys. **105**, 4905 (1996).
- [24] C. Frischkorn *et al.*, J. Chem. Phys. **115**, 11185 (2001).
- [25] A. E. Bragg *et al.*, J. Chem. Phys. **121**, 3515 (2004).
- [26] A. Van Orden and R. J. Saykally, Chem. Rev. **98**, 2313 (1998).
- [27] E. K. Campbell *et al.*, Nature **523**, 322 (2015).
- [28] T. J. Millar *et al.*, Chem. Rev. **117**, 1765 (2017).
- [29] J. Cernicharo *et al.*, Astron. Astrophys. **467**, L37 (2007).
- [30] M. C. McCarthy *et al.*, Astrophys. J. **652**, L141 (2006).
- [31] S. Brünken *et al.*, Astrophys. J. **664**, L43 (2007).
- [32] M. Larsson *et al.*, Rep. Prog. Phys. **75**, 066901 (2012) and references therein.
- [33] N. Bohr and J. A. Wheeler, Phys. Rev. **56**, 426 (1939).
- [34] V. Weisskopf, Phys. Rev. **52**, 295 (1937).
- [35] A. E. Douglas, J. Chem. Phys. **45**, 1007 (1966).
- [36] A. Nitzan and J. Jortner, J. Chem. Phys. **71**, 3524 (1979).
- [37] Z. Karny *et al.*, Chem. Phys. **37**, 15 (1979).
- [38] J. Y. Tsao *et al.*, J. Chem. Phys. **75**, 1 (1981).
- [39] A. Léger *et al.*, Phys. Rev. Lett. **60**, 921 (1988).
- [40] P. Boissel *et al.*, J. Chem. Phys. **106**, 4973 (1997).
- [41] S. Martin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 063003 (2013).
- [42] M. Wolf *et al.*, Astrophys. J. **832**, 24 (2016).
- [43] M. Ji *et al.*, J. Chem. Phys. **146**, 044301 (2017).
- [44] J. U. Andersen *et al.*, Eur. Phys. J. D **17**, 189 (2001).
- [45] V. Chandrasekaran *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 4078 (2014).
- [46] J. Fedor *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 113201 (2005).
- [47] A. P. O'Connor *et al.*, Phys. Rev. Lett. **116**, 113002 (2016).
- [48] C. Meyer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119**, 023202 (2017).
- [49] H. T. Schmidt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119**, 073001 (2017).
- [50] Y. Ebara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **117**, 133004 (2016).

2017 年度 役員・委員会

会長

東俊行（理化学研究所）

幹事

長嶋泰之（東京理科大学）〔副会長〕 北島昌史（東京工業大学）
酒井康弘（東邦大学） 中野祐司（立教大学）
菱川明栄（名古屋大学）

運営委員

足立純一（高エネルギー加速器研究機構） 岡田邦宏（上智大学）
高橋正彦（東北大学） 星野正光（上智大学）
中野祐司（立教大学） 中村信行（電気通信大学）
菱川明栄（名古屋大学） 佐甲徳栄（日本大学）
平山孝人（立教大学） 小田切丈（上智大学）
渡部直樹（北海道大学） 本橋健次（東洋大学）
長嶋泰之（東京理科大学） 北島昌史（東京工業大学）

常置委員会

編集委員会 委員長：北島昌史（東京工業大学）
行事委員会 委員長：菱川明栄（名古屋大学）
広報渉外委員会 委員長：酒井康弘（東邦大学）
顕彰委員会 委員長：長嶋泰之（東京理科大学）
庶務委員会 委員長：中野祐司（立教大学）

編集委員 五十嵐明則, 岡田邦宏, 北島昌史, 高口博志, 冨田成夫,
中井陽一, 彦坂泰正, 間嶋拓也, 山崎優一



しょうとつ 第15巻 第2号 (通巻81号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2018

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2018年3月15日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>