

原子衝突研究協会誌 2011年第8巻第5号

しゅうとつ

Journal of Atomic Collision Research



The Society for
**ATOMIC COLLISION
RESEARCH**

原子衝突研究協会 2011年9月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

原子衝突研究協会賛助会員(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) <http://journals.iop.org/>

Institute *of* **Physics**

アステック株式会社

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

ASTECH
CORPORATION

有限会社 イーオーアール

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



Electronics Optics Research Ltd.

株式会社 オプティマ

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

Optima Corp.

キャンベラジャパン株式会社

<http://www.canberra.com/jp/>



CANBERRA

クリムゾンインタラクティブプライベートリミテッド

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

<http://ulatus.jp/>

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

enago™

株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

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



株式会社サイエンスラボラトリーズ

真空光学株式会社

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

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

スペクトラ・フィジックス株式会社

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

Spectra-Physics®

A Newport Corporation Brand

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/>



株式会社東京インストルメンツ

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



株式会社東和計測

<http://www.touwakeisoku.ecnet.jp/>



株式会社トヤマ

<http://www.toyama-jp.com/>



株式会社 ナバテック

<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/>



株式会社パスカル

<http://www.pascal-co-ltd.co.jp/>



丸菱実業株式会社

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

丸菱実業株式会社

MARUBISHI CORPORATION

株式会社メディア研究所

<http://mediken.jp/>

株式会社 **メディア研究所**



MEDIKEN INC.

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8巻 第5号

目次

(巻頭言) 協会から学会へ	(伊藤秋男)	… 5
(総説) 分子座標系での光電子角度分布測定による 光イオン化ダイナミクスの研究	(山崎優一)	… 6
原子衝突の新しい風	(高峰愛子)	… 18
原子衝突の新しい風	(加藤英俊)	… 19
原子衝突若手の会 第32回秋の学校開催のお知らせ	(石黒雄介)	… 20
第5回プラズマエレクトロニクスインキュベーションホール ープラズマとバイオ工学の新展開ーのお知らせ		… 20
国際会議(POSMOL2011 and 27th ICPEAC)参加報告	(南雲一章)	… 21
国際会議(ICPEAC2011)参加報告	(岡野みさと)	… 22
ICPEAC2011参加報告	(熊谷嘉晃)	… 23
ICPEAC2011参加報告	(土田明代)	… 23
原子衝突研究協会第36回年会報告	(行事委員長)	… 24
第38回定期総会報告	(庶務幹事)	… 26
総会議題「協会名称変更に関する会則第1条の改正」提案書	(庶務幹事)	… 27
2011年度第2回運営委員会報告	(庶務幹事)	… 30
第12回若手奨励賞受賞選考理由報告	(庶務幹事)	… 30
も一つ・雑文 ー電子投票導入とマイページ機能ー	(庶務幹事)	… 31
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ	(庶務幹事)	… 32
「しょうとつ」原稿募集	(編集委員会)	… 33
今月のユーザー名とパスワード		… 33

分子座標系での光電子角度分布測定による 光イオン化ダイナミクスの研究

山崎 優一

東北大学多元物質科学研究所

masakazu@tagen.tohoku.ac.jp

平成 23 年 8 月 15 日原稿受付

解離性光イオン化で生じる光電子と解離イオンの同時計測を行うと、分子から光電子が放出される様子を分子座標系で観測することができ、第一原理計算と直接比較しうる光イオン化ダイナミクスの研究が展開できる。近年では、原子間共鳴光電子放出などの新しい現象や van der Waals 分子、非直線分子など新しい系を対象とした研究が可能となっている。本稿では、最近の研究によって明らかにされた光イオン化の物理について、直接イオン化状態と共鳴励起状態との干渉効果、局在内殻正孔の実証、内殻正孔の崩壊および分子内電荷移動機構、単分子光電子回折現象、連続状態波動関数の対称性と光電子角度分布の関係などを紹介する。

1. はじめに

物質科学から生命科学にわたる自然科学一般で見られる反応の多様性の主たる起源は、電荷分布とこれに密接に関連する分子の形である。分子座標系で素過程を観測すると、分子の回転運動で平均化されて隠されていた現象が露わになり、反応の立体特異性、相互作用の異方性および散乱ダイナミクスなどに関する研究の新たな舞台が開けてくる。最も基本的で一般的な半衝突反応である光イオン化過程も例外ではなく、配向分子からの光電子の観測、すなわち分子座標系で光電子を観測することで、従来の実験室系での測定では見えなかった光イオン化ダイナミクスの詳細を明らかにすることが可能となる[1, 2]。

分子の光イオン化では、光電子は分子イオンによる異方的な静電力を受けて散乱され、複雑な構造に富んだ分子座標系光電子角度分布 (Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution; MF-PAD) を示す。この MF-PAD には、光イオン化の詳細なプロセスやメカニズム、また分子配向効果やエネルギー依存性などの光イオン化ダイナミクスが鋭敏に反映される[1-5]。固体の表面吸着分子による光電子回折実験[6,7]とは異なり、孤立分子の MF-PAD を観測するために

は、分子のランダムな回転運動の問題を克服する必要がある。共鳴多光子イオン化 (REMPI) 法を用いると、pump パルスで分子を整列させ、probe パルスによる光イオン化で生成した光電子の角度分布を測定することができる [8-10]。一方、解離を誘起するイオン化過程の場合、光電子と光解離イオンの同時計測法を用いて MF-PAD を観測することが可能となる[11]。後述するように、本研究で対象とする内殻イオン化では、Auger 崩壊を経て様々な解離イオンが生成するため、同時計測法による MF-PAD 測定法が主流となっている。1995 年に我が国で開発された角度分解光電子・光イオン同時計測に基づく MF-PAD 測定法[11]は、気相分子の内殻光イオン化ダイナミクスを第一原理から解明する有力な手法として確立し、従来の実験室系での測定ではベールに包まれていた様々な物理現象が次々と明らかにされてきた [12-19]。

とくに近年では画像観測法[20]を代表とする実験技術の発達によって、内殻イオン化で生成する全荷電粒子の運動量ベクトルを全立体角について測定することが可能となっている[12-19]。したがって、高効率かつ高精度に MF-PAD を得ることができるようになり、MF-PAD による内殻光イオン

化ダイナミクス研究の新しい展開が期待されている。そこで、これまで活発に研究が行われてきた安定直線分子の光イオン化過程から、その対象を様々な系あるいは物理化学的現象へと拡張することは極めて重要かつチャレンジングな課題である。本稿では内殻光イオン化ダイナミクス研究の新しい展開の一つとして、最近得られた成果 [21–26] の中から下記について紹介する。

- (1) 原子間共鳴 Auger 効果の MF-PAD による観測: NO 分子 [21]
- (2) van der Waals 相互作用系の MF-PAD と光解離機構の解明: Ne₂ ダイマー [22, 24]
- (3) 非直線分子 (C_{2v} 対称性) の MF-PAD の三次元表示: H₂O 分子 [23, 24]

2. 同時計測運動量画像分光法

図 1 は、同時計測法による MF-PAD の測定原理を示している。標的分子は軟 X 線を吸収して内殻イオン化すると(i), 数十フェムト秒以内に Auger 崩壊を起こし、不安定な多価イオンを生成する(ii)。生成した Auger 終状態のうち、解離性のものはすぐさまクーロン爆発を起こし、複数の解離イオンに分解する(iii)。内殻イオン化から解離までの時間スケールは数十フェムト秒と、分子の回転周期の数十ピコ秒よりも遙かに速いため、解離イオンは光イオン化が起こった瞬間の分子軸の方向へ放出される(axial recoil 近似[27])。したがって、光電子と解離イオンの運動量ベクトルを同時計測することで、解離イオンの反跳方向に対して光電子角度分布が得られ、これは直線分子の場合には MF-PAD に一致する。

非直線分子を対象とした場合、解離イオンの運動量ベクトルから光イオン化時の分子配向を決定するためには、複数の解離イオン間のベクトル相関を調べる必要がある。したがって、光イオン化で生成するすべての解離イオンを全立体角にわたって一度に検出できる画像観測法は、非直線分子の MF-PAD 測定を実現する上で非常に強力な手法となる。非直線分子の分子配向の決定法は、対象とする分子の対称性や解離チャンネルによって異なるため、その一例として、今回 C_{2v} 分子の

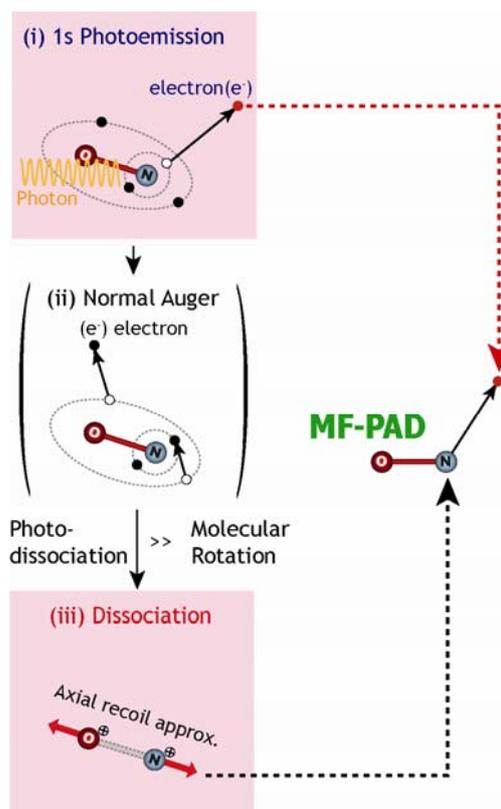


図 1. 光電子・光イオン同時計測法による分子座標系光電子角度分布 (MF-PAD) の測定原理。NO 分子の N 1s イオン化を例にしている。

H₂O について 5 章で詳しく解説する。なお、本稿で「ベクトル相関」という場合には、荷電粒子の運動量ベクトル間の関係を指す。

実験は、軟 X 線領域において高輝度の直線偏光が得られる、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL-2C [28]にて同時計測運動量画像分光装置 (Coincidence Velocity-map Imaging Spectrometer; CO-VIS) [16–18]を用いて行った。図 2 に CO-VIS の概念図を示す。CO-VIS は、2 つのディレイライン型二次元検出器 [29]を備え、運動量収束条件を作る静電レンズ系 [30]を有する。分子線として真空チェンバーへ導入した試料に単色軟 X 線を照射することで内殻イオン化した。なお、Ne₂ の実験では、銅製のノズルを液体窒素により約 83 K まで冷やし、直径 50 μm のオリフィスから押圧約 1 気圧で Ne ガスを真空中に押し出すことで Ne₂ を含む分子線を効率よく生成した [31]。一方、H₂O の実験では He をバッファガスとして水蒸気を真空中に導入して H₂O の分子線を生成した。イオン化で生成した光電子と解離イ

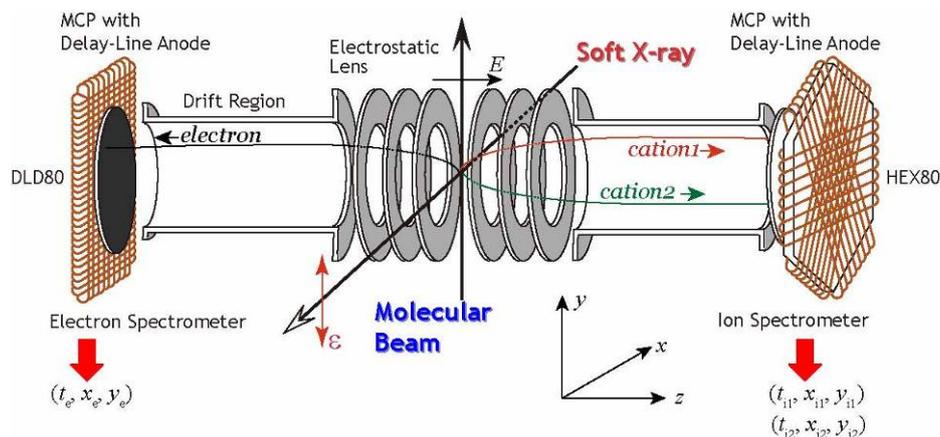


図 2. 同時計測運動量画像分光装置 (CO-VIS) の概略図

オンは、イオン化領域に作られる平行均一静電場によってお互いに反対方向へと引き出し、それぞれ電子検出器 (DLD80 [29]) およびイオン検出器 (HEX80 [29]) によって検出した。解離イオンの運動量ベクトルの 3 成分は電子検出からの飛行時間および二次元検出器上での検出位置から決定した。同じ標的分子から生成した解離イオンの運動量之和はゼロとなるため、その関係を用いて同一分子に対するイベントを抽出した。Ne₂ については、イオンの解離軸に対する光電子の角度分布を、異なる解離イオンペア (Ne²⁺ + Ne⁺ と Ne⁺ + Ne⁺) について求めた。H₂O については、O⁺, H⁺, および H⁺ の運動量ベクトルの関係を 3 次元的に解析してイオン化が起きた時の分子配向を決定し、同時計測された光電子の角度分布を H₂O の分子座標系において求めた。

3. NO 分子の原子間共鳴 Auger 過程

ある原子サイトの内殻光電子からその周辺原子に関する情報が得られれば、元素分析に加え隣接原子を識別する分光法として幅広い応用が期待される。最近、固体光電子分光の分野で発見された、多原子共鳴光電子放出 (Multi-Atom Resonant PhotoEmission; MARPE [32]) 過程は、ある着目する元素の内殻イオン化断面積が隣接する元素の共鳴励起によって増大する現象として捉えられ、MARPE の強度に関して様々な論争が行われている。しかしながら、その基礎的理解を与える気相の分子を対象とした研究例は極めて乏しい[33]。孤立分子における MARPE 効果は、

内殻光吸収と内殻光電子放出が異なる原子サイトで起こる共鳴 Auger 過程の多原子効果と言える。これは、原子間での内殻相互作用が関与するため、MARPE 類似効果を断面積の測定から検出することは困難が予想される[34]。そこで本研究では、光イオン化ダイナミクスを鋭敏に反映する MF-PAD から、NO の原子間共鳴 Auger 効果の実証を試みた。

図 3 は小杉らによって測定された NO の対称性分離内殻光吸収スペクトルである[35]。NO 分子の O 1s → π* 共鳴エネルギー (~532.7 eV) は窒素の内殻イオン化しきいエネルギー (~411.1 eV) よりも大きく、その酸素の内殻吸収 (O 1s → π*) を経た窒素の内殻イオン化、すなわち原子間共鳴 Auger 過程が起こりうる。図 4(a) はこの過程を模式的に示したものである。酸素の内殻吸収で生成した π* 励起状態は軽元素では主に Auger 過程により崩壊する。励起された電子が Auger 過程に関与

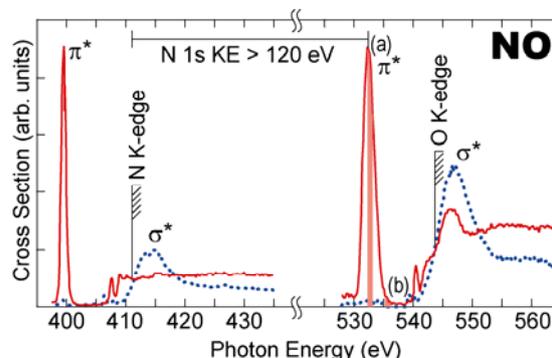


図 3. NO の対称性分離内殻光吸収スペクトル [35]。破線が $\sigma \rightarrow \sigma$ 平行遷移で赤線が $\sigma \rightarrow \pi$ 垂直遷移に対応。(a) で示した陰の部分 は MF-PAD の測定に用いた共鳴光のエネルギー (バンド幅約 1 eV) に対応し、(b) は非共鳴光のそれに対応する。

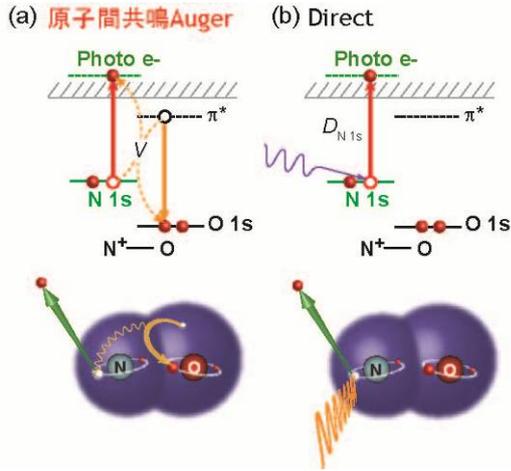


図 4. NO の N 1s 光電子放出に対する(a)原子間共鳴 Auger 過程と(b)直接イオン化過程

する参与型 Auger 過程では、一般に外殻電子が放出されるが、励起電子が再び元の内殻軌道を埋め、クーロン相互作用 (V) により窒素の内殻軌道がイオン化する過程も僅かながら起こりうる。これが今回対象とする原子間共鳴 Auger 過程 (図 4(a)) である。一方、酸素による吸収を経ずに、双極子遷移 ($D_{N 1s}$) により窒素の内殻電子が直接イオン化するプロセスも起こりうるため (図 4(b)), 原子間共鳴 Auger 過程は同じ終状態を与える直接イオン化過程と干渉を起こす。そこで、 $O 1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴光 (532.7 eV, ただし図 3(a)に示すエネルギー幅を持つ) とそこから僅かにずれた非共鳴光 (535.7 eV, 図 3(b)) を用いた実験とで、N 1s MF-PAD 形状の比較を行った。

図 5 に(a), (b)共鳴光および(c), (d)非共鳴光による N 1s MF-PAD を示す。放出される N 1s 光電子の運動エネルギーは共鳴光および非共鳴光の場合で、それぞれ約 121.7 eV と 124.7 eV である。なお、共鳴光のエネルギー幅が約 1 eV 程度であるため、三つの $O 1s$ 励起状態 ($^2\Sigma^-, ^2\Delta, ^2\Sigma^+$) [35] は分離できていない。また、分裂幅が約 1.5 eV [35] の N 1s イオン化状態のスピンの状態 ($^{1,3}\Pi$) も光電子のエネルギー分解能が $\Delta E/E \cong 1/20$ 程度であるため、分離して測定することはできていない。 $O 1s \rightarrow \pi^*$ 遷移では、選択則により平行遷移がほとんど生じない (図 3 の破線を参照)。そのため図では、2% の光電子エネルギーの変化を無視して、平行遷移の N 1s MF-PAD の面積が一致するよう

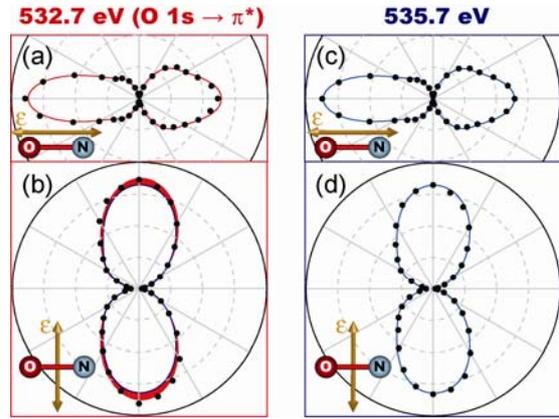


図 5. 共鳴光 ((a), (b)) および非共鳴光 ((c), (d)) による NO の N 1s MF-PAD. (a), (c) は偏光ベクトルと分子軸が平行な平行遷移, (b), (d) は垂直遷移に対応する。

に共鳴光と非共鳴光での MF-PAD の強度を規格化してある。図 5(b) の赤で塗られた部分は、共鳴光および非共鳴光 MF-PAD の差に相当する部分であり、わずかではあるが共鳴による断面積の増大効果を確認した。この共鳴増大の程度は、MF-PAD の観測面内において、約 $5 \pm 1\%$ と極めて小さいことが分かった。なお、同時に測定した実験室系光電子角度分布 (Laboratory Frame Photoelectron Angular Distribution; LF-PAD) については、共鳴光と非共鳴光の場合とで有意な差は認められず、分子座標系で観測することで初めて原子間共鳴 Auger 効果を検出できたと言える。

原子間共鳴 Auger 効果による断面積の増大は、非常に小さいが、共鳴光と非共鳴光による MF-PAD の差分をとることで、原子間共鳴 Auger 効果の角度分布を分子座標系で調べることができる。図 6 は、そのようにして得られた共鳴増大効果の角度分布を表している。偏光ベクトルと分子軸のなす角度が、 90° , 70° , および 50° の三つの場合について示してある。図 6 の分子座標系角度分布は何を反映しているのだろうか。共鳴光および非共鳴光による N 1s 光電子強度を $I^R(N 1s)$ および $I^D(N 1s)$ とすると、それぞれ、

$$I^R(N 1s) \propto |D_{N1s} + VD_{O1s}|^2, \quad (1)$$

$$I^D(N 1s) \propto |D_{N1s}|^2 \quad (2)$$

と表すことができる。ここで $D_{N1s} = \langle \phi_\epsilon | D | \phi_{N1s} \rangle$, $D_{O1s} = \langle \phi_{\pi^*} | D | \phi_{O1s} \rangle$, および $V = \langle \phi_\epsilon \phi_{O1s} | V_c | \phi_{N1s} \phi_{\pi^*} \rangle$ はそれぞれ N 1s 直接イ

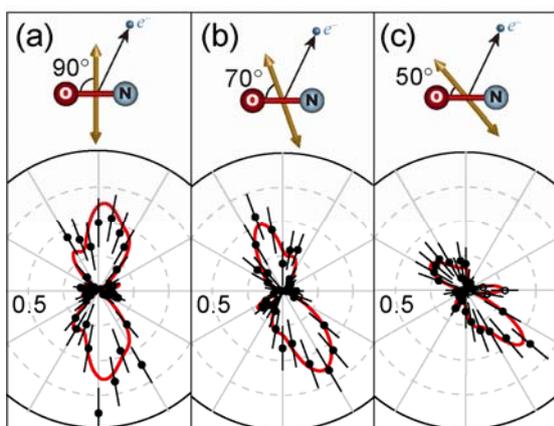


図 6. 共鳴光による NO の N 1s MF-PAD から非共鳴光によるそれを差し引いた強度分布. 偏光ベクトルと分子軸の相対配置を図中に示してある. 赤線は 10 次までのルジャンドル関数によるフィッティング結果.

オン化, $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ に対する遷移双極子行列要素, および原子間 Auger に対するクーロン行列要素である.したがって, 原子間クーロン相互作用が無視できる程小さいとする ($|V|^2 \approx 0$) と, 差分 $I^R(N\ 1s) - I^D(N\ 1s)$ は, 直接イオン化と原子間共鳴 Auger チャンネルの干渉 ($2\text{Re}(D_{N1s} \cdot VD_{O1s})$) を反映していると考えられる. 図 6(a) の角度分布には, 分子軸方向に節があり, また偏光ベクトルの方向に強度増大効果が認められる. これは, 直接イオン化の MF-PAD が $N\ 1s \rightarrow \epsilon l \pi$ 遷移であることと Auger 電子放出前の励起軌道 (π^*) の空間分布両者を反映した結果と考えられる. 図 6 からにはまた, 原子間共鳴 Auger 効果は偏光ベクトルと分子軸の相対配置に強く依存することも見て取れる. 図には示していないが, 直接イオン化チャンネルのみが寄与する非共鳴光によって得られる MF-PAD ($|D_{N1s}|^2$) は, 今回の光電子エネルギーの領域において偏光ベクトルの方向に強い強度をもつ傾向にあり, そのため図 6 の偏光方向依存性は干渉項 $2\text{Re}(D_{N1s} \cdot VD_{O1s})$ に含まれる直接イオン化の遷移振幅 (D_{N1s}) に支配されている可能性が高い. つまり原子間共鳴 Auger 効果は光電子強度の強い方向で顕著に表れる傾向にあるといえる. ただし, $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴励起の遷移振幅 (D_{O1s}) が $\sin\Theta$ (Θ は偏光ベクトルと分子軸のなす角度) に依存するため, 図 6 の積分強度は Θ の減少と共に

弱くなっている. 以上のように, 原子間共鳴 Auger 過程のような通常では検出しにくい過程であっても, 分子座標系で見ることで最も効果的な視点からそのダイナミクスを明らかにすることができる.

4. Ne_2 の内殻光イオン化と光解離過程

van der Waals ダイマーの研究は, 等核二原子分子における内殻ホール局在性の問題と, 原子・分子集合体における光イオン化ダイナミクスおよび光解離機構へのアプローチの二つの視点をもつ. 化学結合論によれば, 価電子軌道が分子全体に非局在化して化学結合を形成するのに対して, 内殻軌道は各原子上に局在している. そのため, X 線の吸収によって生成した内殻ホールは, たとえ N_2 や O_2 などの反転対称性を有する等核二原子分子においても, どちらかの原子に局在すると考えられている. 一方で, 量子化学計算において内殻ホール状態は, 分子の対称性を反映して $1\sigma_g$ や $1\sigma_u$ などのように非局在化した描像を与える. 等核二原子分子の内殻ホールが一方の原子に局在しているか否かについては, 統一的な理解は得られておらず, 結論は実験の仕方依存する[36]. しかし, もし内殻ホールが生成した原子サイトを実験によって区別できれば, 等価なサイトの一方に局在した内殻ホール状態の存在の明確な実証となる. 足立らはアセチレン分子において局内殻ホールと CH 結合が切断する位置の選択性を見出し, 非対称な解離イオンペア ($H^+ + C_2H^+$) を利用して局内殻ホールの影響を MF-PAD から捉えることに成功した[37]. 一方, 二原子分子では, 非対称な解離チャンネルは異なる価数の原子イオンへの解離 (たとえば N_2 では N^{2+} と N^+ など) に対応するが, 共有結合分子では Auger 崩壊が非局所的であるために一般に解離イオン種の価数と内殻ホール位置の相関は認められていない[38]. 他方, Ne_2 などの van der Waals 結合分子は, 内殻イオン化も Auger 崩壊も同一原子内において起こることが期待できるので, 等核二原子分子における内殻ホールの局在性の問題に関して絶好のターゲットとなる.

光電子・光イオン同時計測法に基づいてクラス

ターの MF-PAD の観測を試みる際は、内殻光イオン化後の解離メカニズムや解離の時間スケールなどの理解が不可欠となる。原子の集合体であるクラスターの内殻光イオン化では、原子間でのエネルギー移動チャンネルが開けてくるため、内殻イオン化後の崩壊過程は原子の場合に比べて多様性を増す。そこで本研究では、van der Waals クラスターの内殻光イオン化および光解離過程の統一的な理解を得るため、Ne ダイマーの Ne 1s 光電子と解離イオンのベクトル相関やエネルギー相関などを CO-VIS により多角的に調べた。

光イオン-光イオン同時計測 (PIPICO) スペクトルにより、Ne₂ の内殻光イオン化で生成される解離パターンとしては、(1) 二価と一価に分かれるチャンネル (Ne²⁺ + Ne⁺) と (2) 二つとも一価に分かれるチャンネル (Ne⁺ + Ne⁺) が支配的であることが分かった。そこで、放出される電子エネルギー (E_e) と解離イオンの運動エネルギー放出 (Kinetic Energy Release; KER) との相関を調べた。その結果を図 7 に示してあるが、解離チャンネルによって異なった相関の様子が見て取れる。図 7(a) の

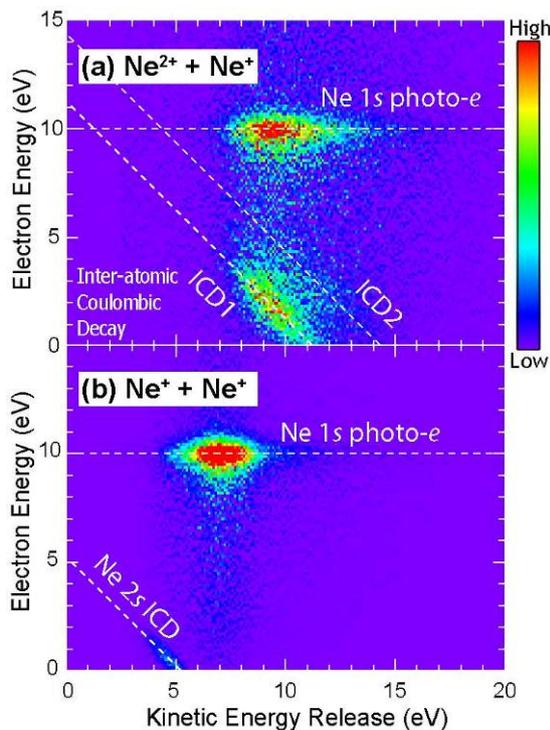


図 7. Ne₂ の内殻光イオン化で生じる放出電子エネルギーと解離イオンの運動エネルギー放出との相関図。Ne 1s 光電子のエネルギーは 10 eV。

(Ne²⁺ + Ne⁺) チャンネルの場合、KER に依存しない $E_e = 10$ eV の Ne 1s 光電子の信号に加え、原子間クーロン崩壊 (Interatomic Coulombic Decay; ICD) [39–41] に対応した対角線構造が観測された。一方、図 7(b) の (Ne⁺ + Ne⁺) チャンネルでは $E_e = 10$ eV の Ne 1s 光電子の信号のみが観測されている。なお、図 7(b) 中の微弱な対角線構造は Ne 2s のイオン化に伴う ICD の信号 [42] である。この結果から、光解離のメカニズムが解離チャンネルで大きく異なることが窺い知れる。そこで、光電子と解離イオンのベクトル相関が解離メカニズムによってどのように変化するかを明らかにするため、Ne 1s 光電子と二つの解離イオンとの同時計測信号を解析した。

図 8 は解離イオンの放出方向 (左右方向) に対して Ne 1s 光電子の角度分布をプロットしたものと、LF-PAD を示している。図 8(a) の (Ne²⁺ + Ne⁺) チャンネルでは平行遷移と垂直遷移とで明らかに異なる PAD が得られており、Ne 1s 光電子と解離イオン (Ne²⁺ + Ne) のベクトル相関が MF-PAD を反映していることが分かる。さらには、観測された Ne 1s MF-PAD は反転対称性が破れており、片方の Ne 原子に局在した内殻ホールの影響が明瞭に

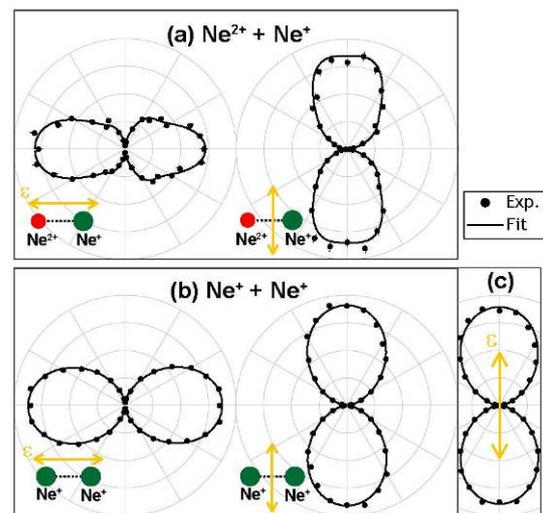


図 8. Ne₂ からの Ne 1s 光電子角度分布。(a) Ne²⁺ + Ne⁺ の放出方向および (b) Ne⁺ + Ne⁺ の放出方向に対してプロットしてある。偏光ベクトルと分子軸の相対配置は図中に示す通りで、(a)、(b) ともに左側が偏光ベクトルと分子軸が平行な場合、右側が垂直な場合に対応している。(c) は Ne 1s LF-PAD。Ne 1s 光電子のエネルギーは 10 eV。

観測されている。反転対称性の破れた MF-PAD を観測するためには光解離過程について次の二つの条件が満たされなければならない。一つは内殻ホール位置の情報が特定の解離イオン種に保存される解離であることと、もう一つは分子回転運動 (~数十 ps) よりも遙かに高速な解離であることである。対照的に図 8(b) の ($\text{Ne}^+ + \text{Ne}^+$) チャンネルでは、光電子角度分布は偏光方向にしか依存せず、さらには LF-PAD とほぼ一致した形状を示している。このことは、二つの Ne^+ の放出方向はもはやイオン化時の分子軸方向と相関がなく、回転周期よりも長い時間スケールで解離が起こっていることを示唆している。

以上の結果から我々は、 Ne_2 の内殻イオン化状態の崩壊過程は二段階で進行すると仮定した。つまり、内殻イオン化によって片方の Ne 原子に内殻ホールが生成 (Ne^+-Ne) した後、(1) 同一原子内で Auger 崩壊が起こる ($\text{Ne}^{2+}-\text{Ne}$)。その後、(2) 電荷分離が起こって、 Ne^{2+} と Ne^+ の対が生成するか、あるいは二つの Ne^+ が生成するかの運命が決定する。そこで、解離メカニズムをさらに詳細に理解するため、図 9 には Ne_2 の内殻光解離過程に関与するポテンシャルエネルギー曲線を示す。図 9 からは Auger 終状態の励起状態 [$\text{Ne}^{2+} ({}^1\text{P}:2s^{-1}2p^{-1}) + \text{Ne}$] と三価のポテンシャル間での遷移に ICD を確認することができる (赤矢印、ステップ (4))。Auger 終状態の励起状態 [$\text{Ne}^{2+} ({}^1\text{P}:2s^{-1}2p^{-1}) + \text{Ne}$] のポテンシャル曲線はほぼ平坦なため、無限遠での二状態間の差に相当するエネルギーが ICD 電子と解離イオンに分配される。図 7(a) から ICD1 の ($E_e + \text{KER}$) の値は約 11 eV である。この値は、 [$\text{Ne}^{2+} ({}^1\text{P}:2s^{-1}2p^{-1}) + \text{Ne}$] と [$\text{Ne}^{2+} ({}^1\text{D}:2p^{-2}) + \text{Ne}^+ (2p^{-1})$] のエネルギー差 11.2 eV にほぼ等しい。観測された KER の値 (~9 eV) は、 [$\text{Ne}^{2+} ({}^1\text{D}:2p^{-2}) + \text{Ne}^+ (2p^{-1})$] のポテンシャル曲線上で Ne_2 の平衡核間距離 (~3.1 Å) において計算される KER の値 (~9.2 eV) と良く一致しており、このことは、回転周期 (100 ps) よりも遙かに高速な ICD (~100 fs [40]) によって ($\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^+$) のペアが生成していることをさらに裏付けている。なお、強度がより弱い ICD2 ($E_e + \text{KER} \sim 14$ eV) はスピン

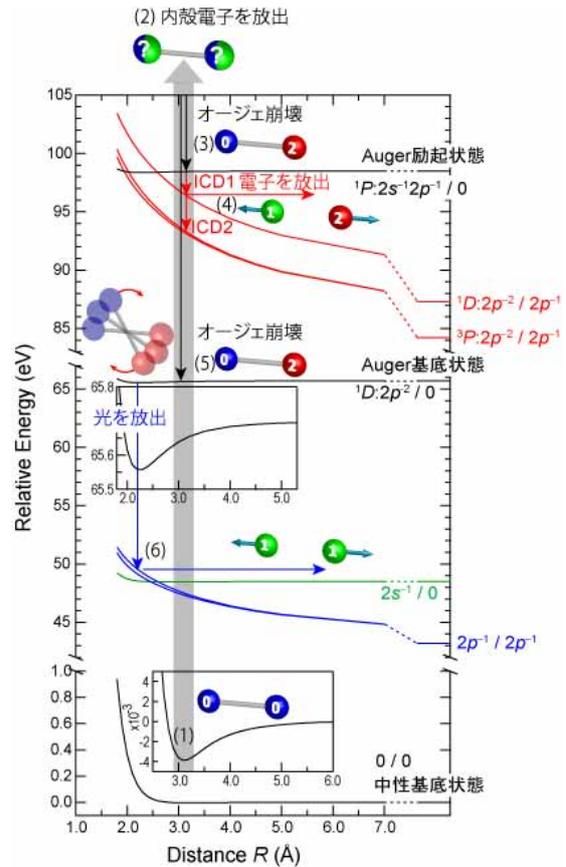


図 9. Ne_2 の中性、一価、二価、および三価イオン化状態のポテンシャルエネルギー曲線。中性基底状態および Auger 基底状態に対する挿入図はそれぞれの平衡核間距離近傍におけるポテンシャル曲線の拡大図。図中 0/0 は両 Ne 原子とも中性基底状態、 $2s^{-1}/0$ は、一方の原子は、 $2s$ 空孔で他方は基底状態を意味する。

反転を伴う [$\text{Ne}^{2+} ({}^1\text{P}:2s^{-1}2p^{-1}) + \text{Ne}$] と [$\text{Ne}^{2+} ({}^3\text{P}:2p^{-1}) + \text{Ne}^+ (2p^{-1})$] との遷移に対応する。

一方、($\text{Ne}^+ + \text{Ne}^+$) のペアは、図 9 の青矢印 (ステップ (6)) で示すように、Auger 終状態の基底状態 [$\text{Ne}^{2+} ({}^1\text{D}:2p^{-2})-\text{Ne}$] から輻射 (~ns) を伴った電荷移動反応 [43, 44] によって生成していると考えられる。特筆すべきは、輻射までの長い寿命の間にダイマーは何度も振動・回転を繰り返す、核間距離が相当程度短いところで電荷移動が起きている点である。($\text{Ne}^+ + \text{Ne}^+$) ペアに対して観測された KER (~7 eV) からはクーロン爆発が核間距離 $R \sim 2$ Å で起こっていることが分かる。図 9 のポテンシャル曲線からこの距離は、 [$\text{Ne}^{2+} ({}^1\text{D}:2p^{-2})-\text{Ne}$] の平衡核間距離 (~2.2 Å) 近傍とよく一致し、中性の平衡核間距離 (3.1 Å) と比べてはるかに短い。

以上のように、同時計測運動量画像観測に基

づく MF-PAD 測定は, van der Waals 相互作用系の光イオン化・光解離ダイナミクスの解明にも有力な手法であり, Ne_2 へ適用することで, 等核二原子分子における局在内殻ホールの実証を MF-PAD から得ることに成功した.

5. H_2O 分子の O 1s MF-PAD 測定

光イオン化の選択則や光電子の散乱の様子は分子構造に強く支配されるため, 分子の形に依存した光イオン化ダイナミクス研究を推進するには, 単純直線分子を超えて原子数のより多い非直線分子を対象とした研究を行う必要がある. また, 種々の点群に属する分子の光イオン化ダイナミクスの研究は, 固体表面光電子分光や EXAFS などに関連して, 複雑・巨大系と光との相互作用を分子レベルで理解することに繋がる重要なテーマである. 本研究では, 非直線分子においても存在する, 分子構造の初期情報を保持したまま全ての構成原子イオンに解離するチャンネルに着目し, その結果, 非直線分子の MF-PAD を測定することが可能であることを示す.

H_2O の O 1s 内殻イオン化後には, わずかではあるが構成原子が全て解離イオンになる二重 Auger 過程が数 fs 以内に起こる ($\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + e^- \rightarrow \text{O}^+ + \text{H}^+ + \text{H}^+ + 3e^-$). 我々はこの解離チャンネルに着目し, 生成する O^+ と 2 つの H^+ の運動量ベクトル相関を調べた. 図 10 はそのような内殻イオン化に伴う二重 Auger 崩壊を経て生成する

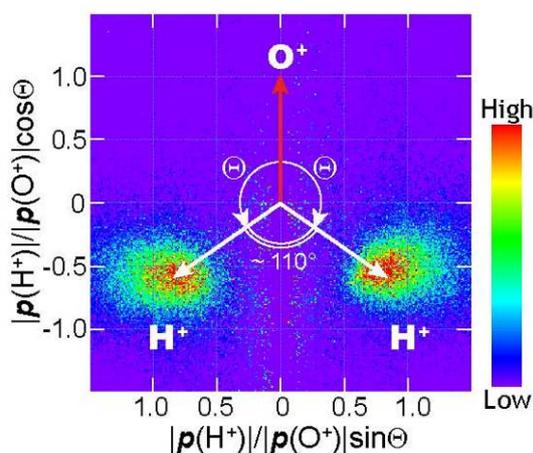


図 10. H_2O の内殻光イオン化に伴って生じる O^+ , H^+ , H^+ の運動量ベクトル相関図.

O^+ , H^+ , および H^+ の間のベクトル相関図である. 図 10 からは, H^+ が O^+ に対して特定の角度方向に放出され, かつ二つの H^+ の分布は鏡映対称的であることが分かる. クーロン反発のため, 二つの H^+ の運動量ベクトルのなす角度は, H_2O の結合角 $\angle\text{HOH}$ ($= 104.5^\circ$) よりわずかに大きい, これら三体解離イオンは分子構造を反映した運動量ベクトルを持っていると考えられる. 内殻ホールの寿命は約 3.3 フェムト秒[45]と極めて短いため, これら解離イオンのベクトル相関から H_2O のイオン化時の分子配向を決定できることを示唆している. 今回, O^+ の放出方向を分子軸の方向とし, 運動量和を満たす $\text{O}^+-\text{H}^+-\text{H}^+$ の組から分子面を決定して, O 1s 光電子との同時計測信号から MF-PAD の構築を行った.

図 11 は, O 1s 光電子- $\text{O}^+-\text{H}^+-\text{H}^+$ の四重同時計測信号から得られた, H_2O 分子からの全立体角に亘る O 1s MF-PAD であり, 原点からプロット表面までの距離が強度に対応する. したがって, 図 11 は分子座標系における光電子強度の三次元マップと呼べる. なお, 偏光ベクトルは分子軸 (C_2 軸) と平行にとつてある. O 1s MF-PAD は原子様の $1s \rightarrow kp$ 遷移から予想される角度分布から大きく歪

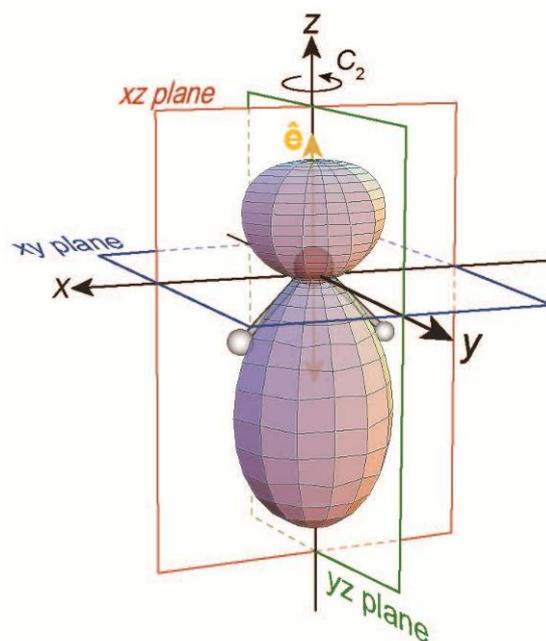


図 11. 配向 H_2O の三次元光電子マップ. 光電子エネルギーは 14 eV. 分子は xz 面内に位置し, z 軸と C_2 軸が一致している.

んでおり、また一方で C_{2v} 対称性を有していることがわかる。

図 12 には H_2O の $O 1s$ MF-PAD の一例を示す。 H_2O の $O 1s$ 軌道は a_1 の既約表現に属するので、図 12(a) に示したように偏光ベクトルが分子軸 (C_2 軸) と平行な場合には、選択則から a_1 の連続状態が生成する。一方、図 12(b) のように偏光ベクトルが分子面内で分子軸に垂直な場合には b_2 の連続状態が生成する。同様に、偏光ベクトルが分子面に垂直な場合には b_1 対称性の光電子波動関数が生成する(図 12(c))。図から明らかなように、本研究では非直線分子の分子配向を解離イオンの運動量ベクトルから決定し、偏光ベクトルとの相対配置を区別して解析することで、縮退したイオン化終状態を分解した MF-PAD を観測することに成功した。その結果、分子配向と偏光ベクトルとの

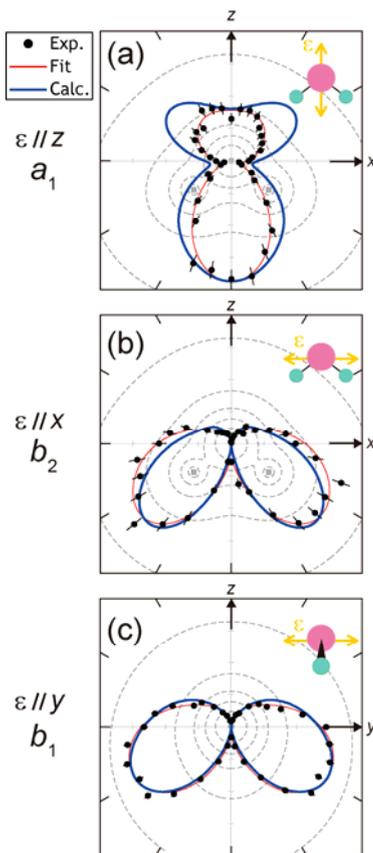


図 12. H_2O の $O 1s$ MF-PAD (二次元表示). (a), (b) は xz 面, (c) は yz 面でのプロットに対応. 光電子エネルギーは 14 eV . 黒丸, 赤線, および青線は, それぞれ実験結果, 6 乗までの \cos 関数のべき級数によるフィッティング曲線, および時間依存密度汎関数法に基づく計算結果. 破線は H_2O^+ による静電ポテンシャルの等高線図.

相対配置に強く依存した MF-PAD が得られ, 光電子波動関数の対称性が角度分布に反映される様子が非直線分子についてもはっきりと見て取れる. とくに, b_2 および b_1 対称性の MF-PAD では, 波動関数の節面を反映して光電子放出強度がゼロとなる面が確認できる. 一方, いずれの終状態においても, 光電子は H 原子側へ強く放出されるという共通の傾向があり, 原子的な $1s \rightarrow kp$ 遷移から予想される角度分布とは大きく異なっている. 図 12 の青い太線で示すように, 観測された MF-PAD は時間依存密度汎関数法に基づく量子化学計算 [46] によりよく再現されるが, 我々は MF-PAD の異方性を定性的に理解するため, 固体の光電子回折理論 [6] に基づくモデルによって MF-PAD パターンを説明することを試みた.

H_2O 分子の光電子回折モデルでは, $O 1s$ 光イオン化によって, 光電子の物質波が局所的に O 原子上で発生すると考える. このとき, 発生した直接波の角度分布は $1s \rightarrow kp$ 遷移であるため p 型

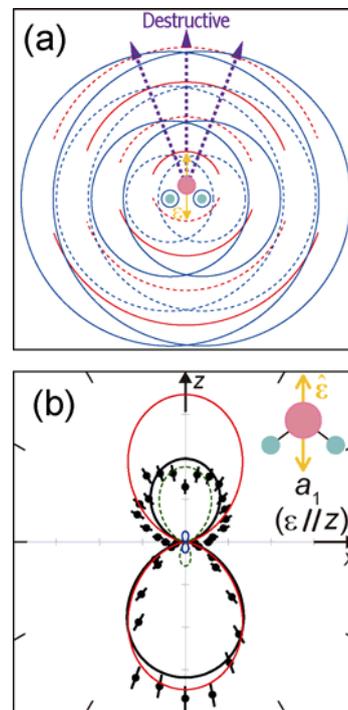


図 13. 単分子光電子回折モデルによる $a_1 \rightarrow a_1$ 遷移に対する $O 1s$ MF-PAD (偏光ベクトルは C_2 軸と平行) の解釈. (b) 中の赤, 緑, および青の線は, それぞれ直接波の角度分布と, 直接波と散乱波, および散乱波同士の干渉を表す角度分布. なお, 破線は負の寄与を表す.

($\cos^2 \theta$)となる。直接波の一部は H_2O 分子内の 2 つの H 原子によって散乱を受ける。このとき散乱波が等方的に広がると仮定する(つまり s 波散乱のみを考える)と、図 13(a)に示すとおり p 波(赤)と s 波(青)が重なった様な波面を形成する。我々はこの直接波と散乱波が干渉する結果 MF-PAD の異方性が生じるとして、最も単純な光電子回折モデルにおいて、光電子と H 原子の散乱の振幅および位相のみをパラメータとして実験データを再現できるかを検討した。すると、図 13(b)の黒線で示すとおり、非常に直感的で簡略なモデルによって実測の MF-PAD を定性的に説明できることが分かった。詳細は文献[23]を参照していただきたいが、光電子回折モデルを解析したところ、直接波と散乱波が酸素原子側で破壊的な干渉を起こすために、相対的に H 原子側での光電子放出強度が強くなっていることが分かった。なお、散乱振幅と位相の最適値は水蒸気の EXAFS[47]で得られている値と矛盾のない値である。

6. 結論

上記の成果を代表とする本研究は、分子座標系光電子角度分布(MF-PAD)測定による内殻光イオン化ダイナミクス研究の新しい方向性を示したものである。とくに非直線分子に対する成功によって、今後様々な展開が期待される。分子集合体も含め、種々の対称性を有する系の MF-PAD 測定が可能になり、分子構造と光イオン化ダイナミクスとの関係の解明を大きく進展させる。また、分子構造が複雑になってくると、内殻ホールが誘起する様々な結合の組み替えが起こり光電子と解離イオンのベクトル相関に影響が現れるため、内殻イオン化誘起高速化学反応を研究する上で MF-PAD は重要なツールとなりうる。

5 章の光電子回折モデルでは、分子構造を入力として散乱振幅および位相を MF-PAD から求めたが、適当な散乱理論を用いることで逆に MF-PAD から分子構造パラメータを決定できると期待される[48–51]。今後、化学反応途中など不安定系の幾何・電子構造の新しい計測法として、レーザーと X 線 FEL を組み合わせた時間分解

MF-PAD 測定法へと展開可能であることを示唆するものである。

以上のように、本研究成果は分子の光イオン化ダイナミクス研究の進展にとどまらず、広く化学反応ダイナミクスや複雑系・集合体での電荷移動、固体表面でのイオン化過程を理解する上で基礎的な知見を提供する第一歩であり、今後の大きな発展が期待される。

7. 謝辞

本研究は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の柳下明教授のご指導のもと、足立純一博士を始めとする研究グループのメンバーの協力を得て、筆者が日本学術振興会特別研究員として行った研究成果です。紙面をお借りして心から深く感謝の意を表します。

本研究は日本学術振興会より特別研究員制度の支援を受けて行われました。

参考文献

- [1] D. Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 1130 (1976).
- [2] J. W. Davenport, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 945 (1976).
- [3] N. A. Cherepkov and V. V. Kuznetsov, *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters* **7**, 271 (1987).
- [4] N. Chandra, *J. Phys. B* **20**, 3405 (1987).
- [5] K. L. Reid, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 397 (2003).
- [6] C. S. Fadley, *Surf. Sci. Rep.* **19**, 231 (1993).
- [7] D. P. Woodruff and A. M. Bradshaw, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 1029 (1994).
- [8] S. W. Allendorf, D. J. Leahy, D. C. Jacobs, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **91**, 2216 (1989).
- [9] T. Suzuki, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57**, 555 (2006).
- [10] P. Hockett and K. L. Reid, *J. Chem. Phys.* **127**, 154308 (2007).
- [11] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, and A. Yagishita, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 359 (1995).
- [12] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H.

- Schmidt-Böcking, *Phys. Rep.* **330**, 95 (2000).
- [13] K. Ueda, *J. Phys. B* **36**, R1 (2003).
- [14] D. Dowek, M. Lebeck, J. C. Houver, and R. R. Lucchese, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 211 (2004).
- [15] A. Yagishita, K. Hosaka, and J. Adachi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **142**, 295 (2005).
- [16] 穂坂綱一, 東京大学大学院理学系研究科博士論文 (2004).
- [17] K. Hosaka, J. Adachi, A. V. Golovin, M. Takahashi, N. Watanabe, and A. Yagishita, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **45**, 1841 (2006).
- [18] 寺本高啓, 東京大学大学院理学系研究科博士論文 (2006).
- [19] 足立純一, 柳下明, *日本物理学会誌* **65**, 416 (2010).
- [20] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997).
- [21] M. Yamazaki, J. Adachi, T. Teramoto, and A. Yagishita, *J. Phys. B* **40**, F207 (2007).
- [22] M. Yamazaki, J. Adachi, Y. Kimura, A. Yagishita, M. Stener, P. Decleva, N. Kosugi, H. Iwayama, K. Nagaya, and M. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 043004 (2008).
- [23] M. Yamazaki, J. Adachi, T. Teramoto, A. Yagishita, M. Stener, and P. Decleva, *J. Phys. B* **42**, 051001 (2009).
- [24] A. Yagishita, J. Adachi, and M. Yamazaki, *J. Phys. Conf. Ser.* **212**, 012010 (2010).
- [25] M. Yamazaki, J. Adachi, Y. Kimura, M. Stener, P. Decleva, and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **133**, 164301 (2010).
- [26] M. Stener, P. Decleva, M. Yamazaki, J. Adachi, and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **134**, 184305 (2011).
- [27] R. N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
- [28] M. Watanabe, A. Toyoshima, Y. Azuma, T. Hayaishi, Y. Yan, and A. Yagishita, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **3150**, 58 (1997).
- [29] <http://www.roentdek.com/>
- [30] M. Lebeck, J. C. Houver, and D. Dowek, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1866 (2002).
- [31] H. Murakami, K. Nagaya, Y. Ohmasa, H. Iwayama, and M. Yao, *J. Chem. Phys.* **126**, 054306 (2007).
- [32] A. Kay, E. Arenholz, S. Mun, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, R. Denecke, Z. Hussain, and M. A. Van Hove, *Science* **281**, 679 (1998).
- [33] R. Guillemin, O. Hemmers, D. Rolles, S. W. Yu, A. Wolska, I. Tran, A. Hudson, J. Baker, and D. W. Lindle, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 223002 (2004).
- [34] N. Kosugi, *Chem. Phys.* **289**, 117 (2003).
- [35] N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **97**, 8842 (1992).
- [36] F. Gel'mukhanov and H. Ågren, *JETP Lett.* **67**, 1064 (1998).
- [37] J. Adachi, K. Hosaka, T. Teramoto, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi, and A. Yagishita, *J. Phys. B* **40**, F285 (2007).
- [38] Th. Weber, O. Jagutzki, M. Hattass, A. Staudte, A. Nauert, L. Schmidt, M. H. Prior, A. L. Landers, A. Bräuning-Demian, H. Bräuning, C. L. Cocke, T. Osipov, I. Ali, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, A. Cassimi, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, *J. Phys. B* **34**, 3669 (2001).
- [39] L. S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4778 (1997).
- [40] R. Santra and L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 153401 (2003).
- [41] 齋藤則生, *しょうとつ* **5**, 3 (2008).
- [42] T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Kász, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhahn, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 163401 (2004).
- [43] R. Johnsen and M. A. Biondi, *Phys. Rev. A* **18**, 996 (1978).
- [44] N. Saito, Y. Morishita, I. H. Suzuki, S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, X.-J. Liu, H. Fukuzawa, G. Prümper, and K. Ueda, *Chem.*

- Phys. Lett. **441**, 16 (2007).
- [45] A. Naves de Brito, R. Feifel, A. Mocellin, A. B. Machado, S. Sundin, I. Hjelte, S. L. Sorensen, O. Björneholm, Chem. Phys. Lett. **309**, 377 (1999).
- [46] M. Stener, G. Fronzoni, D. Toffoli, and P. Decleva, Chem. Phys. **282**, 337 (2002).
- [47] K. R. Wilson, J. G. Tobin, A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, and R. J. Saykally, Phys. Rev. Lett. **85**, 4289 (2000).
- [48] M. Kazama, H. Shinotsuka, M. Yamazaki, J. Adachi, A. Yagishita, and T. Fujikawa, J. Phys. Conf. Ser. **190**, 012048 (2009).
- [49] J. Adachi, M. Yamazaki, M. Kazama, Y. Ohori, T. Teramoto, Y. Kimura, A. Yagishita, and T. Fujikawa, J. Phys. Conf. Ser. **190**, 012049 (2009).
- [50] M. Kazama, J. Adachi, H. Shinotsuka, M. Yamazaki, Y. Ohori, A. Yagishita, and T. Fujikawa, Chem. Phys. **373**, 261 (2010).
- [51] M. Kazama, J. Adachi, T. Mizuno, A. Yagishita, and T. Fujikawa, International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics & 16th International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collisions, 10b (2011).

Photoelectron dynamics studied with photoelectron angular distributions from oriented molecules

Masakazu Yamazaki

Abstract. We can observe photoemission of isolated molecules in the molecular frame by means of a photoelectron and fragment-ion coincidence measurement for dissociative photoionization, which enables us to look at photoionization dynamics directly predicted by first-principles calculations. New phenomena and systems, such as interatomic resonant photoemission, van der Waals molecules and non-linear molecules, have become the subject of

recent studies of photoionization dynamics. In this review, we discuss various quantum phenomena in molecular photoionization, including interference effect between ionized continuum state and resonantly excited bound state, experimental evidence of localized core-hole state in symmetric molecules, core-hole decay process and charge migration mechanisms, unimolecular photoelectron diffraction, and symmetry considerations of photoionization dynamics in non-linear molecules.

2011 年度 役員・委員会等

会長

伊藤秋男（京都大学）

幹事

市村 淳（宇宙航空研究開発機構）

今井 誠（京都大学）

高口博志（広島大学）

本橋健次（東洋大学）

運営委員

石井邦和（奈良女子大学）

市村 淳（宇宙航空研究開発機構）

今井 誠（京都大学）

加藤太治（核融合科学研究所）

北島昌史（東京工業大学）

高口博志（広島大学）

河内宣之（東京工業大学）

酒井康弘（東邦大学）

高橋正彦（東北大学）

田沼 肇（首都大学東京）

長嶋泰之（東京理科大学）

星野正光（上智大学）

間嶋拓也（京都大学）

美齊津文典（東北大学）

本橋健次（東洋大学）

森下 亨（電気通信大学）

柳下 明（高エネルギー加速器研究機構）

渡辺信一（電気通信大学）

渡部直樹（北海道大学）

会計監事

鵜飼正敏（東京農工大学）

中村義春（東京電機大学）

常置委員会等

編集委員会

委員長： 市村 淳（宇宙航空研究開発機構）

行事委員会

委員長： 高口博志（広島大学）

広報渉外委員会

委員長： 本橋健次（東洋大学）

若手奨励賞選考委員会

委員長： 島村 勲（理化学研究所）

国際会議発表奨励者選考委員会

委員長： 伊藤秋男（京都大学）

協会事務局

担当幹事： 今井 誠（京都大学）

しょうとつ 第8巻 第5号 （通巻 42 号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突研究協会 2011

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

発行: 2011 年 9 月 15 日

配信: 原子衝突研究協会 事務局

<acr-post@bunken.co.jp>