

原 子 衝 突 学 会 誌  
**しょうとつ**  
Journal of Atomic Collision Research

**Vol.18 Issue4**  
**2021**

**シリーズ「陽電子が拓く物質の科学」**

第8回 陽電子寿命測定による固体絶縁体中の空孔サイズ評価  
和田健，兵頭俊夫

**解説**

X線自由電子レーザーの高強度・極短X線パルス照射が誘起する  
原子・分子・クラスター内超高速電子・分子ダイナミクス  
上田潔

**シリーズ「多価イオンの物理とその応用：これまでの進展と今後の展開」**

第6回 多価イオン衝突  
田沼肇

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://iopscience.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・ジャパン



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

<http://ulatus.jp/>

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

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.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



A Newport Company

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

ソーラボジャパン株式会社



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

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/>

原 子 衝 突 学 会 誌

# しょうとつ

第 18 卷 第 4 号



THE ATOMIC COLLISION  
SOCIETY OF JAPAN

## 目 次

---

### シリーズ「陽電子が拓く物質の科学」

第 8 回 陽電子寿命測定による固体絶縁体中の空孔サイズ評価 和田健, 兵頭俊夫 ... 62

### 解説

X 線自由電子レーザーの高強度・極短 X 線パルス照射が誘起する  
原子・分子・クラスター内超高速電子・分子ダイナミクス 上田潔 ... 69

### シリーズ「多価イオンの物理とその応用:これまでの進展と今後の展開」

第 6 回 多価イオン衝突 田沼肇 ... 79

第 42 回 原子衝突若手の会「秋の学校」のお知らせ 第 42 回秋の学校開催事務局 ...100

第 46 回 原子衝突学会年会(オンライン)のお知らせ 行事委員会委員長 ...100

2021 年度 第 1 回運営委員会(新旧合同)開催報告 庶務委員会委員長 ...101

「しょうとつ」原稿募集 編集委員会事務局 ...101

ユーザー名とパスワード ...102

---

## 陽電子が拓く物質の科学

### 第 8 回 陽電子寿命測定による固体絶縁体中の空孔サイズ評価

和田健\*, 兵頭俊夫

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所低速陽電子実験施設

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

kenwada@post.kek.jp

令和 3 年 4 月 13 日原稿受付

電子の反粒子である陽電子が電子と水素原子様に束縛状態を形成したポジトロニウム (Ps) は、真空中で固有の寿命を持つが、物質中では気体原子・分子や物質表面との相互作用によって寿命が変化する。気体中のピックオフ消滅と呼ばれる消滅過程の消滅断面積は、粘性率から求めた気体原子・分子の幾何学的断面積におおよそ比例し、1 回衝突あたりのピックオフ消滅の確率は気体原子・分子の種類によってほとんどかわらないことが分かる。この性質を仮定した Ps の寿命測定による固体絶縁体中の空孔サイズ評価手法が広く用いられている。本稿では、空孔サイズが 1 nm 以下の量子力学的領域で実績のある Tao-Eldrup モデルと、古典力学的領域も含むそれよりも大きな空孔サイズに適用できるよう拡張した Shape-free モデルについて解説する。

#### 1. はじめに

電子の反粒子である陽電子は、物質中で電子と対消滅する前に、電子と水素原子様束縛状態のポジトロニウム (Ps) を形成することがある[1]。Ps は真空中で固有の寿命を持つが、物質中では周囲の物質と相互作用して寿命が変化する。本稿では、気体原子・分子との衝突による Ps 中の陽電子の様々な消滅過程の概要、およびそのうち特にピックオフ消滅と呼ばれる消滅断面積が、粘性率から求めた気体原子・分子の幾何学的断面積におおよそ比例することを説明する。また、固体絶縁体中の空孔にトラップされた Ps のピックオフ消滅による寿命の変化から、空孔サイズを評価する手法について解説する。本稿の内容は、文献[2][3]の内容をまとめて日本語で解説したものである。

#### 2. ポジトロニウムの消滅過程

陽電子は真空中で電子と同じ無限大の寿命を持つが、物質中では電子と主に 2 光子に対消滅する。無偏極の電子雲中での低速の陽電子の 2 光子消滅率(寿命の逆数)は、 $\lambda_D = \pi r_0^2 c n_e$  と近似計算でき、これを Dirac レートと呼ぶ。ここで、 $r_0$

は古典電子半径、 $c$  は光速、 $n_e$  は陽電子の位置における電子の数密度である。

気体中の陽電子の消滅率  $\lambda_+$  は、多くの気体原子・分子において、数密度が高すぎたり温度が低すぎたりしない場合、気体の数密度に比例する。そのため、 $\lambda_+$  の代わりに、気体の数密度  $n$  で規格化し、さらに、単位電子数密度における Dirac レート  $\pi r_0^2 c$  でも規格化した、

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\lambda_+}{\pi r_0^2 c n} \quad (1)$$

という無次元量を用いると便利である[4]。

$Z_{\text{eff}}$  の実験値は、気体原子分子の種類によって 7 桁にもわたって広く分布している[5]。その大部分の値については、陽電子の入射エネルギー依存性に関する実験と理論の両面からの詳しい研究により、長距離および短距離相互作用と、振動 Feshbach 共鳴による一時的な陽電子と気体分子との束縛状態によってうまく説明されている[5, 6]。

Ps は真空中で固有の寿命を持ち、スピン状態によってその値が異なる。スピン一重項 (singlet) の para-Ps ( $p$ -Ps) は消滅率  $\lambda_S = 1/125 \text{ ps}^{-1}$  で 2

光子に自己消滅し、スピン三重項 (triplet) の ortho-Ps (*o*-Ps) は、消滅率  $\lambda_T = 1/142 \text{ ns}^{-1}$  で3光子に自己消滅する。物質中で観測される *o*-Ps の消滅率  $\lambda_{\text{total}}$  は、物質との相互作用の効果によるクエンチング (消滅) 率  $\lambda_q$  が自己消滅率  $\lambda_T$  に加わって大きくなり、

$$\lambda_{\text{total}} = \lambda_T + \lambda_q \quad (2)$$

となる。クエンチングは *p*-Ps にも起こり得るが、その効果の影響は自己消滅率の小さな *o*-Ps で顕著である。*o*-Ps 中の陽電子が物質中でその陽電子とスピン一重項となる電子と2光子に自己消滅することを、ピックオフ消滅 (ピックオフクエンチング) と呼ぶ。気体中におけるピックオフ消滅率  $\lambda_{\text{pick-off}}$  は、気体の数密度  $n$  と、*o*-Ps の位置で陽電子と「スピン一重項」となり得る電子の単位数密度あたりの2光子消滅率  $4\pi r_0^2 c$  で規格化したパラメータ

$${}_1Z_{\text{eff}} = \frac{\lambda_{\text{pick-off}}}{4\pi r_0^2 cn} \quad (3)$$

で整理されている[4]。しかしながら、実験で得られるクエンチング率  $\lambda_q$  にはピックオフ消滅以外の過程の寄与も含まれることがあるので、本稿では、それを(3)と同じように規格化したパラメータとして「下付きの1」にした表記

$${}_1Z_{\text{eff}} = \frac{\lambda_q}{4\pi r_0^2 cn} \quad (3)$$

を導入し、全ての消滅過程を含めて整理することにする[7]。

これまで  ${}_1Z_{\text{eff}}$  の値は、様々な気体原子・分子に対して数多く測定されてきた[7-9]が、理論計算は  ${}_1Z_{\text{eff}}$  (ピックオフ消滅) についてのみなされており、He に対していくつか[10]と、Ne, Ar, Kr, Xe について1例[11]があるのみで、それらの計算値はいずれも実験値より低い値となっている。

陽電子に対する  $Z_{\text{eff}}$  と同様に、 ${}_1Z_{\text{eff}}$  の実験値も、多くの桁にわたって広く分布している。図1に過去に測定された  ${}_1Z_{\text{eff}}$  の室温における実験値をログスケールで示す[2]。横軸は、原子分子の幾何学的断面積  $\sigma_{\text{geom}} = \pi(a_0 + d/2)^2$  を  $\pi a_0^2$  単位で示している。ここで、 $a_0$  はボーア半径、 $d$  は粘性率  $\eta$  から求めた原子分子の直径で、

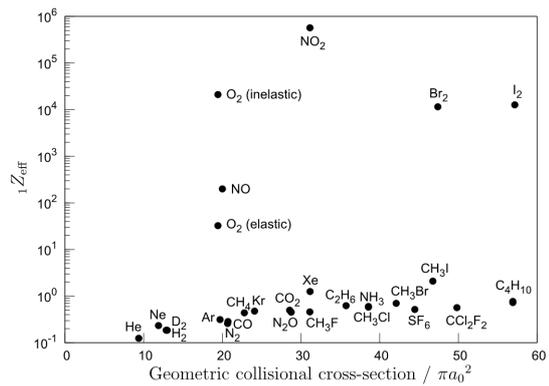


図1: 気体原子・分子に対する規格化した *o*-Ps 消滅率  ${}_1Z_{\text{eff}}$  の実験値[1]。横軸は幾何学的断面積  $\sigma_{\text{geom}} = \pi(a_0 + d/2)^2$  を  $\pi a_0^2$  単位で示している。 $a_0$  はボーア半径、 $d$  は粘性率から求めた各原子・分子の直径。

$\pi(d/2)^2 = M\bar{v}/8\sqrt{2}\eta$  である[12]。 $M$  と  $\bar{v}$  はそれぞれ原子・分子の質量と平均の速さである。*o*-Ps と原子分子の全散乱断面積の実測値が使えれば良いのだが、関連するデータはまだ一部しか無い[13-16]。

$\text{O}_2$  と  $\text{NO}$  分子は電子交換で *o*-Ps をスピン転換消滅させることが知られている[17-20]。Ps が、基底状態でスピン一重項でない、即ち不對電子を持つ分子と衝突した場合、電子交換によって *o*-Ps が *p*-Ps にスピン転換したり、その逆に *p*-Ps が *o*-Ps にスピン転換したりする。*p*-Ps の寿命は *o*-Ps の寿命より3桁も短いのでスピン転換によって *o*-Ps の寿命は短くなる (正確に言うと *p*-Ps になることで早々と自己消滅する)。原子・分子の内部励起を伴わないとき、Ps の超微構造細分裂を無視すれば、この過程は弾性的で、熱化した *o*-Ps に対しても有効な消滅過程である。気体分子の基底状態かそこからの励起状態のどちらかがスピン一重項でなく、Ps がその励起に十分な入射エネルギーを持っている場合には、非弾性的なスピン転換も起こり得る。酸素分子との衝突ではこれら弾性/非弾性の両方の過程のスピン転換消滅が観測されており、それぞれの  ${}_1Z_{\text{eff}}$  の値は、弾性過程では  $32.5 \pm 0.3$  [20]、非弾性過程では  $(2.10 \pm 0.08) \times 10^4$  [18, 19] である。

$\text{NO}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  気体中では、*o*-Ps が極めて高い消

滅率を持つことが知られている[21–23]. これらの消滅は  $p$ -Ps にスピンの転換されたものではないことが消滅  $\gamma$  線の運動量分布の解析から明らかとなっている[23].  $o$ -Ps はこれらの分子と結合したり共鳴状態になったりすることで、消滅率が桁違いに高くなっている可能性があり、この過程は化学的消滅と呼ばれる.

以上の気体分子以外の  ${}_1Z_{\text{eff}}$  の値は 1 程度以下であるが、その中でもピックオフ消滅以外の消滅過程が一部に含まれている. Xe と Kr の  ${}_1Z_{\text{eff}}$  の値に関しては、スピン軌道相互作用によるスピン転換消滅の寄与があることが明らかとなっている[24, 25].  $\text{CH}_3\text{I}$  の  ${}_1Z_{\text{eff}}$  の値は  $2.1 \pm 0.2$  [26]とやや大きいですが、これもその寄与によって説明できるかもしれない.  $o$ -Ps が  $p$ -Ps にスピン軌道相互作用によってスピン転換する断面積  $\sigma_{\text{so}}(k)$  は、 $\sigma_{\text{so}}(k) = F_{\text{so}}\sigma_p(k)$  [24]と表される. ここで、 $\sigma_p(k)$  は  $p$  波の弾性散乱断面積、 $F_{\text{so}}$  は  $p$  波弾性散乱 1 回あたりのスピン転換確率で、例えば希ガスの場合原子番号のおおよそ 4 乗に比例すると考えられている[11]. I の原子番号は Xe より 1 つ小さいだけなので、 $o$ -Ps と  $\text{CH}_3\text{I}$  の散乱でもスピン軌道相互作用によるスピン転換消滅は起こり得る.

ここで、ピックオフ消滅の寄与のみをプロットしてみる. 図 2 は、 ${}_1Z_{\text{eff}}$  を  $\sigma_{\text{geom}}$  に対してプロットした結果[2]で、縦軸は対数スケールである.  $\text{O}_2$  に対しては電子交換によるスピン転換消滅の寄与を除いて求めた  ${}_1Z_{\text{eff}}$  の実験値[20], Kr と Xe に対してはスピン軌道相互作用によるスピン転換消滅の寄与[25]を除いて求めた  ${}_1Z_{\text{eff}}$  の実験値をプロットしている. これらの値には補正の効果を含む不確かさをつけてある.  $\text{SF}_6$  に対する値[9]の不確かさは不明である. 図 2 のグラフの右の縦軸には、ピックオフ消滅断面積  $\sigma_{\text{pick-off}}$  に換算した値を示している.

${}_1Z_{\text{eff}}$  の実験値は、 $\sigma_{\text{geom}}$  におおよそ比例していることがわかる. スピン転換消滅の寄与を除いた  $\text{O}_2$ , Kr, Xe に対する  ${}_1Z_{\text{eff}}$  の値もこの傾向に合致している.

$\sigma_{\text{geom}}$  を散乱断面積とすれば、この比例関係

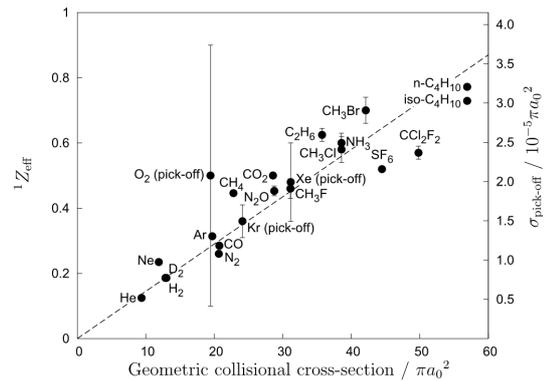


図 2: Ps に対する気体原子・分子の規格化したピックオフ消滅率  ${}_1Z_{\text{eff}}$  ( $\equiv {}_1Z_{\text{eff}}(\text{pick-off})$ ) の実験値[1]. 横軸は粘性率から求めた幾何学的断面積  $\sigma_{\text{geom}}$ .

は、1 回衝突あたりのピックオフ消滅確率  $P$  がこれらの原子・分子に対してあまりかわらない、即ち、 $P \sim \sigma_{\text{pick-off}}/\sigma_{\text{geom}} \sim \text{const.}$  ということを示している. これは、 $o$ -Ps と衝突相手の電子の波動関数の重なりが、これらの原子・分子ではあまりかわらないということを示唆している. 図 2 の原点を通る破線はデータにフィットしたもので、その傾きから  $\sigma_{\text{pick-off}}/\sigma_{\text{geom}} \sim 6.0 \times 10^{-7}$  であり、これは、ピックオフ消滅は平均で 170 万回衝突あたり 1 回程度しか起こらないことを示している.

### 3. ポジトロニウムの寿命測定による固体絶縁体中の空孔サイズ評価

前節では、スピン三重項のポジトロニウム ( $o$ -Ps) の 1 回衝突あたりのピックオフ消滅確率が、気体原子・分子の種類によらずほぼ一定と考えられることを説明した. 本節では、この性質を仮定した  $o$ -Ps の寿命測定による固体絶縁体中の空孔サイズ評価手法について解説する.

陽電子は、多くの絶縁体中で Ps を形成し、長寿命の  $o$ -Ps は熱化してから消滅する. そのうちの一部が消滅前にエネルギー的により安定な空孔にトラップされ、そこで熱化してから消滅するが、空孔中は電子密度(原子・分子密度)が低いために相対的に  $o$ -Ps の寿命は長くなる. 陽電子寿命スペクトルの最も長寿命な成分(熱化  $o$ -Ps の寿命成分)の消滅率(寿命の逆数)の解析による空孔サイズ評価は長い実績のある手法である.

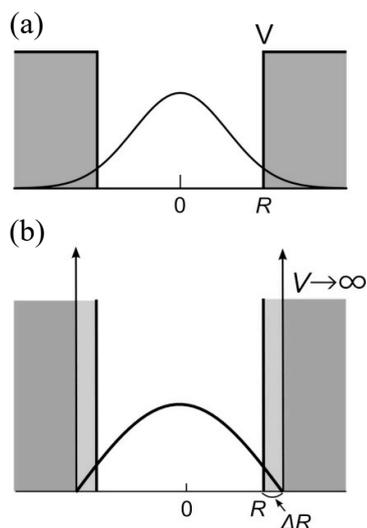


図 3: Tao-Eldrup (TE) モデルの概念図. (a) 空孔にトラップされている *o*-Ps を電子質量の 2 倍の質量を持つ単一の量子力学的粒子とみなした時の並進運動の波動関数が、半径  $R$  の球状の空孔のポテンシャル井戸の基底状態にあるものとする. (b) さらに、空孔壁面の有限のポテンシャル障壁内部への *o*-Ps の波動関数の染み込みを簡単に扱うために、空孔を半径  $R + \Delta R$  の位置で無限に高くなるポテンシャル障壁で表現し、*o*-Ps の波動関数が厚さ  $\Delta R$  の領域で壁とオーバーラップする部分で Ps の自己消滅率でスピン平均した値でピックアップ消滅するものとする.

最初に提案された *o*-Ps 寿命測定による空孔サイズ評価のモデルは Tao-Eldrup (TE) モデル[27–29]で、1 nm 程度以下の小さい空孔に適用できる. TE モデルでは、空孔にトラップされた *o*-Ps を、電子質量の 2 倍の質量を持つ単一の量子力学的粒子とみなした時の並進運動の波動関数が、半径  $R$  の球状の空孔のポテンシャル井戸の基底状態にあるものとする(図 3(a)). さらに、空孔壁面内部への *o*-Ps の波動関数の染み込みの取扱いを簡単にするために、半径  $R$  の壁面に有限のポテンシャル障壁を考えるのではなく、壁面の裏の半径  $R + \Delta R$  の位置に無限に高くなるポテンシャル障壁があるとするモデルで考える. そうすると、*o*-Ps の波動関数が厚さ  $\Delta R$  の領域で壁とオーバーラップするので、そこで *o*-Ps が自己消滅率をスピン平均した値  $\lambda_A = (\lambda_S + 3\lambda_T)/4 = 2 \text{ ns}^{-1}$

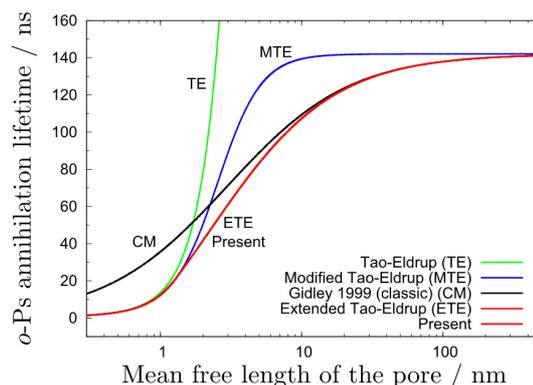


図 4: 陽電子寿命測定による空孔サイズ評価の各モデルの空孔サイズと陽電子寿命の関係[3]. (6) 式の ETE モデルと (12) 式の Shape free モデル(present)は見分けがつかない.

でピックアップ消滅するものとする[27,28](図 3(b)). ここで、 $\lambda_S$  と  $\lambda_T$  はそれぞれ真空中の *p*-Ps と *o*-Ps の自己消滅率である. このオーバーラップを単純に計算すると、空孔にトラップされた *o*-Ps の消滅率は、次のようになる.

$$\lambda_{TE}(R) = \lambda_A \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right] \quad (4)$$

$\Delta R$  の値は、経験的に 0.165 nm という値が使われることが多い.

図 4 に、空孔内部の平均さしわたし(空孔半径と平均さしわたしとの関係式については後述する)と *o*-Ps の寿命との関係をプロットした[3].

しかしながら、TE モデルは 1 nm 程度以上のサイズの空孔に対しては実際との乖離が大きく適用できない. より大きな空孔に適用できるよう、このモデルを修正する試みがこれまでいくつかなされてきた. たとえば、*o*-Ps の真空中での自己消滅率  $\lambda_T$  を加えた消滅率

$$\lambda_{MTE} = \lambda_{TE}(R) + \lambda_T \quad (5)$$

を導入するのは簡単で、本稿では、これを Modified Tao-Eldrup (MTE) モデルと呼ぶ. さらに、TE モデルでは空孔が形成するポテンシャル井戸における基底状態にある *o*-Ps のみを考えているが、空孔サイズが大きくなれば、エネルギー準位間隔が狭まってより多くの *o*-Ps が励起状態から消滅するようになるので、励起状態にも *o*-Ps の状態を熱的に分配する必要がある(図 5). 最初は球形空孔で熱的励起状態への分配が試みられた

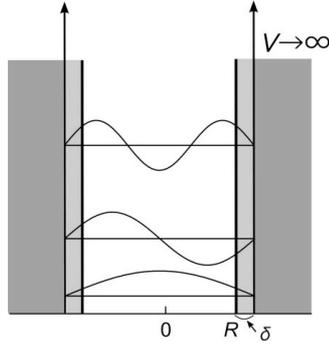


図 5: TE モデルの拡張の試み. 空孔サイズが大きくなれば, 空孔が形成するポテンシャル井戸におけるエネルギー準位間隔が狭まってより多くの  $o$ -Ps が励起状態から消滅するようになるので, 励起状態にも  $o$ -Ps の状態を熱的に分配する必要がある.

[30]が, 波動関数(Bessel 関数)の扱いが難しく熱平衡状態に対する表式は得られていない. 数学的な取扱いを簡単にするために, Gidleyらは直方体の空孔形状を仮定した[31, 32]. この Extended Tao-Eldrup (ETE) モデルでは,  $o$ -Ps が各辺の長さが  $a, b, c$  の直方体にトラップされ, 温度  $T$  の熱平衡状態にあると考える. 熱的励起状態まで含めて消滅率を計算すると

$$\lambda_{ETE}(a, b, c) = \lambda_A - \frac{\lambda_{p-Ps} - 3\lambda_{o-Ps}}{4} F(a, \delta, T) F(b, \delta, T) F(c, \delta, T) \quad (6)$$

となる. ここで,

$$F(x, \delta, T) = 1 - \frac{2\delta}{x + 2\delta} + \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i\pi} \sin\left(\frac{2i\pi\delta}{x + 2\delta}\right) \exp\left\{-\frac{\beta i^2}{(x + 2\delta)^2 kT}\right\}}{\sum_{i=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\beta i^2}{(x + 2\delta)^2 kT}\right\}} \quad (7)$$

で,  $\beta = h^2/16m = 0.188 \text{ eV nm}^2$  である.  $m$  は電子質量(Ps の質量は $2m$ ),  $h$  はプランク定数である. 調整可能なパラメータ  $\delta$  は実験データにフィッティングをして決めた  $0.18 \text{ nm}$  という値が用いられる. このモデルが最初に提案された時には, 空孔の寸法は  $(a - 2\delta)(b - 2\delta)(c - 2\delta)$  としていたが, 本稿では, TE モデルと一貫性を持たせ

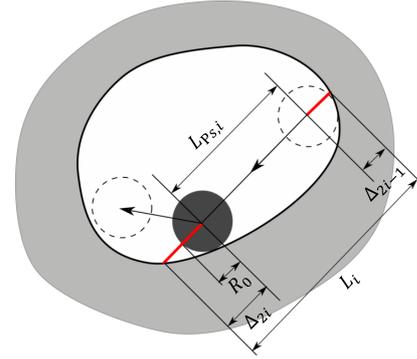


図 6: Ps のサイズの効果も考慮した古典モデルの概念図

て, 空孔の寸法を  $abc$ , 無限大のポテンシャルで囲まれる寸法を  $(a + 2\delta)(b + 2\delta)(c + 2\delta)$  とし, Ps の波動関数が厚さ  $\delta$  の領域で壁とオーバーラップする部分で消滅率を計算した結果を図 4 に示している.

空孔のサイズが大きく, Ps の平均自由行程  $\bar{L}_{Ps}$  が Ps のド・ブロイ波長  $\lambda_{dB} = h/\sqrt{4\pi mkT} = 3.05 \text{ nm}$  (室温)よりも十分長い場合には, 古典モデルが適用できるはずである. そのとき  $o$ -Ps のピックアップ消滅率は, 空孔壁面への 1 回衝突あたりの消滅確率  $P_A$  と, 衝突頻度  $v_{th}/\bar{L}_{Ps}$  の積で与えられるので,  $o$ -Ps の全消滅率は,

$$\lambda_{CM} = \frac{v_{th} P_A}{\bar{L}_{Ps}} + \lambda_T \quad (8)$$

となる[31]. ここで,  $v_{th}$  は熱化した Ps の速さである. 室温における  $v_{th} P_A$  の値は, 実験データより  $0.021 \pm 0.002 \text{ nm/ns}$  と求められている[33]. この古典モデル(CM)は, 数十 nm よりも大きな空孔に対しては,  $o$ -Ps の消滅率と平均自由行程をうまく関係づけるが, 小さな空孔に対してはうまくいかない. 例えば,  $1 \text{ nm}$  程度の空孔では, 古典モデルは MTE モデルに対して 1 桁消滅率が低く(寿命が長くなる)になってしまう(図 4).

我々は, 平均自由行程が短い領域での古典モデルの問題は, Ps 原子のサイズを考慮に入れることによって解決できるかもしれないと考えた[3]. そうすると, 空孔壁面表面への  $i$  番目の衝突の前の Ps の自由行程  $L_{Ps,i}$  は, 図 6 に概念的に示すように,  $L_{Ps,i} = L_i - (\Delta_{2i-1} + \Delta_{2i})$  となる. ここで,  $\Delta_{2i-1} + \Delta_{2i}$  は Ps の有限サイズによる影響を表し

ている. よって, Ps の平均自由行程  $\bar{L}_{Ps}$  は,

$$\bar{L}_{Ps} = \sum_{i=1}^n \frac{L_i - (\Delta_{2i-1} + \Delta_{2i})}{n} = \bar{L} - 2\bar{\Delta} \quad (9)$$

となる. ここで,  $\bar{L}$  は空孔内の平均さしわたしである. (8)式の  $\bar{L}_{Ps}$  を(9)式の右辺で置き換えた Modified classical model (MCM) では, *o*-Ps の消滅率  $\lambda_{MCM}$  は,

$$\lambda_{MCM}(\bar{L}) = \frac{v_{th} P_A}{\bar{L} - 2\bar{\Delta}} + \lambda_T \quad (10)$$

となる. ここで,  $\bar{\Delta}$  を調節可能なパラメータと見なして, *o*-Ps の寿命と空孔サイズの関係が MTE モデルに滑らかに接続するよう決める. MTE モデルは球形の空孔半径  $R$  の関数で記述されているので, 予め, 空孔容積  $V$ , 空孔内壁の表面積  $A$  の場合に与えられる

$$\bar{L} = \frac{4V}{A} \quad (11)$$

という一般的な関係式[34]を用いて,  $R$  を  $\bar{L}$  に変換する( $\bar{L} = 4R/3$ ). MTE と MCM の 2 つのモデルの関数は,  $2\bar{\Delta} = 0.76 \text{ nm}$  とすると  $\bar{L} = 1.28 \text{ nm}$  で滑らかに接続する. これら 2 つのモデルを組み合わせ,  $\bar{L} = 1.28 \text{ nm}$  より小さな空孔, 即ち観測された *o*-Ps の寿命 ( $1/\lambda_{o-Ps}$ ) が  $21.1 \text{ ns}$  より小さい時には MTE を使い, *o*-Ps の寿命が  $21.1 \text{ ns}$  以上の時は MCM を使うのが便利である. 式で書くと,

$$\lambda_{o-Ps}^{\bar{L}} = \begin{cases} \lambda_{MTE}(R = 3\bar{L}/4), & (\bar{L} < 1.28 \text{ nm}) \\ \lambda_{MCM}(\bar{L}), & (\bar{L} \geq 1.28 \text{ nm}) \end{cases} \quad (12)$$

となる[2]. この 2 つのモデルをあわせた式は, 古典的領域で空孔の形状を仮定しておらず, 我々はこの MCM を Shape-free モデルと名付けた. 特定の空孔形状を仮定したい場合は, 平均自由行程のパラメータ  $\bar{L}$  を(11)式の関係式を用いて形状に特徴的なパラメータに変換すれば良い. 例えば空孔が半径  $R$  の球形と仮定した場合には,  $\bar{L}$  を  $R$  に変換して,

$$\lambda_{o-Ps}^R = \begin{cases} \lambda_{MTE}(R), & (R < 0.96 \text{ nm}) \\ \frac{3}{4} \frac{v_{th} P_A}{R - r_0} + \lambda_T, & (R \geq 0.96 \text{ nm}) \end{cases} \quad (13)$$

として使うことができる. ここで,  $2r_0 = 3\bar{\Delta} = 1.14 \text{ nm}$  で, これは Ps の有効サイズに対応する.

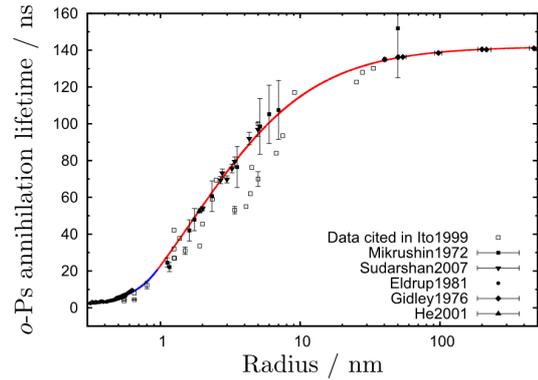


図 7: 球形の空孔に適用した Shape-free モデルと実験データ[3]. 赤線は(12)式の MTE の領域, 青線は MCM (Shape-free モデル) の領域を表わす.

この値は, 量子力学的に期待される Ps 中の電子と陽電子の距離の分布の極大値  $1.058 \text{ \AA}$  よりも 1 桁大きく, 室温における Ps のド・ブロイ波長  $\lambda_{dB} = 3.05 \text{ nm}$  の約 3 分の 1 程度である.

立方体の空孔の場合, 単純な(10)式に基づく(12)式の Shape-free モデルは, 複雑な(7)式を含む(6)式の ETE モデルと驚くほどよく一致する. 例えば, 1 辺の長さが  $a$  の立方体の空孔の場合, (11)式より  $\bar{L} = 2a/3$  という関係から(6)式を  $\bar{L}$  で表わした ETE モデルの曲線(図 4: ETE)は, Shape-free モデルの曲線(図 4: present)と見分けがつかない[3].

図 7 に, (13)式の球形空孔に対する Shape-free モデルの関数を, 実験データと共にプロットした[3]. 図 7 の Mikrushin1972 [35]と Sudarshan2007 [36]は大気中で測定された結果だが, これらについては酸素分子との電子交換によるスピン転換消滅の効果[20, 37]を差し引いてプロットした. Gidley1976 [33]については,  $\bar{L}$  を  $R$  に変換した. 測定状況が明確でないその他のデータについては, 文献中で" $R$ "と示されている値をプロットした.

### 3. まとめ

気体中の *o*-Ps のピックアップ消滅過程による消滅断面積は, 粘性率から求めた幾何学的断面積とおおよそ比例関係がある. その傾きから, ピックオ

フ消滅の確率は気体原子・分子の種類にほとんどよらず平均で約 170 万回衝突あたり 1 回程度である。この性質を仮定した *o*-Ps の寿命測定による固体絶縁体中の空孔サイズ評価手法として、空孔サイズが 1 nm 以下の量子力学的領域で実績のある TE モデルと、古典論的なモデルに Ps のサイズの効果を考慮して両者を滑らかに接続させた MCM (Shape-free モデル) を紹介した。

## 参考文献

- [1] A. Rich, Rev. Mod. Phys. **53**, 127 (1981).
- [2] K. Wada et al., Eur. Phys. J. D **66**, 108 (2012).
- [3] K. Wada et al., J. Phys. Conf. Ser. **443**, 012003 (2013).
- [4] P. A. Fraser, Adv. At. Mol. Phys. **4**, 63 (1968).
- [5] C. M. Surko et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **38**, R57 (2005).
- [6] G. F. Gribakin et al, Rev. Mod. Phys. **82**, 2557 (2010).
- [7] T. Hyodo et al., Phys. Stat. Sol. C **6**, 2497 (2009).
- [8] M. Deutsch, Phys. Rev. **83**, 866 (1951).
- [9] M. Charlton, Rep. Prog. Phys. **48**, 737 (1985).
- [10] J. Mitroy and I. A. Ivanov, Phys. Rev. A **65**, 012509 (2001) and references therein.
- [11] J. Mitroy and M. W. J. Bromley, Phys. Rev. A **67**, 034502 (2003).
- [12] W. J. Moore, Physical Chemistry (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1972).
- [13] P. G. Coleman et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, 981 (1994).
- [14] F. Saito et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **36**, 4191 (2003).
- [15] M. Skalsey et al., Phys. Rev. A **67**, 022504 (2003).
- [16] S. J. Brawley et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 263401 (2010).
- [17] R. A. Ferrell, Phys. Rev. **110**, 1355 (1958).
- [18] M. Kakimoto et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **20**, L107 (1987).
- [19] M. Kakimoto et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **23**, 589 (1990).
- [20] N. Shinohara et al., Phys. Rev. A **64**, 042702 (2001).
- [21] S. Y. Chuang and S. J. Tao, J. Chem. Phys. **52**, 749 (1970).
- [22] S. J. Tao and S. Y. Chuang, J. Wilkenfeld, Phys. Rev. A **6**, 1967 (1972).
- [23] S. Y. Chuang and S. J. Tao, Phys. Rev. A **9**, 989 (1974).
- [24] J. Mitroy and S. A. Novikov, Phys. Rev. Lett. **90**, 183202 (2003).
- [25] H. Saito and T. Hyodo, Phys. Rev. Lett. **97**, 253402 (2006).
- [26] K. Wada, F. Saito, T. Hyodo, Phys. Rev. A **81**, 062710 (2010).
- [27] S. J. Tao, J. Chem. Phys. **56** 5499 (1972).
- [28] M. Eldrup et al., Chem. Phys. **63** 51 (1981).
- [29] Y. Y. Wang et al., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **28** 1431 (1990).
- [30] T. Goworek et al., Chem. Phys. **230** 305 (1998).
- [31] D. W. Gidley et al., Phys. Rev. B **60** 8 (1999).
- [32] T. L. Dull et al. J. Phys. Chem. B **105** 4657 (2001).
- [33] D. W. Gidley et al., Phys. Rev. Lett. **36** 395 (1976).
- [34] G. W. Kosten, Acustica **10** 245 (1960).
- [35] A. D. Mikrushin et al., Russ. J. Phys. Chem. **46** 368 (1972).
- [36] K. Sudarshan et al., J. Phys.: Condens. Matter **19** 386204 (2007).
- [37] V. Goldanskii et al., Appl. Phys **5** 379 (1975).

## X線自由電子レーザーの高強度・極短X線パルス照射が誘起する 原子・分子・クラスター内超高速電子・分子ダイナミクス

上田 潔

東北大学多元物質科学研究所 〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1  
東北大学理学研究科化学専攻 〒 980-8578 宮城県仙台市青葉区字青葉荒巻 6-3  
collision@ml.hokudai.ac.jp  
令和3年4月14日原稿受付

X線自由電子レーザー(XFEL)の誕生により、結晶化が困難なためにこれまで見る事が出来なかったタンパク質分子や細胞環境における生体分子、超高速で時々刻々と変化する光感応分子等の構造が見えるようになってきた。一方で、これまでになかった超強力極短XFELパルスを物質に照射した時に、分子そのものに何が起こるのかを理解することが重要な課題となってきた。我々は、日本のXFEL SACLAと様々な分光学的手法とを組み合わせ、原子・分子・クラスターと次第に複雑になる系を対象として、これらの系にXFELパルスを照射した際に起きる様々な超高速素反応を解明してきた。本稿ではこのような一連の研究を紹介する。

### 1. はじめに

短波長自由電子レーザー(FEL)の誕生により、短波長領域で可干渉な強力レーザーパルス光が利用できるようになった。世界最初のドイツの極紫外自由電子レーザー TESLA Test Facility は、2005年、極紫外域から軟 X線領域の FEL 利用実験を目的とした FEL 施設 FLASH として、供用運転を開始した [1]。2009年にはアメリカの LCLS [2] で、2012年には日本の SACLA [3] で、X線領域の FEL (XFEL)の利用実験が開始された。これらの XFEL 施設では世界中から研究者が集って活発に様々な XFEL 利用研究を推進してきた。そして、そこで培われたノウハウは新たな XFEL 施設へと受け継がれ、2017年には、韓国の PAL-XFEL [4]、ドイツに建設された欧州連合の European XFEL [5]、スイスの SwissFEL [6] が、XFEL 利用実験のための運転を開始した。

XFEL を利用すると、これまで見る事が出来なかった超微細構造を見る事が出来る。XFEL で見えるようになる構造の中に、様々なタンパク質分子や生体分子の構造がある。シンクローン放射光施設が世界中に次々に建設されるとともに、多くのタンパク質分子の構造がX線結晶構造解析法

を用いて決定されてきたが、結晶化が困難なために未だに構造が決定されていない膜タンパク質分子も多々ある。XFEL の非常に強力なX線パルスを用いると、非常に小さな結晶や結晶化していないマクロな生体分子からでもX線回折像が得られることから、これまで構造がわからなかった膜タンパク質分子や生体分子の構造が決定できるようになる。XFEL で見えるようになるもう一つの世界が、化学変化において超高速で起こる分子構造の変化である。XFEL パルスは高々10フェムト秒のパルス幅をもつ極短パルスであるため、超高速で時々刻々と変化する分子構造もまたXFELを光源として撮影できるようになってきた。分子の構造と機能あるいは分子の性質を決定する電子状態は強い相関を持つ。反応中に超高速で起きる構造の変化と電子状態の変化の相関を理解できれば、反応の制御が可能になり、新機能デバイス材料設計や人工光合成の実現といった重要な課題に不可欠な情報を得ることができるようになるだろう。多くの研究者が描いてきたこの究極の目標がまさに XFEL で達成できると期待されている。これまでになかった超強力極短 XFEL パルスを物質に照射した時に、物質そのものに何が起こるのか

を理解することもまた、非常に興味深い研究課題であるとともに上記のような XFEL 利用研究に不可欠な情報を与える。物質への XFEL 照射に関する基礎データと知見もまた急速に蓄積されつつある。ここに記したような XFEL 利用で可能になってきた様々な研究については最近の英文解説記事をご覧ください [7, 8].

我々は、日本の XFEL SACLA を用いて、超強力超極短 XFEL パルスと原子 [9, 10], 分子 [11–16], 原子集合体であるクラスター [17–21] との相互作用が引き起こす様々な素過程とその時間スケールを明らかにすることを目指し、そのための実験装置と実験手法を開発しながら [22], 研究を行ってきた。本稿では、そのような一連の研究を紹介する。ここに紹介する研究と密接に関連した海外の施設での一連の研究については、本稿では割愛するが、ぜひ、最近の英文解説記事をご覧ください [23]. また、個々の研究成果について記した和文の解説記事も参照いただきたい [24–31].

## 2. XFEL 照射を受けた重原子の特徴的な振舞い

様々な分子の反応中心には、光反応系 I・II に見られるように、金属原子が存在し、金属原子の価数の変化と反応中心の構造変化を理解することが重要な課題となっている。X線回折によるたんぱく分子の構造決定では、金属原子のような重原子のX線散乱断面積が軽元素よりも大きいことを利用して、重原子による異常散乱に着目し、構造決定の際のフーリエ変換に必要な位相を回復する手法がよく用いられる。一方、重原子はX線吸収断面積も高いため、X線吸収による放射線損傷の原因ともなる。

このようにX線と分子・物質との相互作用で重要な役割を果たす重原子の例としてキセノン原子を対象として、SACLAの強力X線パルス照射に対するその応答を調べた [9]. SACLAの硬X線ビームラインの実験ハッチ 3 に整備された汎用集光装置を用いて 1 ミクロン程度にFELパルス光を集光すると、反応点での集光強度  $25\text{--}50 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$  の非常に高い強度のX線パルスが得られる。本実験では、キセノン原子をパルスジェット原子線として

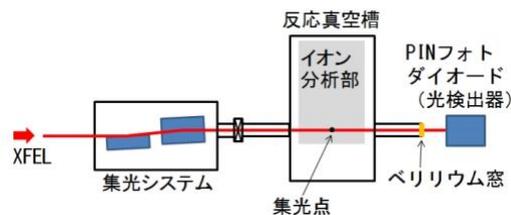


図 1: SACLA を用いたキセノン原子のイオン化実験の概念図。参考文献 [26] から転載。

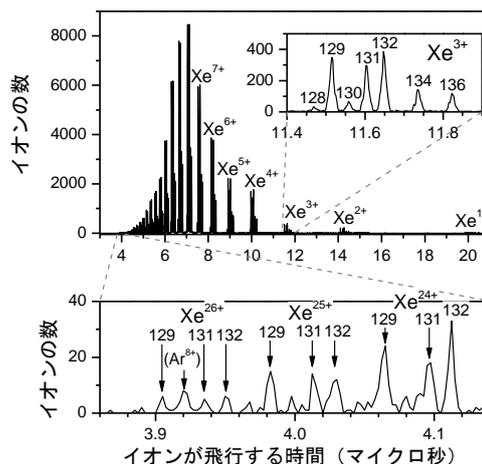


図 2: 飛行時間の計測によるイオンの価数分析。参考文献 [9] の図1を修正して転載。

真空中に導入して、集光X線パルスを照射し、生成したキセノン原子イオンを、飛行時間型イオン質量分析法を用いて観測した。実験配置の概略を図 1 に、観測されたキセノン原子イオンの飛行時間スペクトルを図 2 に示した。図 2 から生成したキセノンイオンの価数分布がもとめられる。観測出来たイオンの最も高い価数は 26+ であった。

この実験で用いたX線の光子エネルギーは 5.5 keV である。一方、キセノン原子のL殻の吸収端は 5 keV 近傍である。従って、キセノン原子に 5.5 keV のX線を照射すると、L殻の 2s, 2p 軌道の電子が光電子として放出され、内殻正孔をもつ原子イオンになる。このような原子イオンはオージェ過程により、より浅い、結合エネルギーの低い、M殻 (3s, 3p, 3d 軌道), N殻 (4s, 4p, 4d 軌道), O殻 (5s, 5p 軌道) のそれぞれの軌道の電子を繰り返し放出してエネルギー的に安定な多価原子イオンになる。深い内殻光電子放出に続いて繰り返し起こるオージェ過程はオージェカスケード過程と呼ば

れる。今回の実験で観測したイオンの最も高い価数は 26+であったが、このことはX線パルスを照射されたキセノン原子が、10 フェムト秒程度のパルス照射時間のうちにこのような内殻光電子放出とオージェカスケード過程を複数回繰り返して 26 個もの電子を放出したことを示す。

本研究ではまた、X線パルスの強度(ピークフルエンス)によって生成するイオンの数と価数分布が変化する様子も観測した。このような観測結果を理論計算によってよく再現することにも成功した。この理論計算から、価数が 24+以上の多価イオンは、10 フェムト秒程度のパルス幅の時間内に、キセノン原子がX線吸収とオージェカスケード過程を 5 回ないし 6 回繰り返して生成することを見出した。理論計算に基づいて、5 回繰り返されるL殻(2s, 2p軌道)光電子放出とオージェカスケード過程の典型的な例を図 3 に示した。

本研究から、SACLA の強力なX線パルスを照射された重原子では、SACLA の 10 フェムト秒のパルス幅の間に、X線を吸収してはオージェ電子を次から次に放出する過程を何度も繰り返して、図 3 に示すように急激にイオン化が進行することが明らかになった。このことは、XFEL の非常に強力なX線パルスを用いた構造解析では、このような重原子の動的な挙動を正確に記述することが重要であることを示唆する。本研究では、強力X線パルスを照射された重原子の挙動を理論的に正確に記述することにも成功した。この成果は、XFEL を用いて未知の構造を決定する手法の基盤となると期待される。

### 3. ヨウ化ウラシル分子の XFEL 照射実験

本研究では、放射線増感作用のある分子の 1 例として、リボ核酸を構成する塩基分子の 1 つであるウラシル( $C_4H_4N_2O_2$ ) 分子の中の水素原子 1 個をヨウ素原子に置き換えたヨウ化ウラシル分子( $C_4H_3IN_2O_2$ ; 図 4)を真空中に導入して、SACLA の光子エネルギー 5.5 keV のX線パルスを照射した。先にみたキセノン原子と同様に、ヨウ素原子のL殻(2s, 2p 軌道)から電子が放出されて、エネルギーが高く不安定な内殻正孔をもつ原子イオンになり、より結合エネルギーが低い軌道の電子を次々に放出するオージェカスケード過程を経るこ

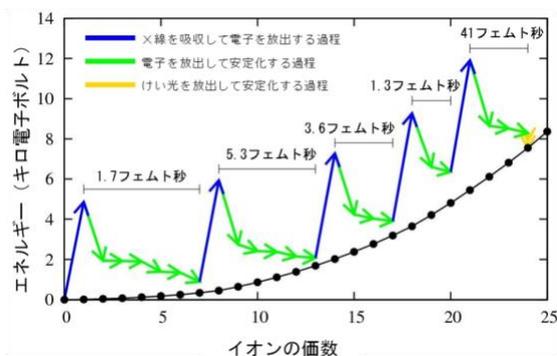


図 3: X線吸収と多段階に起こる電子放出の繰返しによりキセノン原子の価数が上昇するX線の高次非線形効果。黒い曲線上の黒丸はそれぞれの価数のイオンの基底状態のエネルギーを示す。参考文献 [9] の図 4 を修正して転載。

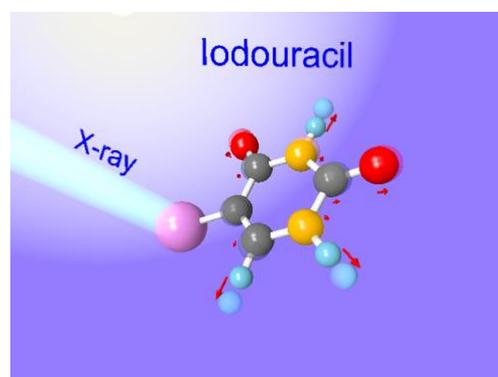


図 4: ヨウ化ウラシルのクーロン爆発の初期過程。図中の球はそれぞれ原子を表し、紫色はヨウ素(元素記号:I, 以下同様)、灰色は炭素(C)、橙色は窒素(N)、赤色は酸素(O)、白色は水素(H)を表す。赤の矢印は 10 フェムト秒の間の原子の動きを示す。プレスリリース記事から修正して転載。

とで安定化する。このような過程が高々 10 フェムト秒のX線照射時間の間に複数回起こり、ヨウ素原子サイト生成した多価の電荷が速やかに他の原子に移動する。電荷が再配分されると、それぞれの原子が正の電荷をもつため、原子イオン間のクーロン反発力によって、分子はバラバラになって飛び散る。この現象はクーロン爆発と呼ばれる(図 4)。本実験では、1 分子からクーロン爆発で放出される多数の原子イオンを位置敏感型の検出器を用いて飛行時間を同時計測し、イオン間の 3 次元運動量相関を求めた [12, 13]。

同様な条件で行った実験では、キセノン原子から得られたイオン分布に 20 価以上の多価イオン

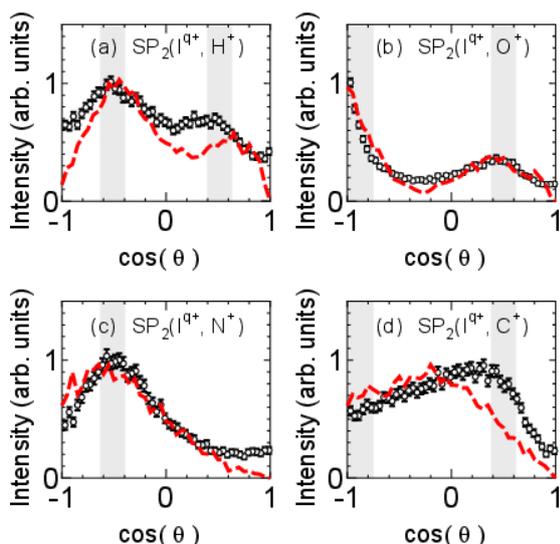


図5: ヨウ化ウラシルから生成した解離ヨウ素イオン ( $I^{q+}; q=1-4$ )と1価の解離イオン  $H^+, O^+, N^+, C^+$ の角相関。  $\theta$ はヨウ素イオンの運動量と他の1価の解離イオンの運動量のなす角度。  $\circ$ は実験値, 赤破線はモデル計算の結果, 網掛けは中性分子内での位置を示す。参考文献 [12] の図3を修正して転載。

が観測されていた [9](図2)。ヨウ化メタン( $CH_3I$ )分子でも, 主としてヨウ素の多価イオンが生成している [11]。12個の原子を含むヨウ化ウラシル( $C_4H_3IN_2O_2$ )では, ヨウ素イオン, 炭素イオン共に1価イオンが主な解離生成物となっていたが, これはXFEL照射によってヨウ素原子サイトに生成した高い電荷が他の原子に再分配されてクーロン爆発を起こした結果と推察される。ヨウ化ウラシルの実験で得られた解離イオンのほぼ全てが単原子イオンであり, その平均電荷が低いことは, XFEL照射によるクーロン爆発に際して, すべての構成原子への電荷の再分配が非常に効率よく起こっていることを示している。

ウラシルは窒素と炭素から構成される六員環骨格を有する平面分子(図4)であるが, 実験からは六員環が完全にばらばらとなるのがわかる。分子がどのように開環してばらばらになるのかを理解することも重要である。本実験では, 1個のヨウ化ウラシル分子から生成した複数の解離イオンの3次元運動量を同時に計測しているため, 2個あるいは3個のイオンの運動量相関を抽出し, 分子の変形に関する情報を抽出することにも成功した。2個のイオンの運動量の角相関を図5に, 3個のイ

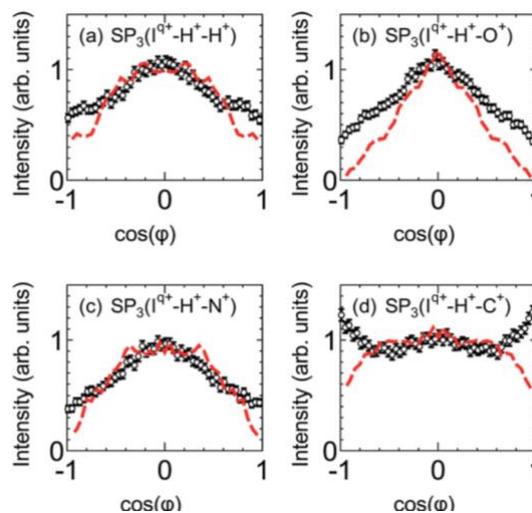


図6: ヨウ化ウラシルから生成した解離ヨウ素イオン ( $I^{q+}; q=1-4$ ), 水素イオン  $H^+$ と他の1価の解離イオン  $H^+, O^+, N^+, C^+$ の3体イオン相関。  $\phi$ はヨウ素イオンと水素イオンの運動量で定義される分子平面と他の1価の解離イオンの運動量のなす角度。  $\circ$ は実験値, 赤破線はモデル計算の結果。参考文献 [12] の図4を修正して転載。

オンの運動量の角相関を図6に示す。

図5や図6のような実験結果を解釈するために, 分子中の電荷生成や電荷移動を考慮したモデルを用いた数値計算により実験データを再現することを試みた。モデル計算では, 相互作用としてクーロン斥力を考慮したクーロン爆発モデルを採用し, さらにフェムト秒時間スケールで繰り返し起こるX線吸収とカスケードオージェ過程によるX線吸収サイトでの電荷生成時間および分子全体への電荷移動速度を現象論的に取り入れた。このような比較的簡単なモデルによる分子ダイナミクス計算により, 実験で得られた各イオンの運動エネルギー分布と2体の運動ベクトル相関, 3体の運動ベクトル相関を, 程良く再現できることを見出した(図5と図6の赤の破線)。実験結果を再現する上で10フェムト秒程度の電荷生成時間と2-3フェムト秒ほどの電荷移動時間を考慮することが必須であることもわかり, XFEL照射によって誘起される分子の高速解離ダイナミクスが, どのように分子内の高速電荷生成・電荷移動に影響されるかも解明できた。

さらに, モデル計算の結果から, 時々刻々変化する電荷と個々の原子の位置を明らかにすること

ができた(図 7). ヨウ素原子サイトの電荷が約 10 フェムト秒で上昇すると同時に, 電荷が分子全体に約 2 フェムト秒で広がること, 10 フェムト秒の X線照射時間の間に, 軽い水素原子イオンが結合距離の 2 倍程度動く一方で, 酸素, 窒素, 炭素などの重い原子の結合距離の変化は数%程度に留まる(図 7)ことが明らかになった. この結果は, 水素原子以外の主に X線散乱に関わる元素からなる分子構造は, XFEL 照射によって受ける変化が十分に小さいことを示しており, XFEL を用いた無損傷構造解析が原理的に可能であることを示唆する.

さらに, 本研究によって, X線を吸収したヨウ化ウラシル分子から多数のイオンと低エネルギー電子が生成する機構が明らかになった. このようなイオンや低エネルギー電子は生体分子に損傷を与えることが知られており, 「放射線スプー」と呼ばれる. 従って, 本研究成果は, ヨウ化ウラシル分子の放射線増感効果の機構を分子レベルで解明するものでもある.

#### 4. X線照射で始まる分子内超高速反応の観測

本節では, XFEL の短パルス性を利用した時分割実験の例として, XFEL を重原子含有分子のジヨードメタン( $\text{CH}_2\text{I}_2$ )分子に照射した際に起こるフェムト秒オーダーの超高速現象を, 近赤外レーザーをプローブ光として用いた時間分解計測により捉えた研究 [16] を紹介する.

図 8 に本研究に関わる反応経路の模式図を示す.  $\text{CH}_2\text{I}_2$ 分子に XFEL を照射し, ヨウ素原子の L 殻イオン化を起こすと, オージェカスケードにより電子を次々と放出して多価分子イオンが生成し, クーロン爆発によって運動エネルギーを持った原子イオンが放出される. この反応の最中に近赤外レーザーを照射すると, 一定の確率でカスケード緩和の中間状態にある分子の励起あるいはイオン化が起き, 最終的に放出される原子イオンの価数が変化することがある. XFEL のみを照射したときに生成した  $q$  価のヨウ素原子イオンのうち, 近赤外レーザーの照射によって  $q+1$  価のヨウ素原子イオンを生成することになる変化量を  $T_{I_{q \rightarrow (q+1)}}$  とし,  $T_{I_{q \rightarrow (q+1)}}$  を XFEL 照射に対する近赤外レーザー照

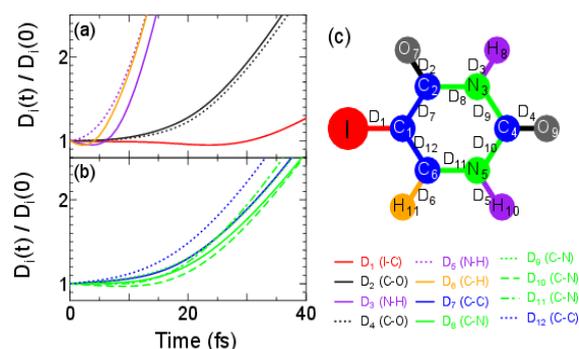


図 7: (a),(b) 分子動力学計算から得られた原子間距離の時間変化(時間原点の原子間距離で規格化). (c)原子間距離のラベルを示した原子の組み合わせを示したヨウ化ウラシル分子構造. 参考文献 [12] の図 5 を修正して転載.

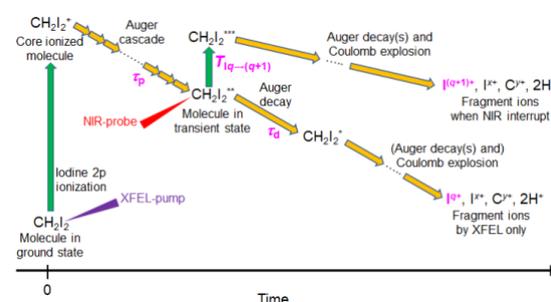


図 8: XFEL 誘起反応過程と近赤外レーザーによるプローブ効果. 参考文献 [16] から転載.

射の遅延時間に対して追跡すれば, 過渡状態の緩和時間(寿命)を得ることが出来る.

図 9 に実験配置の模式図を示す. XFEL の光子エネルギーは 5.5 keV とした. 波長 800 nm (光子エネルギー 1.55 eV) の近赤外レーザーはレンズにより集光し, プリズムミラーにより X線とほぼ平行にして試料に照射した. XFEL と近赤外レーザーのピークフルエンスはそれぞれ  $30 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$  と  $11 \text{ nJ}/\mu\text{m}^2$  であった. 試料である  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子をパルス分子線として真空槽に導入し, 2つのレーザーパルスと集光点で交差させ, 生成するイオンの運動量を計測した. XFEL と近赤外レーザーのレーザーパルスには 700 フェムト秒 (FWHM) 程度のジッターがあるが, ビームラインに常設されたアライバルタイミングモニターによってジッターを計測し, 測定データを並べなおすことによって, フェムト秒オーダーの反応追跡を可能とした.

実験で得られた  $T_{I_{q \rightarrow (q+1)}}$  は遅延時間の増加とともに速やかにピークに達し, 数十フェムト秒かけて

減衰するピーク構造を示す. この立ち上がりは XFEL 照射によって過渡状態  $\text{CH}_2\text{I}_2^{**}$  が生成する時定数  $\tau_p$  を反映し, 減衰は過渡状態が緩和する時定数  $\tau_d$  を反映すると考えられる. これらの時定数を実験で得られた  $T_{lq \rightarrow (q+1)}$  から抽出した結果を図 10 に示す. XFEL パルスの時間幅が 10 フェムト秒程度であることから,  $\tau_p$  は 10 フェムト秒程度と予想される. そこで,  $\tau_p$  を 2–20 フェムト秒の間で変化させてフィッティングにより  $\tau_d$  を求めたが,  $\tau_d$  は  $\tau_p$  の値に依存しないことが分かった.  $T_{12 \rightarrow 3}$  から  $T_{15 \rightarrow 6}$  については  $\tau_d$  がほぼ同じで 20–30 フェムト秒であった. この値は, オージェカスケード中の中間状態の寿命を反映していると考えられる. ところが  $T_{11 \rightarrow 2}$  の  $\tau_d$  は 100 フェムト秒程度あり, 他と比べて著しく長い. なぜ  $T_{11 \rightarrow 2}$  の  $\tau_d$ , つまり 1 価ヨウ素原子イオンを生成する中間状態の寿命が長いのであろうか? これには  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子が分子内に重原子を 2 つ含んでいることが関係している.

XFEL 照射によって  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子から中性のヨウ素原子と励起した 1 価ヨウ素原子イオンが生成したとする. 1 価イオンの励起エネルギーが, 中性ヨウ素原子のイオン化エネルギーとイオン対が生成したときに生じるクーロンエネルギーの和よりも高ければ, 1 価イオンの励起エネルギーによりヨウ素原子がイオン化することが可能である. つまり,  $\text{I} + \text{I}^* \rightarrow \text{I}^+ + \text{I}^- + e^-$  という過程が起こる. この過程は原子間クーロン緩和 (Interatomic Coulombic Decay: ICD) [32] と呼ばれている. 中性の基底状態  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子の平衡状態でのヨウ素原子間距離 3.73 Å において, 2 つの 1 価イオンが生成すると, そのクーロンエネルギーは 3.86 eV であり, ヨウ素原子のイオン化エネルギーは 10.45 eV である. これらの和よりも高い励起状態の 1 価ヨウ素イオンの状態は確かに存在する [33]. またヨウ素原子は重いので, クーロン爆発による解離でも, 比較的長い間, 原子間が近接し続ける [14]. この間, 原子間での相互作用が可能である. このようなヨウ素原子間の ICD 過程は, *ab initio* 計算によっても存在が支持された [16].

本研究では, XFEL と近赤外レーザーを組み合わせた時間分解計測により, ジョードメタン分子に XFEL を照射して生成する過渡状態の寿命を測定することが出来た. ここではヨウ素イオンの収量

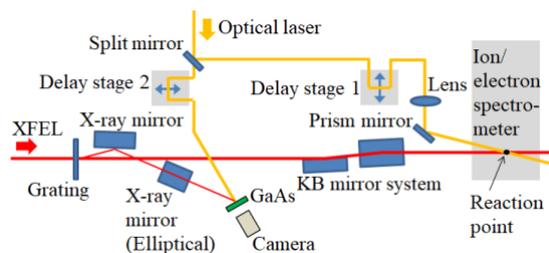


図 9: SACLA の硬X線ビームラインにおけるポンプ・プローブ実験の実験配置. 参照文献 [16] から転載.

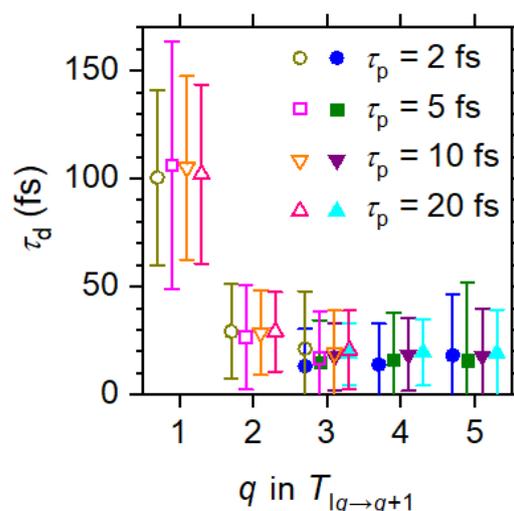


図 10: 実験で得られた  $T_{lq \rightarrow (q+1)}$  から抽出した過渡状態の緩和時間  $\tau_d$  のヨウ素原子価数 ( $q$ ) 依存性. 塗りつぶしたシンボルは  $T_{10 \rightarrow 1} = 0$  として求めた結果, 塗りつぶさないシンボルは  $T_{16 \rightarrow 7} = 0$  として求めた結果.  $\tau_d$  の決定は, 仮定した過渡状態生成時間に依存せず, また, 2 通りの求め方で同じ結果が得られることから, 解析の信頼度が確かめられる. 参照文献 [16] から転載.

に着目して過渡状態の寿命を抽出したが, 実験ではイオンの運動量や炭素イオンについても計測している. 炭素イオンの収量には, ヨウ素イオンで見られたような遅延時間を反映するピーク構造の寄与はほとんど見られず, ステップ構造が見られた. ステップ構造は, 解離イオンの近赤外レーザー吸収による価数変化を示唆している. このことは, 過渡状態が近赤外レーザーを吸収することで上昇した価数は, 主にヨウ素イオンが取得することを意味する. また, 検出したイオンの運動量に注目すると, 同じ分子から放出された他のイオンの価数の変化に伴うクーロンポテンシャルの変化

により、運動エネルギーが変化する様子が観測されている。さらに複数のイオンの運動量の角相関から、分子の形状が見えることも分かっている [15]。電子計測との同時計測を行えば、電子状態についての詳細も分かるであろう。このような様々な情報を組み合わせ、様々な要素が混在する過程を紐解いていくと、一見複雑な現象を理解することができるかと期待される。

## 5. XFEL 照射によるナノプラズマ生成

X線を原子クラスターに照射すると、クラスターを構成する原子の深い内殻軌道から電子が放出されて、内殻に正孔をもつ不安定な原子イオンになる。この不安定な原子イオンはオージェカスケードにより比較的浅い軌道の電子を次々に放出することで安定化し、多価原子イオンになる。SACLA で得られる非常に強力な XFEL パルス照射すると、単一クラスター内の複数の原子においてこのような過程が起こり、多数の電子が放出される。1 原子あたりの吸収光子数は少なくとも、クラスターは強く正に帯電する。しかし、X線吸収により放出される光電子やオージェ電子は高いエネルギーを持つ場合が多く、これらがクラスターの生成するクーロンポテンシャルにトラップされることはまれである。それでも XFEL 照射によりプラズマが形成される [17] ことを本節で解説する。

本研究では、アルゴン原子 1000 個程度からなるクラスターを標的試料として、SACLA で得られる XFEL パルス照射し、放出される電子の運動エネルギー分布を測定した [17]。図 11 に観測された電子スペクトルを示す。アルゴン原子の最も深いK殻の 1s 電子の束縛エネルギーは 3.2 keV であるのに対して、XFEL の光子エネルギーは 5 keV に設定した。従って、最初に飛び出してくる光電子やオージェ電子はもっぱら 2-5 keV の超高速電子で、クラスターから飛び出せなくなることはない。ここで注目すべきはカスケード的に起こるオージェ電子緩和で放出される低エネルギーオージェ電子やオージェ電子とクラスター内の原子との衝突により放出される 2 次電子である。孤立したアルゴン原子にX線を照射する場合には 200

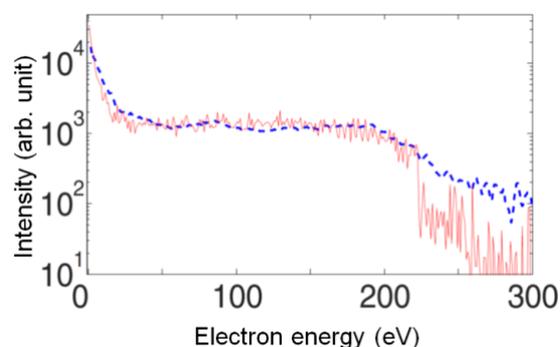


図 11: アルゴン原子 1000 個程度からなるクラスターに光子エネルギーが 5 keV の SACLA の集光 XFEL パルス照射した際に放出される電子の運動エネルギー分布。青い破線は実験スペクトル、赤い実線は理論計算の結果を示す。参考文献 [17] から転載。

eV 付近にこのようにして生成されるオージェ電子に由来するピークが観測されるが、本研究で観測したアルゴン原子クラスターからの電子放出の場合には、200 eV から低エネルギー側の領域が平ら(プラトー)になり、ゼロエネルギー近傍で急増することが明らかになった。

図 11 に示すように、イオン化とオージェ崩壊は量子力学的に取り扱い、粒子(原子、原子イオン、自由電子)の運動は古典分子動力学法により計算する理論計算により、観測結果はよく再現された。この理論計算によると、図 11 で観測されたプラトー領域はクラスターに生じた強い正の電荷によりオージェ電子が減速されていることに加えて 2 次電子放出によるものであること、ゼロエネルギー近傍の低エネルギー電子は、減速されたオージェ電子や 2 次電子がクラスターから飛び出せなくなり、ナノメートルサイズのプラズマ(ナノプラズマ)が生成されたことを示唆することが分かった。つまり、XFEL 照射によって放出される電子の中でも比較的低エネルギーのオージェ電子と 2 次電子が主にナノプラズマ生成に寄与することも明らかになったのである。この 2 次電子放出は物質にX線を照射した時にごく一般的に起こる現象である。

本研究は、強力な XFEL パルスを原子の集団に照射すると、X線のエネルギーや原子の種類によらず、低エネルギー 2 次電子を大量に放出し、

この2次電子が束縛されてナノプラズマを生成する可能性が常につきまとうことを示すものである。このことは、XFELの強力なXFELパルスを用いた物質の構造解析を行う上で、ナノプラズマが生成される反応素過程を正確に知り、考慮した上で解析を行うことが必要不可欠であることを示している。

## 6. XFEL 照射ナノプラズマ生成の瞬間を捉える

前節で紹介したXFEL照射に伴うナノプラズマ誘起反応はあらゆるナノ粒子において起こり得るXFEL誘起反応の代表であるため、そのダイナミクスを理解することはXFEL利用研究において重要である。本節では、SACLAにおいて実施した時分割イオン分光計測により捉えたXFEL誘起ナノプラズマ誕生の瞬間 [20] について解説する。

本実験では、平均クラスターサイズ5000原子からなるキセノンクラスター ( $\text{Xe}_{5000}$ ) を生成し、SACLAから供給される光子エネルギー5.5 keVの集光XFELを照射した。第4節の分子の実験と同様に、近赤外領域のフェムト秒光学レーザーをプローブ光として用いて、飛行時間型イオン分光器によって、XFEL誘起ナノプラズマから放出されたキセノン原子イオンフラグメントの運動エネルギーおよび収量を時間分解計測した。

図12に時分割イオン分光計測の結果を示す。まずは、2価イオン  $\text{Xe}^{2+}$  の収量増加に着目しよう。 $\text{Xe}^{2+}$  の収量は遅延時間に対して徐々に増加し、約800フェムト秒近傍で最大となる。この  $\text{Xe}^{2+}$  収量の緩やかな増加は、近赤外レーザーパルスによるXFEL誘起ナノプラズマの表面プラズモン共鳴吸収加熱 [34, 35] に由来する。多価クラスターイオンのクーロンポテンシャルに束縛されながらナノプラズマ内を自由に動く電子(擬自由電子)は、表面プラズモン共鳴を起こす電子密度で、近赤外レーザー電場からエネルギーを吸収して加速され、その結果、ナノプラズマ内での電子衝突による原子のイオン化が促進される。XFEL誘起ナノプラズマが形成された直後は、近赤外レーザー電場が高密度の擬自由電子によって遮蔽され

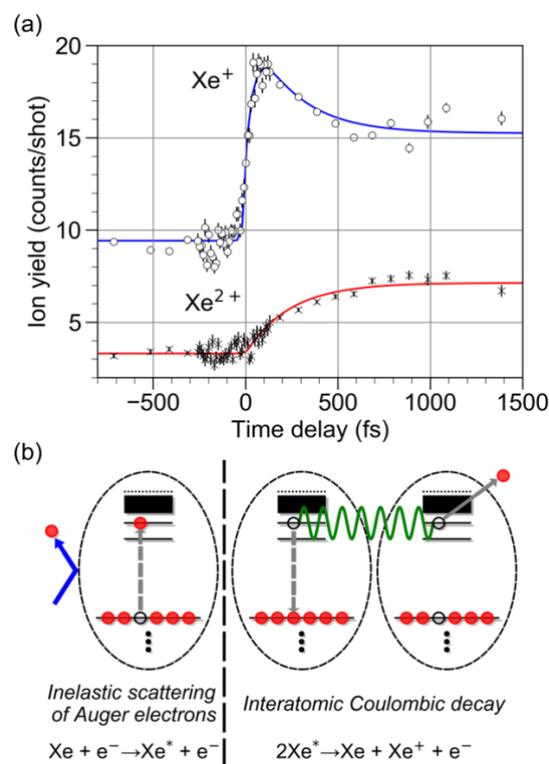


図12: XFEL誘起ナノプラズマの超高速ダイナミクス。(a) XFEL誘起ナノプラズマから放出された  $\text{Xe}^+$ イオンと  $\text{Xe}^{2+}$ イオンの収量の近赤外レーザープローブパルス時間遅延依存。(b) プローブされた中性原子の励起状態の生成と緩和の機構。参考文献 [20] から転載。

るため、レーザー加熱効率は低い。ナノプラズマ内の電子密度は、主にプラズマ膨張により、時間と共に徐々に減少していく。プラズマ内の電子密度の減少に伴い、表面プラズモン共鳴による近赤外レーザー吸収加熱の効率が增加する。その結果、 $\text{Xe}^{2+}$ 収量が遅延時間に対してゆるやかに増加するのである。

次に、1価イオン  $\text{Xe}^+$  の収量の遅延時間依存に着目する。 $\text{Xe}^+$  の収量は10フェムト秒ほどの時間で増加し、その後、250フェムト秒ほどの緩和時間で減少する。このような  $\text{Xe}^+$  収量の遅延時間依存性は、プラズマ膨張よりもはるかに高速な過程に由来している。まず、 $\text{Xe}^+$  収量が急激に増加する機構について考えよう。収量の増加は、ナノプラズマ内に生成した高励起状態にある中性原子  $\text{Xe}^*$  の近赤外レーザーによる光イオン化に由来すると考えられる。 $\text{Xe}^*$  が生成する機構としてはオー

ジェカスケードに伴い放出される電子とクラスター内原子との非弾性散乱による励起が想起される(図 12(b)左). 一方, 250 フェムト秒程度の緩和時間で減少する機構としては, Xe\*間における非輻射的なエネルギー交換, ICD [32] により説明できる. ナノプラズマ生成の初期過程でクラスター内に多くの Xe\*が生成すると想定されるが, 近接した Xe\*間において ICD が起こると, 一方の Xe\*はイオン化し, もう一方の Xe\*は内部エネルギーを失い基底電子状態へ失活する(図 12(b)左) [36]. 本研究で用いた近赤外レーザーの強度 ( $5 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>) では, ICD 後の基底電子状態のキセノン原子をイオン化できないため, Xe<sup>+</sup>収量が減少するのである.

前節の研究ではオージェ電子とクラスター内の原子との衝突により放出される 2 次電子が捕獲されてナノプラズマが生成することを見出したが, 本研究では, 10 フェムト秒のオーダーの時間で起こるオージェカスケードで放出される電子がクラスター内の原子を励起する様子を捉えることにより, まさにナノプラズマ生成の瞬間を捉えることに成功した. 本研究で明らかになったナノプラズマ生成の機構と時間スケールは 10 フェムト秒ほどの XFEL パルスの照射を受けた微粒子一般に当てはまると推測される. したがって, 本研究で得られた知見は XFEL を用いた構造を決定する際の重要な情報であると期待される.

## 7. 結言

本稿では, 原子・分子・クラスターと次第に複雑になるターゲットを対象にして, 10 フェムト秒のパルス幅をもつ XFEL パルスがパルス照射中に引き起こす様々な素過程を様々な分光手法とモデル計算を用いて解明する SACLA での我々の研究を紹介した. これらの研究を通して, 高々 10 フェムト秒程度の時間で, ターゲットサンプルの中にどの様にして電荷が生成して系全体に分配されるのか, その間に系を構成する原子がどのくらい動くのか, ナノプラズマ化するのか, を理解していただけたかと思う. このようにして XFEL パルスと物質との相互作用に由来する様々な素過程をひと

つひとつ解決していくことは, それ自体, 非常に興味深い研究課題であるが, XFEL を用いてこれまで見えなかった分子構造や超高速な現象を見るためにも, 重要な基盤情報を与えるものであることを理解していただければ幸いである.

## 8. 謝辞

本研究は, 東北大学多元物質科学研究所の福澤宏宣氏をはじめとする旧上田研のメンバー, 京都大学大学院理学研究科故八尾誠教授の研究室の永谷清信氏をはじめとするメンバー, 広島大学大学院理学研究科和田真一氏(現准教授)のグループ, 理化学研究所放射光科学総合研究センターXFEL 研究開発部門ビームライン研究開発グループ矢橋牧名グループディレクター及び高輝度光科学研究センター XFEL 研究推進室利用技術開発・整備チーム 登野健介チームリーダーのグループ, 海外の共同研究者等などからなる合同研究チームによる成果であり, 筆者を代表とする文部科学省X線自由電子レーザー利用推進研究課題, 理化学研究所 SACLA 利用装置提案課題, 文部科学省X線自由電子レーザー重点戦略研究課題の各事業の一環として行われた. 参考文献 [9–31] の共著者の皆様に感謝致します.

## 参考文献

- [1] W. Ackermann et al., Nat. Photon. **1**, 336 (2007).
- [2] P. Emma et al., Nat. Photon. **3**, 641 (2010).
- [3] T. Ishikawa et al., Nat. Photon. **6**, 540 (2012).
- [4] H.-S. Kang et al., Nat. Photon. **11**, 708 (2017).
- [5] W. Decking et al., Nat. Photon. **14**, 391 (2020).
- [6] C. J. Milne et al., Applied Sciences **7**, 720 (2017).
- [7] C. Bostedt et al., Rev. Mod. Phys. **88**, 015007 (2016).
- [8] E. A. Seddon et al., Rep. Prog. Phys. **80**, 115901 (2017).
- [9] H. Fukuzawa et al., Phys. Rev. Lett. **110**, 173005 (2013).

- [10] K. Motomura et al., *J. Phys. B* **46**, 164024 (2013).
- [11] K. Motomura et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2944 (2015).
- [12] K. Nagaya et al., *Phys. Rev. X* **6**, 021035 (2016).
- [13] K. Nagaya et al., *Faraday Discuss.* **194**, 537 (2016).
- [14] T. Takanashi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 19707 (2017).
- [15] E. Kukk et al., *Appl. Sci.* **7**, 531 (2017).
- [16] H. Fukuzawa et al., *Nat. Comm.* **10**, 2186 (2019).
- [17] T. Tachibana et al., *Sci. Rep.* **5**, 10977 (2015).
- [18] H. Fukuzawa et al., *J. Phys. B* **49**, 034004 (2016).
- [19] Y. Kumagai et al., *Phys. Rev. Lett.* **120**, 223201 (2018).
- [20] Y. Kumagai et al., *Phys. Rev. X* **8**, 031034 (2018).
- [21] Y. Kumagai et al., *Phys. Rev. A* **101**, 023412 (2020).
- [22] H. Fukuzawa, K. Nagaya, and K. Ueda, *NIMA* **907**, 116 (2018).
- [23] H. Fukuzawa and K. Ueda, *Adv. Phys. X* **5**, 1785327 (2020).
- [24] 「X線自由電子レーザーSACLAで見る原子分子の世界」上田 潔, *Isotope News* 2013年11月号 No. 715, p. 2.
- [25] 「XFELによる希ガス原子の段階的多光子多重イオン化」福澤 宏宣・本村 幸治・永谷清信・和田 真一・八尾 誠・上田 潔, *放射線化学* **96**, 37 (2013).
- [26] 「SACLAで見てくる原子・分子の世界」上田・潔, *CSJ カレントレビュー「放射光が拓く化学の現在と未来: 物質科学にイノベーションをもたらす光, 将来への展開: コヒーレント光科学」*(1014) p. 140.
- [27] 「短波長自由電子レーザー照射により発現するクラスターの新規現象」福澤 宏宣・上田 潔, *レーザー研究* **45** (8), 498 (2017).
- [28] 「SACLAの高強度X線照射下の原子・分子の動的振舞い」福澤 宏宣・上田 潔, *日本結晶学会誌* **59** (1), 29 (2017).
- [29] 「ヨウ化ウラシルによる放射線増感効果の機構解明」永谷 清信・上田 潔, *Isotope News* 2018年4月号 No.756, p. 1.
- [30] 「X線自由電子レーザーが誘起するナノプラズマ誕生の瞬間」熊谷 嘉晃・福澤 宏信・永谷 清信・和田 真一・上田 潔, *放射光* 第33巻 第1号 10 (2020).
- [31] 「X線で誘起される気相分子の超高速反応の観測」福澤 宏信, 永谷 清信, 和田 真一, 河野 裕彦, 上田 潔, *放射光* 第33巻 第2号 81 (2020).
- [32] L. S. Cederbaum, J. Zobeley and F. Tarantelli: *Phys. Rev. Lett.* **24**, 4778 (1997).
- [33] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team (2018): NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1): <https://physics.nist.gov/asd>; National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
- [34] T. Ditmire et al., *Phys. Rev. A* **53**, 3379 (1996).
- [35] T. Fennel et al., *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1793 (2010).
- [36] A. I. Kuleff et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 043004 (2010).

## 多価イオンの物理とその応用：これまでの進展と今後の展開 第6回 多価イオン衝突

田沼 肇\*

東京都立大学 理学部 物理学科 〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

tanuma-hajime@tmu.ac.jp

令和3年5月6日原稿受付

多価イオンと中性原子・分子の衝突現象について概観する。特に、低エネルギー領域の衝突において最も大きな断面積を持つ電荷移行過程について、その特徴を簡単にまとめる。そして、電荷移行過程を記述する幾つかの理論について述べた後、断面積に関するスケールリング則を紹介する。続いて、主な伝統的な実験手法について簡単に解説した後に、都立大における軟X線、極端紫外、紫外可視の3つの観測波長領域における電荷交換分光法による研究例について紹介する。最後に、電荷移行断面積のデータベースについても簡単に触れる。

### 1. はじめに

シリーズ最終回のお題は衝突現象である。ここでは三体以上の複雑な衝突は考えず、最も基本的で単純で重要な二体衝突に限定する。固体・液体と多価イオンの衝突も、二体衝突に還元できることが多いので取り上げるべきかも知れないが、表面も含めて凝集相との衝突現象は著者の守備範囲を越えるため割愛させて頂く。また、原子衝突国際会議 ICPEAC (International Conference on the Photonic, Electronic, and Atomic Collisions) のスコープにあるように、光子との衝突も二体衝突とみなすことができるが、質量のある粒子と光子を全く同等に扱うことは必ずしも自然ではなく、しかも著者は光子衝突に関しては専門的な知識を持ち合わせていないので、これも除外する。さらに、電子との衝突はEBIT (Electron Beam Ion Trap) も含めたプラズマでの主要過程として既に紹介されているのでこれも除くことにする。つまり、本稿で紹介するのは、原子・分子を標的とした多価イオン衝突である。但し、標的粒子が電荷を持っている場合、低エネルギーではRutherford散乱として簡単に理解することが可能であり、一方、高エネルギー

では内部自由度が変化する散乱となるが、これは実験例が極めて少ないことから、エネルギー領域によらず対象外とさせて頂く。従って、中性原子または中性分子を標的とした多価イオン衝突に限定することにする。初めに大きく“衝突現象”と言っておきながら、極めて狭い分野に絞ってしまったことをお詫びしておく。とは言っても、それなりに多様な衝突過程について概観した後、低エネルギー衝突で最も重要な電荷移行過程についての理論と実験について簡単に解説する。次に、都立大で行ってきた電荷交換分光の実験結果について、観測波長領域毎に研究の動機から始めて簡単に紹介していこうと思う。

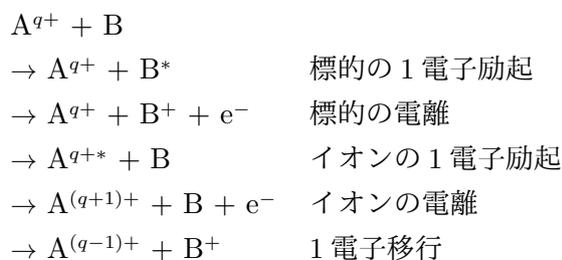
解説を始めるに当たって、衝突エネルギーの高低について明確にしておく。衝突速度が、原子に束縛されている電子の古典的な運動速度と同程度になるのは、重心系における核子当たりの衝突エネルギーが約25 keV/uのときであり、この衝突エネルギーを低エネルギーと高エネルギーの境界の目安にすることが多い。本稿では、25 keV/u以下を低エネルギー衝突として記述していくが、1 keV/u以下を極低エネルギー、1-

25 keV/u を中間エネルギーとして分ける場合もあるので注意して頂きたい。

## 2. 原子・分子との衝突素過程：概観

$q$  価の高電離原子イオン  $A^{q+}$  と中性粒子  $B$  の衝突で起こり得る衝突素過程を列挙してみる。多価イオン衝突と言えども断面積が最も大きいのは弾性散乱の筈であるが、著者は3価以上の多価イオンについては、弾性衝突断面積の報告例を見たことがない。全衝突断面積の測定をしたとしても、入射イオンの電荷が変化する過程にしか関心を持たず、弾性散乱については不問とするのが慣例となっているようである。

そこで、初めに1電子だけが active な素過程を考える：



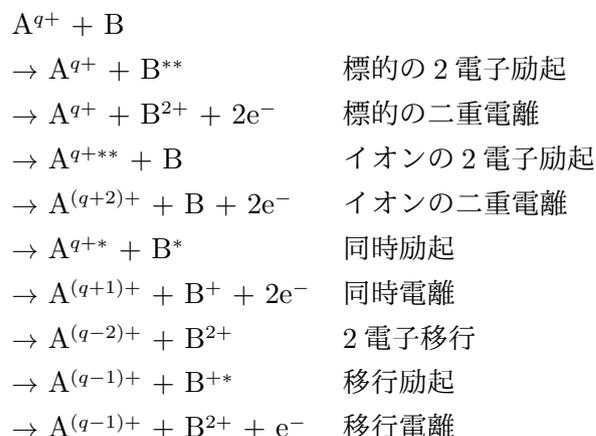
1電子励起および1電子電離であっても、内殻に孔が空けば Auger 遷移が連続して起こって多電子過程になるため、ここでは議論しない。

高エネルギーでは標的およびイオンの電離が主な過程になるが、低エネルギーでは1電子移行が圧倒的に大きな断面積を有している。電荷移行 (charge transfer) は日本語で、電子移行・電荷交換・電子捕獲・荷電変換・荷電交換など様々な呼び方が共存している。英語でも、charge transfer, electron transfer, charge exchange, electron capture などの用語が、ほぼ同等な頻度で使われている。電子捕獲 (electron capture) だけは多価イオンが主体なので、他の言葉とは少し意味合いが異なるものの、物理現象としては全く同じものを指している。同じ現象がこれほど多くの名称を持っているのも珍しいと思うが、昔からの慣例ゆえに御容赦願いたい。

これらの中で、1電子移行、あるいは1電子捕獲 (single electron capture, SC) は特に断面

積が大きく、また、水素原子を標的にした場合は理論的に取り扱い易いこともあって、最も理解が進んでいる [1]。この過程については、後ほど詳しく解説する。

次に、2電子が関与する素過程を列挙する：



2電子励起状態の大半は自動電離を起こすし、内殻励起が起こっていれば Auger 遷移が連続するので、最終的な状態は必ずしもここに列挙したものではないが、衝突後相互作用 (post-collision interaction) <sup>1</sup> が無視できるのであれば、衝突素過程として以上のような分類が適当であろう。

これらの非弾性素過程の中で、低エネルギー衝突において重要なのは、2電子移行・2電子捕獲 (double electron capture, DC)、および移行電離 (transfer ionization, TI) と移行励起 (transfer excitation, TE) である。TI の過程では電荷移行と電離が、TE では電荷移行と電子励起が、それぞれ同時に起こることから、このように呼ばれているが、個人的には英語での名称にも日本語の訳にも未だに強い違和感を感じている。代替案はないが、本来であれば transfer and ionization のように and でつなぐべきものを並べてしまっているからである。晴耕雨読、有象無象、魑魅魍魎、などのように二文字の言葉を並べても四字熟語になればこの違和感は消えるのであろうが、移行電離や移行励起が熟語辞典に掲載される日が来るとは思えない。

2電子捕獲で生成された状態が1電子励起状

<sup>1</sup>衝突直後、2つの粒子が十分に離れる前に電子放出が起こることで、放出電子および粒子の運動エネルギーに顕著な変化が現れる現象

態の場合は価数の変化は起こらないが、二重励起状態の場合は Auger 電子放出を起こす。この Auger 電子の観測を用いても電子捕獲過程の研究は精力的に行われてきた [2, 3]。このときの Auger 電子は孤立した多価イオンの二重励起状態から放出されたものとして観測され、TI によって放出される電子とは明確に区別できる。

一方、入射多価イオンの電荷の変化を観測するだけでは、SC と TI は区別ができないため、SC と TI の断面積の和を測定してしまう可能性がある。SC と TI では内部エネルギー変化 (発熱的なのでエネルギー利得, energy-gain) が異なるので、両者を区別するためには後述する並進運動エネルギースペクトルの測定が有効である。なお、2 電子捕獲の後に電子放出が起こらない場合を“真の”2 電子捕獲 (true double electron capture, TDC) と呼ぶことがある、標的気体が電子を 2 つしか持たない  $H_2$  または  $He$  の場合、単一衝突条件が成り立っている限り、価数が 2 つ小さくなったイオン強度から TDC の断面積が得られる。また、多電子標的の場合にも、電子を失った標的粒子と散乱入射イオンの同時測定によって TDC を判別することができる [4]。

二電子過程は、電子間相互作用の興味深い研究対象である。連続した 1 電子過程の繰り返しとして考えられれば単純であるが、電子相関が顕わになれば、理論的に追求したくなる。TI については明確な観測例を知らないが、DC における電子相関、言い換えると、標的の 2 つの電子が相関しながら多価イオンに捕獲される過程が Auger 電子によって観測されている [5]。

3 つ以上の電子が関与する素過程もあるが、現象が複雑であるため十分に理解されているとは言い難い。そのため、本稿ではこれ以上の詳しい紹介は控えておく [6, 7]。

### 3. 電荷移行過程の特徴

これまでに知られている多価イオンの電荷移行過程の特徴をまとめておく：

- 基本的に発熱反応であり、吸熱反応の場合は

断面積が著しく小さい。

- 低エネルギー領域での断面積が非常に大きい。(  $10^{-14} \text{ cm}^2$  に迫ることもある。これは  $10 \text{ \AA}$  程度の核間距離で電子が乗り移ることに相当する。 )
- 中間エネルギー領域では断面積の衝突エネルギー依存性が小さく、ほぼ一定値。
- 極低エネルギー領域での衝突エネルギー依存性は、衝突系に大きく依存する。
- 高エネルギー領域では衝突エネルギーが上がるほど断面積が小さくなる。
- 生成する電子状態 (捕獲する電子軌道) の選択性が極めて高い。ほぼ特定の主量子数だけに移行するが、通常は高い励起軌道である。
- 移行する電子が少ない過程ほど断面積が大きい。つまり、 $\sigma_{SC} > \sigma_{DC}$ 。
- スケーリング則が存在し、イオンの価数  $q$  と標的のイオン化ポテンシャル  $I$  から断面積が予想できる。

この世の全ての規則と同様に、これらの傾向にも例外があるが、かなり一般的に上記のことが成り立っている。そして、その多くは比較的簡単な理論的考察によって説明されている。次の節では理論的計算手法について簡単に紹介する。

### 4. 電荷移行に関する理論

理論としては量子論、半古典論、古典論に基づくものが、それぞれ使われている。但し、イオン衝突に対する高精度な理論計算は標的が原子の場合に限られており、分子標的の計算は電子を 2 つしか持たない  $H_2$  分子に限定されていると言っても過言ではない。より複雑な分子を扱う場合には、幾つかの特徴的な分子配向について計算した上で平均を取るという、かなり粗い近似しか知られていない [8, 9]。しかも、この方法を用いた計算であっても、低価数の  $H^+$ 、 $O^+$  および  $He^{2+}$  の衝突に限定されており、多価イオン衝突に関する計算例は見当たらないようである。

量子論：

- 原子軌道緊密結合法 (Two Center Atomic Orbital Close Coupling method, TC-AOCC) : 概ね 1 keV/u 以上の衝突速度で有効 [10]. 孤立イオンの励起軌道エネルギーを再現するモデルポテンシャルを用いるため, 疑似 1 電子系の場合には計算は精度が高いが, 多電子系には難がある. 最近になって, H<sub>2</sub> 標的の 2 電子移行を計算できるコードが開発された [11]. 電子スピンを顕わに取り入れた計算については開発途上 [12]. 但し, どちらも有効性については検証が必要である.
- 分子軌道緊密結合法 (Molecular Orbital Close Coupling method, MOCC) : 1 keV/u 以下の低速度衝突で高い精度が得られる [13]. 量子化学的計算によって衝突対の電子状態毎に粒子間ポテンシャルと状態間の相互作用を求め, 結合方程式を解くことで反応断面積を得る. 電子数には強い制限はないが, 計算コストがかかるため現実的にはチャンネル数に上限がある. H<sub>2</sub> 分子標的については, 擬似 1 電子系と見なした計算 [14], 独立電子モデルに基づいて等価な 2 つの電子を扱う理論 [15], そして分子の振動と回転は凍結するものの, 電子については第一原理的に扱う計算 [16] と, 徐々に近似の程度を緩めた計算が可能になってきている.
- 電荷移行は組み替え反応であるため, ガリレイ不変性が成立しない. 直感的に言い換えれば, 移行前と移行後では電子に対する適切な座標系が異なる. そのために, 計算上では核間距離が大きくなっても遷移が起こってしまう. この問題点を解決するためには, 電子走行因子 (Electron Translation Factor, ETF) を考慮する方法が一般的である [17, 18].
- 相対論的な領域を含む高エネルギー衝突の場合は Born 近似・歪曲波近似のような摂動論的な手法が有効であるが, 低エネルギー領域には適用されていない [19, 20].

#### 半古典論 :

- 衝突パラメーター法 (impact parameter method) : 核の運動は古典的, 内部状態は量子論的

に扱う. 重心系で考えても良いが, 標的を座標原点に固定し, 入射粒子の運動を直線軌道に限定して, 衝突パラメーター毎に電子状態の変化を考えることができる. 電子状態を量子力学的に扱う場合は, 半古典的ではあるが量子論の範疇に入り, ポテンシャル交差点における遷移確率として Landau-Zener の公式を用いるものが典型的な半古典論と言える [21]. 始状態では中性粒子の分極だけを考え, 終状態は点電荷同士の Coulomb 反発だけを考えると, 簡単に近似的な粒子間ポテンシャルが得られる. 交差点における遷移確率の計算に必要なポテンシャル行列の非対角項の値については, 一電子系に対する理論計算結果に基づいた近似公式を用いることができる [22, 23]. 但し, 多電子系の場合はあまり正確な近似とは言えず, 高精度な理論計算結果を用いるのが望ましい. また, Landau-Zener モデルの常であるが, 動径結合にしか適用できず, 回転結合を考慮することができないこともあって, 実験結果との一致は十分とは言えない.

ポテンシャル行列の非対角項に関する Taulbjerg の論文では, ポテンシャル交差距離を半径とした円の面積に対する電荷移行断面積の比を求め, その値を交差距離の関数としてプロットすると反応が起こり易い領域は 1 Å 程度の幅に限定されることから, これを“反応窓 (reaction window)”と命名している [23]. 反応窓は衝突速度が遅いほど距離が大きな位置にシフトすることが判っており, 定量的な議論には向かないものの, ポテンシャル交差モデルに基づいて反応機構を理解するためには有用な概念である.

なお, これまでの Landau-Zener モデル計算では, 例外なくオリジナルの遷移確率公式が用いられてきた. しかし, 入射チャンネルは分極ポテンシャルなので交差点における勾配は正であり, 終状態は Coulomb 斥力のため負の勾配になる. 2 つのポテンシャルの勾配の積が負になる場合, Landau-Zener モデルの解析的な完全解を導出した Zhu-Nakamura の理論によ

れば、従来の公式ではなく「非断熱トンネリングケース (non-adiabatic tunneling case)」の遷移確率を用いるべきである [24]. この変更によって劇的に計算結果が改善されることは期待できないが、モデルとしては理にかなったものの方が信頼できる.

#### 古典論:

- 古典的オーバーバリア模型 (Classical Over the Barrier model, COB): 捕獲電子軌道の主量子数を予言し、電荷移行全断面積も予想できる [25]. 1電子系から始まったモデルであるが、多電子系にも拡張されている [26, 27]. COB のアイデアそのものは N. Bohr にまで遡るが [28], 捕獲電子軌道の主量子数を導出したのは Ryufuku-Sasaki-Watanabe の論文が最初である. 次に示すように、方位量子数に関する議論ができないという欠点はあるが、非常に簡単な式で断面積まで予想できるため、極めて強力な理論的モデルと言える.
- 古典的軌道モンテカルロ法 (Classical Trajectory Monte Carlo method, CTMC): 電子の運動も完全に古典力学的に扱う [29]. 分子標的であっても 1 電子近似によって不思議なくらいに良い結果を出す [30]. 但し、二電子系以上の計算は難しく、おそらく電離過程のみが可能 [31].

#### 4.1 電子捕獲準位の選択性

1 電子移行の場合、捕獲軌道の主量子数  $n$  は COB 模型に基づいて次式で“予言”することができる:

$$n \approx q \sqrt{\frac{1+2\sqrt{q}}{2I(q+2\sqrt{q})}} \quad (1)$$

ここで  $q$  は入射多価イオンの価数,  $I$  は原子単位 (1 a.u. = 27.211 eV) で表した標的粒子のイオン化ポテンシャルエネルギーの値である. 非常に簡単な式であるが、入射多価イオンに束縛されている電子数が少なく、外部の電子に対する静電ポテンシャルが単純に距離に反比例する Coulomb ポテンシャルで近似できる条件では、実験と一致しなかったことはないと思われる.

なお、これによく似た次式の提案もある [1]:

$$n \approx q \sqrt{\frac{2\sqrt{q}}{2I(q+2\sqrt{q}-1)}} \quad (2)$$

2つの式を比較すると、 $q$  が大きければ同じ結果が得られることが判る. 何れの式を用いても主要捕獲軌道の主量子数  $n$  は予想できるが、方位量子数  $\ell$  について COB 模型は無力である.

半古典的なモデル計算でも主量子数  $n$  に関する理解は可能であるが、方位量子数  $\ell$  に関する分布については、量子論による精密な理論計算の再現は難しい. 大きな  $n$  では  $\ell$  によるエネルギー分裂は小さく、ほとんど縮退していると言える. この  $\ell$  分布については、簡単なモデルが幾つか提案されている [1]:

1. 均一分布:

$$W(\ell) = \frac{1}{n} \quad (3)$$

2. 統計分布:

$$W(\ell) = \frac{2\ell+1}{n^2} \quad (4)$$

3. Landau-Zener モデル:

$$W(\ell) = \frac{\ell(\ell+1)(2\ell+1)(n-1)!(n-2)!}{(n+\ell)!(n-\ell-1)!} \quad (5)$$

4. Landau-Zener モデルにおける低速極限:

$$W(\ell) = \frac{(2\ell+1)[(n-1)!]^2}{(n+\ell)!(n-\ell-1)!} \quad (6)$$

5. Landau-Zener モデルの近似式:

$$W(\ell) = \frac{2\ell+1}{n} \exp\left[-\frac{\ell(\ell+1)}{n}\right] \quad (7)$$

宇宙物理学の分野で X 線観測スペクトルのシミュレーション・ツールとして利用されている“AtomDB”というソフトウェアでは、2014 年に電荷移行過程をモデルの中に組み込んだ [32]. そこでは上記 5 つの  $W(\ell)$  分布のうち、4 番目の低速極限以外が選択できる仕様になっている. デフォルトの設定が 5 番目になっているのは、極端ではなく平均的な分布であるからに思える. これらの分布を実験結果や量子論的計算結果と比較すると、高エネルギーでは統計分布に近く、低エネルギーでは Landau-Zener モデルに近い

があまり精度は高くないと言われている。そのため、理論計算によって信頼できる  $nl$  状態毎の電子捕獲断面積を得るためには、量子論に基づく計算が欠かせない。なお、磁気量子数分布についても簡単なモデルは存在せず、理論的に求めるには量子論的計算を行う必要がある。

#### 4.2 全断面積のスケーリング則

捕獲軌道の  $nlm$  分布にこだわらない  $q$  価イオンの全電荷移行断面積については、COB 模型に基づく簡単な考察から次のような式が得られている [33] :

$$\sigma_q = 4\pi q/I^2 = 2.6 \times 10^{-13} \frac{q}{(I/\text{eV})^2} \text{ cm}^2 \quad (8)$$

この式は簡単なモデルに基づいているが、一方で 1 電子移行断面積に関する実測結果をまとめることで次式のような経験的なスケーリング則が知られている [34] :

$$\sigma_{q,q-1} = 1.43 \times 10^{-12} \frac{q^{1.17}}{(I/\text{eV})^{2.76}} \text{ cm}^2 \quad (9)$$

これらの 2 つの式はよく一致しているとは言えないものの、常に似たような値を与えており、それが中間エネルギー領域でほぼ一定の値を取るときの 1 電子移行断面積に相当する。

これらのスケーリング則による断面積は、一般には良い目安になるが、例外も知られている。アルカリ金属はイオン化エネルギーが小さい (Li, 5.39 eV; Cs, 3.89 eV) ため、標的としてアルカリ金属蒸気を用いた場合には、これらの式から非常に大きな断面積が得られてしまい、実測値とは 2 倍以上の開きがあった。そこで次の式が提案されている [35] :

$$\sigma_q = 1.05 \times 10^{-13} \frac{q}{(I/\text{eV})^2} \text{ cm}^2 \quad (10)$$

なお、イオン化エネルギーが大きな希ガス (He, 24.59 eV; Xe, 12.13 eV) などの実験に対応するスケーリング則は他にも幾つか提案されているが、概ね同じような結果を与えているので、ここでは説明を省略する [36, 37].

また、Landau-Zener モデルの応用として、吸収球モデルと呼ばれる 1 電子移行断面積があ

る [22].  $Z$  価の裸のイオンに対して、このモデルでは断面積を次のように与える :

$$\sigma = \pi R^2 \quad (11)$$

そして、この半径  $R$  は衝突速度を  $v_0$  としたとき、次式を満たすものである :

$$R^2 \exp\left(-\frac{2.648\alpha R}{\sqrt{Z}}\right) = 2.864 \times 10^{-4} Z(Z-1)v_0/F \quad (12)$$

ここで  $\alpha = \sqrt{(I/\text{eV})/13.6}$  である。また、 $F$  は分子標的の場合に考慮される Franck-Condon 因子であり、原子標的の場合は  $F = 1$  となる。この式で与えられる  $R$  は衝突速度  $v_0$  が大きいほど少しずつ小さな値を取るため、断面積は衝突エネルギーの増加とともに緩やかに減少するが、その値は他のスケーリング則によるものと、概ね同程度である。

ここまでに紹介したスケーリング則は、keV 領域において断面積の衝突エネルギー依存性がほとんど見られない場合のモデル的な結果である。一方、1 eV/u 程度の極低エネルギー衝突になると、多価イオンによる中性標的の分極が顕著になって粒子間距離の 4 乗に反比例する引力ポテンシャルの効果が現れてくるため、Langevin 断面積が一つの指標になる [38] :

$$\sigma_L = qe \sqrt{\frac{\pi\alpha_d}{2\epsilon_0 E}} \quad (13)$$

ここで  $\alpha_d$  は標的粒子の双極子分極率体積である。低エネルギー衝突における電子捕獲断面積の測定データとの比較を見ると、このモデルは衝突エネルギー依存性を必ずしも的確に表してはいないが、1 eV/u 以下での断面積に近い値を与えているのも事実である [39, 40, 41]. このことは、長距離力である分極相互作用によって衝突対が近づき合っ、かなり離れた距離でも電子の移行が起っていることを意味しており、古典的な描像では互いに相手の廻りを周回する“オービティング”の可能性も議論されている。重粒子散乱における形状共鳴と見なせるオービティング共鳴は、重い希ガスと水素原子の衝突でしか観測されていないが [42], 極低エネルギーにおいて断面積が  $\sqrt{E}$  に反比例する場合もオービ

ティング効果と呼ばれている。

本解説の主題とは少し外れるが、高エネルギー衝突における1電子移行断面積についてもスケーリング則が提案されているので紹介しておく。水素分子を標的とした場合については複数の報告があるが [43]，原子番号  $Z$  の様々な原子標的気体については次の式が提案されている [44]：

$$\sigma = 1.1 \times 10^{-8} \frac{q^{3.9} Z^{4.2}}{[E/(\text{keV}/u)]^{4.8}} \text{ cm}^2 \quad (14)$$

これ以外のスケーリング則でも、高エネルギー領域における1電子移行断面積は衝突エネルギー  $E$  の 4.48–4.82 乗に反比例している。これは、1次 Born 近似では速度  $v$  の  $-12$  乗，2次 Born 近似では  $-11$  乗に比例するという理論的な結果とそれほど大きくは乖離していない [45]。

スケーリング則は多少の不正確さはあっても概算値が容易に得られるため、様々な物理量について提案がある。多価イオンではないが、1価イオンの共鳴電荷移行についても簡単で有用な式が提案されているので紹介しておく [46]：

$$\sigma = \frac{1.81 \times 10^{-14} - 2.12 \times 10^{-15} \log_{10} v}{(2I)^{1.5}} \text{ cm}^2 \quad (15)$$

ここで、 $v$  は cm/s を単位とした衝突速度、 $I$  は原子単位で表した標的のイオン化ポテンシャルである。内部エネルギーが変化しない共鳴電荷移行については Rapp–Francis の理論 [47] が有名であるが、この経験的なスケーリング則は Rapp–Francis 理論より正確な断面積を与えるとされている。

## 5. 電荷移行研究の実験手法

多価イオンの電荷移行衝突の最も一般的な実験手法は、多価イオンをイオンビームとして標的気体に衝突させるものである。磁場によって閉じ込めたプラズマの中で中性気体と衝突させて発光を観測するような測定も行われているが、衝突エネルギーが単色ではなく、かつイオンと中性粒子の密度測定が困難で、衝突体積を特定しにくいことから、衝突断面積の測定には向かない。ビーム実験の方がこれらの不定性が小さ

いので、衝突素過程の実験には適していると言える。

### 5.1 全断面積の測定

多価イオンビーム実験では、衝突後に観測できるものが3種類ある。それは、イオン・電子・光子である。歴史的に最も古いと思われるのは、希薄な気体の入った箱 (衝突箱、衝突セル) を用意してイオンビームを貫通させ、気体との衝突によるイオンビーム電流の減少を観測するものである。散乱による粒子数の変化がない場合であっても、電荷移行によってイオン価数が低下すると電流値は減少する。この電流値の変化から全断面積を求めることができる。しかし、この方法では移行した電子数は判らないので、電場あるいは磁場によってイオンの価数を分離して電流値を求めるのが普通である。但し、大きな角度に散乱して検出器に入らないイオンがあると正しい断面積は得られない。そのため、 $\text{H}_2$  や  $\text{He}$  のような軽い標的気体と高速重入射イオンの組み合わせでの測定に限定されていた。八重極イオンビームガイド技術を用いて 1 eV 程度の低エネルギー衝突を実現しても [48]，後方散乱されたイオンは検出できないため、入射イオンの方が標的気体よりも重いという条件は信頼できる断面積測定には必須である。この条件の下、標的を  $\text{He}$  として  $\text{C}$ ， $\text{N}$ ， $\text{O}$  の 2–6 価のイオンについて、系統的に 1 電子移行と 2 電子移行の断面積を 0.1–1000 eV/u の範囲で測定した結果は、顕著なエネルギー依存性を示す場合 ( $\text{C}^{2+}$ ， $\text{C}^{4+}$ ， $\text{C}^{6+}$ ， $\text{N}^{6+}$ ， $\text{O}^{6+}$ ) や、1 電子移行と 2 電子移行の断面積が拮抗したり逆転する場合 ( $\text{C}^{4+}$ ， $\text{N}^{4+}$ ， $\text{O}^{6+}$ ) など、先に紹介した一般的な傾向には合わない例外的な挙動を示している [49]。このような全断面積における複雑な挙動は、電子状態が離散的な低価数多価イオンにおいて顕著であり、価数が高くなると捕獲される電子軌道のエネルギーが高く、電子状態分布が連続的に近づくことから、入射多価イオンの価数だけで断面積が決まると考えられる。COB 模型がよく成り立つのは、このような場合とも

言える。

低エネルギー衝突における全電荷移行断面積の測定に特化した方法として、合流ビーム法 (merged-beams technique) が知られている。合流ビーム実験は、一価イオンについては幾つかの研究機関で行われているが、多価イオンを用いているのは Oak Ridge National Laboratory (ORNL) だけである [50]。この施設では、デュオプラズマトロン型イオン源から引き出した水素原子負イオン  $H^-$  を加速した後で Nd:YAG レーザーを照射して光電子脱離によって中性 H 原子ビームを生成する。この原子ビームと電子サイクロトロン共鳴型多価イオン源 (electron cyclotron resonance ion source, ECRIS) で生成した多価イオンビームを同軸で合流させ、2つのビームの速度差を制御することで 1–10000 eV/u の広い範囲の衝突エネルギーを実現している。衝突エネルギーを下げるほど滑らかに断面積が増加するのが観測されているが、この実験を主導している C. Havener の興味は、共鳴的な断面積のピーク構造の観測である。共鳴の観測には、さらに衝突エネルギーを下げるるとともに、ビームのエネルギー幅を狭くする必要もあり、まだまだ課題は大きそうである。

## 5.2 反跳イオンの観測

検出可能なイオンとしては、価数の変化した入射イオンだけでなく、標的が電離して生成するイオンもある。標的から生成したイオンの検出方法としては、電離箱と同じ原理で衝突セルの内部に設けた電極で電離したイオンを集めて、その電流値を測定するものが、簡便で全断面積の測定には有効である。しかし、超音速分子ビームを用いて標的气体の運動エネルギーを揃えることで、標的气体から生成した反跳イオンの運動エネルギーを精密に測定し、反応後の内部エネルギー状態を分離することが可能となり、COLTRIMS (COLd-Target Recoil-Ion Momentum Spectroscopy) と呼ばれる実験手法が 2000 年前後の時代を席卷した [51]。さらに、放出電子および光子も同時測定によって押さえる

ことで、完全実験や “reaction microscope” と呼ばれる測定手法が一世を風靡したことは記憶に新しい [52]。

## 5.3 並進エネルギー分光法

時代を遡るが、衝突による入射イオンの運動エネルギー変化を測定する並進エネルギースペクトル (translational energy spectra, TES) の測定は、状態選別断面積の測定に威力を発揮した。散乱イオンの運動エネルギー測定は発熱過程にも吸熱過程にも適用することができるが、多価イオンの電荷移行衝突では吸熱的な反応は極めて起こり辛く、実際には発熱反応に限定されている。このエネルギー利得スペクトル (energy gain spectra) を測定することによって、多価イオンの電荷移行では特定の電子励起状態が選択的に生成されることが明らかにされた [53, 54]。その先駆者が、名古屋大学プラズマ研究所 (現在の核融合科学研究所) の NICE (Naked Ion Collision Experiments) プロジェクトである。金子洋三郎・東京都立大学名誉教授を客員教授として、当時プラ研助手であった故 大谷俊介・電通大名誉教授が現場を率いて推進された超伝導 EBIS (electron ion beam source) の開発と TES による状態選択電荷移行断面積測定は、日本が誇る原子物理学の金字塔として語り継がれるべき価値がある。是非、若い人にも NICE の偉大さを知って頂きたいと切に願わずにはいられない [55, 56]。

TES の測定は 1990 年代の途中まで H.B. Gilbody 教授が率いた Queen's University Belfast (QUB) のグループでも行われ、電荷移行反応の状態選択性の高さが NICE 同様に注目を集めた [57]。個人的な思い出話になってしまうが、著者自身が多価イオン衝突実験を行ったのは、1992 年の冬に QUB を訪問して R.W. McCullough 達と共同研究をしたのが初めての経験であった [58]。実験と並行して BASIC で組んだ多チャンネル Landau-Zener モデルのコードを改良して計算したが、理論の節で述べたように、余り良い一致が得られなかったのも良い思い出

となった。当時、都立大には mini-EBIS (ソレノイドコイルを液体窒素で冷却する小型の電子ビームイオン源) が2台あったものの ECRIS はまだなく、科研費で重点領域研究「多価イオン物理学」が採択される直前の話である。

さて、TES ではイオンの運動エネルギーを高分解能で測定する必要があるが、エネルギー分解能  $\Delta E/E$  は装置の幾何学的なサイズの制限のため  $1/200$  程度が普通である。従って、小さな  $\Delta E$  を得るにはイオンの運動エネルギー  $T$  を減速して小さくする必要がある。しかし、低エネルギーイオンビームでは空間電荷効果が顕著となるため、 $T < 100$  eV とするのは難しい。イオンの運動エネルギー幅およびビーム強度との兼ね合いで、数 keV の衝突エネルギーで 10 eV 程度のエネルギー分解能というのが現実的である。そのため、捕獲電子軌道の主量子数は分離できても、方位量子数については分離が難しいことが多い。

また、方向の揃った細かいイオンビームを標的気体に衝突させたとき、衝突後のイオンは様々な角度に散乱される。標的気体分子が入射イオンよりも遙かに軽い場合、イオンの散乱は前方に限定されるため、零度散乱での TES が主流であった。一方で、粒子間ポテンシャルに関する情報が得られる微分散乱実験と組み合わせた大きな散乱角での TES は実験例が少なく、著者が知る限り2つの研究グループでしか行われていない [59, 60]。

#### 5.4 電荷交換分光法

TES は有限な散乱角への散乱イオンを全て検出できるという意味では明るい測定であるが、エネルギー分解能に限界があり、捕獲準位の主量子数は特定できても、方位量子数についての詳細な議論には限界があった。これに対して、衝突後の発光を観測する方法では、TES より遙かに高いエネルギー分解能が得られ、方位量子数の違いを明確に分離することが可能である。さらに、発光の偏光度の測定ができると磁気量子数分布についての情報も得られる。磁気量子

数による縮退は強い電場や磁場によって分裂するとは言え、そのエネルギー分裂は非常に小さいため高分解能な分光的手法を用いても、その分離を直接観測することは極めて困難である。従って、偏光度の測定は磁気量子数分布に関する情報が得られる貴重な手法と言える。この偏光度測定も含めて、一般に電荷移行過程によって生成した励起状態からの発光分光測定は、電荷交換分光法 (charge exchange spectroscopy, CXS) と呼ばれることが多い。但し、発光はほぼ全ての方向に向かって放出されるため、観測できる立体角は小さく、TES に比べると圧倒的に暗い実験であることは否めない。また、一般的には励起状態にアラインメントが生成されるために発光には放出角度依存性があり、発光断面積の絶対値を測定するためには、強度が発光の角度分布に依存しない魔法角 ( $54.7^\circ$ ) での観測が欠かせない。

分光学の宿命であるが、CXS でも波長領域によって異なる分光器を用いる必要がある。これまでの研究例を分類すると、半導体検出器を用いた軟 X 線領域、斜入射分光器を用いた真空紫外・極端紫外領域、そして大気中でも観測が可能な紫外可視領域に分けられる。最近では、X 線観測衛星に搭載されるものと同様なマイクロカロリメーターを用いた研究例も幾つか報告されている [61, 62]。

CXS による状態選択電子捕獲断面積測定に関する先駆的な実験は、紫外可視および真空紫外の2つの波長領域で 1970 年代後半に行われた [63]。最初は電荷移行に伴う発光断面積と捉えられていたようであるが、励起状態からのカスケードを考えることで初期状態の電子状態分布が求められることから、状態選択電子捕獲断面積  $\sigma(n, \ell)$  の測定法として確立していった [64, 65]。CXS の一つの到達点は、ビームガイドを用いて衝突エネルギーを 5 eV/u まで下げること成功した実験ではないかと思う [66, 67]。3種類の He 様イオンと H<sub>2</sub> 標的の実験しか報告されていないが、低エネルギー衝突特有の断面積の構造が観測されている。

都立大では、14.25 GHz ECRIS によって多価イオンビームを生成し、軟X線、極端紫外、紫外可視の3つの波長領域でのCXISの測定を行ってきたので、それぞれの波長領域での測定例を紹介する。

## 6. 電荷交換分光の研究例

### 6.1 軟X線観測実験の背景

少し長くなるが、都立大でX線領域におけるCXISの実験を始めた動機を説明させて欲しい。1990年に打ち上げられたX線観測衛星ROSAT (ROentgen SATelite) は1999年2月の運用停止までの間に、全天掃引 (all-sky survey) を行って15万を超える天体からのX線強度分布測定を行った。その観測の中で、1994年に特定の天体が存在しないあらゆる方向からも軟X線背景放射が存在し、その強度が数日単位の周期で変動していることが発見された [68]。発見当時は軟X線背景放射は、局所高温バブル (Local Hot Bubble, LHB) と呼ばれる太陽系を取り巻く半径100 pc (1 pc = 約3.26光年) 程度の高温低密度領域からの放射だと考えられていた [69]。しかし、LHBにはこのような周期で強度変動を起こす理由は全く見当たらないため、天文学における謎とされていた。

一方で、ROSAT衛星は1996年3月に百武彗星 (C/1996 B2) から非常に強い軟X線が放出されていることを発見した [70]。そのX線は、彗星を中心とした半径50,000 km程の領域の太陽側を向いた巨大な半球状の領域から放出されていた。この発見の後、観測した全ての彗星からも同様に軟X線が放出されていることが判った。さらに、1999年にNASAによって打ち上げられたX線観測衛星Chandraの分光器が、2000年7月にLINEAR彗星 (C/LINEAR 1999 S4) から放出された軟X線発光スペクトルを観測した [71]。エネルギー分解能110 eV程度のスペクトルではあったが、560 eV付近にピークを持った輝線が最も強く、650 eV付近にも弱い輝線があることが見出された。

彗星は有機物や岩石質を含んだ氷であり、自ら軟X線を放出するとは考えられない。太陽を向いた方向から放出されていることから、太陽からのX線を彗星が反射しているという説もあったが、1997年にT.E. Cravensが提唱した「太陽風多価イオンの電荷移行反応」というアイデアが本命となった [72]。太陽からは毎秒100万トン ( $10^9$  kg) の物質が太陽風として放出されており、その速度は300–400 km/sの低速成分と700–800 km/sの高速成分に二分されている。地球軌道付近での粒子数密度とフラックスの大凡の値は、低速成分が $10\text{ cm}^{-3}$ と $3\times 10^8\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ 、高速成分が $3\text{ cm}^{-3}$ と $2\times 10^8\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ とされている。全体では電氣的に中性であるが、正イオンと電子からなる非常に希薄なプラズマで、正イオンの約96%が $\text{H}^+$ 、約4%が $\text{He}^{2+}$ 、そしてわずか0.1%程度であるがC, N, O, Ne, Mg, Si, Feなどの多価イオンが含まれている。この多価イオンの中で最も多いのは約0.03%の $\text{O}^{6+}$ であり、次いで $\text{O}^{7+}$ が0.02%程度含まれている [73]。 $\text{O}^{8+}$ は質量電荷比が $\text{He}^{2+}$ などと同じであるため直接的な測定は難しいが、 $10^6\text{ K}$ を超える太陽コロナプラズマから放出されていることと、 $\text{O}^{6+}$ と $\text{O}^{7+}$ の量に大きな差がないことから、 $\text{O}^{8+}$ もかなり含まれていると考えられる。これらの多価イオンが、太陽光によって熱せられた彗星から蒸発した気体分子 (主に $\text{H}_2\text{O}$ ) と衝突し、1電子移行反応によって生成した励起状態が脱励起することで軟X線が放出する。 $\text{O}^{6+}$ の $1s2p\ ^1P_1^o$ と $1s2s\ ^3S_1$ からの遷移がそれぞれ573.95 eVと560.98 eVなので、実測スペクトルの最大ピークが $\text{O}^{6+}$ に対応していることが判る。また、650 eV付近の輝線は $\text{O}^{7+}$ の $1s-2p$ 遷移 (653.49および653.68 eV) と一致している。この発見を受けて、軟X線背景放射の強度と、数日程度の周期で変動する太陽風 (厳密には $\text{H}^+$  フラックス) 強度の時間変化が完全に一致したことから、太陽系内の希薄な中性物質 (主に水素原子) と太陽風多価イオンの反応が背景放射の原因であることが判明した [74]。さらに、Suzaku衛星によって太陽風強度が増大した時期に $\text{C}^{5+}$ からの発光が増大した

ことが観測され、この機構が確実なものになった [75].

同様の現象が火星の外気圏や月の裏側でも観測されており、太陽風電荷交換 (Solar Wind Charge eXchange, SWCX) という呼び方が定着している [76, 77]. さらに、太陽系を離れた超新星残骸 [78] やスターバースト銀河 [77] においても、同様な現象が見つかっている. SWCX が発見されるまで、宇宙における X 線放出機構は、高温プラズマにおける熱的な輻射や非熱的なシンクロトロン放射が主なものとされていた. プラズマの中では電子衝突によってイオンが励起されるため、電子双極子許容な共鳴線が強いことが知られている. 例えば、悲劇の X 線観測衛星 Himomi が測定したペルセウス銀河団の X 線スペクトルでは、6.5–6.6 keV の範囲に He 様 Fe イオンからの 4 本の輝線が明瞭に分離して観測されているが、共鳴線 ( $1s^2-1s2p$ ) が最も強く、禁制線 ( $1s^2-1s2s$ ) の強度はその半分程度である [80]. これに対して、SWCX (太陽系外では単に CX) 起源の発光スペクトルの場合は、禁制線が強調されるという特徴がある.

SWCX の発見後、X 線観測衛星によるスペクトルの理解と解析に役立つような地上実験が幾つかの研究機関で行われた. 衛星では観測対象と観測時刻しか制御できず、宇宙空間のありのままの状態を観測するしかない. しかし、実験室ではイオンの種類 (元素, 同位体, 価数) を選んだ上で、速度を広い範囲で変化させることが容易であり、標的として様々な気体を選ぶことも可能である. このような研究が進む中、2005 年頃、著者は X 線観測衛星に搭載する検出器を開発している都立大の院生から、地上実験についての相談を受けた. 彼は P. Beiersdorfer が書いた総説 [81] を読んでおり、原子物理との連携・共同研究の話を持ちかけてきた. その後、2009 年度から科研費基盤研究 A の分担者として実験を開始して、現在に至っている. 目下の最大の興味は、H 様多価イオンから 1 電子移行によって生成した He 様イオンの共鳴線と禁制線の強度比にある.  $C^{5+}$ -H 衝突に対する MOCC 理論

計算によると、電荷移行によって生成する三重項と一重項の比は統計重率から予想される “3” から大きく外れており、 $nl$  と衝突エネルギーによって様々であるが、0.04–50 の範囲の値を取ることが予想されている [13]. この計算結果が正しいとすると、禁制線と共鳴線の強度比は衝突速度を決定する新たな手法になる可能性があり、地上実験による理論計算の検証と異なる多価イオンでの測定が必要と言える. その測定を目指した新たな装置の開発は 2019 年度から開始したばかりであるため、その予備実験とも言える都立大でのこれまでの結果を少し紹介する.

## 6.2 水素様多価イオンからの発光

ECRIS に  $H_2^{18}O$  の蒸気を導入して生成した  $^{18}O^{8+}$  を 6–10 kV の電位差で引き出し、衝突セルに満たした希薄な He 気体と衝突させ、ビーム軸から魔法角 ( $54.7^\circ$ ) の方向に設置したシリコンドリフト検出器 (Sahara Silicon Drift Detector, Princeton Gamma-Tech Instruments) によって放出された軟 X 線スペクトルを測定した [82]. 半導体検出器には通常は Be などの薄膜の窓があるが、ここで用いた検出器は窓無しの特注品で、300 eV 程度の低エネルギー光子でも検出可能であり、光子エネルギーに依存する透過効率を補正する必要がないという大きな利点がある. エネルギー分解能は 70 eV 程度なので輝線とは言いにくいですが、図 1 にスペクトルを成分に分けて示したように、 $1s-2p$  遷移が強く、 $1s-3p$  と  $1s-4p$  遷移が同程度で、 $1s-5p$  遷移はほとんど見られなかった.

COB 模型によれば、この衝突系における捕獲準位は  $n = 4$  であり、これらの発光は  $n = 4$  の状態からのカスケード遷移によって理解できる. TC-AOCC 法による状態選択電子捕獲断面積の計算結果を図 2 に示すが、低エネルギーでは  $n = 4$  だけが大きな断面積を持ち、中でも  $4f$  と  $4d$  が同程度で、次いで  $4p$ ,  $4s$  の順になっている [83]. このような  $l$  分布は、先に紹介した簡単なモデルとは一致しないことを強調しておく. この断面積の計算結果を用いて、状態間の E1 遷移を

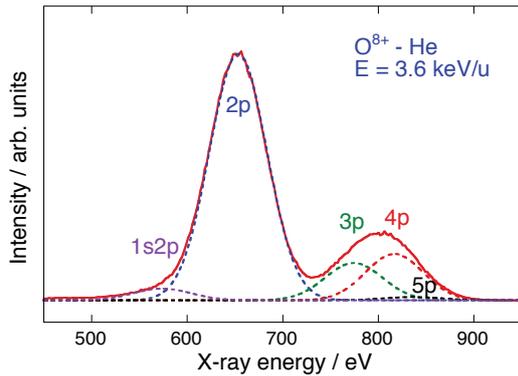


図 1: 3.6 keV/u の  $O^{8+}$ -He 衝突における軟 X 線発光スペクトル。

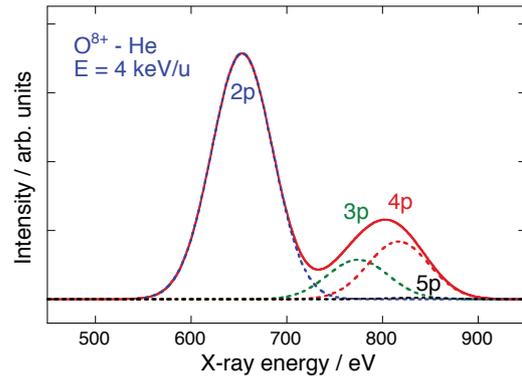


図 3: 状態選択電子捕獲断面積を用いて計算した  $O^{8+}$ -He 衝突における軟 X 線発光スペクトル。

考慮して発光スペクトルのシミュレーションを行った結果を図 3 に示す。2p への捕獲断面積は無視できるほど小さいが、 $4f \rightarrow 3d \rightarrow 2p$  の yrast 遷移 (角運動量が最大の  $nl$  軌道から  $\Delta l = -1$  の選択則に従って分岐比 100% で起こる遷移) の寄与が大きく、加えて  $4d \rightarrow 2p$  の分岐比も大きいため、結果的に 2p からの発光が強くなるのが理解できる。全体的にも実測スペクトルを非常に良く再現しており、電子捕獲断面積計算の信頼性が確認できたと言える。

れないのは当然である。見方を変えれば、1 電子捕獲に比べて 2 電子捕獲が起こりにくいからこそ、1 電子問題として TC-AOCC 法によって実験と良く合う結果が得られたとも言える。

次に、標的気体を He から  $H_2$  に換えて測定したスペクトルを図 4 に示す。He 標的のスペクトルと似てはいるが、3p および 5p からの発光強度が上がり、4p からの強度が下がっていることが判る。He のイオン化ポテンシャルは 24.588 eV と大きいのに対して、 $H_2$  の垂直イオン化ポテンシャルは 15.98 eV なので、COB 模型による捕獲準位は  $n = 5$  となる。図 5 に示した TC-AOCC 法による状態選択電子捕獲断面積の計算結果を見ても、 $n = 5$  が主チャンネルであることがわかる。ここでも 2p への直接捕獲断面積は無視できるほど小さいが、 $5g \rightarrow 4f \rightarrow 3d \rightarrow 2p$  の yrast 遷移と、 $5f \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ ,  $5d \rightarrow 2p$ ,  $5s \rightarrow 2p$  の大きな分岐比から、2p からの発光が強くなる。但し、理論的な状態選択断面積から求めたシミュレーションによるスペクトル (図 6) を見ると、3p/4p/5p の強度比が実測スペクトルとは少し異なっている。これは TC-AOCC 法では分子構造を無視して  $H_2$  を擬似的な 1 電子原子で近似しているため、計算精度が不十分であることを意味していると解釈している。

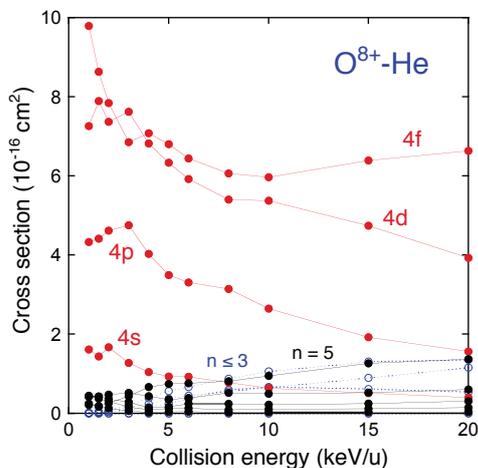


図 2: TC-AOCC 法によって求めた  $O^{8+}$ -He 衝突における状態選択電子捕獲断面積。

図 1 と 3 のスペクトルは、気を付けなければ判らないほど良く一致しているが、実測スペクトルだけでは 574 eV に弱い輝線が見えている。これは 2 電子捕獲によって生成した  $O^{6+}(1s2p \ ^1P_1)$  状態からの発光である。理論では擬似 1 電子系として計算をしているので、2 電子捕獲が考慮さ

同じ  $O^{7+}$  からの発光スペクトルであっても、標的が He と  $H_2$  では各輝線の相対強度に明らかな違いがある。従来の X 線観測衛星による SWCX のスペクトルでは  $n = 2$  以外からの輝線は明確

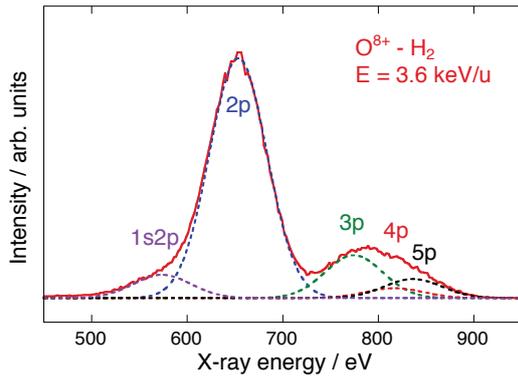


図 4: 3.6 keV/u の  $O^{8+}-H_2$  衝突における軟 X 線発光スペクトル.

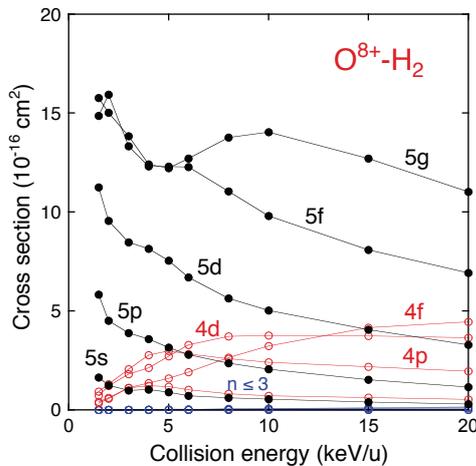


図 5: TC-AOCC 法によって求めた  $O^{8+}-H_2$  衝突における状態選択電子捕獲断面積.

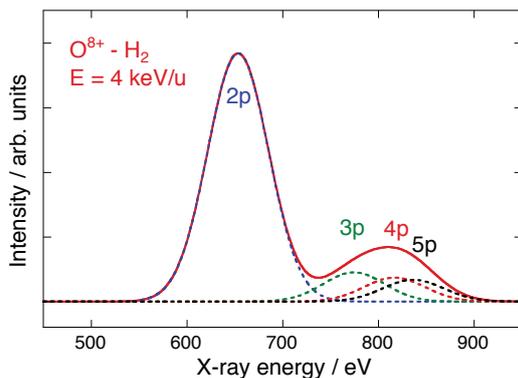


図 6: 状態選択電子捕獲断面積を用いて計算した  $O^{8+}-H_2$  衝突における軟 X 線発光スペクトル.

なものとしては同定されていないが、分解能が上がれば分離して観測され、そこから多価イオンが衝突した中性粒子の種類が特定できる可能性が広がる。

なお、この実験セットアップでは、衝突領域か

らの短寿命発光しか観測できない。衝突によって生成している筈の  $O^{6+}(1s2s\ ^3S_1)$  状態の寿命は約 1 ms であり、イオンビームの速度を 500 km/s とすると約 500 m の飛行距離に対応する。そこで、電荷移行反応によって生成した準安定励起イオンを Kingdon トラップに導入して蓄積することで、ms という長寿命の発光を観測するというアイデアを思いつき、それを実現してもらった [84, 85]。

太陽風電荷交換反応に関する軟 X 線発光スペクトル観測は、これからも継続していき、Hitomi の代替機として打ち上げが決まっている XRISM 衛星による新しいデータとの競演を楽しみにしているところである。

## 7. 極端紫外領域

### 7.1 極端紫外光源開発

極端紫外領域の CXS 実験は、2003 年 2 月の阪大レーザー研の西原功修・名誉教授からの電話から始まった。13.5 nm の次世代半導体リソグラフィ用極端紫外光源開発のために、Xe や Sn の多価イオンからの発光スペクトルのデータが取れないか、という問合せであった。次の節で述べる紫外可視分光の経験から、分光器さえあれば可能であろうと返事をし、阪大から斜入射型分光器および液体窒素冷却型 CCD カメラを搬送して実験を開始した [86, 87]。文字通り一瞬でスペクトルが取れてしまうレーザー生成プラズマとは違って、数時間以上の露光が必要な実験であり、装置設計の思想を始めとしてレーザー核融合プラズマ業界や半導体製造技術研究開発業界との文化の違いを至るところで感じたが、我々が測定した原子分光データを見て喜んでくれる人達がいるという状況が新鮮であった。研究成果に興味を持ってもらうことはあっても、それを喜んで使ってくれる人達がいるという経験は初めてだったからである。この研究の一部はシリーズ第 3 回で一緒に実験を行った大橋隼人氏が紹介してくれているので、そちらの記事を御覧頂きたい。

## 7.2 高励起フラグメント原子イオンの生成

光源開発の基礎研究を端緒として極端紫外領域での分光学に興味を持つようになり、13.5 nm時代の次の半導体リソグラフィ光源、細胞観察用の水の窓、太陽観測衛星ひので、熱核融合炉ITERなど、まだまだ需要がありそうな2–40 nmの波長領域を測定する分光器が欲しくなった。幸いなことに科研費の共同研究として電通大の中村信行氏に頼んで新しい分光器を作ってもらえることができ、電子冷却式 CCD カメラを核融合研との共同研究予算で購入できたので、分光データが存在しない重元素多価イオンのCXSを開始した。最初のターゲットは国際熱核融合実験炉ITERのダイバータに使用されるWとしたが、スペクトルが非常にブロードで、とても分光したとは言えないような結果しか得られなかった。そもそもWは同位体の種類が多いため、質量電荷比で入射イオンを選択するCXSには向かない元素である。そこで原子番号が1つしか変わらないTaを代わりに用いることにした。Taは質量数181の存在比が99.9%であるため、CXSに向けた元素と言える。しかし、予想できたことであるが原子としての性質はWに類似していて、6–20 nmの範囲の $Ta^{q+}$  ( $q = 13–19$ )のスペクトルには、半値全幅が2–4 nmのブロードな2つのピークしか観測されなかった [88]。

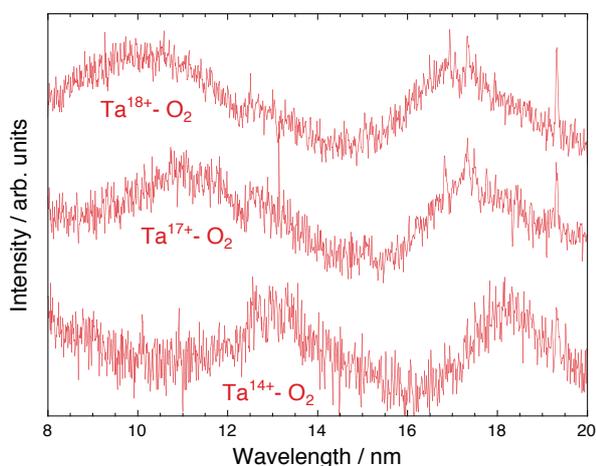


図 7: 20q keV の  $Ta^{q+}$  ( $q = 14, 17, 18$ ) -  $O_2$  衝突における極端紫外発光スペクトル。

ところが、標的气体を  $N_2$  や  $O_2$  にしたときに

は、シャープな数本の輝線が観測された。図 7 に  $O_2$  標的のスペクトルの一例を示したが、これらの輝線の波長が入射 Ta イオンの価数に依存しないことから、標的由来の輝線であると考えて慎重に波長を決定したところ、 $N^{3+}$ ,  $N^{4+}$ ,  $O^{4+}$ ,  $O^{5+}$  からの発光と同定できた。図 7 の場合、19.3 nm に見える輝線は入射 Ta イオンが 14 価のときは強度が弱い、18 価と 19 価では明瞭となっているのが判る。この遷移は  $O^{4+}$  の  $2s2p\ ^3P^o-2s3d\ ^3D$  遷移に対応する。多価イオンと希ガス二量体を含む二原子分子との衝突における解離に関するこれまでの研究では、解離イオンの価数分布と運動エネルギー分布 (kinetic energy release, KER) の測定 [89, 90, 91, 92] がほとんどであり、極端紫外光領域の発光をするほどの高励起状態が生成するという報告は見当たらない。Ta イオンだけでなく、既に原子標的でのスペクトルを測定してある Xe イオンを用いた実験を行っているが [93]、1–3 keV/u の衝突エネルギーにおいては主に入射イオンの価数だけに依存し、イオン種には依らないという結果が得られている [94]。但し、まだ未解明なことが多く、分子標的からのフラグメント多価原子イオンの励起機構については、今後も継続して研究していく予定である。

## 8. 紫外可視領域

### 8.1 都立大 CXS 黎明期

都立大での CXS の実験は、ECRIS とビームラインが完成した直後、新しい装置が比較的簡単に作れることから、あり合わせの部品を組み合わせた紫外可視分光から始まった。当時、Tokyo-EBIT 開発のために電通大に常駐していた渡辺裕文氏 (現 中部大) がサイドワークとして都立大で実験を行うことになり、光ファイバーを導入して  $O^{6+}$ -He 衝突における発光スペクトルを測定した [95]。さらに、偏光フィルターを用いて、発光の偏光度測定を開始した。最初は、偏光フィルターの向きを交互に変えた測定を繰り返していたが、程なくして二股に分かれたバン

ドル光ファイバーを製作して、2つの偏光成分を同時に測定する新しい装置を開発した。この装置を用いて  $O^{6+}$ ,  $N^{5+}$ ,  $C^{4+}$  イオンと He,  $H_2$  標的における  $3s-3p$  遷移の偏光度を系統的に測定した [96, 97, 98]。1電子移行によって生成する Li 様イオンの  $3p$  状態には  $J = \frac{1}{2}$  と  $J = \frac{3}{2}$  と微細構造が存在するが、 $J = \frac{1}{2}$  の状態はアラインメント (不均一な磁気副状態分布) を持ち得ないので、 $3s\ ^2S_{\frac{1}{2}}-3p\ ^2P_{\frac{1}{2}}$  遷移は必ず無偏光になる。これに対して  $J = \frac{3}{2}$  の状態には4つの磁気副状態があるのでアラインメントを持つ可能性があり、 $3s\ ^2S_{\frac{1}{2}}-3p\ ^2P_{\frac{3}{2}}$  遷移について偏光度の測定を行った結果が、図8に示した偏光度の衝突速度依存性である。

この図から判るように、この4つの衝突系は偏光度が大きな系と小さな系に大別できる。電荷移行が起きるポテンシャル交差点において、励起状態のイオンは電離した標的イオンによる非常に強い電場を受けるため Stark 効果によって磁気副状態が分裂し混合する可能性がある [99]。そのため、交差距離と偏光度に相関があることが予想できる。この衝突系では  $3p$  状態は電子捕獲によって直接生成され、上準位からのカスケードの効果は無視できるので、この予想が検証できると考えた。単純なポテンシャル・モデルで交差距離を見積もると、偏光度が小さな系では約  $2\ \text{\AA}$  であるのに対し、大きな系では約  $4\ \text{\AA}$  となり、予想と一致することが判った [100]。

この結果を北京の J-G. Wang (王建国) グループに理論的に解析してもらったのが、彼らとの交流と共同研究の始まりである [101, 102]。その後、極端紫外と軟X線の測定に軸足が動いてしまったため、2003年以降は紫外可視分光はしばらく凍結されていたが、次に述べる理由によって2016年から再開した。

## 8.2 連星中性子星合体による重元素合成

自分が学生のときには「HとHeはビックバンで作られ、Feまでの軽い元素は恒星内部で核融合によって生成し、Feよりも重い重元素は超新星爆発によって合成される」と教わり、それ

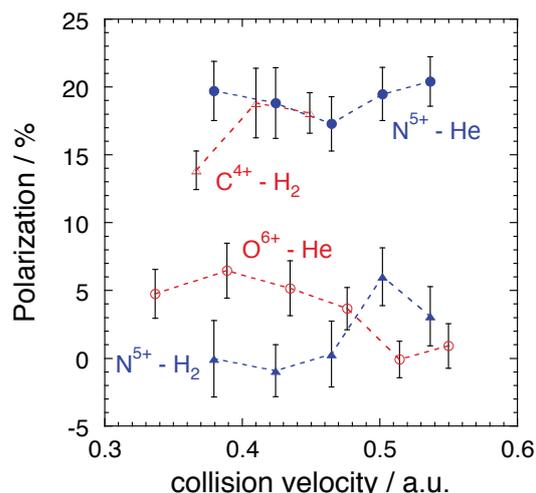


図8: 4つの衝突系において一電子移行で生成した励起状態からの  $3s\ ^2S_{\frac{1}{2}}-3p\ ^2P_{\frac{3}{2}}$  遷移の偏光度。

が常識であったような記憶がある。ところが、それだけは量的に不十分であり、連星中性子星の合体によっても重元素は合成される筈である [103]、という話が唐突に降ってきた。そして、それを検証するには、合体直後の新天体を光学望遠鏡で観測して理論的なスペクトルと比較すれば良いという。しかし、全ての元素が一瞬で合成されて発光と吸収に寄与するため、理論的計算のためには膨大な量の重元素多価イオンの分光学的データが必要なのだが、現在整備されているデータベースでは全くもって不十分であり、新たな重元素の原子分光データを生産できる人を探しているというのだった。

2016年3月に、中性子星合体による元素合成の理論的研究を行っている和南城伸也氏 (上智大 → Max Planck 重力物理学研究所) と、合体後の天体における輻射輸送シミュレーションを行っている田中雅臣氏 (国立天文台 → 東北大) によるセミナーが電通大で開催され、著者にとって全く新しい話を聴く機会があった。そこから話が拡がり、最終的にはまとまって、以前から共同研究を行ってきた電通大・核融合研・都立大の原子物理チームが中性子星合体研究チームに協力することになった。この共同研究が立ち上がって間もない2017年8月17日に連星中性子星合体による重力波が観測され [104]、それに引きつい

て $\gamma$ 線から電波までのあらゆる波長領域の電磁波が到来する騒ぎとなり、マルチメッセンジャー天文学が花開いた [105]. 中性子星合体によって生まれた新しい天体はキロノバ (kilonova, 千新星) と呼ばれ、2週間ほどの短い期間ではあったが地上からも観測された [106]. 物理学史に残るかも知れない大イベントを、当事者ではないものの、少し近い場所で眺めることができ、この奇跡的なタイミングに感動することを禁じ得なかった。キロノバは非常に暗く、しかも短い期間しか光らないため、通常天体観測ではプロもアマも発見の可能性は絶望的である。それ故に重力波観測が必須であるが、重力波望遠鏡の稼働時間はまだ短く、連星中性子星合体の観測データを蓄積するには時間がかかりそうである。それでも次の観測を待ちわびながら、地上で重元素多価イオンの原子分光データの取得を進めている。

現状では理論計算の方が圧倒的に先行しているが、電通大ではレーザー誘起ブレイクダウン発光分光 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) の装置を立ち上げて、発光の遷移確率を測定する実験が始まっている。都立大では紫外可視分光用の衝突チェンバーを解体してしまっていたので、間に合わせの装置でテストを行うことから始めた。最終的には全ての元素のデータが必要になるかも知れないが、理論的考察から3価程度のランタノイド原子イオンの寄与が大きいことが予想されていたので、 $\text{Er}^{3+}$  についての分光測定が最初の目標になった。 $\text{Er}$  は原子番号が68で中性原子の基底状態の電子配置は  $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$  である。CXSによって $\text{Er}^{3+}$ からの発光を観測するには $\text{Er}^{4+}$ のビームを中性標的気体に衝突させることになるが、COB模型を用いて捕獲軌道準位を計算すると、イオン化ポテンシャルが極端に小さなアルカリ金属を標的として用いない限り $n=3$ になってしまう。 $\text{Er}^{3+}$ のイオン化ポテンシャルは42.42 eVなので、 $\text{Er}^{4+}$ は標的気体がHeであったとしても発熱的な電荷移行反応が可能である。しかし、 $\text{Er}^{4+}$ の $n=3$ の軌道は全て埋まっているため、電荷

移行が起こったときに可視光を放出するような励起状態が必ず生成されるという楽観的な予想はできなかった。そこで、テスト実験が必要になったわけである。幸い遷移の同定はまだできていないものの、 $\text{Er}^{3+}$ からと覚しき輝線が観測されたので、測定効率を向上するために新しい装置を立ち上げた。分担者にしてもらった科研費で低分散用と高分散用の回折格子が切り替えられる新しい分光器を購入し、これで準備が整ったと思っていたところで、思いがけない新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) によるパンデミックで2020年3月に足止めをされてしまったが、半年ほど遅れたところで実験を再開した。

なお、このケースではCOB模型による予想が外れたように思えるかも知れないが、4価では余りにも価数が低く、 $\text{Er}$ イオンに残されている電子数も非常に多いため、励起軌道にある電子の感じる実効的な静電的ポテンシャルは、COB模型で仮定している点電荷によるCoulombポテンシャルとはかなり異なっている、と考えるのが妥当である。また、開殻4f電子系の微細構造の数が莫大であるため、擬似連続的に励起状態が分布していると考えられるので、離散的な電子状態を想定しているCOB模型を適用すること自体が不適切とも言えるだろう。現在の課題は、原子コード計算で予想された多数の遷移 [107] と、実験で得られた少数の遷移の対応を付けることである。同定に困るほどの沢山の輝線が観測されることを覚悟していたのであるが、逆に余りにも少なくて同定と理解に苦しんでいる。未だに低価数の $\text{Er}$ イオンに悪戦苦闘している状態であるが、他の重元素についても貪欲に食らいついて、混沌を脱して少しでも物理を語っていきたいと考えている。

### 8.3 都立大におけるCXSの展望

波長13.5 nmの次世代半導体リソグラフィ用極端紫外光源開発の基礎研究を行っているときに再認識したことだが、約5000種の原子イオンの中で分光学的データが十二分に揃っているものは数少ない。データのニーズが無いものに

対して実験しようという情熱が湧きにくいことは否定しないが、原子物理に携わる者としては少しでもデータを充実させることに貢献すべきかとも思う。光源開発は物理応用、中性子星合体による元素合成の解明は純粋科学と、その目的は大きく異なるが、遷移波長とエネルギーレベルの決定を介して、その両者に協力できることは幸運と言えるかも知れない。また、電荷移行断面積および発光スペクトルのシミュレーションがX線天文学の役に立つのであれば、それもまた喜びになる。そして、それらの実験の途中で原子衝突ダイナミクスとして新たな現象の発見が必ず有るものと信じている。初めから結果が予想できるような実験で、予想通りの結果が出ることも嬉しいことではあるが、半ば賭けのような実験での想像もしていなかった発見の方が、感動は大きいと思うのである。データのニーズを動機として行った既定路線から外れた実験条件が、旧態依然とした原子物理学を越えた想定外の結果をもたらしてくれるようで、最近は多分野との連携を積極的に受け入れたいと考えるようになっている。どう考えても、Sn, Ta, Erの多価イオンビームを作って実験しようとは、自分だけでは思いも依らなかった筈である。

## 9. 電荷移行断面積のデータベース

最後の節では、多価イオンと中性原子・分子との電荷移行断面積が入手可能なオンライン上のデータベースを紹介する。

- 核融合科学研究所・核融合システム研究系・原子分子過程研究部門が管理している Atomic and Molecular Numerical Databases [108] には電子衝突・重粒子衝突・固体のスパッタリング収率などのデータが登録されている。その中にある“CHART”が重粒子衝突における電荷移行およびイオン化断面積のデータベースである。一部、分子標的のデータも入っているが大部分は原子標的であり、分子標的のデータベースとしては別に“CMOL”がある

が、充実度という意味では“CHART”が勝っている。以前は管理者から使用許可をもらう必要があったが、現在は何の手続きも必要とせずに自由にアクセス可能である。文献リスト出力、数値データリスト出力、グラフ表示の機能がある。

- 電荷移行に限らない原子衝突の文献データベースとして、ORNL (Oak Ridge National Laboratory) がある [109]。現在は核融合研のデータベースの一部として公開されている。
- IAEA (International Atomic Energy Agency) の ALADDIN [110] は、条件を絞りながら1つの文献に到達すると、数値データがリストとグラフで表示される。重粒子衝突だけでなく電子衝突・光子衝突のデータも登録されている。このデータベースも登録不要のフリーアクセスである。
- University of Georgia の P.C. Stancil らが作成したデータベース“Charge Transfer Database for Astrophysics” [111] には、“AtomDB”に組み込まれた“Kronos”という計算コードが公開されている。1電子移行に限定された多チャンネル Landau-Zener モデルによる計算結果が主であるが、一部はより高精度な計算結果も含まれており、python と fortran が必要であるが、CXs によって観測されるスペクトルが出力される。

## 10. 最後に

多価イオン衝突の一例として、著者が身近に感じている衝突エネルギーが keV/u 領域の気体標的との電荷移行過程について紹介した。ここで紹介したのは膨大な研究例のほんの一部であり、重要なものが幾つも抜け落ちていることは著者が一番良く判っている。大枠についてはやり尽くされた感のある研究分野ではあるが、多電子原子・多原子分子標的については理論がまだまだ追いついてこれられないし、実験でも極限状況まで攻め切れてはいない。量子多体系の詳細なダイナミクスとしての基礎的な興味とともに

に、X線宇宙物理学、核融合プラズマ、軟X線光源開発へのデータ提供という応用も視野に入れながら、しばらくはこの両輪で走り続けていけると感じている。

## 謝辞

1993年から現在に至るまで、都立大において多価イオンの研究を続けられてきたのは、金子洋三郎先生、小林信夫先生、故奥野和彦先生が文化的・技術的・資源的な素地を作ってくれたからに他なりません。また、多価イオン実験ビームラインを建設できたのは、故大谷俊介先生、市川行和先生など、重点領域研究「多価イオン原子物理学」推進者の皆様の御陰です。さらに、電荷移行の研究を見通し良く進められるのは、故渡部力先生の理論に負うところが非常に大きいと感じています。一人一人の御名前は挙げ尽くせませんが、この分野の先達の方々に篤く御礼を申し上げたいと思います。また、イオン源とビームラインの立ち上げでは、まだ共に30代だった城丸春夫さんと一緒に汗を流しました。小林先生が命名されたCORONA (Co-operative Research On Novel Atoms) という設備名(プロジェクト名)は、余りに格好が良すぎて使うのを躊躇っていましたが、今は別の意味で使いにくくなってしまいました。この忌々しいコロナ禍が終息した後には、改めて使わせて頂こうと思っています。最後に、一番重要なことですが、後半で紹介した研究例は全て研究室の学生諸氏の無償の努力の賜物です。深く感謝致します。なお、本稿で紹介した実験の一部は科研費(21246017, 23244083, 23246165, 19H00694, 19H00701)の補助を受けて行われました。

この記事の執筆依頼を頂いたのは2015年11月でした。脱稿が想定できないほど大幅に遅れてしまい大変申し訳なく思っていますが、当時は想像もできなかった新しい話題についても触れることができたことで、御容赦頂ければ幸いです。

## 参考文献

- [1] R. K. Janev and HP. Winter, Phys. Rep. **117**, 265 (1985).
- [2] N. Stolterfoht, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **67**, 309 (1994).
- [3] N. Nakamura *et al.*, J. Phys. B **28**, 4743 (1995).
- [4] S. Martin *et al.*, Phys. Rev. A **52**, 1218 (1995).
- [5] N. Stolterfoht *et al.*, Phys. Rev. Lett. **57**, 74 (1986).
- [6] R. K. Janev and L. P. Presnyakov, Phys. Rep. **70**, 1 (1981).
- [7] M. Barat and P. Roncin, J. Phys. B **25**, 2205 (1992).
- [8] R. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. A **72**, 052710 (2005).
- [9] S. Mada *et al.*, Phys. Rev. A **75**, 022706 (2007).
- [10] W. Fritsch and C. D. Lin, Phys. Rep. **202**, 1 (1991).
- [11] Y. W. Zhang *et al.*, Phys. Rev. A **102**, 022814 (2020).
- [12] L. Liu *et al.*, J. Phys. B **49**, 105201 (2016).
- [13] J. L. Nolte *et al.*, J. Phys. B **45**, 245202 (2012).
- [14] M. Gargaud and R. McCarroll, J. Phys. b **18**, 463 (1985).
- [15] L. F. Errea *et al.*, Int. J. Quantum Chem. **86**, 182 (2002).
- [16] L. F. Errea *et al.*, Phys. Rev. A **69**, 012705 (2004).
- [17] S. B. Schneiderman and A. Russek, Phys. Rev. **181**, 311 (1969).
- [18] J. B. Delos, Rev. Mod. Phys. **53**, 287 (1981).
- [19] D. P. Dewangan and J. Eichler, Phys. Rep. **247**, 59 (1994).

- [20] 戸嶋信幸, “原子衝突における電荷移行” (物理学最前線 9), 共立出版 (1985).
- [21] M. Kimura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 2224 (1984).
- [22] R. E. Olson and A. Salop, Phys. Rev. A **14**, 579 (1976).
- [23] K. Taulbjerg, J. Phys. B **19**, L367 (1996).
- [24] C. Zhu and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **101**, 10630 (1994).
- [25] H. Ryufuku *et al.*, Phys. Rev. A **21**, 745 (1980).
- [26] A. Barany *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. B **9**, 397 (1985).
- [27] A. Niehaus, J. Phys. B **19**, 2925 (1986)
- [28] N. Bohr and K. Lindhard, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. **28**, 1 (1954).
- [29] R. Abrines and I.C. Percival, Proc. Phys. Soc. **88**, 861 (1966).
- [30] S. Otranto and R.E. Olson, Phys. Rev. A **77**, 022709 (2008).
- [31] C. J. Wood and R.E. Olson, Phys. Rev. A **59**, 1317 (1999).
- [32] R. Smith *et al.*, Astrophys. J. **787**, 77 (2014).
- [33] M. Kimura *et al.*, J. Phys. B **28**, L643 (1995).
- [34] A. Müller and E. Salzborn, Phys. Lett. **70A**, 410 (1979).
- [35] H. A. Sakaue *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **7**, 195 (2006).
- [36] H. Knusen *et al.*, Phys. Rev. A **23**, 597 (1981).
- [37] S. Bliman *et al.*, J. Physique **42**, 1387 (1981).
- [38] P. Langevin, Ann. Chim. Phys. **28**, 245 (1995).
- [39] S. D. Kravis *et al.*, Phys. Rev. A **52**, 1206 (1995).
- [40] K. Okuno *et al.*, Phys. Scr. **T71**, 140 (1997).
- [41] K. Suzuki *et al.*, Phys. Scr. **T73**, 172 (19970).
- [42] J. P. Toennies *et al.*, J. Chem. Phys. **71**, 614 (1979).
- [43] K. R. Cornelius, Phys. Rev. A **73**, 032710 (2006).
- [44] A. S. Schlachter *et al.*, Phys. Rev. A **27**, 3372 (1983).
- [45] J. Eichler and H. Narumi, Z. Physik. A **295**, 209 (1980).
- [46] S. Sakabe and Y. Izawa, Phys. Rev. A **45**, 2086 (1992).
- [47] D. Rapp and W.E. Francis, J. Chem. Phys. **37**, 2631 (1962).
- [48] K. Okuno *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. B **53**, 387 (1991).
- [49] K. Ishii *et al.*, Phys. Rev. A **70**, 042716 (2004).
- [50] I. N. Draganic *et al.*, Phys. Rev. A **83**, 054701 (2011).
- [51] R. Moshhammer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73**, 3371 (1994).
- [52] R. Moshhammer *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. B **108**, 425 (1996).
- [53] S. Ohtani *et al.*, J. Phys. B **15**, L533 (1982).
- [54] K. Okuno *et al.*, Phys. Rev. A **28**, 127 (1983).
- [55] 大谷俊介, プラズマ研便り, **1**, 87 (1984).
- [56] H. Tawara (ed.) ‘The Collected Papers of NICE Project/IPP, Nagoya’, IPPJ-AM-43 (Nagoya University, 1985). <http://dpc.nifs.ac.jp/IPPJ-AM/IPPJ-AM-43.pdf>
- [57] F. G. Wilkie *et al.*, J. Phys. B **19**, 239 (1986).
- [58] T. K. McLaughlin *et al.*, J. Phys. B **26**, 3871 (1993).
- [59] E. Y. Kamber *et al.*, Phys. Rev. A **77**, 012701 (2008).
- [60] Y. Itoh, J. Phys. B **44**, 175202 (2011).

- [61] P. Beiersdorfer *et al.*, *Science* **300** 1558 (2003).
- [62] X. Defay *et al.*, *Phys. Rev. A* **88**, 052702 (2013).
- [63] H. Winter *et al.*, *J. Phys. B* **10**, L453 (1977); *ibid.* **10**, L599 (1977).
- [64] Yu. S. Gordeev *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1842 (1983).
- [65] D. Dijkkamp *et al.*, *J. Phys. B* **18**, 4763 (1985).
- [66] G. Lubinski *et al.*, *J. Phys. B* **33**, 5275 (2000).
- [67] G. Lubinski *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 616 (2001).
- [68] S. L. Snowden *et al.*, *Astrophys. J.* **424**, 714 (1994).
- [69] D. M. Sfeir *et al.*, *Astron. Astrophys.* **346**, 785 (1999).
- [70] C. M. Lisse *et al.*, *Science* **274**, 205 (1996).
- [71] C. M. Lisse *et al.*, *Science* **292**, 1334 (2001).
- [72] T. E. Cravens, *Geophys. Res. Lett.* **24**, 105 (1997).
- [73] P. Boschler *et al.*, *Phys. Scr.* **T18**, 55 (1987).
- [74] S. L. Snowden *et al.*, *Astrophys. J.* **610**, 1182 (2004).
- [75] R. Fujimoto *et al.*, *Publ. Astron. Soc. Jpn.* **59**, S133 (2007).
- [76] A. Bhardwaj and C.M. Lisse, 'Encyclopedia of the Solar System' (Academic Press) 2007, p. 637.
- [77] M. Galeazzi *et al.*, *Nature* **512**, 171 (2014).
- [78] S. Katsuda *et al.*, *Astrophys. J.* **730**, 24 (2011), *ibid.* **756**, 49 (2012)
- [79] J. Liu *et al.*, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **415**, L64 (2011).
- [80] The Hitomi collaboration, *Nature* **535**, 117 (2016).
- [81] P. Beiersdorfer, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **41** 343 (2003).
- [82] H. Shimaya *et al.*, *Phys. Scr.* **T156**, 014002 (2013).
- [83] L. Liu and J-G. Wang, private communication.
- [84] N. Numadate *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 103119 (2014).
- [85] N. Numadate *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. B* **408**, 114 (2017).
- [86] H. Tanuma *et al.*, *Phys. Rev. A* **84**, 042713 (2011).
- [87] H. Ohashi *et al.*, *J. Phys. B* **43**, 065204 (2010).
- [88] H. Tanuma *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. B* **408**, 213 (2017).
- [89] A. Remscheid *et al.*, *J. Phys. B* **29**, 515 (1996).
- [90] B. Siegmann *et al.*, *Phys. Rev. A* **62**, 022718 (2000).
- [91] J. Rajput *et al.*, *Phys. Rev. A* **74**, 032701 (2006).
- [92] J. Matsumoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 263202 (2010).
- [93] H. Tanuma *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. B* **235**, 331 (2005).
- [94] G. Veshapidze *et al.*, to be submitted.
- [95] H. Watanabe *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3790 (1997).
- [96] H. Tanuma *et al.*, *J. Phys. B* **33**, 5091 (2000).
- [97] T. Hayakawa *et al.*, *Phys. Scr.* **T92**, 322 (2001).
- [98] A. Konnai *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. B* **205**, 586 (2003).
- [99] A. Salin, *J. Physique* **45**, 671 (1984).
- [100] H. Tanuma, 'Correlations, Polarization, and Ionization in Atomic Systems' (AIP) 2002, p. 270.
- [101] L. Liu *et al.*, *Phys. Rev. A* **81**, 014702 (2010).

- [102] Y. Zhao *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 064301 (2010).
- [103] S. Wanajo *et al.*, Astrophys. J. Lett. **789**, L39 (2014).
- [104] B. P. Abbott *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119**, 161101 (2017).
- [105] <https://www.amon.psu.edu/>
- [106] M. Tanaka *et al.*, Publ. Astron. Soc. Jpn. **69**, 102 (2017).
- [107] D. Kato, private communication.
- [108] <http://dbshino.nifs.ac.jp/>
- [109] <http://dbshino.nifs.ac.jp/nifsd/ornl/top>
- [110] <https://www-amdis.iaea.org/ALADDIN/collision.html>
- [111] <https://www.physast.uga.edu/ugacxdb/>

---

## 2021 年度 役員・委員会

### 会長

長嶋泰之（東京理科大学）

### 幹事

星野正光（上智大学）〔副会長〕

鳥居寛之（東京大学）

永田祐吾（東京理科大学）

中野祐司（立教大学）

石井邦和（奈良女子大学）

### 運営委員

石井邦和（奈良女子大学）

小田切丈（上智大学）

久間晋（理化学研究所）

高峰愛子（理化学研究所）

鳥居寛之（東京大学）

永田祐吾（東京理科大学）

樋山みやび（群馬大学）

山崎優一（東京工業大学）

岡田邦宏（上智大学）

北島昌史（東京工業大学）

酒井康弘（東邦大学）

土田秀次（京都大学）

中野祐司（立教大学）

中村信行（電気通信大学）

星野正光（上智大学）

渡部直樹（北海道大学）

### 常置委員会

編集委員会 委員長：中野祐司（立教大学）

行事委員会 委員長：石井邦和（奈良女子大学）

広報渉外委員会 委員長：鳥居寛之（東京大学）

顕彰委員会 委員長：星野正光（上智大学）

庶務委員会 委員長：永田祐吾（東京理科大学）

---

編集委員 石川顕一, 岩山洋士, 大橋隼人, 岡田信二, 椎名陽子,  
土田秀次, 富田成夫, 中野祐司, 山崎優一



原子衝突学会誌しょうとつ

第 18 卷 第 4 号 (通巻 101 号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2021

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

発行: 2021 年 7 月 15 日

配信: 原子衝突学会事務局 <[acr-post@bunken.co.jp](mailto:acr-post@bunken.co.jp)>