

# しょうとつ



**THE ATOMIC COLLISION  
SOCIETY OF JAPAN**

## 原子衝突学会賛助会員(五十音順)

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド (IOP英国物理学会出版局) <http://journals.iop.org/>

Institute *of* **Physics**

アステック株式会社

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

**ASTECH**  
CORPORATION

アドキャップバキュームテクノロジー株式会

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

**ADCAP**

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.

カクタス・コミュニケーションズ株式会社

<http://www.editage.jp>  
<http://www.cactus.co.jp>

**ed|tage**

Helping you get published

キャンベラジャパン株式会社

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

**A**

**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**<sup>™</sup>

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/>



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ツルメンツ

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



株式会社東和計測

<http://www.touwakeisoku.co.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/>



仁木工芸株式会社

TOM JARROW

伯東株式会社

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



Hakuto

伯東株式会社

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 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10巻 第1号

### 目次

(シリーズ) 宇宙と原子	第五回	電荷移行反応に伴う発光 —彗星が出す謎の X 線—	市川 行和	... 5
(シリーズ)	短波長自由電子レーザーによる原子分子光物理 第五回 XFEL の時間構造測定を目指した多重内殻イオン化状態の研究		今村 穰, 初井 宇記...	8
(総説)	液体水分子の内殻電子励起ダイナミクスと局所構造		原田 慈久, 徳島 高, 堀川 裕加, 丹羽 秀治, 木内 久雄, 小林 正起, 尾嶋 正治, 辛 埴	... 14
(原子衝突のキーワード)	エキゾチック原子		鳥居 寛之	... 21
(原子衝突のキーワード)	フントの規則		佐甲 徳栄	... 22
(原子衝突のキーワード)	ブライト相互作用		加藤 太治	... 23
2013 年度原子衝突学会役員選挙の結果			選挙管理委員会	... 24
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ			庶務幹事	... 24
「しょうとつ」原稿募集			編集委員会	... 25
今月のユーザー名とパスワード				... 25

## 「宇宙と原子」 第五回 電荷移行反応に伴う発光 — 彗星が出す謎の X 線 —

市川行和

yukitikawa@nifty.com

平成 24 年 10 月 26 日原稿受付

1996 年、当時地球に近づきつつあった彗星 Hyakutake から強い X 線が出ていることを、人工衛星 ROSAT に搭載した X 線望遠鏡が観測した [1]. そのしばらく前に、黄道面に集まっている塵粒子(dust, この粒子が太陽光を反射するのが黄道光の原因)が彗星にぶつかるとその相対速度が大きいので高温のプラズマができ、それが X 線を出すという予想がなされた. ROSAT による観測はそれを確かめるのが目的であった. しかし観測された X 線はその予想以上に強いものであった. その後、さまざまな彗星から同様な X 線が出ていることが報告された. また、以前の観測データを調べなおしてみると、彗星からの X 線として解釈できる例がいくつか見つかった [2].

本シリーズ第 2 回で述べたように、波長の短い X 線や紫外光が放出されるのは原則として高温の天体である. 彗星は氷の塊のようなもので、それが太陽光を反射して光っている. したがって彗星本体が X 線を出すことは考えられない. そこで、観測された X 線を説明するためにさまざまな可能性が検討された. その中で生き残ったのが本節のテーマである多価イオンの電荷移行衝突によるものであった.

Hyakutake からの X 線の特徴の一つは、その強度が彗星の中心に対して対称ではなく、最大の強度を与えるのは太陽側約 2 万 km の辺りであったことである. このことから太陽風と関係があることが推察された. 1997 年 Cravens [3] は、太陽風中の多価イオンが彗星大気中の分子と衝突して電子を捕獲し、できた励起イオンが X 線を出すとする、solar wind charge exchange (SWCX) 説を提唱した. Cravens は簡単な計算

で Hyakutake からの X 線放出量を見積もり、それが観測値とほぼ一致(2 倍以内の精度で)することを示した.

一般に多価イオンは中性原子分子と出会うと、そこから電子を引き抜いて捕獲する. 捕まった電子は通常高い励起状態にあるが、やがて電磁波を放出して低い状態に落ち着く. すなわち



が起こる. この過程は古くから知られており、すでに地上の実験室ではプラズマの分光診断に用いられている. たとえば、 $A^{q+}$  が裸のイオンの場合は光を出さないが、上記のような電荷移行衝突が起こると光が出て観測にかかり、間接的に  $A^{q+}$  の存在がわかる. これは電荷移行衝突分光 (Charge Exchange Spectroscopy) として 1970 年代後半から用いられている [4]. 太陽風中のイオンがもつ運動エネルギーは 1 keV/amu 程度かそれ以下であり、電荷移行断面積が最も大きくなる領域である. したがって、多価イオンと彗星大気が出会えば大きな確率で X 線放出が起こる.

多価イオンと中性原子分子との電荷移行衝突については研究が進んでいるが、その知識に基づいて SWCX のモデルが作られ観測と比較された. ただ太陽風中のイオンの種類や量は時間とともに変動する. したがってモデルの良否を観測との比較から決めるのは困難である. むしろできるだけ高い精度の衝突断面積を用いて信頼のおけるモデルを作り、観測との比較から「太陽風や彗星に関する情報」を得るのに用いるという方向に研究がすすんでいる. 多価イオンの電荷移行衝突断面積については実験が多数あり比較

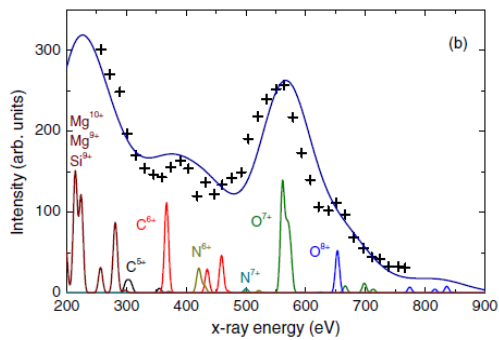


図 1: 電荷移行衝突断面積に基づくモデルにより計算した Linear 彗星からの X 線放射スペクトル. 実線は分光器の分解能を 100 eV としたものと 10 eV としたものの. + は観測値(計算値に規格化してある). (文献 [5] から転載)

的によくわかっている. ただし, 放出される X 線の波長や強度を知るには電子捕獲後の状態 ( $nl$ ) の詳細が分かっている必要がある. これを実験で知ることは容易ではない. そこで理論的にさまざまなイオンについて電荷移行衝突断面積( $nl$  分布も含めて)を求めそれに基づいて SWCX のモデルを作ることが行われた. モデル計算の一例を図 1 に示す [5]. これは 1999 年に観測された Linear 彗星からの X 線スペクトルである. 分解能を 100 eV として計算したものは観測値を良く再現している. これ以上の詳しい比較はもっと高い分解能の観測を試みないとわからない. なお, ここでは太陽風中のイオンの分布については同時期に実際に観測されたものを用いている(ただし, 若干の時間差を仮定している). また, 理論計算による ( $nl$ ) 依存性の求め方については必ずしもその手法が確立しておらず, さらに  $l$  依存性は衝突速度で大きく変わるという結果もあり, 得られたモデルの信頼度についてはまだ検討の余地がある.

太陽風と彗星大気の衝突で X 線が発生するとすれば, 当然惑星大気との衝突でも X 線が出ると考えられ, 研究がなされている. その一つとして地球の上層でも SWCX による X 線が出ていることが我が国の X 線衛星「すざく」による観測で明らかになった. 地球の外へ X 線望遠鏡を向けると, 特に X 線源のない方向からも弱い X 線がやってくるということがわかっている. これを X 線背景放射とい

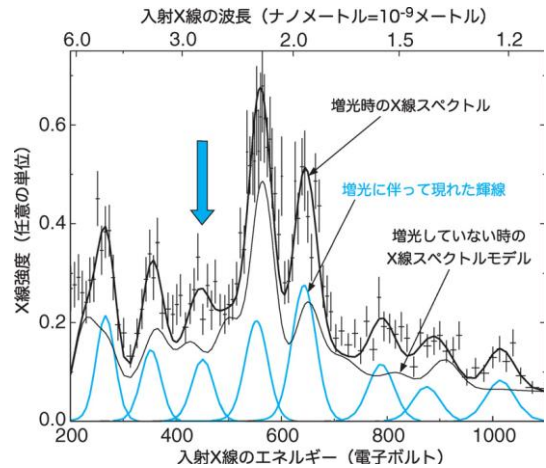


図 2: X 線背景放射の増光分の観測値とそれを説明する SWCX 放射のモデル. 増光していないときのスペクトル(細い黒線)に C VI, O VII, O VIII 等からの輝線(青線, たとえば, 青い矢印は C VI)を加えたもの(太い黒線)で観測値が説明できる. (文献 [7] から転載)

う. 太陽系は極めて密度の低い高温プラズマに囲まれている. またわれわれの銀河系や銀河系の外にも薄い高温のプラズマの塊がある. これらのプラズマが出す X 線が背景放射(少なくとも 1 keV 以下の軟 X 線部分)を構成していると考えられている. 「すざく」による観測はこの背景放射の強度が一時的に増大することを見出した [6,7]. この増光が SWCX で説明できる(図 2).

ただし, 太陽風中にあるとみられるイオンを 9 種類仮定し, その量を調節することで観測された X 線スペクトルに合わせることができるとい程度で, 詳細な解析はなされていない. 地球は磁場があるので太陽風は大気の近くまではやっつけられない. しかし, 極地方の磁力線は開いており, 太陽風は地球の近くまで来られる. その時に SWCX が起こったのであろう. 実際, 増光が観測されたときの X 線望遠鏡の向きを調べることでその可能性が確認された.

よく考えてみると多価イオンと中性原子分子の衝突による X 線の発生は, 高温プラズマと中性ガスが接触しているところならばどこでも起こる可能性がある. 宇宙にはそのようなところがいろいろとあり, その気になって眺めれば SWCX 類似の現象が見つかるに違いない. 実際, 最近超

新星残骸の縁の部分で電荷移行衝突による X 線が出ているとの報告がなされた [8].

以上みてきたように、電荷移行衝突に伴う発光は原子物理と天体物理を結びつけるテーマとして、ここ 10 年程度両方の分野で活発に研究されてきた。その反映の一つとして、最近天体物理の研究者による「Charge Transfer Reactions」という総説が *Space Science Reviews* 誌に発表された [9]。電荷移行衝突の紹介から始めて、宇宙におけるその役割を広く調べている。その中で面白いと思ったことを一つだけ紹介しよう。太陽風中の多価イオン( $\text{He}^{++}$  以外)の発見は 1968 年である。その当時、電荷移行衝突過程のおおよそはわかっていた。また彗星についてもかなりの知識があった。そこで SWCX により彗星から X 線が放射されることおよびそれが観測可能な程度の強度を持つことは見当がついたはずである。実際文献 [9] では簡単な見積もりでそれを確かめている。ロケットを用いて宇宙からくる X 線を観測し、X 線天文学が始まったのは 1962 年であった。1968 年の時点で彗星からの X 線が発見されていてもよかったのである。それがなぜか 1996 年までなされなかった。そこが科学の面白いところであろう。

## 参考文献

- [1] C.M. Lisse et al., *Science* **274**, 205 (1996).
- [2] V.A. Krasnopolsky, J. B. Greenwood, and P. C. Stancil, *Space Sci. Rev.* **113**, 271 (2004).
- [3] T.E. Cravens, *Geophys. Res. Lett.* **24**, 105 (1997).
- [4] R.C. Isler, *Plasma Phys. Control. Fusion* **36**, 171 (1994).
- [5] S. Otranto, R. E. Olson, and P. Beiersdorfer, *J. Phys. B* **40**, 1755 (2007).
- [6] R. Fujimoto et al., *Publ. Astron. Soc. Japan* **59**, S133 (2007).
- [7] 藤本龍一, 満田和久, D. McCammon, *天文月報* **100**, 321 (2007).
- [8] S. Katsuda et al., *Astrophys. J.* **730**, 24 (2011).
- [9] K. Dennerl, *Space Sci. Rev.* **157**, 57 (2010).



## 短波長自由電子レーザーによる原子分子光物理 第五回 XFEL の時間構造測定を目指した多重内殻イオン化状態の研究

今村穰<sup>1\*</sup>, 初井宇記<sup>2,3</sup>

1 早稲田大学理工学術院先進理工学研究科 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

2 理化学研究所播磨研究所 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1-1

3 京都大学触媒電池 〒615-8520 京都府京都市西京区京都大学桂

imamura@kurenai.waseda.jp

平成 24 年 11 月 26 日原稿受付

2009 年からアメリカで, 2012 年から日本でそれぞれ利用がはじまった X 線自由電子レーザー(XFEL) は, これまでにない高ピーク輝度を有する X 線光源である. XFEL を試料に照射する実験では一般に, 多光子過程である多重イオン化が起こり, 最終的に試料が損傷する. そのため XFEL 科学の確立には, 試料損傷時間より十分短いパルスの開発が重要である. 我々は, 極短パルスの制御を目指し, まず XFEL により生成される多重イオン化状態, および価電子励起スペクトルを介して多重イオン化に伴って起こる価電子緩和過程を, 第一原理計算を用いて検討した. アニリン分子の多価イオンの励起状態を検討したところ, XFEL により生成される内殻正孔は, 価電子励起エネルギーを可視光領域へ大きく赤方偏移する, すなわち, 内殻正孔の情報が価電子励起ピークの赤方偏移として抽出されることがわかった. さらに, レート方程式を用いて多重イオン化状態の寿命に関して解析し, 実際に実現可能な実験条件において赤方偏移をもたらすこの特徴的な状態が観測されうることを明らかにした. これは, XFEL パルスの情報が, 超精密測定が可能な可視光エネルギー領域に内殻正孔の存在を通して射影されたと言え, 極短パルスの制御に向けて重要な進展と考えられる.

### 1. はじめに

自由電子レーザー(FEL)は, コヒーレントな光源として 1970 年代に提案されたが, 実用化はミラーの限界等から長波長領域に限定されていた [1]. 1990 年代に入り, 自己増幅自発放射(SASE)に基づく FEL 建設プロジェクトが提案され, 短波長から長波長に至るあらゆるエネルギー領域のレーザーの発振が期待される状況となった [2,3]. 2000 年代には日米欧で X 線 FEL (XFEL)の建設が始まり, 2009 年にアメリカの LCLS で, 2012 年に日本の SACLA でユーザ利用が開始されるに至っている [4,5]. XFEL は, 高ピーク輝度, 極短パルスといった特長を有しており, 従来の光源では不可能であった超高速化学反応の追跡, タンパク質の一分子構造決定等, XFELを利用した実験による飛躍が多くの分野で期待されている [6]. XFEL を利用した実験においては, 一般に試料損傷が起こる. 試料損傷時

間より十分短いパルス発生により, X 線損傷が起こる前に対象物質の実験データを取得する実験手法が一般的である [7]. このことからパルス特性の制御, 特にパルスの時間構造の制御技術は, XFEL の可能性を具体的に広げるために必須である.

SASE 方式の XFEL 発振では, パルスの時間構造は加速器や発振を担うアンジュレーター部の多くのパラメータに依存する. LCLS では Self-Seeding 法によって完全コヒーレント光を発生することに成功している. XFELパルスの発生・制御技術はこれからも大きな進展が期待されている.

時間構造の制御技術の確立には, XFEL パルスの時間幅をフェムト秒オーダーで精密にモニターし, XFEL 発生条件を最適化することが求められる. しかし従来の非線形光学効果を用いたパルス幅測定手法は, X線領域での非線形感受率

が極めて小さいため適用が困難である。最近、犬伏らはパルス幅の制御が可能であることを、XFELパルスのスペクトル構造から実験的に示すことに成功した [8]。しかし、直接的に XFEL の時間構造を求めるスキームは依然提案されていない。

本稿は、まず XFEL により発生する多重イオン化状態の電子状態について第一原理計算を用いて検討する。次に、イオン化に伴って起こる価電子緩和過程について価電子励起エネルギーを通して解析し、内殻正孔の影響を評価する。また、レート方程式から見積もった多重イオン化状態の寿命を用いた、XFEL のパルス幅を含むエンベロープ測定の可能性に関しても併せて報告する。

## 2. 多重イオン化状態

密度汎関数理論(DFT) [9]に基づく  $\Delta$ SCF 法を用いてアニリン分子の多重内殻イオン化状態の計算を行った。基底関数として、すべての原子に対し cc-pVDZ を用い、六員環の中心にも炭素原子の aug-cc-pVDZ の分散関数を用いた。分極状態およびドリドベルグ状態を精度良く記述するため、交換相関汎関数として LC-BLYP [10]を用いた。対象分子のアニリン(図1)の N1s および C1s の内殻軌道から2電子がイオン化した状態( $N1s^{-2}$ ,  $C1s^{-2}$ )を検討した。 $C1s^{-2}$  状態として様々な状態が考えられるが、ここでは、予備的検討から多重イオン化の影響が大きいことが確認された、メタ位の炭素( $C_3$ もしくは $C_5$ )の C1s の2電子がイオン化した状態だけを検討した。

まず、中性状態、 $N1s^{-2}$  状態および  $C1s^{-2}$  状態における軌道エネルギーを検討した(図2)。中性分子の場合、最高占有軌道(HOMO), HOMO-1, HOMO-2 は、 $\pi$  軌道であった。一方、最低非

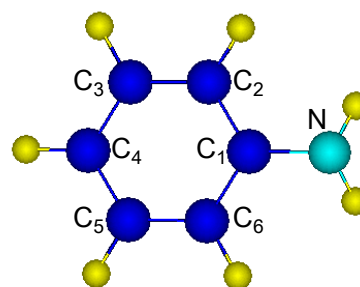


図1: アニリン分子の構造

占有軌道(LUMO)+1, LUMO+2 は、 $\pi^*$ 軌道であり、その他の LUMO や LUMO+5 は  $\sigma^*$ 軌道の性質を有する Rydberg 軌道であった。図2からわかるように非占有軌道の準位はエネルギー的に狭い領域にあるのに対し、占有軌道は比較的分散している。HOMO-LUMO ギャップは 9.95 eV であった。

次に  $N1s^{-2}$  状態の軌道エネルギーを調べた。生成した内殻正孔と軌道間のクーロン引力により、軌道エネルギーが中性の場合と比較し全体的に安定化している。HOMO と HOMO-1 は中性の場合と同様  $\pi$  軌道であった。一方、LUMO と LUMO+1 は、 $\sigma^*$ 軌道であり、LUMO+2 と LUMO+3 は、 $\pi^*$ 軌道であった。非占有軌道の順序が中性と異なる理由は、 $N1s$  正孔が距離的により近い  $\sigma^*$ 軌道を  $\pi^*$ 軌道よ

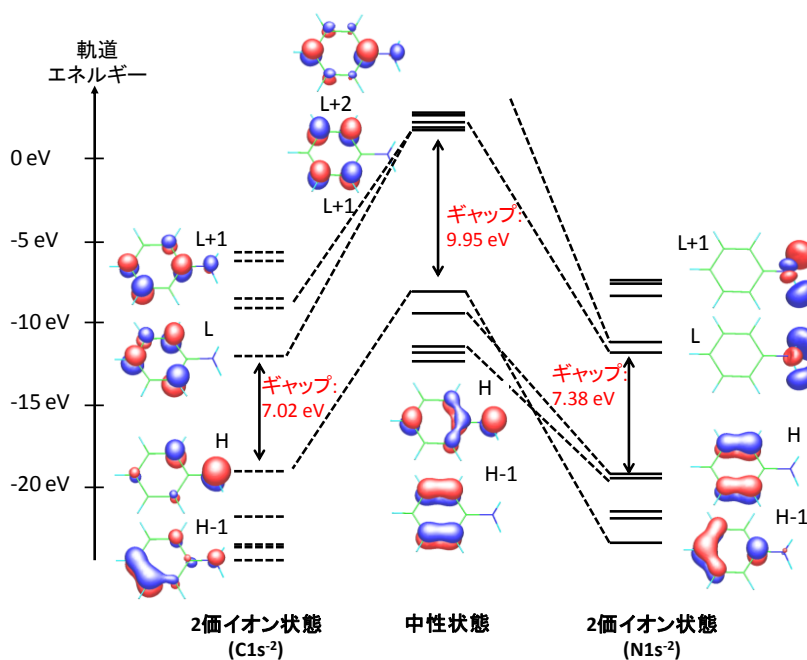


図2: 中性および2価イオンのアニリンの軌道および軌道エネルギーを示した。HとLはそれぞれ HOMO, LUMO を表す。

りも安定化したためと考えられる。HOMO-LUMO ギャップは、7.38 eV となった。

次に  $C1s^{-2}$  状態の軌道エネルギーを調べた。HOMO- $n$  ( $n = 0-5$ ), LUMO, LUMO+1 は、中性の場合と同様に  $\pi$  軌道,  $\pi^*$  軌道の性質を持っている。しかし、軌道の安定化の度合いは、それぞれの軌道分布により異なる。例えば、LUMO および LUMO+1 の軌道は、その他の軌道よりも  $C1s$  正孔により強く安定化された。これは、メタ位の炭素上に LUMO, LUMO+1 の軌道が分布していることから説明ができる。一方、占有軌道は、非占有軌道と比較し安定化が弱い。結果的に HOMO-LUMO ギャップは、7.02 eV となった。

HOMO-LUMO ギャップが小さくなった機構は、 $N1s^{-2}$  状態と  $C1s^{-2}$  状態の場合で異なる。 $N1s^{-2}$  状態では、HOMO と LUMO が異なる空間に分布し、かつ内殻正孔が LUMO のみをより安定化する機構と考えられる。一方、 $C1s^{-2}$  状態では、価電子軌道は近い空間に分布しているが、その中でも内殻正孔が距離的に近い電子分布を有する軌道が選択的に安定化する機構と考えられる。HOMO-LUMO ギャップの制御という観点からは、空間的に異なる分布を示す HOMO, LUMO を設計する方が容易と考えられる。

### 3. 多重イオンにおける価電子励起

$\Delta$ SCF法を用いて得られたアニリン分子の2価のカチオン状態( $N1s^{-2}$ ,  $C1s^{-2}$ )の価電子励起状態を、Tamm-Dancoff 近似に基づく時間依存密度汎関数理論(TDDFT/TDA)計算 [11,12]により求めた。 $\Delta$ SCF法で用いた基底関数・交換相関汎関数を、励起状態計算でも採用した。表1に6 eV以下のアニリン分子の一重項価電子励起状態の励起エネルギー( $\Delta E$ )および振動子強度( $f$ )を示す。また、図3に励起のピークを0.1 eVの半値全幅を持つローレンツ関数を用いて描いた。参考のため中性状態の価電子励起状態の結果も載せた。まず、中性分子で

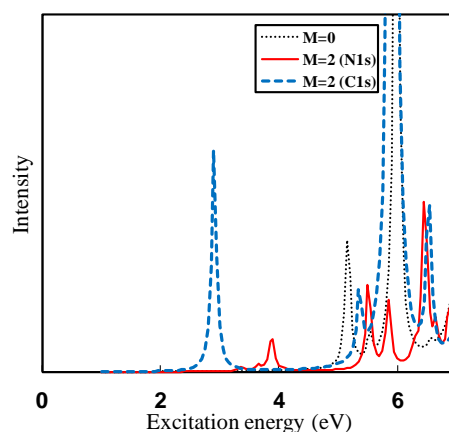


図3: 中性および2価イオンのアニリンの吸収スペクトル。Mは電荷を表す。

表1: 中性および2価イオンのアニリンの励起エネルギー( $\Delta E$ (eV)), 振動子強度( $f$ )および主配置

状態	$\Delta E$	$f$	主配置
Neutral state	5.16	0.036	0.618(HOMO $\rightarrow$ LUMO+1)+0.314(HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2)
	5.53	0.007	0.663(HOMO $\rightarrow$ LUMO)
	5.98	0.197	0.634(HOMO $\rightarrow$ LUMO+2)
$N1s^{-2}$ state	3.37	0.001	0.700(HOMO $\rightarrow$ LUMO)
	3.64	0.002	0.650(HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO)
	3.88	0.010	0.677(HOMO $\rightarrow$ LUMO+1)
	4.09	0.000	0.675(HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1)
	5.51	0.024	0.531(HOMO $\rightarrow$ LUMO+2) - 0.380 (HOMO $\rightarrow$ LUMO+4)
	5.85	0.017	0.541(HOMO $\rightarrow$ LUMO+4)
$C1s^{-2}$ state	2.90	0.058	0.683(HOMO $\rightarrow$ LUMO)
	5.36	0.018	0.409(HOMO $\rightarrow$ LUMO+1)+0.546(HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO)
	5.90	0.112	0.573(HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO)
	5.93	0.452	0.424 (HOMO $\rightarrow$ LUMO+1)+0.353(HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO)-0.338(HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO)

の価電子励起状態では、第 1, 3 励起状態は、共に  $\pi$  軌道から  $\pi^*$  軌道への遷移により生じており、それらの励起エネルギーはそれぞれ 5.16 eV と 5.98 eV である。振動子強度も 0.036 と 0.197 と比較的大きい。一方、Rydberg タイプの軌道への励起のピークは 5.53 eV に現われ、振動子強度は小さい。図 3 からわかるように可視光領域(1.5 eV ~ 3.4 eV)にはピークは存在しない。

一方、2 価のカチオン状態では HOMO-LUMO ギャップからも予測できるように励起エネルギーが赤方偏移する。N1s<sup>2</sup> 状態では、弱いながらも可視光領域の 3.37 eV に  $\pi \rightarrow \sigma^*$  への励起ピークが現れる。その他の  $\pi \rightarrow \sigma^*$  の励起のピークとして、3.64, 3.88, 4.09 eV が確認できるが、同様に強度は弱い。中性状態では、 $\pi \rightarrow \pi^*$  の遷移は、第 1, 2 番目の励起ピークとして現れたが、N1s<sup>2</sup> 状態では第 5, 6 番目の励起ピークとして 5.51, 5.85 eV に現れる。C1s<sup>2</sup> 状態では、可視光領域の 2.90 eV に  $\pi \rightarrow \pi^*$  に帰属される比較的強いピークが現れる。その他の遷移の励起エネルギーは、5 eV よりも大きな値となっている。以上の結果から多価イオンの内殻正孔により価電子励起のピークを可視光領域にシフトさせることが可能なことがわかった。すなわち、内殻正孔の情報を価電子励起のピークのシフトとして得たことになる。

次にプロトン付加したアニリンの価電子励起に関して検討した。プロトン付加による影

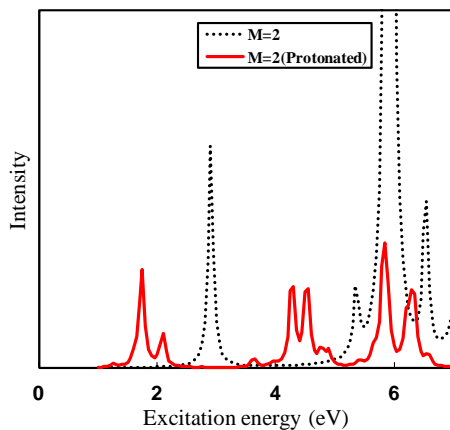


図 4: プロトン付加あり/なしの 2 価のアニリンイオンの吸収スペクトル。M は電荷を表す。

響は、6 員環ではなく -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 基に広がる軌道の方が大きいと予測される。検証の結果、確かに -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> に局在する  $\sigma^*$  軌道が、プロトンの電荷により特に安定化されている。その結果 HOMO-LUMO ギャップは、中性状態、2 価の N1s<sup>2</sup> 状態および C1s<sup>2</sup> 状態と比較しても、最も小さい 5.36 eV となった。図 4 にプロトン付加した場合のアニリン分子の吸収スペクトルを示した。 $\pi \rightarrow \sigma^*$  に帰属される 1.74, 2.09 eV が比較的強いピークとして現れた。この結果は、アニリン分子におけるプロトン付加の有無を、吸収スペクトルの赤方偏移の度合いにより判断できることを意味している。

#### 4. 多価イオンの寿命

次に、内殻イオン化状態の寿命を見積るため、アニリン分子における中性状態、N1s<sup>1</sup> 状態および N1s<sup>2</sup> 状態の存在確率に関する以下のレート方程式を解いた [13]。

$$\dot{P}_0(t) = -P_0(t)j(t)(\sigma_{C1s} + \sigma_{N1s} + \sigma_v), \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \dot{P}_{N1s^{-1}}(t) = & P_0(t)j(t)\sigma_{N1s} \\ & - P_{N1s^{-1}}(t)j(t)(\sigma_{N1s^2} + \sigma_{C1s} + \sigma_{N1s}) \\ & - P_{N1s^{-1}}(t)\Gamma_{N1s}, \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{P}_{N1s^{-2}}(t) = & P_{N1s^{-1}}(t)j(t)\sigma_{N1s^2} \\ & - P_{N1s^{-2}}(t)j(t)(\sigma_{C1s} + \sigma_{N1s}) \\ & - P_{N1s^{-2}}(t)\Gamma_{N1s^2}. \quad (3) \end{aligned}$$

$P_0$ ,  $P_{N1s^{-1}}$ ,  $P_{N1s^{-2}}$  は、それぞれ中性状態、N1s<sup>1</sup> 状態および N1s<sup>2</sup> 状態の存在確率を表す。ここで、 $\sigma_{C1s}$ ,  $\sigma_{N1s}$ ,  $\sigma_{N1s^2}$ ,  $\sigma_v$  は、C1s 電子、N1s 電子、価電子のイオン化断面積を表し、 $j(t)$ ,  $\Gamma_{N1s}$ ,  $\Gamma_{N1s^2}$  は、それぞれ光のフラックス、N1s<sup>1</sup> 状態と N1s<sup>2</sup> 状態のオージェ過程の減衰レートを表す。アニリンのイオン化断面積のパラメータの値は、8047.8 eV の光子エネルギーを持つ X 線が原子に照射した場合のイオン化断面積 [14] から見積もり、レート方程式は、数値的に解いた。

図 5 に計算で仮定した XFEL パルス(上段) および焦点直径が 0.1  $\mu\text{m}$ (中段) および 0.25  $\mu\text{m}$ (下段) の場合のレート方程式から得られた

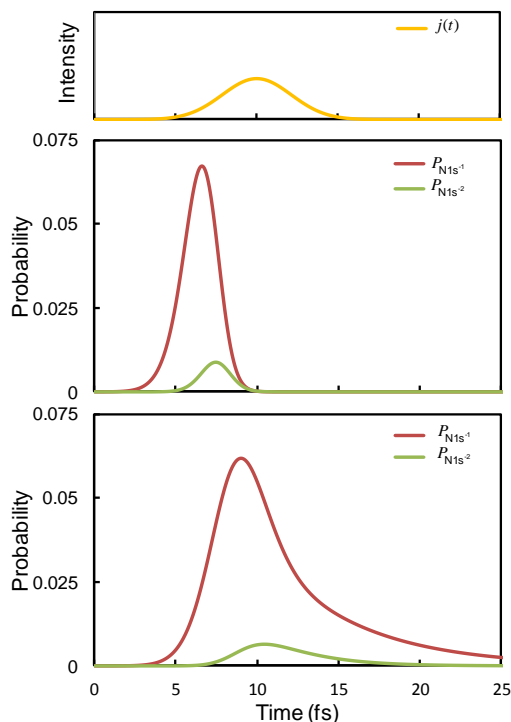


図 5: (上段)計算で仮定した XFEL パルスと, (中段, 下段)焦点直径を  $0.1 \mu\text{m}$  および  $0.25 \mu\text{m}$  の場合の  $\text{N}1\text{s}^{-1}$  および  $\text{N}1\text{s}^{-2}$  状態の存在確率の時間依存性. 大気中の液体試料に対しての計算結果.

アニリン分子の中性状態,  $\text{N}1\text{s}^{-1}$  状態および  $\text{N}1\text{s}^{-2}$  状態の存在確率を示した. XFEL パルス強度は  $10^{12}$  光子で,  $10 \text{ fs}$  に中心を持ち半値全幅が  $5 \text{ fs}$  のガウス型パルスである. 焦点直径によらず, まず  $\text{N}1\text{s}^{-1}$  状態の存在確率が増加し, その後  $\text{N}1\text{s}^{-2}$  状態の存在確率も増加する. 焦点直径が  $0.1 \mu\text{m}$  の場合は, 急激に  $\text{N}1\text{s}^{-1}$  状態および  $\text{N}1\text{s}^{-2}$  状態が生成されるため, 光量子フラックスの形とイオン化状態の存在確率との類似性は確認できないが, 焦点直径が  $0.25 \mu\text{m}$  の場合は, 類似性が確認できる. 以上から, 適切な焦点直径を用いて, XFEL をアニリンに照射した場合, 2 価のイオンはほぼ照射中のみ生成する, すなわち, XFEL が照射される間のみ可視光領域の吸収が起こることが予測される.

最後に, レート方程式で確認された  $\text{N}1\text{s}^{-2}$  状態の短い寿命を利用した XFEL のエンベロープの測定スキームに関して議論する. (i)まず, XFEL レーザーと 2 価イオンの価電子励起に共鳴する可視光レーザーをアニリン分子に照射する. (ii)可視光レーザーは, XFEL が

照射されている間のみ吸収が起こる. (iii)XFEL パルス幅を, 可視光レーザーの吸収から見積もる. 以上の(i)-(iii)によって, XFEL の時間構造に関する情報を得ることが可能となる. 実際の測定に当たっては, REMPI (resonance enhanced multiphoton ionization)もしくは透過光強度の計測が有力であると考えている.

## 5. まとめ

第一原理計算を用いてアニリン分子の多重イオン化状態における電子状態の解析および励起状態を解析した. 内殻正孔と価電子軌道のクーロン引力により, 価電子励起のピークが可視光領域まで赤方偏移することを明らかにした. また, プロトン化したアニリンではさらに赤方偏移することもわかった. 本研究における価電子励起の赤方偏移の機構は一般的であり, 実際フェノールなどでも同様の赤方偏移を確認している. この機構を用いた価電子励起の制御の実現が期待される. 一般的に内殻正孔を持つ状態の寿命は短く, 今回取り上げたアニリンの内殻 2 重正孔状態でも  $5 \text{ fs}$  程度の寿命であった. 従って, XFEL の照射の間のみ存在する内殻正孔に関する情報が, 価電子励起スペクトルに射影される. この原理を利用した, XFEL の時間構造測定スキームに関しても議論を行った.

## 参考文献

- [1] J.M.J. Madey, J. Appl. Phys. **42**, 1906 (1971).
- [2] R. Bonifacio, C. Pellergrini, and L.M. Narducci, Optics Commun. **50**, 373 (1984).
- [3] K.-J. Kim, Nucl. Instrum. Methods A **250**, 396 (1986).
- [4] T. Ishikawa *et al.*, Nature Photon. **6**, 540-544 (2012).
- [5] P. Emma *et al.*, Nature Photon. **4**, 641 (2010).
- [6] R. Neutze *et al.*, Nature **406**, 752 (2000).
- [7] A. Fratalocchi, and G. Ruocco, Phys. Rev.

- Lett. **106**, 105504 (2011).
- [8] Y. Inubushi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 144801 (2012).
- [9] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [10] J.W. Song, T. Hirose, T. Tsuneda, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **126**, 154105 (2007).
- [11] E. Runge, and E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1985).
- [12] S. Hirata, and M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **314**, 291 (1999).
- [13] N. Rohringer, and R. Santra, Phys. Rev. A **76**, 033416 (2007).
- [14] J.J. Yeh, and I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).

**Theoretical Study on Multiply Ionized States toward Measuring Time Structure of X-ray Free Electron Laser**

Yutaka Imamura and Takaki Hatsui

The X-ray free electron laser (XFEL), which has been open for experiments from 2009 in USA and from 2012 in Japan, is a unique X-ray light source with an extremely high brilliance. When the XFEL is applied to a sample, multiple ionizations occur as a multi-photon process, and the sample is damaged. Therefore, an ultrashort pulse that is short enough to avoid the sample damage is required for establishing XFEL science. To aim at controlling the ultrashort pulses, we have examined multiply ionized states and their relaxation processes of the valence electrons through the valence excitations, by means of first-principles calculations. The analyses on the excited states of doubly ionized aniline molecules demonstrate that core holes produced by XFELs red shift absorption peaks to the visible light region. This indicates that information regarding

the core holes is obtained from the redshift of valence excitation energies in visible light region. Also, by estimating the lifetime of the multiply ionized states with the rate equations, the states which red shift the valence excitation energies can be observed under a feasible experimental condition. This means that the information of the XFEL pulses is extracted from core-hole-affecting excitation energies in visible light region, in which ultra-precise measurement are feasible. This research is a very important step toward controlling the ultrashort XFEL pulses.



## 液体水分子の内殻電子励起ダイナミクスと局所構造

原田慈久<sup>1,2\*</sup>, 徳島高<sup>3</sup>, 堀川裕加<sup>1,3</sup>, 丹羽秀治<sup>4</sup>, 木内久雄<sup>4</sup>, 小林正起<sup>2,4</sup>, 尾嶋正治<sup>2,4</sup>, 辛埴<sup>1,2,3</sup>

1 東京大学物性研究所 〒 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

2 東京大学放射光連携研究機構 〒 679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都 1-490-2

3 理化学研究所 SPring-8 センター 〒 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

4 東京大学大学院工学系研究科 〒 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

\*harada@issp.u-tokyo.ac.jp

平成 24 年 12 月 5 日原稿受付

近年、軟X線吸収・発光分光を用いて水の水素結合に関与する価電子状態を観測し局所構造を議論する方法が提案され、その解釈をめぐる10年近く論争が続いている。軟X線吸収では吸収端ピークが水素結合の切断を伴うものか否かが議論され、軟X線発光では不対電子由来のピークが2つに分裂する要因を動的なマイクロ不均一構造に求める立場と内殻励起ダイナミクスに求める立場に分かれている。本稿では、我々の研究を中心にこれまでの議論を振り返り、軟X線分光で得られる結果が水のマイクロ不均一モデルで矛盾なく説明できることを示す。

### 1. 放射光による水の局所構造の研究

水は我々の身の回りに普遍的にある液体であるが、液体としてはむしろ特異な性質を持ち、いまだ理解されていない点も多い。その一つに水のマイクロな構造そのものが挙げられる。水は時間で平均して見れば均一であるが、時々刻々と変化する個々の分子の配位環境は当然不均一と言ってよい。しかしどのように不均一なのかが問題である。例えばポテンシャル障壁で区別できる特徴的な配位環境が複数あって、それらの間にある時間スケールで行き来すると仮定して、その統計的な分布として記述される不均一(これを本稿ではマイクロ不均一モデルと呼ぶことにする)なのか、それとも氷からの連続的かつランダムな水素結合の歪みで説明されるような不均一(これを本稿では連続体モデルと呼ぶことにする)なのだろうか。100年以上前、X線を発見した W. C. Röntgen [1] は「水は氷によく似た成分と未知の成分の2つからできている」というモデルを提唱した。これは水の密度が4°Cで最大になることを説明する最も単純なモデルであったが、その後X線/中性子線回折や分子動力学計算を中心とした膨大な研究によって「水は氷によく似た秩序構造を出発点にして、連続的に結合が歪んだもの」という連続体モデルが圧倒的に支持されて今に至っている。一方で、マイクロ不均一モデルを支持す

る研究も後を絶たず、さらにその間を埋める数多くのモデルが存在しており、水の局所構造の問題は必ずしも決着がついていないと言ってよいだろう。高輝度X線光源である放射光は、他の光源にはない特徴(高輝度、高指向性、高偏光特性、平行性など)を持っているため、この水の構造の問題に新しい知見をもたらすと期待されている。その一つは精密なX線回折の実験で、すでに数多くのグループによって行われている。しかし最近、構造の絶対的な拠り所となっていたX線回折の結果が、様々な構造モデルで説明できるという面倒なことも起こっている [2]。

X線/中性子線回折によって実空間の情報に焼き直す方法では、水素結合に関わる電子よりも、酸素や水素原子の位置の指標となる内殻電子や中性子による散乱が大きく寄与する。酸素や水素の配置は間接的に水素結合の情報を持っている。しかし、X線/中性子線回折では水素結合に関わる価電子の情報は与えない。そこで、水素結合に関わる電子状態の局所構造に付随した変化を酸素の内殻分光によって捉えようとする試みがこの10年の間に始まっている。2002年、アメリカとスウェーデンの研究チームが、液体の水、氷、水蒸気の3つの相にO 1s内殻に共鳴する軟X線を当てると、いずれも異なる波長の軟X線を強く吸収することを見出した(図1) [3]。さらに

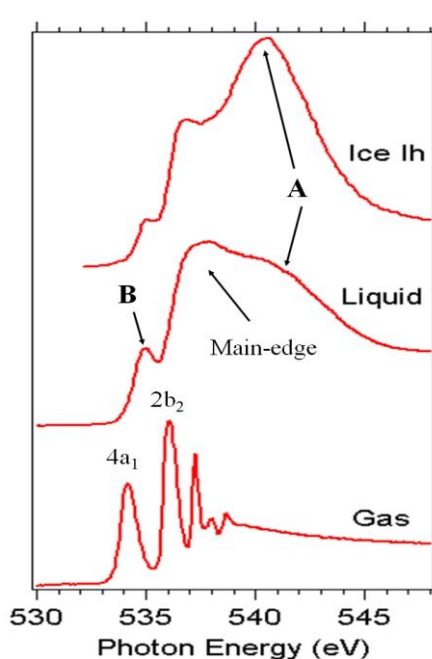


図1: 氷・水・水蒸気(H<sub>2</sub>O)のO 1s吸収スペクトル [3改].

2004年, Wernetらはこのスペクトル変化を詳細に解析した結果を *Science* 誌に報告し, 氷にはほとんど見られない吸収端ピーク(図 1B)が液体の水に多く存在し, 逆に氷で共鳴するバンド(図 1A)が液体の水では大幅に減少する点に着目し, 氷を出発点とする水のモデルに疑問を投げかけた [4]. 正四面体配置であれば, 1分子あたり4つの水素結合がつけられる. しかし彼らは, 水素結合の強さに不均衡があって, 半分近くの水素結合がほとんど形成されておらず, 水分子がチェーンやリングのようなネットワークを形成することを主張した. この論文は水の研究者たちの間で論争を巻き起こした. 特に吸収端ピークの形成が水素結合の切断の指標になるという彼らの主張の根幹部分にメスが入った. Prendergast ら [5] は吸収端ピークが従来の分子動力学(MD)計算で導かれる水の構造モデルでも再現できると主張し, 最近では Pylkkänen ら [6] が, 吸収端ピークは水素結合の切断を表すものではなく, 水素結合の歪みによって形成されると結論している.

## 2. 軟X線発光による新たな展開

軟 X 線吸収分光では, 励起電子が連続体励起で広がった軌道に遷移してしまうために吸収端以外に目立ったピークが現れないという問題や, 強度の規格化によって異なる局所構造の解釈になるという問題 [7,8] がある. そこで我々は,

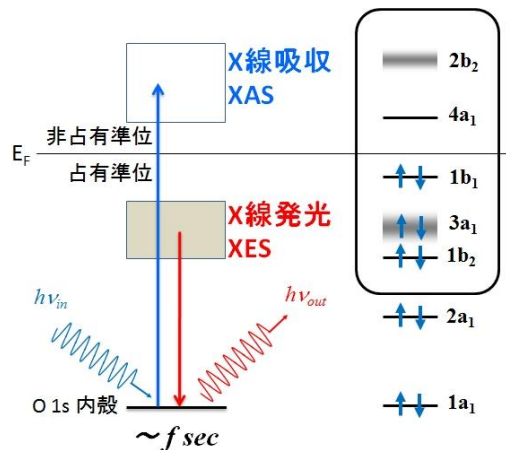


図2: 水の O 1s 吸収・発光過程の模式図.

軟 X 線吸収と比較すればより局所的な構造を反映し, スペクトル形状の解釈が強度規格化の影響を受けない軟 X 線発光分光に着目した. 図 2 に軟 X 線吸収・発光分光の各プロセスを示す. 軟X線発光分光は, 軟X線照射で生成された内殻正孔が, 外殻電子の遷移により埋められる過程で生じる発光をエネルギー分解しながら検出する手法で, 軟 X 線吸収が価電子の非占有電子状態を観測するのに対し, 相補的に占有電子状態を観測する.

軟 X 線発光分光で液体の水の局所構造を議論したのは我々が初めてではない. 2002 年に J. Guo らが封入型ボタンセルを用いて真空中に水を閉じ込めて測定を行っている [9]. 当時の分解能では, O 1s 軌道から遷移可能な水分子の3つの O 2p 軌道(1b<sub>2</sub>, 3a<sub>1</sub>, 1b<sub>1</sub>=孤立電子対)に由来するピークがブロードニングしたようなスペクトルが得られた<sup>1</sup>. 彼らは 4 配位構造によって最も水素結合に敏感な 3a<sub>1</sub> 軌道が顕著にブロードニングを起こしたものとしてスペクトルを解釈し, 従来の連続体モデルの範囲内で説明した. 我々は 2004 年より液体・溶液の研究のために独自の液体フローセルと高分解能-高効率軟X線発光分光器を開発した [10,11]. 液体フローセルは, これまで軟X線分光で一般的に使われていた封入型ボタンセルとは違って試料を送液することが可能で, 照射による水のラジカル生成を防ぐことや, 試料純度, 温度や流速等の諸条件を精密にコントロールすることを可能にした. また溶液セル本

<sup>1</sup>以下, 各軌道由来のピークを簡単のため 1b<sub>1</sub> ピーク, 3a<sub>1</sub> 軌道などと呼ぶことにする.



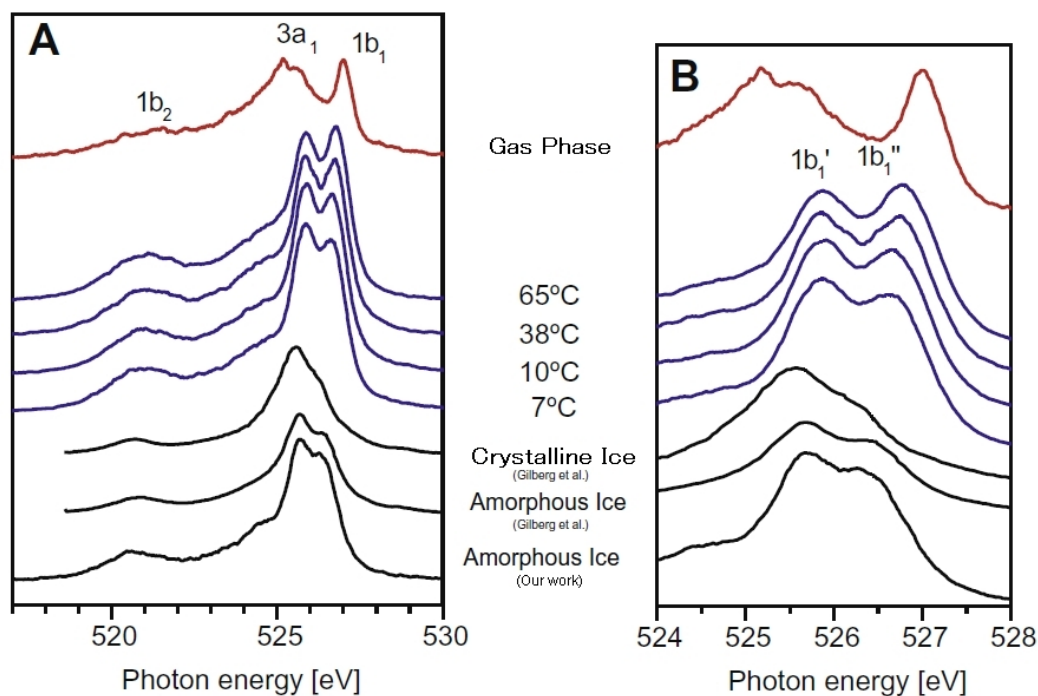


図 3: 氷・水・水蒸気(H<sub>2</sub>O)の O 1s 発光スペクトル [13 改]. B は A の 1b<sub>1</sub> ピーク近傍の拡大図.

体は大気側に配置し、高真空を必要とする発光分光器や放射光ビームラインとの間は、軟 X 線を通す 150 nm 厚の窒化シリコン薄膜を窓材として用いて仕切った。この分光器と液体フローセルは SPring-8 理研ビームライン BL17SU に設置され [11], その後東京大学放射光アウトステーション BL07LSU の超高分解能発光分光システム [12] にも一部改良した同様のセルを設置して、液体、溶液の実験を行っている。

BL17SU で入射光エネルギー 550 eV のイオン化条件で取得した水の高分解能軟 X 線発光スペクトルを図 3 に示す [13]. 孤立電子対(1b<sub>1</sub>)に由来するピークが 2 つに分裂(1b<sub>1</sub>', 1b<sub>1</sub>')しており、さらにこの 2 つのピークの強度は系統的な温度依存性を示す。低温側では氷で現れるピークに近いところの 1b<sub>1</sub>'が残り、高温側では水蒸気で現れるピークに近い 1b<sub>1</sub>''が残ることから、液体の水には大きく分けて 2 成分が存在することが示唆された。2 成分あるということは、単なるモデルの問題ではなく、水が本質的に不均一ではないということを表している。我々は水の中に実際に氷の核のようなものが存在し、それが高温の水の中にもいることを主張した。そして 2009 年, Huang らは, Stanford Synchrotron Radiation Lightsource にて水の精密な X 線小角散乱実験を行い, 10 Å 以上の直径の低密度領域の存在を示唆する密度ゆ

らぎが見られることを示し、これが電子状態で捉えた氷の核の実サイズを表すものであることを主張した [14].

ここで、いずれの研究においても不均一構造の緩和時間に関する情報は得ていない。水には 2 成分ある、あるいは不均一であると言っても、氷の核がずっと同じ水分子によって構成されているはずはなく、むしろ水素結合の組み替えに応じて高速で水分子が入れ替わっていると考えの方が自然である。ここで紹介した軟 X 線吸収・軟 X 線発光・X 線小角散乱などの分析手法で見ているものは、フェムト(10<sup>-15</sup>)秒という極めて短い時間でシャッターを閉じる“スナップショット”であって、それを空間的、時間的に寄せ集めたものである。したがって、これらの手法では水素結合の生成、消滅のダイナミクスまではわからない。あくまで“ある瞬間を切り取ると常に不均一”ということを示したのであり、ある特定の不均一構造がどの程度の時間保持されるかはわからない。つまり、これらの結果がいわゆる「水クラスター」の安定的な存在を裏付けるものではないことに注意が必要である。

### 3. 水の軟 X 線分光の解釈をめぐる論争

Wernet らの軟 X 線吸収の解釈 [4] は 4 配位構

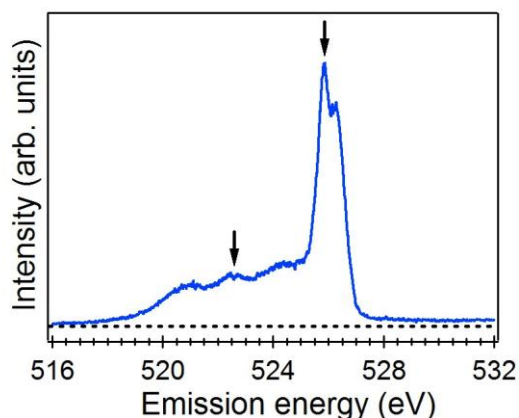


図 4: Liquid H<sub>2</sub>O の吸収端共鳴励起による O 1s 発光スペクトル. 矢印は内殻励起で生成した OH に由来するピーク.

造を主体とする水のモデルを否定し、我々の軟 X 線発光の結果はさらに 4 配位構造とはっきり区別のできる別の成分が存在していることを示唆した。これらはいずれも従来の教科書的な水のモデルでは説明できない。そこで様々な反論がなされてきた。先に述べたように、軟 X 線吸収スペクトルは MD シミュレーションから導かれる従来の水の構造モデルで説明できるという主張がある [5]。この点は次の節で詳しく議論する。軟 X 線発光スペクトルはもう少し事情が複雑である。内殻励起から発光までの時間、すなわち O 1s 内殻正孔の寿命程度 (~4 fs) の時間で、励起された酸素原子に結合する水素原子が動いてしまうからである。この内殻励起ダイナミクスがどの程度スペクトルに影響するかが争点の一つとなっている。この内殻励起ダイナミクスは、実際に水素結合を持たない孤立水分子の吸収端共鳴励起では顕著に起こっている [15]。吸収端励起では励起電子が片方の OH に局在した反結合状態に入るため [16]、解離性のポテンシャルとなって OH 結合の切断が加速される [17]。液体の水の場合も、図 4 に示すように吸収端励起の解離性ポテンシャルによって生成された OH に由来する 2 本のピーク (矢印) が軟 X 線発光スペクトル中に見られる。一方、内殻励起イオン化条件まで励起エネルギーを上げる (552 eV) と、孤立水分子では 1b<sub>1</sub> 由来のピークが再び一本に収束し、もはや内殻励起ダイナミクスの影響はほとんど見られなくなる [15]。液体の水の場合も励起電子がないため、イオン化励起ではやはり解離性のポテンシャルにはならないことが予想されるが、一方で、液体

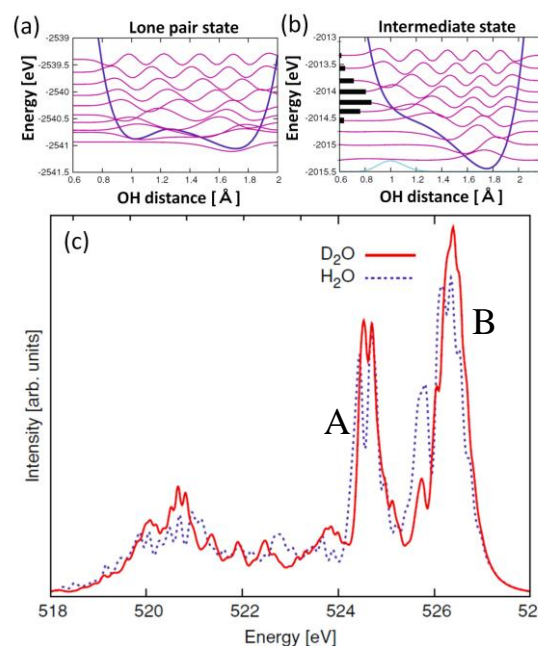


図 5: H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O dimer モデルによる (a) 基底状態 (b) 内殻励起状態のポテンシャルおよび (c) 非共鳴 O 1s 発光のシミュレーション結果 [20 改]. ピーク A, B はそれぞれ実験の 3a<sub>1</sub>, 1b<sub>1</sub> ピークに対応する.

の水には水素結合した OH が存在する。Fuchs らは、内殻励起イオン化後、この水素結合した OH が解離して OH のピークを作り、結果として 2 本の 1b<sub>1</sub> ピークを形成すると考察している [18]。Odelius は水の O 1s 発光スペクトルを計算し、内殻励起ダイナミクスによって実験結果に近い 1b<sub>1</sub> の分裂を説明した [19]。ただし内殻励起ダイナミクスによって生成される低エネルギー側の 1b<sub>1</sub> ピークの相対強度は実験値よりもずっと弱く、O 1s 内殻正孔の寿命を 10 fs 程度にしないと実験結果は再現しない。Ljunberg ら [20] は内殻励起ダイナミクスが発光スペクトルに及ぼす影響についてより詳しく調べるため、水の dimer モデルを用いて考察した。図 5 に水素結合した OH の (a) 基底状態および (b) 内殻励起イオン化状態におけるポテンシャルエネルギーを示す。このように、水素結合するとポテンシャルは解離性ではなく閉じ込め形となる。O 1s 内殻正孔寿命を 3.6 fs (寿命幅約 0.18 eV) とし、各状態における振動モード間の許容遷移を足し合わせると、H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O に対して図 5(c) に示すような O 1s 発光スペクトルが得られる。ピーク A とピーク B の間に内殻励起ダイナミクスによる小さなピークが出現する。そのピーク強度は実験で得られるものよりもずつ

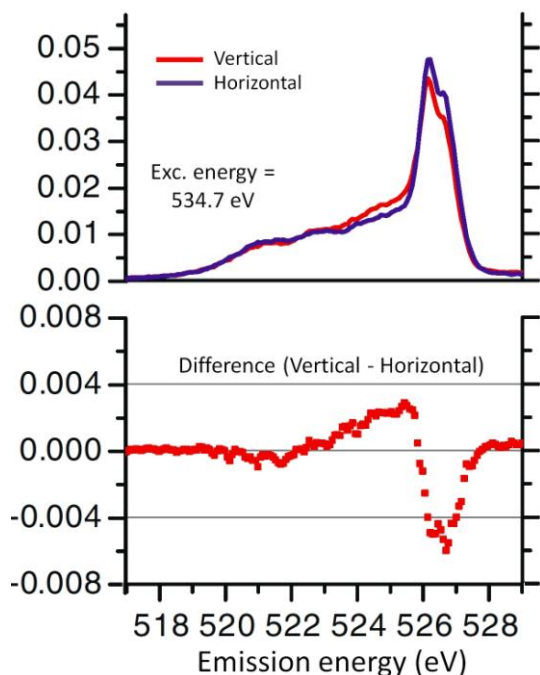


図 6: Liquid H<sub>2</sub>O O 1s XES の入射偏光依存性 [21 改].

と小さい。D<sub>2</sub>O では D が H の倍の重さを持っているために、内殻励起によって原子が動くスピードが遅く、内殻励起ダイナミクスの影響は H<sub>2</sub>O と比べるとさらにずっと少ないことがわかる。そこで彼らは実験で得られている 1b<sub>1</sub> の分裂は内殻励起ダイナミクスでは説明できないとした。Odelius の用いた計算でも、O 1s 内殻正孔寿命を 3.6 fs とすれば同様の結果となる [19]。3a<sub>1</sub> が実験よりもずっと強く出ているが、これは dimer のみを考えているため、水素結合配置に敏感な 3a<sub>1</sub> のエネルギーが計算では分散しないことに起因する。

しかし酸素の内殻正孔の寿命一つで解釈が変わるのでは覚束ない。そこで我々は、軟 X 線発光の偏光依存性を用いて各ピークの持つ対称性を分けることによってその起源を探った [21]。もし内殻励起ダイナミクスによって OH が生成されるのであれば、1b<sub>1</sub> 由来の 2 つのピークの一つは H<sub>2</sub>O から来ており、もう一つは OH から来ているのであるから、対称性が明らかに異なっているはずである。図 6 は 2 つの入射偏光配置(水平偏光, 垂直偏光)で取得した Liquid H<sub>2</sub>O の元スペクトルと差スペクトルである。2 本の 1b<sub>1</sub> ピークは、明らかに同じ偏光依存性を示していることがわかる。このことから、1b<sub>1</sub> ピークは内殻励起ダイナミクスによって分裂するのではなく、異なる水素結合配置を持った水分子の存在を表していると考えられる。

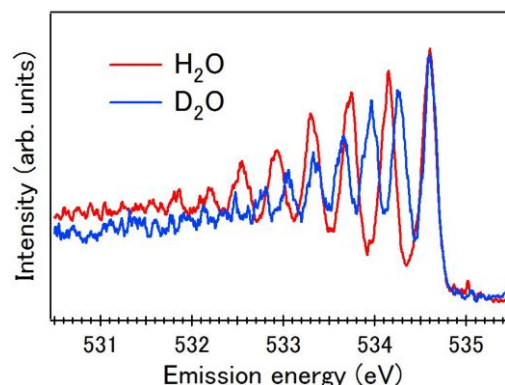


図 7: H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O O 1s 再結合発光(534.6 eV)に見られる多重振動スペクトル。

#### 4. 軟 X 線再結合発光による吸収の帰属

前節で述べたように、軟 X 線発光スペクトルだけでなく、軟 X 線吸収スペクトルの解釈も割れている。先に、軟 X 線吸収スペクトルと軟 X 線発光スペクトルの解釈は一致していることを述べた。我々は、吸収端ピークと吸収端励起で得られる発光の 1b<sub>1</sub> ピークは水素結合の切れた成分を反映すると解釈している。その意味で、特に吸収端ピークの正しい帰属は重要である。Wernet らの Science の論文が出てからしばらくの間、吸収端ピークが水素結合の切断を反映するかどうかの議論がなされた。この議論は主に計算によって主導されてきたが、2011 年、Pylkkanen らは吸収端強度の van't Hoff plot からこのピークを形成するエネルギーを 0.9 kcal/mol と見積り、吸収端ピークは水素結合の切断(5.5 kcal/mol)を表すものではなく、わずかな歪みによって現れるとする論文を発表した [6]。これが事実であるとする、我々の吸収・発光の解釈は全て「水素結合の切断」ではなく「水素結合のわずかな歪み」に置き換えられることになる。そこで、軟 X 線発光に現れるもう一つの内殻励起ダイナミクス—多重振動励起—を用いて、吸収端ピークの帰属を試みた。

図 7 は、H<sub>2</sub>O と D<sub>2</sub>O の O 1s 吸収端共鳴励起において、励起電子が元の内殻を埋める再結合発光の近傍を拡大したものである。E/ΔE > 2000 の高分解能で再結合発光スペクトルを取得すると、このような振動構造を観測することができる。この構造は、H<sub>2</sub>O と D<sub>2</sub>O では典型的な同位体効果によりエネルギー間隔がおおよそ√2 倍異なることから、H と D の重さを反映して振動励起を見て



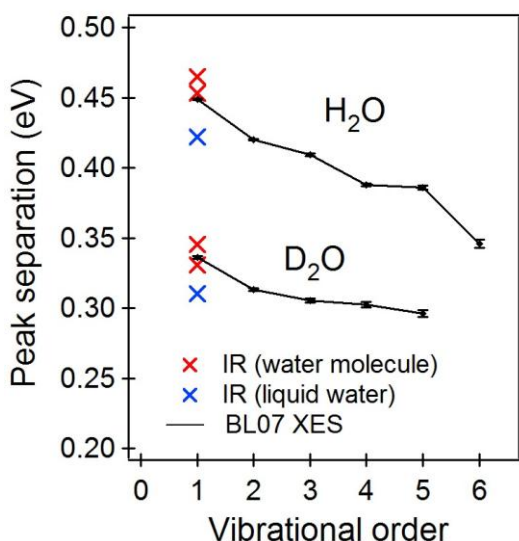


図 8: H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O 多重振動スペクトルのピーク間隔. 赤および青の×印はそれぞれ赤外吸収から得られる水分子 [22]および液体の水 [23]の OH/OD 伸縮振動エネルギーを示す.

いることがわかる. 反結合性軌道に電子励起することによって起こる強い解離性のポテンシャルを反映して, 価電子発光が立ち上がる 527 eV 付近までの広いエネルギー範囲(~7 eV)にわたって多重の OH 伸縮振動励起を起こしている. 隣接するエネルギー間隔は, 図 8 に示すように単調減衰しており, モース型ポテンシャルでおおよそ説明される. なお, 水素結合によるポテンシャルの歪みを議論できるほどの精度でエネルギー間隔を決定することは実験的に難しい.

ここで注目すべきは, 第 1 振動励起状態( $v_{0 \rightarrow 1}$ )のエネルギーの絶対値である. H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O とともに, 赤外吸収から見積もられる孤立水分子の OH(OD)伸縮振動の値(H<sub>2</sub>O:0.45-0.46 eV, D<sub>2</sub>O:0.33-0.34 eV [22])に近く, 液体の水の OH(OD)伸縮バンドの中心(H<sub>2</sub>O:0.42 eV, D<sub>2</sub>O:0.31 eV [23])からは 30 meV 程度離れている. 我々は SPring-8 の 2 つのビームライン BL17SU / BL07LSU で複数回実験を行い, このエネルギーが 10 meV 以内で再現することを確認した. 吸収端励起で孤立水分子に近い伸縮振動が出てくるということは, この励起が水素結合の切れた成分を反映していることに他ならない. よってここでも我々の実験結果はマイクロ不均一モデルを強く支持している.

## 5. おわりに

我々の研究を中心に, 水の軟 X 線分光をめぐるこの 10 年の動向を紹介した. これまでに我々が得てきた軟 X 線発光分光の実験結果は, 全てがマイクロ不均一モデルで矛盾なく説明できる. しかし計算との比較からそのマイクロ不均一構造がどのような水素結合配置に対応するか, また各々の水素結合配置の生成消滅のダイナミクスはどうなっているかという根本的な問いに答えるところまでは行っていない. 水の動的構造を議論するためには, 時間・空間スケールを考慮することが大切である. 軟 X 線分光で見ているものは空間的には完全に平均したものであり, 時間的には fs オーダーのスナップショットを重ねあわせたものである. もし fs オーダーで電子状態が揺らいでいれば [24], 水素結合は切れていなくても電子状態では平均的に切れているように見えてしまうかもしれない(しかし少なくとも電子状態に 2 成分は出てこないはずである). 今後, 次世代光源として注目を集める X 線自由電子レーザーを利用した実験などにより, fs オーダーの電子ダイナミクスの情報が加われば, この問いに直接答えられるようになることを期待している. また, X 線小角散乱で捉えた 10 Å オーダーの構造揺らぎ [14] についても, 分子動力学計算で従来の水のモデルを崩すことなく, その程度(実際には計算上は 7 Å 程度)の揺らぎは説明できるとする報告 [25] もある. もしそうであるとするならば, 10 Å オーダーの局所構造の揺らぎが水の諸特性にどのような影響を及ぼし得るかということに興味を持たれる. より根源的には, 第 2 臨界点仮説を含む水の *P-T* 相図を用いた理解 [26] に, この室温領域の水のマイクロ不均一性がどう関わっているかという興味がある.

ここで示した水のマイクロ不均一モデルが IR 吸収やラマン散乱, 中性子/X 線散乱, 誘電分光等, 従来の分光スペクトルの結果をきちんと説明できるところまで行かなければ, この論争に終わりは見えない. 最近 Wikfeldt らは, 水に対し古典的な分子動力学計算を行い, 各温度において熱励起の効果を抑制すると, 局所構造指数 (LSI=Local Structure Index)と呼ばれるパラメータで分類される 2 種類の局所構造が現れ, それぞれ HDL(高密度水), LDL(低密度水)に該当することを報告している [27]. 彼らは, 熱励起を抑制すれば臨界温度から室温まで一貫してこの 2 成

分が現れ、その比率が変化することを説明している。さらに、熱励起を抑制するということは、従来のモデルでは十分に取り込まれてこなかった等方的なファンデルワールス力や量子効果を適宜取り入れることの必要性を示唆しており、研究の新たな方向性を示すという意味において重要な知見である。しかしそもそも、水のマイクロ不均一性の議論は今に始まったことではなく、軟 X 線分光という新しいツールを適用することによってこの議論が再燃したことを忘れてはならない。我々実験家に今必要なことは、どういう結論に至るにせよ、軟 X 線分光でこれらの論争に決着をつける決定的な証拠を見つけ出すことであると考えている。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたって、スタンフォード大の Anders Nilsson 教授、ストックホルム大の Lars Pettersson 教授、広島大の高橋修助教とはスペクトルの解釈をめぐる議論を交わし、数多くの知見をいただきました。放射光実験を行うにあたっては、JASRI の仙波泰徳博士、大橋治彦博士、三浦孝紀氏、岸本輝氏、理研の大浦正樹博士、竹内智之博士、東大の松田巖准教授、山本達助教から多大なサポートをいただきました。各諸氏に深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] W.C. Röntgen, *Ann. Phys.* **45**, 91 (1892).
- [2] K.T. Wikfeldt *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **113**, 6246 (2009).
- [3] S. Myneni *et al.*, *J. Phys.: Cond. Matt.* **14**, L213 (2002).
- [4] P. Wernet *et al.*, *Science* **304**, 995 (2004).
- [5] D. Prendergast and G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 215502 (2006).
- [6] T. Pykkänen *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **115**, 14544 (2011).
- [7] A. Nilsson *et al.*, *Science* **308**, 793a (2005).
- [8] J. D. Smith *et al.*, *Science* **308**, 793b (2005).
- [9] J.H. Guo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137402 (2002).
- [10] T. Tokushima *et al.*, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **177**, 192 (2010).
- [11] T. Tokushima *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 063107 (2006).
- [12] Y. Harada *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 013116 (2012).
- [13] T. Tokushima *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 387 (2008).
- [14] C. Huang *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **106**, 15214 (2009).
- [15] L. Weinhardt *et al.*, *J. Chem. Phys.* **136**, 144311 (2012).
- [16] M. Cavalleri *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **364**, 363 (2002).
- [17] O. Takahashi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 64307 (2006).
- [18] O. Fuchs *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 249802 (2008).
- [19] M. Odelius, *Phys. Rev. B* **79**, 144204 (2009).
- [20] M.P. Ljungberg *et al.*, *J Chem Phys* **134**, 044513 (2011).
- [21] T. Tokushima *et al.*, *J. Chem. Phys.* **136**, 044517 (2012).
- [22] M.N.R. Ashfold *et al.*, *Chem. Phys.* **84**, 35 (1984).
- [23] J.J. Max, and C. Chapados, *J. Chem. Phys.* **131**, 184505 (2009).
- [24] M. Fernández-Serra, and E Artacho, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016404 (2006).
- [25] N. English, and J. Tse, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 37801 (2011).
- [26] 例えば P.H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H.E. Stanley, *Nature* **360**, 324 (1992), あるいは日本語解説として, 三島修, 高圧力の科学と技術 **17**, 352 (2007).
- [27] K.T. Wikfeldt *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19918 (2011).

## 「原子衝突のキーワード」

### エキゾチック原子 (Exotic atoms)

通常の原子・分子は原子核(陽子・中性子)と電子で構成されている。これ以外の“特異な”粒子を含む原子をエキゾチック原子と呼ぶ。かつては素粒子原子とも呼ばれた[1]。狭義には(A)通常原子の電子が別の負電荷粒子に置き換わり、クーロン力で束縛された系を指すが、広義には(B)通常の原子核の代わりに正電荷の特異な粒子の周りに電子が束縛された原子や、(C)正負電荷粒子ともに特異な粒子からなる原子を含めることもある[2]。ほとんどは有限の寿命をもつ。

(A)には、ミュオン( $\mu$ )原子、パイ中間子( $\pi$ )原子、反陽子( $\bar{p}$ )原子などがある。いずれも加速器で生成した負電荷粒子を物質中に打ち込んで作る<sup>1</sup>。物質構成原子を次々にイオン化しながら減速し、やがてイオン化エネルギー以下になった負電荷粒子は、電子と置き換わって原子に束縛される。このとき、もとの電子とほぼ共鳴的に、同程度の軌道半径  $r(n)$ 、束縛エネルギー  $E(n)$  をもつ準位に収まり易い。ボーアの原子模型で考えると、原子核との間の換算質量  $M^*$  の粒子に対して  $r(n) \propto n^2/M^*$  であるから、1s 電子を置き換えたエキゾチック原子は  $n \sim \sqrt{M^*/m_e^*}$  程度の高励起準位に生成することがわかる<sup>2</sup>。

その後オーグメント遷移によって、また  $n$  の低い準位では X 線を放出しながら、脱励起を繰り返してカスケードする。X 線の測定によって準位寿命や占有分布を調べたり、物質の非破壊化学分析に利用できるほか、負電荷粒子の質量測定や量子電磁力学(QED)の検証手段となる。プロトニウム( $Pn = \bar{p}p$ )と違って媒質中でもマイクロ秒の長寿命を示す反陽子ヘリウム( $\bar{p}\text{He}^+ = \bar{p}\alpha e^-$ ) [3] の場合は、高励起準位間の可視光レーザー分光により 10 桁の精度で反陽子質量が決

定され、陽子との CPT 対称性のテストや陽子電子質量比の精密決定に貢献している [4, 5]。

ミュオン原子の 1s 状態は原子核と同程度のサイズになるため、原子核の電荷分布の測定に役立つ。ハドロンである  $\pi$  中間子の場合、原子捕獲後のカスケード途中で原子核に吸収されてしまうが、原子核反応で核内から叩き出した  $\pi$  中間子の 1s, 2p 原子準位をエネルギー測定する実験で、強い相互作用の理解が深まった [6]<sup>3</sup>。

エキゾチック分子の例としては  $\text{H}_2^+$  に類似の  $\text{dt}\mu$  (重陽子・三重陽子・負ミュオン) などが挙げられる。ミュオンが電子に比べて重いため、核間距離が非常に小さく、 $\text{dt}\mu \rightarrow \alpha + n + \mu^-$  という核融合反応の連鎖を引き起こすことができる。これをミュオン触媒核融合と呼び、ひところ盛んに研究されたが、実用に足るだけのエネルギー生産量には達していない。

(B) の例としては、ミュオニウム ( $\text{Mu} = \mu^+e^-$ ) やポジトロニウム ( $\text{Ps} = e^+e^-$ ) があり、水素原子の同位体と見なすことができる。超微細構造の精密マイクロ波分光により磁気モーメントの測定や、素粒子質量の決定に寄与している。

(C) の代表例は反陽子の周りを陽電子が周回する反水素原子 ( $\bar{\text{H}} = \bar{p}e^+$ ) だが、これは水素を CPT 変換した反原子である。真空中で無限大の寿命をもつはずで、実験的には電磁トラップ内で‘冷えた’反水素が合成されている。現在は磁場勾配を利用してケルビン温度の中性反水素原子をトラップするか、ビームとして取り出し、物質と反物質の間の CPT 対称性や重力の等価原理をテストすることを目標に実験研究が進められている [7]。 (東京大学 鳥居寛之)

### 参考文献

- [1] 伊藤泰明ほか著 “素粒子の科学” 学会出版センター (1985).
- [2] 市川行和ほか編 “原子分子物理学ハンドブック” 朝倉書店 (2012) p.412 (金井保之著) .
- [3] T. Yamazaki *et al.*, Phys. Rep. **63**, 183 (2002).
- [4] H. A. Torii *et al.*, Phys. Rev. A **59**, 223 (1999).
- [5] M. Hori *et al.*, Nature **475**, 484 (2011).
- [6] 板橋健太ほか, 日本物理学会誌, **52**, 354 (1997).
- [7] 黒田直史ほか, 日本物理学会誌, **66**, 594 (2011).

<sup>1</sup> 超低速ビームを利用した原子単一衝突実験で反陽子原子を生成する試みもあるが、観測に至っていない。

<sup>2</sup>  $m_e^*$  は電子の換算質量。電子の 200 倍程度の質量をもつミュオンや  $\pi$  中間子の原子に対して  $n \sim 14$ 、反陽子ヘリウム原子の場合は  $n \sim 38$ 。

<sup>3</sup> 更には、カイラル対称性の自発的破れに基づく物質質量の起源に迫ることが期待されている。その他、K 中間子原子はストレンジクォークを含むハイパー核の研究と密接に関連するなど、エキゾチック原子は原子核研究と結びつきが強い。

## 「原子衝突のキーワード」

### フントの規則 (Hund's rules)

前期量子論の時代にフント(F. Hund)によって経験的に導かれたフントの規則は、同じ軌道配置を有し、スピンおよび軌道角運動量が異なる一群の状態のエネルギー序列を予言する規則であり、次の三つの規則からなる: スピンが最大の状態が最低エネルギーを持つ(第1規則). スピン $S$ が最大の状態の中で軌道角運動量 $L$ が最大の状態が最低エネルギーを持つ(第2規則). 最外殻軌道への電子の占有が半閉殻以下の場合には、 $J = |\mathbf{S} + \mathbf{L}|$ が最小の状態が最低エネルギーを持ち、半閉殻以上の場合には $J$ が最大の状態が最低エネルギーを持つ(第3規則). 歴史的には、上記の第1および第2規則のみ、あるいは第1規則のみを指してフントの規則という場合もある.

これらの規則は若干の例外はあるものの、原子のみならず、分子や人工原子(量子ドット)についても成り立つことが知られており、原子衝突関連の研究に携わる者としては、何故この規則が広く成り立つのかについて興味を抱くところである. 以下、本稿では、最も良く研究されているHe原子の一電子励起状態について、歴史経緯に触れつつ第1規則が成り立つ起源を概説する.

Heの一電子励起状態は、電子配置が $(1s)(nl)$  ( $nl = 2s, 2p, 3s, \dots$ )のように表され、スピンが反平行な一重項と平行な三重項状態がある. フントの第1規則によると、スピン多重度が大きい三重項の方が一重項よりも低いエネルギーを持ち、実際実験的にもこのエネルギー関係は成り立っている. まず、1929年のスレーターの論文に基づく「伝統的解釈」においては、第1規則を次のように説明する. Heの一電子励起状態を表す軌道部分の波動関数は、単一スレーター行列式近似の下で、

$$\Psi^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{nl}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{nl}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)], \quad (1)$$

のように表される. 対称関数 $\Psi^+$ は一重項状態、

反対称関数 $\Psi^-$ は三重項状態を表す. これらの波動関数を用いてHeのハミルトニアン

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{2}{|\mathbf{r}_i|} \right) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (2)$$

の期待値を計算すると、次のことが分かる. まず、式(2)右辺第一項の一電子演算子の期待値は、一重項と三重項で同じになる. 一方、右辺第二項の電子間反発ポテンシャルの期待値については、一重項と三重項の間で交換積分

$$j = \langle \varphi_{1s} \varphi_{nl} | 1/r_{12} | \varphi_{nl} \varphi_{1s} \rangle \quad (3)$$

の二倍だけ値が異なる. よって、三重項が一重項よりも低いエネルギーをとるのは、三重項の方が電子間反発が $2j$ だけ小さいから、ということになる. この解釈は直感的にも分かりやすい. 三重項では、 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ の位置にフェルミ孔を持つため電子間反発の発散点を避けることができ、それ故その期待値が小さくなることが予想されるからである. 一方、1964-65年にデイビッドソンによって初めての電子状態計算が行われ、実は三重項の方が一重項よりも電子間反発が大きいことが示された. つまり、「電子間反発が小さいから三重項は低いエネルギーを持つ」という伝統的解釈を真っ向から否定する結果が示されたわけである. ではどのようにして三重項は一重項よりもエネルギーが低下するのかというと、式(2)右辺第一項の中の原子核による引力効果が、第二項の電子間反発を補う以上に大きい、というのがその理由になる. つまり、三重項の外殻軌道 $\varphi_{nl}$ は一重項の軌道と全く同じではなく、最適化すると一重項よりも核付近に収縮し、それ故核引力ポテンシャルによる位置エネルギーが大きく低下するのである. この「核引力ポテンシャルの低下によって全エネルギーが低下する」という理解は、Heのみならず他の中性原子においても正しいことが示されている. しかし何故三重項の軌道が一重項よりも収縮するのかについては、現在でもコンセンサスが得られていない. 著者は最近「共役フェルミ孔」という概念によってその理由を明らかにしているが、それについてはまた別の機会があれば紹介したい. (日本大学 佐甲徳栄)

## 「原子衝突のキーワード」

### ブライツ相互作用(Breit interaction)

2つの流れる電子の間には磁気相互作用がはたらく。電子の流れの間に生じる磁気相互作用のエネルギーは、電子の速度が増すほど大きくなる。これはまさに古典電磁気学で、電流から生じるベクトルポテンシャルと、別の電流ベクトルの内積として表されるものである。したがってその大きさは、クーロン相互作用に対して、電子の速度の期待値 $v$ と光の速度 $c$ の比の平方 $(v/c)^2$ 、すなわち原子に束縛されている電子であれば、原子番号 $Z$ と微細構造定数 $\alpha(\cong 1/137)$ の積の平方 $(Z\alpha)^2$ 程度になる。量子論的には、これに加えて、同程度の大きさで、電子固有のスピンのによる磁気相互作用も生じる。以上の相互作用は、提案者 G. Breit の名字を取ってブライツ相互作用と呼ばれる [1]。

量子電磁力学の枠組みでは、電子間相互作用は仮想光子の伝播を介して記述されるが、1個の仮想光子のやり取りに伴ってクーロン相互作用と磁気相互作用が現れる。具体的に書くと、2つの電子がやり取りする周波数 $\omega$ の1個の仮想光子の波動関数に対してクーロン・ゲージをとった場合には、距離 $r$ だけ離れた電子間の磁気相互作用エネルギー $U$ は原子単位系で次のように表せる。

$$U(r) = -\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2 \frac{e^{i\omega r/c}}{r} + (\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{v}_1)(\vec{\alpha}_2 \cdot \vec{v}_2) \frac{e^{i\omega r/c} - 1}{\omega^2 r/c^2}$$

ここで、 $\vec{\alpha}$ はディラックの $4 \times 4$ 行列で、パウリ行列 $\vec{\sigma}$ を使って次のように書ける。

$$\vec{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{bmatrix}$$

$\vec{\alpha}$ 行列は期待値 $v/c$ を与える速度演算子なので、磁気相互作用エネルギーの大きさは $(v/c)^2$ 程度であることが式から直ちに分かる。この磁気相互作用エネルギーは、仮想光子の波動関数の横成分(伝播方向と直交する成分)から生じるもので、有限の速度で仮想光子が伝播する時間 $\tau = r/c$ だけの遅延効果を指数関数が表している。例えば、仮想光子が $1 \text{ \AA}$ 程度離れた電子の間を飛び移る時間に、指数関数の位相が $\pi/2$ だけ変化するには、高エネルギーの X 線の周波数( $10^{18} \text{ Hz}$ 以上)が必要である。軽元素原子では、電子間の

相互作用により生じる電子遷移に伴ってやり取りされる仮想光子の周波数はそれよりずっと小さい。その場合には、指数関数を $1/c(= \alpha)$ の冪で展開し、低次の項だけを考えればよい。磁気相互作用エネルギーを $\alpha$ の二次の項までで整理すると、仮想光子の周波数に依存する項が陽に現れず、次式のようになる。

$$U_B(r) = -\frac{\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2}{r} + \frac{\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2 - (\vec{\alpha}_1 \cdot \hat{r})(\vec{\alpha}_2 \cdot \hat{r})}{2r}$$

ここで、 $\hat{r}$ は単位ベクトル $\vec{r}/r$ である。これが、いわゆるブライツ相互作用エネルギーである。第一項は磁気相互作用エネルギーの静的な成分、第二項は指数関数を冪展開したときの二次の項から生じるもので、遅延効果の成分を表している。これに対して、周波数依存性を陽に含む磁気相互作用エネルギー $U$ は、一般化ブライツ相互作用エネルギーと呼ばれている。最近、重元素多価イオンによる高エネルギー電子の二電子性捕獲過程において、顕著な遅延効果が実験的に観測されている [2]。

ブライツ相互作用エネルギー $U_B$ は、その非相対論的近似(パウリ近似と呼ばれる)において、電子間の軌道-軌道、スピン-軌道、スピン-スピン相互作用の成分に分けて表すことができる。軌道-軌道相互作用はクーロン相互作用と同じような長距離相互作用( $r^{-1}$ に比例)である。一方、スピン-軌道( $r^{-3}$ に比例)とスピン-スピン相互作用( $r^{-3}$ に比例する成分と、接触型 $\delta(r)$ の成分をもつ)は短距離相互作用であり、多重項準位の微細構造分裂に寄与する。このうちスピン-軌道相互作用の効果によって、ヘリウム原子の三重項 $2^3P$ の微細構造準位が逆転する( $J = 2, 1, 0$ の順に高くなる)ことが知られている [3]。

(核融合研 加藤太治)

### 参考文献

- [1] G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553 (1929).
- [2] N. Nakamura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 073203 (2008).
- [3] H.A. Bethe, and E.E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Springer-Verlag, Berlin, Cöttingen, Heidelberg, 1957) Sect. 40.



---

## 2012 年度 役員・委員会等

### 会長

高橋正彦（東北大学）

### 幹事

渡部直樹（北海道大学）（副会長）                      森下 亨（電気通信大学）

足立純一（高エネルギー加速器研究機構）              星野正光（上智大学）

### 運営委員

石井邦和（奈良女子大学）                                  高口博志（広島大学）

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）                                      渡辺信一（電気通信大学）

足立純一（高エネルギー加速器研究機構）              岸本直樹（東北大学）

小島隆夫（理化学研究所）                                      富田成夫（筑波大学）

日高 宏（北海道大学）                                          渡部直樹（北海道大学）

渡辺 昇（東北大学）

### 会計監事

城丸春夫（首都大学東京）

中村義春

### 常置委員会等

編集委員会                                                          委員長： 渡部直樹（北海道大学）

行事委員会                                                              委員長： 森下 亨（電気通信大学）

広報渉外委員会                                                          委員長： 足立純一（高エネルギー加速器研究機構）

若手奨励賞選考委員会                                                  委員長： 大野公一（豊田理化学研究所）

国際会議発表奨励者選考委員会                                          委員長： 高橋正彦（東北大学）

学会事務局                                                                  担当幹事： 星野正光（上智大学）

### 編集委員会

足立純一，岸本直樹，長嶋泰之，中井陽一，羽馬哲也，早川滋雄，日高 宏

森林健悟，渡部直樹

---

しょうとつ 第10巻 第1号 （通巻 50 号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2013

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

発行: 2013 年 1 月 15 日

配信: 原子衝突学会 事務局

<acr-post@bunken.co.jp>