

しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.16 Issue2

2019

解説

放射計による自由電子レーザーのパワーの絶対測定

田中隆宏

キーワード

レーザーフィラメント

松田晃孝

新しい風

原子から分子クラスターまで：衝突の観点から

山川紘一郎

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

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

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



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

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

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

イノベーションサイエンス株式会社



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

株式会社オプティマ

Optima Corp.

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

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

enago[™]

<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/>

スウェージロック・ジャパン

Swagelok

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

スペクトラ・フィジックス株式会社



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

ソーラボジャパン株式会社



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

ツジ電子株式会社



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

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/>

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/>

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

第 16 卷 第 2 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

解説 放射計による自由電子レーザーのパワーの絶対測定	田中隆宏 ... 28
原子衝突のキーワード レーザーフィラメント	松田晃孝 ... 40
原子衝突の新しい風 原子から分子クラスターまで:衝突の観点から	山川紘一郎 ... 41
2019 年度国際会議発表奨励賞募集要項	顕彰委員会委員長 ... 44
原子衝突学会役員選挙の結果	2018 年度選挙管理委員会 ... 44
第 26 回原子衝突セミナーのお知らせ	行事委員会委員長 ... 44
別冊しょうとつ第 3 号～第 6 号刊行のお知らせ	編集委員会委員長 ... 45
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局 ... 45
ユーザー名とパスワード	... 46

放射計による自由電子レーザーのパワーの絶対測定

田中隆宏

産業技術総合研究所 分析計測標準研究部門 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

takahiro-tanaka@aist.go.jp

平成 31 年 2 月 19 日原稿受付

自由電子レーザーが極端紫外から X 線の波長域の光源として実用化された。自己増幅自発放射と呼ばれる発振方式の自由電子レーザーではレーザーパルス毎のランダムな強度変動が発振原理上避けられないため、パルス強度モニターが必須となる。筆者らの研究グループでは、極低温放射計を国家標準器とした放射光軟 X 線フルエンス標準の供給を行っている。この技術基盤を活かし、自由電子レーザーの強度を絶対測定するため、放射計の開発を進めている。本稿では、放射計についての簡単な解説とともに、筆者らが開発した放射計を使った自由電子レーザーの絶対強度測定ならびにパルス強度モニターの校正結果を紹介する。

1. はじめに

21 世紀に入り、極端紫外 (Extreme Ultra Violet: EUV) から X 線にかけての波長域の新しい光源として、自由電子レーザー (Free-Electron Laser: FEL) が実用化された。FEL は、光速近くまで加速した電子を周期的な磁場の中で蛇行運動させた際に発生する自発放射と電子との共鳴的な相互作用によって発振するレーザーである。FEL の発振原理はスタンフォード大学の John Madey が 1960 年代に考案し、1970 年代に赤外域での発振により実証された[1, 2]。これは共振器型 FEL と呼ばれ、アンジュレータ (電子を蛇行運動させるための周期的な磁石列) の両側に高反射率ミラーを設置して光共振器を構成し、光共振器中に閉じ込めた光と電子とを何度も共鳴的に相互作用させることによって光に対する高い増幅率を得る方式である。FEL には、電子の加速エネルギーや周期磁場の強度を変えることによって、発振波長を自由に選択できるメリットがある。しかし、EUV よりも短波長域では直入射条件で高反射率のミラー材が無いため、共振器型 FEL は主に赤外から可視光の波長域の光源として利用されている。EUV よりも短波長での FEL では、光共振器の代わりに長尺のアンジュレータを用いてシングルパスで一気に飽和レベルまで増幅する自己増幅自発放射

(Self-Amplified Spontaneous Emission: SASE) と呼ばれる方式が開発された (SASE 型 FEL) [3, 4]。しかし、この SASE 型 FEL では自発放射を増幅するため、時間コヒーレンスが不十分となり、各 FEL パルスの時間構造とスペクトル構造はマルチスパイク状 (マルチモード) となる上、その形状はパルス毎にランダムに変化する。この時間コヒーレンスを改善するため、コヒーレントな光を種光として外部から入射するシード型 FEL が、EUV から X 線の波長域のフルコヒーレントな光源として開発もしくは実用化されている[5-9]。EUV から X 線波長域の FEL には、フェムト秒オーダーの短いパルス幅、ギガワットに達する高いピーク強度、高いコヒーレンス、といった従来の光源には無い特徴がある。

稼働中の SASE 型 FEL は、EUV の波長域ではドイツの FLASH (Free electron LASer in Hamburg) [10]、X 線の波長域ではアメリカの LCLS (Linac Coherent Light Source, ただし LCLS II へのアップグレード中) [11]、日本の SACLA (SPring-8 Angstrom Compact free electron LASer) [12]、韓国の PAL-XFEL (Pohang Accelerator Laboratory XFEL) [13]、スイスの SwissFEL [14]、欧州 (設置場所はドイツ) の European-XFEL [15] がある。シード型 FEL では、イタリアの FERMI (Free Electron

laser Radiation for Multidisciplinary Investigations) [8, 9]がユーザー利用運転を行っている。

FEL の絶対強度は、光源性能を表す単なる物理量だけではなく、FEL 利用実験でも重要となる。さらに、FEL の光源性能の向上や、光学素子材料の評価(特に損傷の閾値の評価)においても FEL の絶対強度は欠かせない基本量のひとつである。特に SASE 型 FEL では、FEL パルス毎の強度変動が原理的に避けられないため、パルス強度モニターが必須となる。しかし、非常に強力な超短パルス光源である FEL は、放射光施設などで利用されているフォトダイオードなどの既存の光強度測定器を飽和もしくは損傷させるため、FEL に特化した測定技術の開発が求められる。

著者の研究グループでは、極低温放射計を国家標準器とした放射光軟 X 線フルエンス標準の開発・維持・供給を行っている。そこで、この技術基盤を活かし、FEL の絶対強度の測定が可能な極低温放射計を開発した。SACLA ならびにそのプロトタイプ SCSS (SPring-8 Compact SASE Source) [16]において、この極低温放射計による FEL の絶対強度の測定を世界に先駆けて成功させ、放射計の FEL 強度測定に対する有用性を証明した[17-19]。その後、FEL の出力の向上に対応するため、極低温放射計から常温放射計、そして小型常温放射計へと改良を重ね、放射計の操作性やダイナミックレンジの向上を進めてきた。以降の章では、放射計の動作原理等を簡単に解説し、放射計を用いた放射光や FEL の強度の絶対値の測定や、SACLA でのパルス強度モニターの校正結果を中心に紹介する。

2. 極低温放射計

2.1 極低温放射計の概要

放射計は、1890 年代に Angstrom と Kurlbaum によって考案された[20, 21]。放射計は、入射放射に対する吸収体である受光部の入射放射による温度変化の測定を基にした熱型検出器の一種である。入射放射の強度の絶対値は、入射放射による受光部の加熱(放射加熱)を、それと等価な電気加熱に置換することによって求められる。

したがって、放射計では、①受光部の入射放射に対する高い吸収率と、②放射加熱と電気加熱と

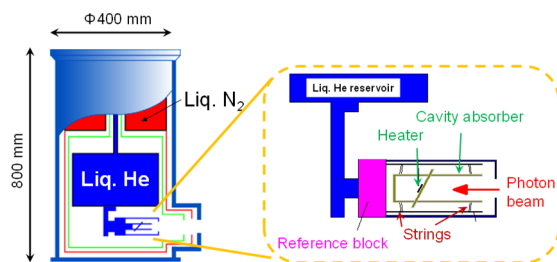


図 1: 極低温放射計の模式図。(左)全体、(右)受光部。(Reprinted from Publication [25], with permission from Elsevier.)

の等価性、の 2 つが入射放射の強度の絶対測定を達成する上で肝要となる。

放射計の一種である極低温放射計は、放射計が考案された約 100 年後の 1980 年代に、Quinn と Martin によって開発された[22, 23]。極低温放射計を強度安定化レーザーと組み合わせることにより、主に赤外から可視光の波長域の光強度の標準供給が可能となった。そして、シンクロトロン放射光の登場によって、真空紫外線 (Vacuum Ultra Violet: VUV) や X 線などの短波長域での放射パワーの絶対測定にも応用されるようになった。筆者の研究グループにおいても主に軟 X 線領域のシンクロトロン放射光用の極低温放射計を開発し、90~3900 eV の光子エネルギー領域でのフォトダイオードの分光応答度の校正を行っている[24]。筆者の研究グループが所有する国家標準器である極低温放射計の模式図を図 1 に示す。

極低温放射計は、受光部ならびに温度基準ブロックで主に構成される。温度基準ブロックは受光部に対するヒートシンクとして機能する。受光部は、円筒状のキャビティ構造となっている。受光部の入射孔の直径は約 10 mm である。そのため、ビーム径は直径 2~3 mm 程度に絞る必要があり、指向性の高いレーザーや放射光が主な測定対象となる。ビーム径が入射孔よりも細いため、入射放射は閉口端の中央部分の一部分のみに当たり、入射放射の吸収のほとんどは閉口端で生じる。しかし、入射放射のパワーが全て閉口端で吸収されるわけではなく、当然、閉口端から光電子、蛍光、反射などが生じる。これらの取りこぼしによる吸収損失を避けるため、閉口端を 30 度傾けて円筒部で再吸収している。受光部の素材は、シンクロトロン放射光用では、閉口端ならびに円筒部ともに壁

厚 0.1 mm の銅 (Cu) で、光子エネルギー約 5 keV までカバーしている。しかし、FEL の測定では、光子エネルギー 10 keV 以上も測定の対象となるため、この受光部では不十分であった。また、高次光の強度を定量測定するためにも高い光子エネルギーまでカバーする受光部が必要となる。そこで、モンテカルロシミュレーション (Eelectron Gamma Shower version 5: EGS5) を使い、高い光子エネルギーにまで対応した受光部の設計を行った[25]。その結果、FEL 用の受光部は、閉口端を壁厚 1 mm の金 (Au)、円筒部を壁厚 0.1 mm の Cu 製とした。40 keV の光子に対する吸収率は、シンクロトロン放射光用の受光部 (以下、Cu/Cu) では約 40% であったが、この FEL 用の受光部 (Au/Cu) では 99.7% に達し、高エネルギー光子に対する吸収率が劇的に改善した。この Cu/Cu と Au/Cu の二種類の受光部の同等性を 2 keV 近辺のシンクロトロン放射光を使って評価した結果、測定の不確かさの 0.4% 以内の範囲で、この二種類の受光部が同等であることを確認した[25]。

さて、極低温放射計はその名前の通り、放射パワーを実際に測定する際は、受光部や温度基準ブロックを液体ヘリウム温度 (約 4 K) に冷却する。受光部の素材である Cu や Au は液体ヘリウム温度まで冷却すると、常温 (約 300 K) の時と比較して、比熱容量 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) が約 1000 分の 1、熱伝導率は約 10 倍になる。比熱容量は受光部の感度 ($\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$) と密接に関係しており、極低温環境下で動作させることによって 10^{-9} W オーダーの微弱なパワーにも応答が可能となる。非常に高い精度を誇るため、多くの国で国家標準器として採用されている[26, 27]。また、受光部の素材の極低温下における高い熱伝導率により、電気加熱と放射加熱との等価性が担保される (不確かさ: 0.1% 未満)。受光部やその周囲が極低温であるため、熱輻射による受光部からの外部 (主にヒートシンク) への熱の流出の影響は無視できる。極低温放射計の内部は高真空 ($\sim 10^{-5}$ Pa) であるため、気体分子による熱伝達 (対流) による熱の伝達も無視できる。したがって、極低温放射計において考慮すべき受光部からの熱の流出は、受光部とヒートシンクをつないでいるワイヤーを介した熱伝導のみとなる。

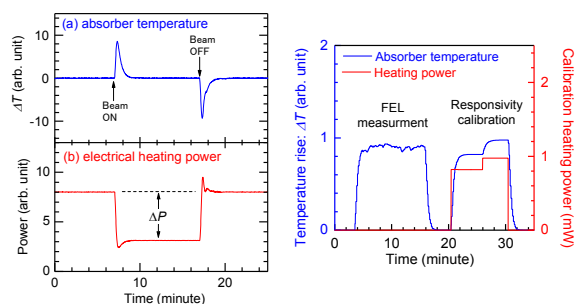


図 2: 放射計の各運転モードの概略図. (左) Active mode での運転の一例 (入射放射のパワーは ΔP として測定), (右) Passive mode での運転の一例 (測定する放射パワー付近で、受光部の熱的感度をヒーター加熱で校正する)。

前述の通り、極低温放射計では、入射放射の絶対強度は、放射加熱を電気加熱に置換することにより求められる。電気加熱への置換方法、つまり極低温放射計の運転方法には、(i) Active mode (closed loop) と (ii) Passive mode (open loop) の二種類が広く用いられている。図 2 に両運転モードの概要図を示す。

(i) の active mode では、入射放射の有無に関わらず受光部の温度が常に一定になるようにヒーター加熱の電力を PID 制御 (Proportional-Integral-Differential) する。この時、入射放射が受光部に吸収されると、放射加熱のパワーの分だけヒーターへの投入電力が減少する (ΔP)。この加熱電力の差分から入射放射の放射パワーの絶対値が求められる。したがって、入射放射の強度が ΔP として即時的に求めることができる。一方、(ii) の passive mode では、ヒーターによる受光部の温度制御は行わない。そのため、入射放射が受光部に吸収されると、受光部の温度は、入射放射の強度 (熱の流入) と、受光部からの熱の流失とのバランスが取れたところで落ち着く。そして、受光部のヒーターの加熱電力と温度上昇との関係である熱的感度 ($\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$) を使い、入射放射による温度上昇から放射パワーの絶対値が求められる。なお、外部の輻射強度が環境温度に依存するため、熱的感度も環境温度によって変化する。そのため、特に精度の高い測定が必要な時は、入射放射の測定毎に熱的感度の校正を行う必要がある。(i) と (ii) のどちらの場合でも、入射放射の強度は電力置換され、SI 単位系にトレーサブルとなる。なお、こ

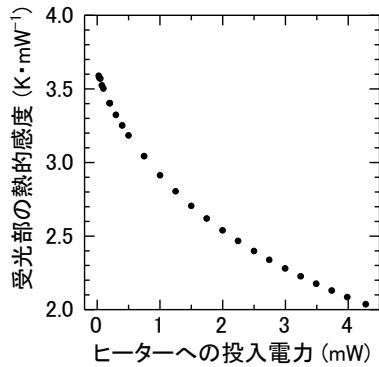


図3: 受光部(Au/Cu)の熱的感度の電力依存性。(Reprinted from Publication [25], with permission from Elsevier.)

の受光部のヒーターは、放射加熱と電気加熱との間で受光部の温度分布の違いが最小となるように、入射放射が当たる閉口端の中心、つまり入射放射が当たる部分の裏側に設置している。

筆者らの極低温放射計ではこの(ii)を採用しており、熱的感度は、SIトレーサブルな(既知の)電力を受光部のヒーターに印加することによって求めている。一例として、Au/Cuの受光部の熱的感度のヒーター電力依存性を図3に示す[25]。

図3から分かる通り、数十 μW 程度の放射パワーのシンクロtron放射光に対する受光部の感度は高い。しかし、ヒーターへの投入電力、つまり受光部の温度が高くなるほど受光部の熱的感度は減少する。これは、受光部の素材であるAuやCuの比熱容量の温度依存性や、受光部からヒートシンクへの熱の流出の増加などに起因している。この熱的感度のパワー依存性のため、極低温放射計で広いパワー範囲にわたって測定する場合は、熱的感度の校正に注意を払わなければならない。

極低温放射計の開発後は、海外の標準との同等性の検証が重要となる。筆者の研究グループの極低温放射計の海外の標準との同等性を確認するため、ドイツの国家計量標準を担っているドイツ物理工学研究所(Physikalisch-Technische Bundesanstalt: PTB)との二国間国際比較を実施した[28]。具体的には、日本とドイツのそれぞれの機関で二種類のシリコンフォトダイオードを校正し、両機関で得られた校正結果である分光応答度を比較した。なお、分光応答度とは単色光に対するシリコンフォトダイオードの感度を意味し、単位は

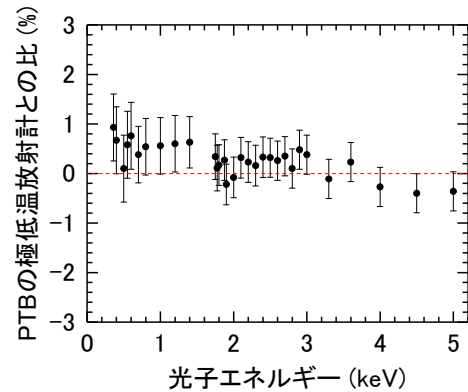


図4: 300 eV ~ 5 keV 領域でのフォトダイオードの分光応答度に関するドイツとの二国間比較の結果の一例[28]。

$\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$ である。筆者らの校正は、次のように光子エネルギー範囲別に2つの放射光施設で実施した。

- 360~2400 eV: SPring-8 BL27SU [29]
- 2500~5000 eV: KEK PF BL11B [30]

SPring-8とKEKのどちらの放射光施設での校正でも、放射パワーは約 $10 \mu\text{W}$ で行った。極低温放射計によるフォトダイオードの校正の典型的な不確かさは、 1σ で 0.39% である。なお、ドイツ(PTB)での校正は、PTB 所有の極低温放射計を使って BESSY II において実施された。比較の結果の一部を図4に示す。

図4に示す通り、両国の校正結果の違いは1%以内であった。これは、各国の校正結果の不確かさの二乗和平方根で表される比較の不確かさ(図3中のエラーバー)よりも小さく、不確かさの範囲内の両国の計量標準の同等性を意味している。

2.2 極低温放射計による FEL の絶対強度測定

前述の通り、SASE方式ではFELのパルスエネルギーや空間分布などの諸パラメータのFELパルス毎の揺らぎはFELの発生原理上避けられない。そのため、強度測定を含めた光診断測定は、FEL利用実験と並行して非破壊的に行う必要がある。さらに、FELの高い空間コヒーレンスのため、光学素子の表面の凹凸やモニターに密度の不均一性があるとスペckルパターンとよばれる干渉パターンが生じる。通常、このようなスペckルパター

ンは実験では不要となるため、光学素子やモニターにはスペックルフリーな高い品質が求められる。そのため、FEL の強度モニターには、ガスモニターと呼ばれる気体の電離を利用したモニターが多く施設で利用されている。ガスモニターで利用される気体は、Ar や Xe などの希ガスが多い。その中でも、PTB と DESY が主体となって開発した Gas Monitor Detector (GMD) は、各 FEL パルスの相対位置と絶対強度を非破壊的に測定できるため、多くの FEL 施設で利用されている。GMD では、ターゲット気体と FEL との相互作用で生じた電子とイオンの両方を測定している。この時のイオン電流の値に、ターゲット気体のイオン化断面積、平均イオン価数、ガス圧力、電離体積などの諸パラメータを積算・除算することによって、FEL のレーザーパワーの絶対値を 5% 程度の不確かさで求めることができる。イオンと電子のそれぞれの検出面は、ビーム軸に対して斜め入ったスリットで二分割されている。この二枚の電極の信号強度の違いからビーム位置を知ることができるようになっている。ここでは GMD の詳細については割愛するので、興味のある方は文献[31-33]を参照してほしい。

気体の電離を利用したモニターの他に、数 keV 以上の光子エネルギーでは、薄膜を利用したビームモニター(Beam Position Monitor: BPM)も利用されている[34]。BPM は、FEL ビームの軸上に設置したダイヤモンドや Si₃N₄ などの薄膜と、その薄膜の上流側に FEL ビーム軸を囲むように上下左右に配置した 4 台のフォトダイオードで構成される(図 5 参照)。BPM では、薄膜からの散乱線を 4 台のフォトダイオードで測定し、FEL のパルスエネルギーとビームの重心位置を求めている。BPM は SACLA の硬 X 線 FEL ビームラインの BL2 と BL3 のオンライン強度モニターとして利用されている。BPM はコンパクトな装置であるため、ビームライン上の様々な位置で FEL ビーム輸送の診断ができる利点がある。しかし、BPM で得られる FEL のパルスエネルギーは相対値であるため、絶対値を得るためには感度を校正する必要がある。

そこで、筆者らの極低温放射計を SACLA の硬 X 線の FEL のビームライン BL3[35]に設置し、SACLA のレーザーパワーの絶対測定ならびに

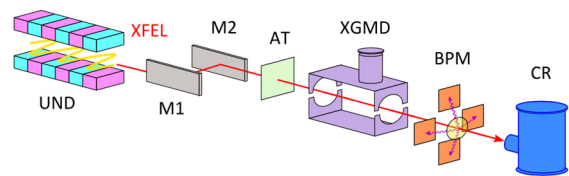


図 5: SACLA の BL3 における XFEL の強度測定の比較実験の配置の概略図。UND: アンジュレータ; M1, M2: ミラー; AT: アッテネータ; CR: 極低温放射計。(Reproduced from [19], with the permission of AIP Publishing.)

BPM の感度校正を行った。さらに同時に、ドイツの GMD (X-ray GMD: XGMD) もこの BL3 に設置し、XGMD と極低温放射計のそれぞれの測定器が示すパルスエネルギーの絶対値の比較実験も行った[19]。なお、EUV の波長域の FEL でも同様の比較実験を SCSS で行っている[17, 18]。SACLA の BL3 での実験のレイアウトを図 5 に示す。ドイツの XGMD と SACLA に常設の BPM は透過型のモニターであるため、極低温放射計が下流側となるように 3 種類の強度測定器をビームライン上にタンデムに配置し、FEL の強度を 3 台で同時に測定した。XFEL のパルスの繰り返し周波数は 10 Hz で行った。これに対して極低温放射計および XGMD の時定数は共に 10 秒程度であるため、どちらの測定器も時定数で平均化されたレーザーパワーを測定していることになる。そこで、

表 1: SACLA の BL3 における XFEL 強度測定の比較結果ならびに BPM の校正結果 (BPM の感度は、不確かさの小さい極低温放射計によって求めたパルスエネルギー絶対値を使って算出している)。(Reproduced from [19], with the permission of AIP Publishing.)

光子エネルギー (keV)	パルスエネルギー (μJ)		BPM の感度 (μC/J)
	極低温放射計	XGMD	
4.4	32.26	32.9	7.07
5.8	104.2	106.6	19.69
9.6	95.3	93.9	22.68
13.6	42.2	40.8	13.59
16.8	0.96	--	9.36

この比較実験では、両測定器とも2分間の平均のレーザーパワーを測定し、この2分間の平均レーザーパワーを繰り返し周波数で除すことにより、平均のパルスエネルギーを算出し、比較した。

表1にSACLA BL3におけるXFEL強度測定の比較結果ならびにBPMの校正結果を示す。極低温放射計とXGMDのパルスエネルギーの測定結果の違いは最大で約4%であった。この違いは、比較の不確かさの6%以内であった。したがって、この比較の不確かさの範囲内の、FELの絶対強度測定における熱量測定(極低温放射計)と電荷測定(XGMD)との同等性が証明された。また、BPMの感度を校正することにより、BPMの表示値をパルスエネルギーの絶対値に換算することが可能となった。

この実験ではアッテネータの厚みを変えてレーザーパワーの減衰曲線を極低温放射計で測定し、高次光の割合の評価も行った。図6に各光子エネルギーでの減衰曲線を示す。FELビーム中の波長が基本波のみの単色(本実験では分光器を通していないので厳密には準単色のピンクビームである)であれば、図6(a)に示すようにアッテネータの厚みに対して強度は指数関数的に単調に減少する(Beer-Lambertの法則)。一方、高次光が含まれている場合、図6(b)のように減衰曲線は基本波と高次光の和となる。図6(b)から、4.4 keVでの高次光である3次光の割合は約1%であることが分かった。なお、その他の光子エネルギーでの高次光の割合は1%未満であった。

3. FEL用の新しい放射計の開発

3.1 常温駆動型の放射計(常温放射計)

前述の極低温放射計を用いたFELの絶対強度測定により、FELの絶対強度測定に対する極低温放射計の妥当性は証明された。しかし、極低温放射計をFELの強度測定に使う上での最大の問題は、パワーの測定範囲がFELの出力範囲をカバーできない点である。具体的には、筆者らの極低温放射計の測定上限は約4 mWであり、XFELの出力は数十mW以上(近年では数ワット)である。この極低温放射計の測定上限は、極低温放射計の内部に使用している超電導ワイヤー(NbTi)の転移温度(約10 K)に主に起因している。

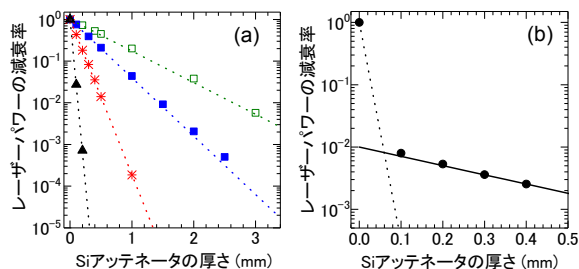


図6: SACLAのBL3におけるXFELのレーザーパワーの減衰曲線の測定結果。(a)光子エネルギー5.8 keV(▲), 9.6 keV(*), 13.6 keV(■), 16.8 keV(□), 破線は各基本波のエネルギーでの減衰曲線の理論値, (b)光子エネルギー4.4 keV(●), 実線は3次光の減衰曲線の理論値。(Reproduced from [19], with the permission of AIP Publishing.)

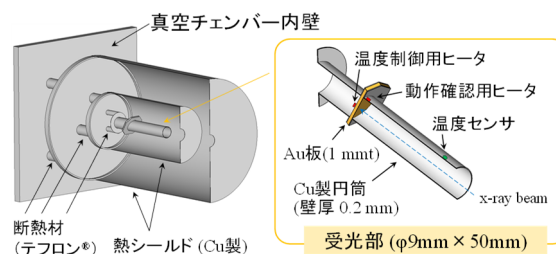


図7: 常温放射計の模式図。(左)全体図, (右)受光部の拡大図。(Reproduced from [36], with the permission of AIP Publishing.)

FELの出力の全範囲で絶対強度を測定することは、オンライン測定器の線形性の検証には必須となる。さらに、冷却に液体ヘリウムを使用するため、①装置の大型化、②取り扱いの煩雑性、③冷媒のランニングコスト、④冷却準備期間(3~4日)、なども課題となっていた。

以上のような背景のもと、極低温放射計の操作性の向上とパワー測定のダイナミックレンジの拡張を目指し、動作温度範囲に制約のない常温駆動型の放射計である常温放射計を開発した[36, 37]。図7に常温放射計の概略図を示す。

常温放射計の受光部は極低温放射計のものと同じの構造となっている。常温放射計では、運転モードは前述の(i)のActive modeを採用している。受光部の周囲は円筒型の熱シールドによって二重に囲われている。受光部ならびに各熱シールドのそれぞれには、温度センサー(NTCサーミスタ)とヒータ(チップ抵抗)が取り付けられている。受光部ならびに二重の熱シールドの各温度が一定に

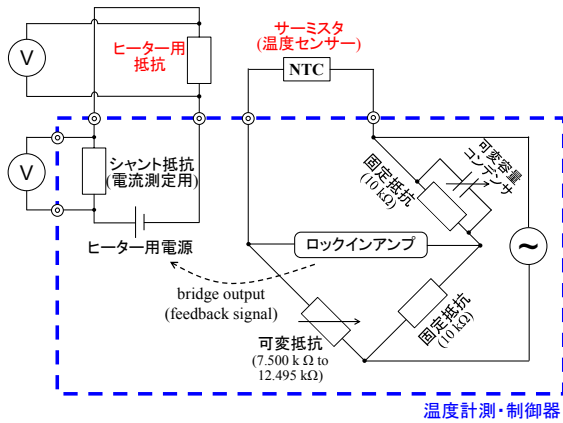


図 8: 常温放射計用に開発した温度測定・制御装置(1ch 分). 青い点線の四角の外側は, 外部接続機器・素子を表す. (Reproduced from [36], with the permission of AIP Publishing.)

なるように, 各ヒーター出力を PID 制御している. この時, 受光部と二重の熱シールドの各温度が, (受光部) > (内側熱シールド) > (外側熱シールド) > (真空チェンバーならびに室温) となるように制御し, 受光部からの熱の流れが一方向になるようにしている. なお, 常温放射計では前述の 2 つの運転モードとは別に準断熱モードもある. この準断熱モードでは, 一定時間の入射放射パワーの積分値を測定することができる(詳細は文献[38]を参照). これは微弱なパワーを測定する際には有用な方法である.

常温放射計は 300 K 付近の常温動作であるため, 極低温放射計のような動作温度の制約が無く, より高いパワーの測定が可能となる(ただし, 受光部材の融解温度未満という制限はある). しかし, 常温動作では極低温環境下と異なり受光部の熱的感度が著しく低下するため, 高精度な温度計測系を開発する必要がある. そこで, 3 チャンネル(受光部ならびに二重の熱シールド)の可搬型の温度計測・制御装置を新たに開発した. 図 8 に温度計測・制御回路(1 チャンネル分)を示す. 温度センサーである NTC サーミスタの 300 K における抵抗値は約 9.5 k Ω であり, また, その感度は約 -370 Ω /K である. 温度変化の測定, つまり抵抗値の変化の測定には, 交流のホイートストンブリッジとロックインアンプを組み合わせた回路を採用した. ブリッジ回路の可変容量コンデンサにより位相を調整できるようになっている. ブリッジ出力の分解能は 10 nV であり, 温度測定の分解能に換算する

表 2: 常温放射計のパワー測定における不確かさのバジェット表.

要因	相対標準不確かさ (%)	
	0.1 mW	> 1 mW
受光部の吸収率	0.15	0.15
電力測定	0.01	0.01
ワイヤー加熱	0.12	0.12
電気加熱と放射加熱の非等価性	0.58	0.58
バイアス電力の安定性	0.7	0.1
再現性	0.49	0.1
合成標準不確かさ (Overall)	1.0	0.62

と数十 μ K に相当する. また, 温度制御用のヒーターは 4 線式となっており, ヒーター結線用のワイヤーによる加熱の誤差(不確かさ)を最小限にしている. ヒーター抵抗への電流を測定するため, ヒーター用回路には抵抗値が既知のシャント抵抗が直列に接続されている. この温度計測・制御回路の 3 セットを常温放射計の制御装置として一台にまとめた(外形寸法: 20 cm \times 43 cm \times 45 cm).

絶対測定を行う上で, 誤差(不確かさ)の評価は必要不可欠である. 常温放射計による放射パワー測定の不確かさの内訳を表 2 にまとめた. なお, この内訳表のことを不確かさのバジェット表という.

受光部の吸収率の不確かさは, モンテカルロシミュレーションの計算精度に起因する. 電力測定の不確かさは, ヒーターへの投入電力の測定の不確かさ(つまり, 図 8 に示した 2 台の電圧計の校正精度とシャント抵抗の抵抗値の精度)を表す. ワイヤー加熱の不確かさは, ヒーター用チップ抵抗加熱と同時に生じるヒーター結線用のワイヤーによる加熱を意味する. 常温駆動ではヒーターの結線用のワイヤーの抵抗は無視できない. 受光部と接している長さ分のワイヤーの抵抗値とヒーターの抵抗値(2 k Ω)との比により評価した. 常温放射計の不確かさ要因で主要となるのが, 電気加熱と放射加熱との非等価性である. 受光部材の熱伝導率は, 極低温環境下と比べると常温では 1 桁程度低い. そのため, 電気加熱と放射加熱との間で, 受光部内での温度分布の違いが生じる可能性が

ある。この非等価性を評価するため、温度制御用ヒーターとは別の外部加熱用ヒーターを、受光部の様々な位置に取り付けて温度分布の影響を調べた。その結果、表 2 に示すようにパワーによらず一律 0.58% であることが分かった。バイアス電力の安定性は、放射パワーの測定前後での温度制御用ヒーターへの投入電力の安定性ならびに制御精度である。この要因は環境温度の安定性に左右されるが、表 2 では放射光施設や FEL 施設での典型的な値を示している。なお、バイアス電力の制御精度は約 $5 \mu\text{W}$ であるため、常温放射計のパワーの測定下限は約 $10 \mu\text{W}$ である。再現性は、強度が安定な放射光を使い評価した繰り返しの再現性を意味している。一方、SASE 型 FEL では強度変動が大きいので、FEL 測定では主要な不確かさ要因となる。以上の不確かさ要因の二乗和平方根から、常温放射計の精度(不確かさ)が求められる、表 2 に示すように 1σ で 1% 程度の不確かさとなる事が分かる。

常温放射計の極低温放射計との同等性の評価を、シンクロtron放射光を用いて行った。本節では詳細は割愛するが、1%以内での十分な同等性を確認している(後述の図 13 参照)。

この常温放射計を使い、前述の SACLA BL3 の BPM を再校正し、X 線 FEL での常温放射計の妥当性を検証した[39]。図 9 に常温放射計で測定した FEL パワーの時間変動を BPM の信号と併せて

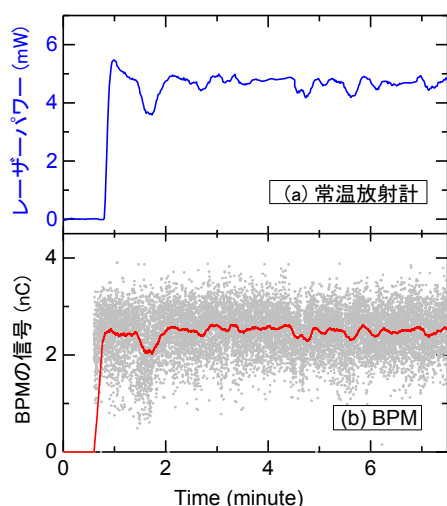


図 9: 常温放射計と BPM による XFEL の強度測定結果の一例。BPM の測定結果(b)の赤線は、10 秒間の移動平均を表す。(Reproduced from [39], with the permission of IOP Publishing.)

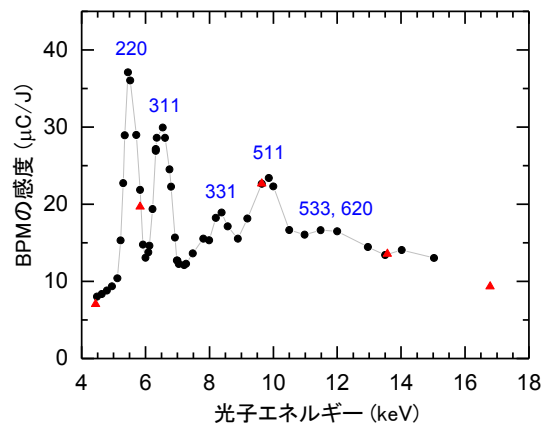


図 10: SACLA BL3 の薄膜ビームモニター (BPM) の校正結果の一覧。(●)が常温放射計による校正結果,(▲)が極低温放射計による校正結果を表す。青文字はミラー指数を表す。(Reproduced from [39], with the permission of IOP Publishing.)

示す。実験は、10 Hz、15 Hz、30 Hz の 3 種類の XFEL パルス繰り返し周波数で行った。なお、図 9 は 30 Hz での測定結果である。

図 9 の BPM の結果を、様々な時間で移動平均を計算して常温放射計の結果と比較したところ、10 秒間の移動平均が最も良い一致を示した。したがって、常温放射計の時定数は 10 秒程度であることが分かり、この時定数は FEL パルスの繰り返し周波数 (10 ~ 30 Hz) には依存しないことも確認した。また、極低温放射計では測定できない 4 mW 以上のレーザーパワーに対しても常温放射計が機能することを実証した。

図 10 に BPM の感度の校正結果を示す。極低温放射計では、図 10 中に赤三角で示した 5 つの波長での校正に約 5 日間(冷却時間含む)を要したが、常温放射計では図 10 に示した全ての校正を 1 日で行った。これは、常温駆動により冷却時間が不要になったことと、Active mode での運転によって即時的にレーザーパワーを求めることができるようになったことが大きい。常温放射計の BPM の校正結果は、極低温放射計による校正結果と 1.2%以内で一致した(校正の不確かさは 4% 程度)。

図 10 に示すように、常温放射計によって細かい光子エネルギーステップで校正した結果、BPM には特徴的な光子エネルギー依存性があることが分かった。これは、BPM の薄膜からの回折 X 線

に起因している。BPM の薄膜は、厚さ 15 μm のダイヤモンド薄膜で、平均粒径が約 30 nm の微結晶からなる多結晶膜である。そのため、XFEL の波長によっては粉末 X 線回折パターンであるデバイ・シェラー環が 4 台のフォトダイオードの領域に現れることがある。この各ミラー指数の光子エネルギーを計算した結果を図 10 中に青文字で示す。ミラー指数の光子エネルギーの位置と、BPM の感度のピークの位置がよく一致していることが分かる [34, 39]。この光子エネルギーに対する詳細な校正によって、BPM に表示される X 線 FEL のパルスエネルギーの絶対値がより信頼性の高いものとなった。

3.2 小型常温放射計の開発

極低温放射計や常温放射計の開発によって、FEL のレーザーパワーの絶対測定が可能となった。放射計には、吸収率が EUV から X 線の広い波長域にわたってほぼ一定、といった GMD や BPM には無い利点がある。しかし、GMD や BPM と違って放射計は透過型の測定器ではなく全吸収型のため、装置サイズの大きさが実用上での課題となる。そこで、放射計をより使いやすくするため、フォトダイオードのように直線導入器によってビームラインに導入可能な小型常温放射計を開発した [40]。図 11 に小型常温放射計の全体ならびに本体を示す。

小型常温放射計の本体の主な構成は、前述の常温放射計と同様に、受光部と2重の熱シールドである。しかし、直線導入器に取り付けられるよう

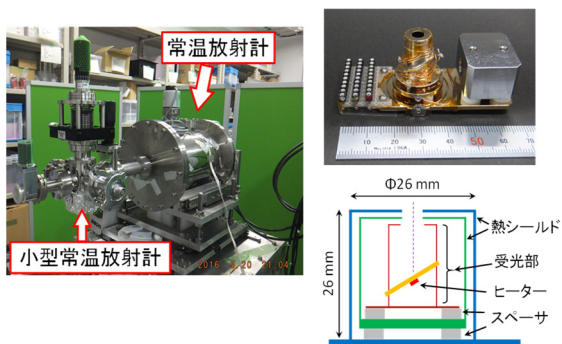


図 11: 小型常温放射計。(左)小型常温放射計の全体図(常温放射計との比較), (右)小型常温放射計の本体の写真ならびにその模式図。(Reproduced from [40], with the permission of OSA Publishing.)

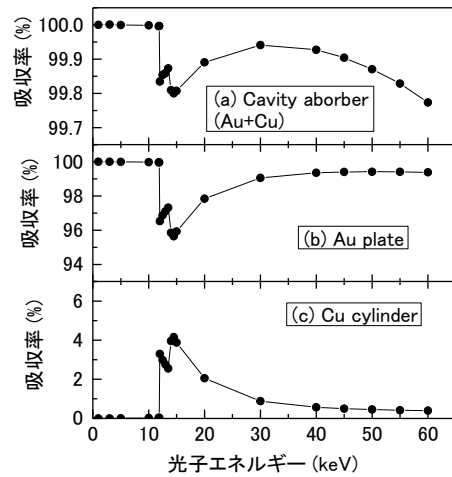


図 12: 小型常温放射計の受光部の吸収率。(a) 受光部全体の吸収率, (b) Au 板のみの吸収率, (c) Cu 製筒による再吸収の吸収率。

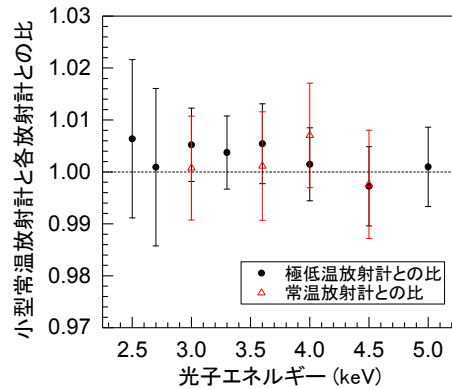


図 13: 小型常温放射計と各放射計との同等性の評価結果。(Reproduced from [40], with the permission of OSA Publishing.)

に、本体の体積を約 30 分の 1 まで小型化した。受光部は、モンテカルロシミュレーション EGS5 によって吸収率を評価し、構造の最適化を図った。図 12 に吸収率の光子エネルギー依存性の結果を示す。受光部は 1 mm 厚の Au 板と壁厚 0.2mm の Cu 筒で構成される。図 12 に示す通り、Au 板のみでは Au の L 吸収端の波長で吸収率の低下が見られる。この Au の L 端の蛍光を Cu 筒で再吸収することにより、吸収率の高い受光部となることが分かる。図 12 に示す通り、1 keV から 60 keV の波長域で受光部の吸収率は 99.7% 以上である。

放射光を用いて、この小型常温放射計の他の放射計との同等性の評価を行った。実験は KEK PF の BL11B [30] で行い、2.5~5.0 keV の光子エネ

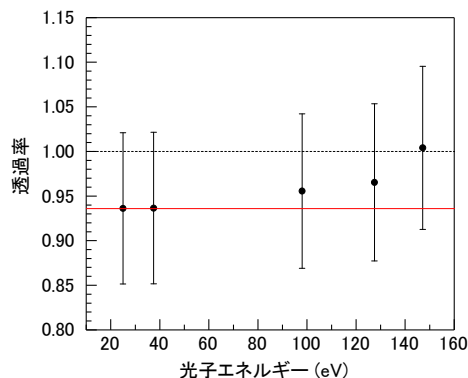


図 14: SACLA の BL1 の KB ミラー光学系の透過率の測定結果. (Reproduced from [40], with the permission of OSA Publishing.)

ルギーの放射光を使った. なお, 放射パワーの範囲は 40~250 μW であった. 図 13 に示した比較結果のとおり, 小型常温放射計はこれまでの放射計と同等であることを確認した. また, 小型常温放射計によるフォトダイオードの校正の不確かさ (1σ) は放射パワーによって変化するが, 0.7~1.5%の範囲であり, 常温放射計とはほぼ同程度の精度であった[40].

小型常温放射計の FEL 測定の一例として, SACLA の軟 X 線 FEL のビームライン BL1[41]での絶対強度の測定を紹介する. この BL1 では光子エネルギー40~150 eV の FEL が利用でき, オンライン強度モニターには希ガス(Ar)の電離を利用したガス強度モニターを採用している. ただし, SACLA の BL1 のガス強度モニターは, ドイツの GMD とは異なった構造で, 測定される FEL 強度は相対値であるため, 感度校正が必須となる. このガス強度モニターの構造や校正結果の詳細は割愛するが, Ar の電離断面積の光子エネルギー依存性を反映した結果となった[42]. また小型常温放射計と常温放射計を BL1 の集光ミラー光学系(Kirkpatrick-Baez, KB ミラー光学系)の上流側と下流側に設置し, KB ミラー光学系の透過率の評価を行ったので, その結果を図 14 に示す. 測定結果は, 2 枚のミラーの反射率から求めた透過率(図 14 中の赤線)と良い一致を示した. このことから, この光子エネルギー範囲の FEL に対しても小型常温放射計が機能していることが分かる. また, この放射計の小型化により, ビームラインの設置場所に対する柔軟性が生まれ, このような集

光ミラー系の透過率の評価が可能であることを実証した.

4. まとめと展望

本稿では極低温放射計や常温放射計などの熱量測定に基づく FEL のパワーの絶対測定を解説した. 極低温放射計は精度が高い反面, 動作温度の制約上, FEL の出力範囲の高い領域をカバーできない弱点があった. これを克服するため, 常温駆動タイプの放射計である常温放射計を開発し, その性能の実証に成功した. 現在, 常温放射計は SACLA のオンラインビームモニターの校正用の標準器として活用されている. さらに, 直線導入機に取り付け可能な小型常温放射計を開発し, 放射計の利便性を向上させた. 放射計は全吸収型の検出器であるためオンライン測定としての利用は難しいが, ①飽和しない, ②0.01 keV から 60 keV の広い波長域で感度がほぼ一定, といったメリットがある. このメリットを活かし, ビームラインの高調波の評価が可能であることも実証した.

最近, 小型常温放射計に熱電素子(ペルチェモジュール)による冷却機構を組み込むことにより, パワーの測定範囲の拡張に成功した. 本稿では紹介していないが, 筆者らは SACLA (BL1~3) の他にも, LCLS, FLASH, European-XFEL, PAL-XFEL, Swiss-FEL といった国外の FEL 施設においても, 放射計による FEL の絶対強度の測定を行い, 各施設の FEL の強度の絶対値の妥当性を評価してきた. LCLS での測定結果は最近論文として発表されたので, ご興味のある方は文献[43]をご覧ください. その他の FEL 施設での測定結果も, 近いうちに何らかの形で公表されるであろう.

さて, 放射計で FEL などのパルス光の強度を測定する上で欠点となるのが, 放射計の応答時定数である. 本稿で紹介した放射計の時定数はいずれも 10 秒程度であるため, パルスの繰り返しが数十 Hz(高い場合は kHz オーダー)の FEL に対しては, 絶対測定できるのは時定数で平均化されたレーザーパワーであり, パルスエネルギーを直接測定できていない. この時定数の問題を克服するため, 熱流束測定に基づいたパルス放射計の開発に取り組んでいる. 現在開発中のプロトタイプ

イプ器では 10 ミリ秒の時定数を目標にしている。パルス放射計の開発により、本当の意味でパルスエネルギーの絶対測定が可能になる。さらに、ドイツの GMD とパルスエネルギーでの直接比較により、FEL の強度測定における熱量測定と電荷量測定との同等性がより高いレベルで評価できるはずであり、学術的(計量学的)に興味深いテーマであると考えている。

読者の皆様の研究結果にも単位を明記することが多いと思われる。計測結果に単位を明記することにより、第三者がその結果の再現性や妥当性などを評価することが可能となる。本稿では、FEL の強度であるレーザーパワーの絶対測定を中心に紹介したが、測定器などに表示される単位は数値のおまけではなく、単位にそった測定をするためにはこのような隠れた努力があることを心に留めてもらえると幸いである。

謝辞

本稿で紹介した研究は、筆者が所属する産業技術総合研究所の齋藤則生総括企画主幹および黒澤忠弘研究グループ長、加藤昌弘主任研究員、理化学研究所の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の登野健介チームリーダーのグループ、ドイツの物理工学研究所の Mathias Richter 教授、ドイツ電子シンクロトロン(DESY)の Kai Tiedtke の研究グループとの共同研究の成果である。皆様に感謝の意を表す。また、本研究の一部は、文部科学省の科学技術試験研究委託事業「X 線自由電子レーザー利用推進研究課題(平成 21 年度 - 22 年度)」, 理化学研究所「SACLA 利用装置提案課題(平成 23 年度)」, JSPS 科研費 26600149, 17K18422 の助成を受けて行われた。SPring-8 での実験は、課題番号 2009B1190, 2010B1304 のもとで行われた。また、KEK PF での実験は課題番号 2008G009, 2012G564, 2015G066 のもとで行われた。

参考文献

- [1] J. M. J. Madey, *J. Appl. Phys.* **42**, 1906 (1971).
- [2] L. R. Elias *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 717 (1976).

- [3] R. Bonifacio *et al.*, *Opt. Commun.* **50**, 373 (1984).
- [4] K-J. Kim, *Nucl. Instrum. Meth. A* **250**, 396 (1986).
- [5] G. Lambert *et al.*, *Nature Physics* **4**, 296 (2008).
- [6] T. Togashi *et al.*, *Opt. Express* **19**, 317 (2009).
- [7] Z. Zhao *et al.*, *Appl. Sci.* **7**, 607 (2017).
- [8] E. Allaria, *et al.*, *J. Synchrotron Radiat.* **22**, 485 (2015).
- [9] L. Giannessi and C. Masciovecchi, *Appl. Sci.* **7**, 640 (2017).
- [10] W. Ackermann *et al.*, *Nat. Photonics* **1**, 336 (2007).
- [11] P. Emma *et al.*, *Nat. Photonics* **4**, 641 (2010).
- [12] T. Ishikawa *et al.*, *Nat. Photonics* **6**, 540 (2012).
- [13] I. S. Ko *et al.*, *Appl. Sci.* **7**, 479 (2017).
- [14] C. J. Milne *et al.*, *Appl. Sci.* **7**, 720 (2017).
- [15] T. Tschentscher *et al.*, *Appl. Sci.* **7**, 592 (2017).
- [16] T. Shintake *et al.*, *Nat. Photonics* **2**, 555 (2008).
- [17] M. Kato *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. A* **612**, 209 (2009).
- [18] N. Saito *et al.*, *Metrologia* **47**, 21 (2010).
- [19] M. Kato *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 023503 (2012).
- [20] F. Kurlbaum, *Ann. Phys.* **287**, 591 (1894).
- [21] T. J. Quinn *et al.*, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **316**, 85 (1985).
- [22] J. E. Martin *et al.*, *Metrologia* **21**, 147 (1985).
- [23] N. P. Fox, *Metrologia* **32**, 535 (1995-1996).
- [24] 産業技術総合研究所の計量標準総合センターの依頼試験を参照 (<https://www.nmij.jp/service/P/calibration/>)
- [25] T. Tanaka *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. A* **659**, 528 (2011).
- [26] T. R. Gentile *et al.*, *Appl. Opt.* **35**, 1056 (1996).
- [27] M. Gerlach *et al.*, *Metrologia* **45**, 577 (2008).
- [28] T. Tanaka *et al.*, *Metrologia* **49**, 501 (2012).
- [29] H. Ohashi *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. A*

- 467-468, 529 (2001).
- [30] Y. Kitajima *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **80**, 405 (1996).
- [31] M. Richter *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2970 (2003).
- [32] K. Tiedtke *et al.*, J. Appl. Phys. **103**, 094511 (2008).
- [33] K. Tiedtke *et al.*, Opt. Express **22**, 021214 (2014).
- [34] K. Tono *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **82**, 023108 (2011).
- [35] K. Tono *et al.*, New J. Phys. **15**, 083035 (2013).
- [36] T. Tanaka *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **86**, 093104 (2015).
- [37] 齋藤則生 他, 特許番号 第 6213986 号.
- [38] T. Tanaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **220**, 3 (2017).
- [39] T. Tanaka *et al.*, Metrologia **53**, 98 (2016).
- [40] T. Tanaka *et al.*, Opt. Lett. **42**, 4776 (2017).
- [41] S. Owada *et al.*, J. Synchrotron Radiat. **25**, 282 (2018).
- [42] T. Tanaka *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A **894**, 107 (2018).
- [43] S. Song *et al.*, J. Synchrotron Radiat. **26**, 320 (2019).

「原子衝突のキーワード」

レーザーフィラメント(Laser filament)

高強度フェムト秒レーザー光を長焦点の集光光学系を用いて緩やかに媒質中に集光すると、焦点深度(ガウスビームの場合はレイリー長)の数倍から数十倍の長さ(数 cm~数 m)に渡って光が細く絞られた状態のまま安定に伝搬を続けることがある。細線状という意味をもつ単語を用いてレーザーフィラメントと呼ばれるこの状態は、2 つの非線形光学効果、(i) 光カー効果による自己収束、および(ii) プラズマによる発散、が釣り合うことによって形成される(図 1(a))。

空気など媒質中の高強度フェムト秒レーザー光の伝搬においては、3 次の非線形光学効果である光カー効果を考慮に入れる必要がある。光カー効果において、屈折率 n はレーザー場強度 I の関数として

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1)$$

で与えられる。ここで n_0 は強度に依存しない(通常の)線形屈折率、 n_2 は非線形屈折率であり、3 次の非線形感受率 χ_3 、真空の誘電率 ϵ_0 、光速 c を用いて $n_2 = 3\chi_3/4n_0^2\epsilon_0c$ と表される。レーザー光の断面における光強度は一般にガウス分布であることから(図 1(b))、例えば n_2 が正である空気中においては、ビーム中心は屈折率が高く、周辺部は屈折率が低くなる。このような屈折率分布をもつ媒質中のレーザー光の伝搬を考えると、ビーム中心において光の進行が遅れることから凹状の波面が形成され、自己収束することになる。

レーザー光が自己収束を始めると、ビーム断面積の急激な減少に反比例してレーザー場強度は増加する。レーザー場強度が 10^{13} W/cm^2 を超えると、多くの原子・分子は多光子過程による非共鳴イオン化を起こす。超高真空下における相互作用と異なり、空気など分子密度の高い媒質においては電子密度 N_e が高くなることからプラズマが形成される。プラズマ中の屈折率 n_p は、プラズマ振動数 ω_p およびレーザー光の振動数 ω を用いて

$$n_p = \sqrt{1 - \omega_p^2/\omega^2} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 ω_p は N_e の関数として、 $\omega_p = \sqrt{e^2 N_e / \epsilon_0 m_e}$ と表される(e は電気素量、 m_e

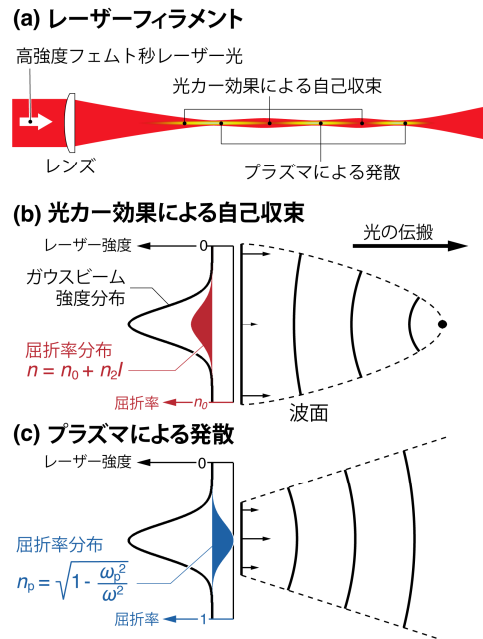


図 1: (a)レーザーフィラメント, (b)光カー効果による自己収束, および(c)プラズマによる発散の模式図。

は電子の静止質量)。レーザー光によって気相中に誘起されるプラズマの電子密度は、最もイオン化が進行する中心部において最も高く($N_e \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)、周辺部ほど低くなる。このような電子密度分布を反映して形成される屈折率分布は、図 1(c)に示すように凹状となることから、その中を伝搬するレーザー光は発散することになる。

フェムト秒レーザーフィラメントは、テラヘルツから極紫外域までの幅広い波長領域にわたる超短パルスの発生[1, 2]やリモートセンシングへの応用[3]など、幅広い分野においてその長い相互作用長を活用した非線形光学過程の研究が行われてきた。最近では、非線形分子ダイナミクスに関する新たな取り組みとして、多体反応を誘起する反応場としても利用され始めており[4, 5]、今後の研究の発展が期待される。

(名古屋大学 松田晃孝)

参考文献

- [1] S. Tzortzakis *et al.*, *Opt. Lett.* **27**, 1944 (2002).
- [2] T. Horio *et al.*, *Opt. Lett.* **39**, 6021 (2014).
- [3] J. Kasparian *et al.*, *Science* **301**, 61 (2003).
- [4] P. Rohwetter *et al.*, *Nat. Photonics* **4**, 451 (2010).
- [5] A. Matsuda *et al.*, *Chem. Lett.* **46**, 1426 (2017).

原子から分子クラスターまで：衝突の観点から

山川紘一郎

学習院大学理学部物理学科 〒171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1

koichiro.yamakawa@gakushuin.ac.jp

平成 31 年 2 月 12 日原稿受付

これまで著者が取り組んできた分子分光研究を、「衝突」という観点から紹介する。

1. はじめに

著者は、東京大学理学部物理学科を卒業後、同大学大学院工学系研究科物理工学専攻の福谷克之教授にご指導をいただき、2012 年 3 月に博士号を取得した。その後、学習院大学理学部物理学科に助教として着任し、現在に至る。その間、分子対称性をキーワードとして、理論と分光実験の両面から、分子の電子・振動・回転状態、核スピン転換、クラスター形成を研究してきた。本稿では、「衝突」という観点からこれまでの研究の一部を紹介する。

2. Wigner-Witmer 則の導出

2 原子分子の電子項を構成する手法の 1 つに、分離原子 (Separate atoms) の方法がある。これは、核間距離が無限に大きい解離極限における 2 つの原子項を用い、2 原子が衝突して生成する分子の電子項を構成する方法である。この構成則は Wigner-Witmer 則と呼ばれ、表 1 に例示した“等核 2 原子分子、かつ 2 つの原子項が同一の場合”に最も複雑となる。この法則の平易な証明法は、分光学の権威である Zare をはじめとした研究者らによって、長年模索されてきた。著者らは、Wigner-Witmer 則の本質が「各原子に含まれる全電子の交換に対する変換性」であることを指摘し、厳密性と簡明さを備えた証明法を提示した [1, 2]。以下にその概略を示す。

まず、2 原子分子の電子系の固有関数は次のように表される。

$$\Psi = \hat{A}(\psi\chi)$$

ここで、 \hat{A} は電子に対する反対称化演算子であり、 ψ と χ はそれぞれ軌道・スピン部分の波動関数を

表す。解離極限において、各原子は N 電子を含み、軌道角運動量量子数 L とスピン量子数 S を持つとする。また、2 原子分子の全スピンの量子数を S_T と表す。著者らの証明法の特徴は、各原子に含まれる N 個の電子同士を交換する操作 \hat{P}_N に対する Ψ , ψ , χ の変換性を、個別に考える点にある。

まず、フェルミ粒子の性質から、 N が偶数 (奇数) の時に Ψ は \hat{P}_N について対称 (反対称) となる。スピン関数 χ の変換性は、「3 次元回転群の $2S + 1$ 次元既約表現 $\Gamma^{(S)}$ の直積 $\Gamma^{(S)} \times \Gamma^{(S)}$ を、対称積か反対称積に分類すること」によって導かれる。結果のみを述べると、 $2S - S_T$ が偶数 (奇数) の時、 χ は対称 (反対称) となる。軌道関数 ψ の変換性を論じる際には、Heitler-London の方法を一般化し、各原子の軌道関数の積を用いる。ただし、複数の積の線形結合をとることで、反転対称性 (g/u)、鏡映対称性 (+/-) を持つ波動関数を構成する。詳しい過程はここでは省略するが、結果として $\Sigma_g^+(L+1)$, $\Sigma_u^-(L)$ は対称、 $\Sigma_u^+(L+1)$, $\Sigma_g^-(L)$ は反対称となる。括弧内は、その項の数を表している。

以上に示した \hat{P}_N に対する Ψ , ψ , χ の変換性から、表 2 が得られる。

表 1: 分離原子項と等核 2 原子分子の電子項の関係。 Σ 項のみを示す。括弧内は項の数を表す。

分離原子の項	Σ^\pm 項
$^1S + ^1S$	$^1\Sigma_g^+$
$^2S + ^2S$	$^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$
$^1P + ^1P$	$^1\Sigma_g^+(2)$, $^1\Sigma_u^-$
$^1D + ^1D$	$^1\Sigma_g^+(3)$, $^1\Sigma_u^-(2)$

表 2: 同一項の分離原子から構成される, 等核 2 原子分子の Σ 項 [1, 2].

S_T が偶数	S_T が奇数
$\Sigma_g^+(L+1), \Sigma_u^-(L)$	$\Sigma_g^-(L), \Sigma_u^+(L+1)$

例えば $^1P + ^1P$ の場合 ($L = 1, S = 0$) は, $S_T = 0$ となり, 表 2 より $^1\Sigma_g^+(2), ^1\Sigma_u^-$ が構成される. この結果は, 確かに表 1 と合致している.

3. 分子単量体の核スピン転換

スピン 1/2 の水素原子核 (陽子) が回転対称位置にある分子には, 合成核スピン量子数 I によって識別される核スピン異性体が存在する. フェルミ粒子である陽子の統計性から, 分子の回転状態と核スピン状態の間には特定の組み合わせのみが許されるため, 異性体間の転換, すなわち核スピン転換が起きるためには, 余剰回転エネルギーの散逸先が必要となる. 孤立分子系での転換は極めて遅く, 例えば H_2 の場合, 時定数は宇宙の年齢よりも長い 5.0×10^{20} s と計算されている. 一方, 固体 (マトリクス) 中または表面上に束縛された場合には, H_2 と周囲の原子・分子との「衝突」によって, より正確には「余剰回転エネルギーをフォノン系へと散逸すること」によって, 転換は大きく速まる. 著者らは, 低温の固体中で束縛回転する H_2, H_2O, NH_3, CH_4 の赤外吸収スペクトルの時間変化を測定し, 回転緩和を観測することで, 核スピン転換率を求めた [2-5].

例として, Ar マトリクス中に分離した H_2O の赤外吸収スペクトルを図 1 に示す. 温度 7.0 K で時間変化を測定したところ, オルソ異性体 ($I=1$) 由来の吸収ピーク (O1, O2) の強度が減少し, パラ異性体 ($I=0$) のピーク (P1) が増強した. これは, オルソからパラへの核スピン転換を意味する. 著者らは, ピーク面積の時間変化から転換率を得た. 同様の方法により, 5-15 K の各温度で転換率を求めた. 転換率の温度依存性は, エネルギー緩和経路を知る上で重要な情報であり, 経験的に「電子スピンの緩和モデル [6]」を用いて解析されてきた. 著者は, このモデルを核スピン転換に適用することの問題点を指摘し, フォノン媒介の核スピン

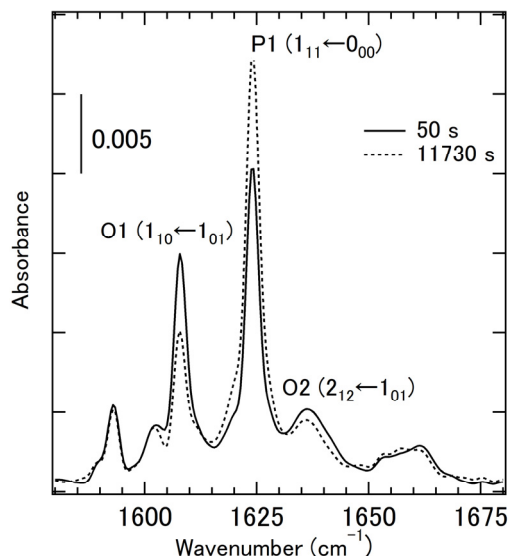
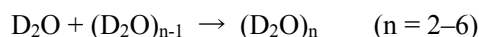


図 1: Ar マトリクス中の H_2O の赤外吸収スペクトルの時間変化. 変角振動領域を示す [3].

緩和のモデルを構築した. そして, この新たなモデルにより, 転換率の温度依存性の測定データが再現されることを示し, 転換時のエネルギー緩和経路を論じた [2, 3].

4. 水クラスターの振動・構造解析

ナノサイズの水クラスターは, 水素結合の性質を研究する上で格好の舞台となる. 著者らは, マトリクス分離分光法と量子化学計算を用いて, 水クラスターの振動・構造解析を行ってきた [7-10]. 水クラスターの生成及びサイズ成長過程は, 拡散する水分子との衝突によって起こる. 図 2 は, Ar マトリクス中に分離した D_2O クラスターの赤外吸収スペクトルを示している. スペクトル測定時の温度は, 全て 5.4 K とした. 図 1 と横軸の取り方が異なることに注意してほしい. 2350 cm^{-1} から 2620 cm^{-1} の波数範囲に, 水素結合した OD の伸縮による吸収ピークを, クラスターごとに分離して検出した. アニール温度を 12 K から 34 K まで単調に上げた結果, クラスターサイズの成長を観測した. 成長過程を調べるため, 吸収ピークの積分強度をアニール温度に対してプロットした. 温度上昇に伴う各クラスターの増減率を比較したところ, D_2O 単量体の拡散に起因する



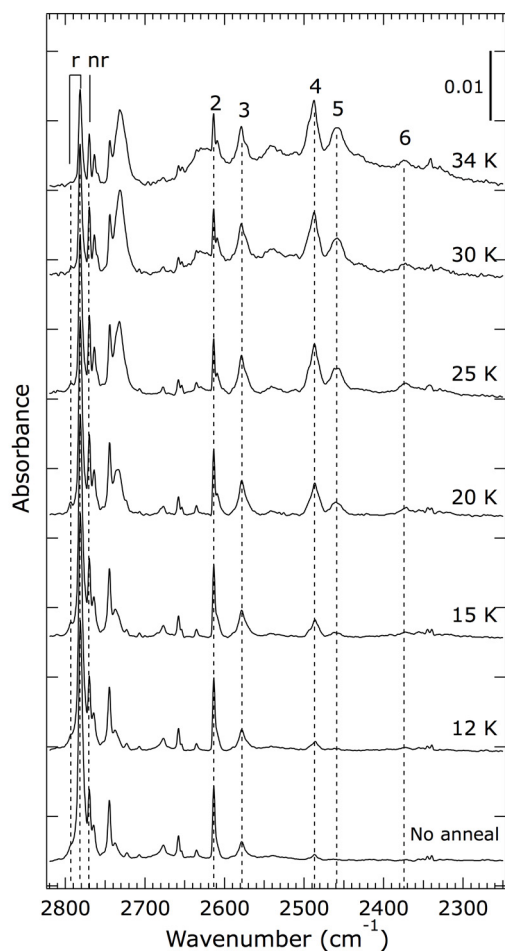


図 2: Ar マトリクス中の $(D_2O)_n$ ($n = 1-6$) の赤外吸収スペクトル. 右にアニール温度を示した. r は回転単量体, nr は非回転単量体, 2-6 の数字はクラスターサイズを表す[7].

という過程のみでは, 解析結果は再現されなかった. このことから, 2 量体以上の拡散もクラスター成長に寄与すると結論した[7].

5. おわりに

原子・分子の衝突という観点から, 著者のこれまでの研究を紹介した. 上述した以外に, 理論面では「分子軌道法による Σ^\pm 電子状態の記述[11, 12]», 「多原子分子内の振動モード間結合による赤外吸収[13, 14]», 実験面では「表面吸着系におけるファノ共鳴現象[15]», 「真空蒸着氷のテラヘルツ分光[16]」といった研究テーマにも取り組んできた. 現在は, 本稿の 3 節と 4 節で述べた成果に基づき, 分子クラスター中の核スピン転換を観測している.

謝辞

本稿で紹介した研究は, 東京大学生産技術研究所の福谷克之教授, 学習院大学理学部物理学科の荒川一郎教授, 同大学院生の嶋崎陽一君, 杉本建君と共同で行った. この場を借りて謝意を表します.

参考文献

- [1] K. Yamakawa and K. Fukutani, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46**, 085101 (2013).
- [2] 山川紘一郎, *分光研究* **67**, 91 (2018).
- [3] K. Yamakawa, S. Azami, and I. Arakawa, *Eur. Phys. J. D* **71**, 70 (2017).
- [4] T. Sugimoto, I. Arakawa, and K. Yamakawa, *Eur. Phys. J. D* **72**, 42 (2018).
- [5] T. Sugimoto, K. Yamakawa, and I. Arakawa, *J. Chem. Phys.* **143**, 224305 (2015).
- [6] P. L. Scott and C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* **127**, 32 (1962).
- [7] Y. Shimazaki, I. Arakawa, and K. Yamakawa, *AIP Advances* **8**, 045313 (2018).
- [8] K. Yamakawa *et al.*, *AIP Advances* **6**, 075302 (2016).
- [9] K. Yamakawa and K. Fukutani, *Chem. Phys.* **472**, 89 (2016).
- [10] 山川紘一郎, *J. Vac. Soc. Jpn.* **60**, 256 (2017).
- [11] K. Yamakawa and K. Fukutani, *Eur. Phys. J. D* **69**, 175 (2015).
- [12] 山川紘一郎, 杉本敏樹, 福谷克之, *Mol. Sci.* **5**, AC0014 (2011).
- [13] K. Yamakawa, *Eur. Phys. J. D* **73**, 49 (2019).
- [14] K. Yamakawa, *Eur. Phys. J. D* **70**, 259 (2016).
- [15] K. Yamakawa, Y. Sato, and K. Fukutani, *J. Chem. Phys.* **144**, 154703 (2016).
- [16] 清水元希 他, *Vac. Surf. Sci.* **61**, 236 (2018).

2018 年度 役員・委員会

会長

城丸春夫（首都大学東京）

幹事

平山孝人（立教大学）〔副会長〕

彦坂泰正（富山大学）

吉井裕（放射線医学総合研究所）

土田秀次（京都大学）

松本淳（首都大学東京）

運営委員

岡田邦宏（上智大学）

佐甲徳栄（日本大学）

星野正光（上智大学）

東俊行（理化学研究所）

加藤大治（核融合科学研究所）

土田秀次（京都大学）

平山孝人（立教大学）

松本淳（首都大学東京）

小田切丈（上智大学）

中村信行（電気通信大学）

本橋健次（東洋大学）

鶴飼正敏（東京農工大学）

田沼肇（首都大学東京）

彦坂泰正（富山大学）

間嶋拓也（京都大学）

吉井裕（放射線医学総合研究所）

常置委員会

編集委員会 委員長：彦坂泰正（富山大学）

行事委員会 委員長：土田秀次（京都大学）

広報渉外委員会 委員長：吉井裕（放射線医学総合研究所）

顕彰委員会 委員長：平山孝人（立教大学）

庶務委員会 委員長：松本淳（首都大学東京）

編集委員 大橋隼人, 岡田邦宏, 金安達夫, 北島昌史,
中井陽一, 彦坂泰正, 松田晃孝, 森下亨



しょうとつ 第16巻 第2号 (通巻87号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2019

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

発行: 2019年3月15日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>