

解説（第24回若手奨励賞受賞研究）

超高速極端紫外光電子分光による有機分子の気相光化学反応機構の研究
唐島秀太郎

解説（第24回若手奨励賞受賞研究）

新しい分光法の開拓を通じた多電子重元素多価イオンの原子構造と
ダイナミクスの研究
木村直樹

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**

<https://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.

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

イノベーションサイエンス株式会社



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

株式会社オプティマ

Optima Corp.

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

クリムゾン インタラクティブ・ジャパン



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

<https://ulatus.jp/>

<https://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

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

真空光学株式会社

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

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

スペクトラ・フィジックス株式会社

 Spectra-Physics®

A Newport Company

<https://www.spectra-physics.com/>

ソーラボジャパン株式会社



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

株式会社東京インスツルメンツ

 TOKYO INSTRUMENTS, INC.

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

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む

Navatec

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

仁木工芸株式会社

 仁木工芸株式会社



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

伯東株式会社

 Hakuto 伯東株式会社

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

フォトテクニカ株式会社

 PHOTO
TECHNICA フォトテクニカ株式会社

<https://www.phototechnica.co.jp/>

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

第 21 卷 第 1 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

解説(第 24 回若手奨励賞受賞研究)

超高速極端紫外光電子分光による有機分子の気相光化学反応機構の研究 唐島秀太郎 ... R001

解説(第 24 回若手奨励賞受賞研究)

新しい分光法の開拓を通じた多電子重元素多価イオンの原子構造とダイナミクスの研究 木村直樹 ... R002

原子衝突若手の会第 43 回秋の学校開催報告 中尾友彦 ... P-1

原子衝突学会第 48 回年会報告 行事委員会 ... P-2

今後の「しょうとつ」冊子体の発行と「しょうとつメール版」について 編集委員会 ... P-5

「しょうとつ」原稿募集 編集委員会事務局 ... P-5

ユーザー名とパスワード ... P-5

超高速極端紫外光電子分光による有機分子の気相光化学反応機構の研究

唐島秀太郎

京都大学大学院理学研究科 〒606-8224 京都府京都市左京区北白川追分町

karashima.shutaro.5a@kyoto-u.ac.jp

令和5年10月31日原稿受付

多原子分子の光化学反応では、ほとんどの場合、様々な核配置でポテンシャル曲面の交差(円錐交差)と非断熱遷移が起こるため、その反応経路や分岐比を理論研究だけで予測することは困難である。したがって反応過程の全貌を実験的に観測することは、光反応機構の解明において非常に重要である。我々は極端紫外光(21.7 eV)をプローブ光として応用した時間分解光電子分光実験(EUV-TRPES)を実施し、気相有機分子における光反応ダイナミクスの全容解明に取り組んだ。EUV-TRPESでは、電子励起された分子が円錐交差に到達して電子基底状態へ内部転換し生成物を形成する、一連の光反応過程をリアルタイムに観測することが可能である。

1. はじめに

植物の光合成や、生体内でのビタミン生成で知られるように、ほぼすべての地球上の生命は太陽光の恩恵を受けている。生命現象にとどまらず、惑星科学や大気化学の分野においても太陽光の役割は偉大であり、自然現象を解明するということは光と物質の相互作用を理解すると言い換えても過言ではない。物質を構成する分子あるいは原子は、光を吸収した後、どのような力学的運動が誘起され、受け取った光エネルギーを散逸させていくのか? このような光反応ダイナミクスを解明するには、原子というよりは、光励起された電子の振る舞いを理解することが肝要である。なぜなら原子は電子に合わせて運動するためであり、原子運動の原因となっている超高速の電子運動や電子状態の変遷を知ることこそが、光反応機構の本質的解明に繋がるからである。化学反応の解明のために、これまでに様々な超高速分光手法が開拓されてきたが、現代の最新技術をもってしても、反応ダイナミクスの開始から終了までをリアルタイムかつ明瞭に追跡することは容易ではない。本稿で紹介する超高速極端紫外光電子分光法(Extreme ultraviolet time-resolved photo-electron spectroscopy; EUV-TRPES)は、このような背景から開発された実験手法である。

時間分解光電子分光法(TRPES)は光励起された分子内で起こる反応ダイナミクスを追跡できる実験手法である。EUV-TRPESにおける実験スキームを図1に示す。反応開始トリガーとなる第一のレーザーパルス(ポンプ光)によって、対象となる分子を光励起した後、遅延時間(delay)を設けて第二のレーザーパルス(プローブ光)によって分子をイオン化し、光放出された電子(光電子)の運動エネルギー(Photoelectron kinetic energy; PKE)を観測することで、反応途中にある分子の電子状態が決定される。実験時間分解能はポンプとプローブパルス光間の相互相関時間に相当するため、超短パルス光を用いることで超高速反応ダイナミクスを追跡することが可能となる。ボルン・オッペンハイマー近似の下では、分子を構成する原子核と電子の運動は分離して考えられるため、光化学反応に伴う分子構造の変化は、電子運動が与える場(断熱ポテンシャル)の中での、原子核の量子波束運動として表される。TRPESでは遅延時間を変えながら光電子スペクトルを観察することで、ポテンシャル上に形成された核の量子波束運動を含む電子状態ダイナミクスについて観察することができる。

気相分子を対象としたこれまでの超高速TRPESでは、一般に深紫外領域(Deep UV; DUV、

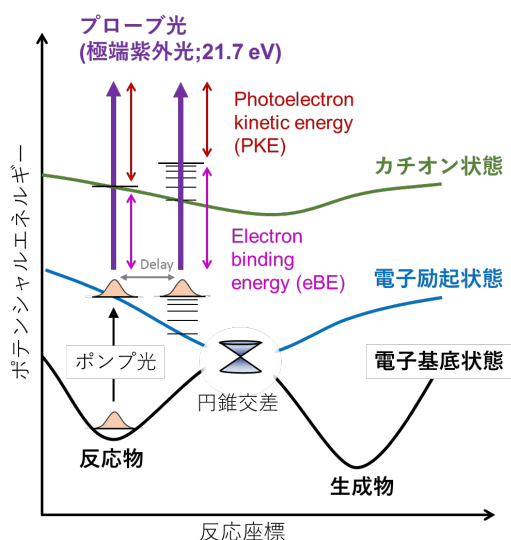


図 1: EUV-TRPES における実験スキーム。

～200 nm) のパルス光を使った実験が行われてきた。DUV 光では大気圧下でもレーザーエネルギーが損失することなく伝搬させることができ、運用が容易であるうえ、非線形光学結晶を使うことで高い変換効率で高強度の DUV パルス光を簡単に得ることができる。実験の都合上、この波長領域は非常に使い勝手は良いが、プローブ光の性能としては必ずしも十分であるとは言えない。なぜなら 200 nm (6.2 eV) 程度の光子エネルギーでは、電子励起状態にある分子の振る舞いを観察することはできるが、よりエネルギー的に安定な状態を観察することはできないためである。具体的には、円錐交差領域への到達過程や、電子基底状態に内部転換した後の分子の振る舞い(原子・分子解離や生成物の同定)が挙げられる。また光イオン化断面積は反応途上での電子配置や核配置によって変化する可能性があるため、反応時間や電子状態の寿命の実験的な見積もりには注意する必要がある。より信頼性の高い見積もりには、電子励起状態信号の減衰だけでなく、電子基底状態のブリーチ回復あるいは反応生成物の生成時間を同時観測するべきであり、この意味でもより深いエネルギー領域の観測は重要である。内部転換後の分子までも観察するには、少なくとも分子のイオン化エネルギー(一般的な有機分子で 10 eV 前後)を超えた光子エネルギーが必要であり、より光子エネルギーの大きい、極端紫外(Extreme UV; EUV)領域のプローブ光の応用が

期待された。そこで我々は高次高調波発生(High harmonic generation; HHG)によってテーブルトップで発生させた EUV 光(57 nm; 21.7 eV)をプローブ光として応用した EUV-TRPES を実施し、様々な気相有機分子における化学反応過程の全容解明に取り組んだ[1-6]。EUV-TRPES では、ポンプ光によって電子励起された分子が円錐交差に到達して電子基底状態へ内部転換し生成物を形成する、一連の光反応過程をリアルタイムに観測することが可能である。

本稿ではエネルギー軸として PKE ではなく、電子束縛エネルギー(Electron binding energy; eBE)を用いて議論する(図 1)。eBE は原子または分子から電子を光放出するのに必要なエネルギー量を表しており、プローブ光子エネルギー(21.7 eV)と観測された PKE との差で定義される($eBE = 21.7 \text{ eV} - PKE$)。反応過程において、電子励起状態だけでなくカチオン状態のエネルギーも同様に变化する点には注意する必要がある。例えば、実測された電子励起状態由来の光電子信号が高 eBE 側に变化したからといって、必ずしも電子励起状態(中性)のエネルギーが安定化しているとは断定できず、カチオン状態の方が不安定化している可能性も有り得る。したがって、実験データの解釈には、各電子状態エネルギーの理論計算が重要であり、量子化学計算との比較を行うべきである。

次節ではレーザー光源について紹介し、3 節では、気相エチレン分子の光異性化反応[4]、4 節では、気相シス-スチルベン分子における光閉環反応[3]の研究について解説する。

2. 超短パルスレーザー光源

図 2 に EUV-TRPES における実験装置概略図を示す[6]。基本波として One-box チタン・サファイア再生増幅器から発振した 800 nm パルス(1 kHz, 35 fs, 6 mJ)を使用し、同一光源からポンプ光とプローブ光の生成に応用している。UV ポンプ光と EUV プローブ光はそれぞれ HHG[7-14]とフィラメンテーション四光波混合(Filamentation four wave mixing; FFWM)[15-21]によって生成した。HHG, FFWM による UV ポンプ、EUV プローブ光の発生については次頁で詳しく紹介する。HHG と

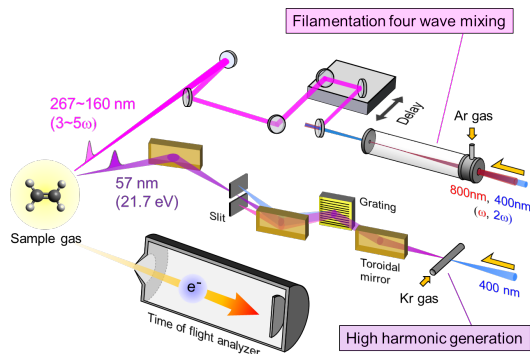


図 2: EUV-TRPES 実験装置概略図.

FFWM で得られた両パルス光はいずれも真空装置内に設置した光学ミラーによって伝搬され、余計な分散を防ぐために、一度も大気に触れることなく、また媒質も透過せずに、そのまま光電子分光装置(飛行時間型エネルギー分析器[22])に導入される. 図 2 で描かれている光路は真空中にある. Xe の非共鳴イオン化信号測定により、ポンプ・プローブ光の相互相関幅は 30~50 fs と算出されており、これが実験時間分解能に相当する. ポンプとプローブ光のエネルギー幅はフーリエ限界幅から約 0.07 eV と見積もられるが、光電子分光装置の検出器の応答時間も含めた、装置全体のエネルギー分解能は Xe の光電子スペクトルのバンド幅から約 0.13 eV と見積もられている.

2.1 高次高調波発生 (HHG)

HHG メカニズムの描像は 3 step モデルとして広く知られている[7,10,14](図 3). 原子内のクーロン電場と同程度以上の光電場 ($>10^{14}$ W/cm²) を持つレーザー光を原子に照射すると、電子の束縛ポテンシャルが光電場によって歪められる. その結果、一部の電子がトンネル効果によって電離し、原子核の束縛から逃れたフリーな電子(自由電子)が生成する(ステップ① 電子のトンネル電離). 生成した自由電子は、半周期後に光電場の向きが反転すると、元の原子(親イオン)の方向に加速され戻ってくる(ステップ② 光電場内での電子運動). そして、確率的に親イオンと再結合することで、高い光子エネルギーを持った高調波が発生する(ステップ③ 親イオンとの再結合と高調波発生). ガスを媒質として HHG を運用した場合、奇数次の離散的な高調波群が得られる.

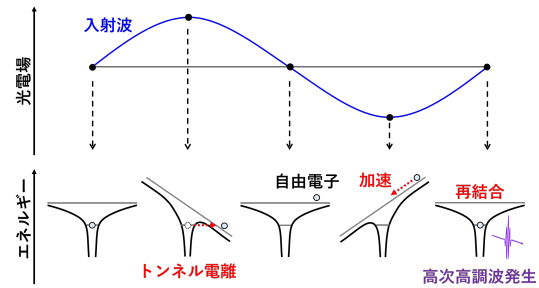


図 3: 高次高調波発生機構の 3 step モデル.

我々のグループでは基本波 (800 nm, 2.2 mJ) から、0.2 mm 厚の β -BBO (β -BaB₂O₄) 結晶によって得た 2 倍波 (400 nm, 0.4 mJ) を使って HHG を運用した. 基本波ではなく 2 倍波で運用した理由としては、後述する回折格子による単色化の際、隣の次数の高調波との空間分離が容易になり、単色化しやすいためである. ドライブ光である 2 倍波は CaF₂ ウィンドウを通して真空チャンバー内に設置したテフロンチューブに集光され、チューブ内に Kr ガスを 10 Torr 程度充満させることで、HHG によって奇数次の高調波群 (133, 80, 57, 44 nm) が出力する. 入射したレーザー自身でチューブに極小の穴を空けることで、過不足なく光を通過させることができ、チューブ外へのガスの流出は可能な限り小さく抑えられる. 焦点でのレーザー強度は約 5.0×10^{14} W/cm² と見積もられており、HHG を運用するのに十分な強度である. 発生した高調波はどの次数も同一光路上を伝搬してくるため、そのままサンプル分子に照射すると、分子は様々な光子エネルギーを持つ光でイオン化されてしまうため、非常に複雑な光電子スペクトルが得られてしまう. そこで本研究では回折格子による単色化を実施した. 回折格子によるパルス時間幅の広がり抑制するため、回折格子に対してレーザーをほぼ平行に入射する off-plane-mount 方式の単色化機構を構築した[23,24]. ドライブ光に基本波ではなく 2 倍波を採用することで、高調波間のエネルギーギャップ(周波数差)が大きくなり、その結果、回折格子による高調波群の空間分離も広がり、不要な光をカットしやすくなる. 本装置では 80 grooves/mm の回折格子と 0.1 mm 幅のスリットを駆使することで、最終的に約 30 fs のパルス時間幅を持つ、単色化された 21.7 eV の EUV 光を実験に応用することに成功した. 得られた

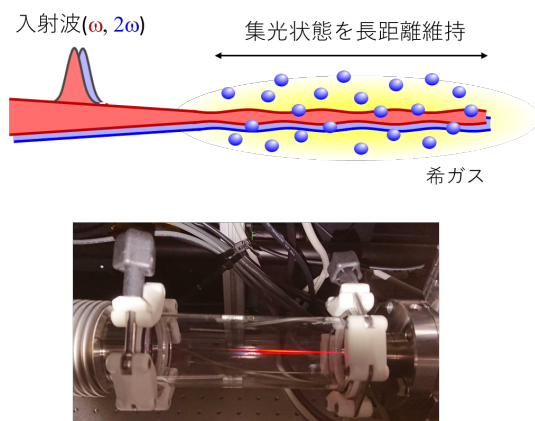


図 4: フィラメンテーションの概略図と実際の写真.

EUV 光の photon flux はイオン化点で約 0.35 nJ ($10^{11} \text{ photons/sec}$)と見積もられている.

2.2 フィラメンテーション四光波混合 (FFWM)

有機分子の電子励起には DUV 領域のポンプ光が必要であり, 先述したように, この波長領域では一般に非線形結晶による波長変換が実用されている. 一方で, TRPES に応用できるほどのレーザーエネルギーを得るには, 変換効率を高めるために結晶をある程度厚くしなければならず, その結果パルス幅が 100 fs 程度に広がってしまい, 結果的に実験時間分解能もポンプ光に引っ張られる形で悪化してしまうという課題が見られた. [25,26] プローブ光に匹敵する超短パルス ($\sim 30 \text{ fs}$) の DUV 領域のポンプ光を得るために, 本研究では FFWM による波長変換を行った.

超短パルス光を気体媒質中にゆるやかに集光させると, イオン化によるプラズマの発生とそれに伴う屈折率の減少 (ビーム径が広がろうとする) が起こるが, 光カー効果による屈折率の増加 (ビーム径が収束しようとする) も見られるので, それらの効果が合わさった結果, 通常より長距離にわたって集光した状態が保たれる (図 4). この現象はフィラメンテーションと呼ばれるが, これを応用することで光の相互作用長が確保され, 効率的な四光波混合が可能となる (FFWM) [15–21]. FFWM では, 周波数 $\omega, 2\omega$ の 2 つの入射波から, 数 $\mu\text{J} \sim \text{nJ}$ の $3\omega, 4\omega, 5\omega, \dots$ の光がカスケード的に発生する [15–21].

我々の装置では, 基本波 (1 mJ) と 0.2 mm 厚の $\beta\text{-BBO}$ 結晶から得た 2 倍波 (0.5 mJ) の 2 つのパルス光を, CaF_2 ウィンドウを通して Ar ガスが充満したチューブ内 ($100 \sim 400 \text{ Torr}$) に集光させながら伝搬させ FFWM を運用した. 2 つの入射パルスが時空間的に重ね合った状態になると, フィラメントの輝きは増し, 四光波混合が起こる. 本装置で得られた $3 \sim 5$ 倍波 ($267, 200, 160 \text{ nm}$) のパルス時間幅は $20 \sim 40 \text{ fs}$ と見積もられている. HHG 同様, FFWM でも基本波から 5 倍波の光が同一光路上を伝搬してくるが, こちらは誘電体多層膜ミラーを使って目的の波長だけを反射させることで単色化を行った. ガスが充満したチューブと真空装置の間は, $\phi 0.5 \text{ mm}$ の極小のピンホールで区切ることで, 真空装置へのガスの流入を防いでおり, さらに差動排気を組むことで下流にある真空装置内の高真空 ($10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$) を維持している.

3. エチレンにおける光異性化反応

光吸収で誘起される $\text{C}=\text{C}$ 二重結合のシストランス異性化反応機構は, 光エネルギーを分子スケールで力学的運動に変換する, 最も単純で自然界にありふれたメカニズムの一つである. 視覚サイクル, 光駆動型イオンポンプといった生命現象や, 光メモリー, 超高速光スイッチングに代表される工業科学分野における基本的な共通の反応機構である. したがって, シストランス光異性化反応は長年関心を集めており, 特にエチレン (C_2H_4) は $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を持つ最小の分子であるため, 異性化反応機構における最も単純なモデル分子として, 多くの研究が報告されてきた. なお, 本稿ではエチレンが光励起されてから電子基底状態に至る過程をシストランス異性化反応として呼称するが, 実際には無置換エチレンは対称な分子構造であるため, シスとトランスの区別はつかない.

エチレンは真空紫外領域の光吸収によって電子基底状態 (S_0 ; Merer–Mulliken 表記 [27] では N 状態) から電子励起状態 (${}^1\pi\pi^*$; V 状態) へと遷移する. ${}^1\pi\pi^*$ 状態は $3s$ リュドベリ状態とエネルギー的に重なるため, 真空紫外域の吸収スペクトルはブロードな ${}^1\pi\pi^*$ 遷移と $3s$ リュドベリ遷移に伴うシャープな振動プログレッションによって構成さ

れる[27,28](図 5(a)). 光励起されたエチレン分子では, V 状態上で超高速の C=C 二重結合周りのねじれ運動が誘起される. 理論計算では, 2 つの CH₂ 基の間がねじれた直交幾何構造で, V 状態と二電子励起状態($\pi^*\pi^*$; Z 状態)がエネルギー的に縮退し, さらに C 原子を中心としたピラミッド型の立体構造(Twisted-Pyramidalized 構造)を取ることで, 縮退状態は解除され, 電子励起状態と基底状態のポテンシャルエネルギー曲面間の交差(円錐交差)が起こることが示唆されている[29-31]. 円錐交差を経て内部転換した後のエチレン分子は数 eV 単位の振動エネルギーを持つが, 気相中では分子間での振動エネルギー緩和が起こらない. このため, 内部転換後の高振動励起状態にあるエチレン分子では, 最終的に H または H₂ の解離を受けて, 余剰エネルギーが散逸される. これらの解離過程は, 解離生成物の散乱分布測定や Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) 理論計算によって研究されており, 大きく分けて

①C₂H₃ + H, ②C₂H₂ + 2H, ③C₂H₂ + H₂ の 3 つの反応経路が考えられている[32-39].

エチレンの円錐交差や, 超高速内部転換過程について計算した理論研究は数多く報告されてきたが[29-31,40-43], 一方で $\pi\pi^*$ 遷移は真空紫外域にあるため, 超短パルスポンプ光を用意することが技術的に難しく, 超高速分光実験によるエチレンの反応ダイナミクス研究例は少ない[44-47]. 我々のグループでは 2015 年に FFWM によって得た 159 nm ポンプ光と 198 nm プローブ光を駆使し, sub-20 fs の高い時間分解能による時間分解光電子イメージング測定を初めて行った[44]. その結果, 励起状態上での分子構造変化により, eBE が時間原点から急激に増加することが観測され, さらに光電子信号強度は 32 fs で減衰することが確認された[44]. これらの実験結果は, 光電子スペクトルについて計算した理論研究[43]との良い一致をみた. 一方で, 198 nm プローブ光では電子励起状態の途中の, 限られたエネルギー領域(<6.2 eV)しか観測できないため, 円錐交差領域や電子緩和後の生成物(電子基底状態)については未知であり, 反応ダイナミクスの全容解明までには至っていない. そこで我々は EUV-TRPES によるエチレンの光異性化反応ダイナミクスの研究を行った. その結果, これまで未観測であった円錐交差領域の挙動に加えて, 内部転換後の生成物をも観察することに成功し, エチレンの解離反応における反応中間体であるビニルラジカル(C₂H₃)の光電子バンドを初めて確認した.

図 6 はポンプ・プローブパルス間の遅延時間が -100 fs と +10 fs で測定された光電子スペクトルである. -100 fs ではポンプ光が到達しておらず, 反応は開始していないため, 単純なエチレンの光電子スペクトル(valence スペクトル)が示されており, +10 fs では 3 eV 付近から, 電子励起状態由来の信号を含むポンプ・プローブ信号が現れている. ポンプ・プローブ信号の信号強度は非常に小さく, 光電子強度比から励起確率は 0.01%程度と予想された. 高 eBE 側(>10.2 eV)には, 励起されなかった基底状態のエチレンの光電子信号が巨大な背景信号として分布しているため, signal-noise 比は著しく悪化する. したがって, 本稿ではそれより低い eBE 領域(<10.2 eV)について議論する.

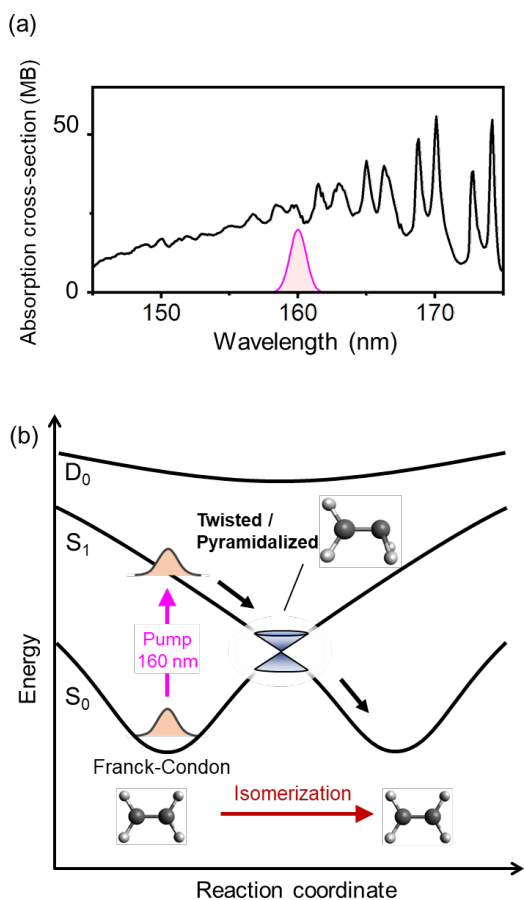


図 5: (a) エチレンの吸収スペクトル[28]とフーリエ限界幅から予測されるポンプ光の波長スペクトル. (b) エチレンの光励起・緩和スキーム.

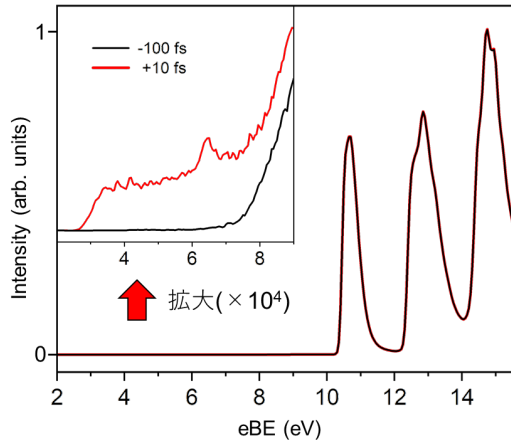


図 6: 遅延時間が -100 fs と $+10$ fs におけるエチレンの光電子スペクトル。ポンプ光は 160 nm, プロブ光は 57 nm (21.7 eV). 10.2 eV より高 eBE 側にはエチレンの電子基底状態スペクトルが分布しており, 電子励起状態スペクトルは $10^{-4} \sim 10^{-5}$ という非常に小さい強度で出現している。

遅延時間を連続的に変化させながら光電子スペクトルを観測した結果が図 7(a)であり, スペクトルの時間発展が2次元のカラーマップで表されている。時間原点において, $1\pi\pi^*$ 状態からのイオン化信号が 3 eV に現れており, C=C 二重結合周りのねじれ (Twisted) と C 原子周りの変角変位 (Pyramidalized) を伴う分子構造変化によって電子励起状態のポテンシャルエネルギーがカチオン状態と比べて安定化した結果, 光電子バンドが高 eBE 側へエネルギーシフトしている様子が見て取れる。 6.2 eV より高い eBE 範囲は本研究で新たに観測された領域である。 $8.5 \sim 10.2$ eV には長寿命な信号が見られるが, エネルギー位置から考えて, これは内部転換後の電子基底状態由来の信号であると解釈される。またエネルギーシフト途上の 6.5 eV 付近では明らかに光電子強度が増大しているが, これは後述する量子科学計算によって示された, 円錐交差領域でのイオン化断面積の増大に対応している。

電子励起状態, 円錐交差領域, 電子基底状態における反応時間の定量評価を行うため, $3 \sim 6$ eV, $6 \sim 7.5$ eV, $8.5 \sim 10.2$ eV の3つの eBE 領域での光電子強度の時間プロファイルを作成した。(図 7(b)) プロファイルの立ち上がり時間は高 eBE 側であるほど遅くなっており, 波束の到達時間の遅れが反映されている。これらのプロファイル

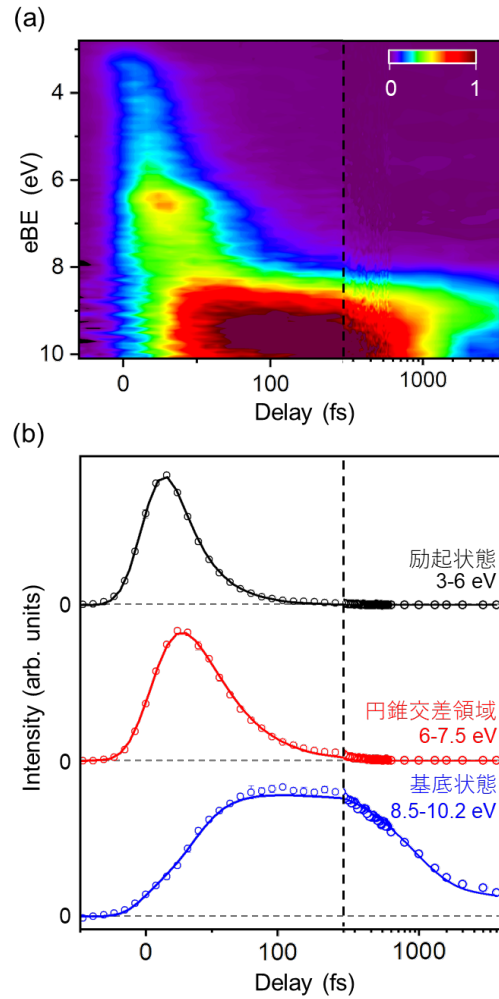


図 7: (a) 光電子スペクトルの時間発展図。(b) $3 \sim 6$ eV, $6 \sim 7.5$ eV, $8.5 \sim 10.2$ eV の eBE 領域における光電子強度の時間プロファイル。ドットは実験結果, 実線はフィッティング結果を表す。横軸は 150 fs までは線形スケール, 以後は対数スケールで表示。

に対して以下の指数関数を組み合わせた式でフィッティング解析を行った。

$$P(t) = \begin{cases} 1 & (t \leq t_{\text{lat}}) \\ \exp\left(-\frac{t-t_{\text{lat}}}{\tau_{\text{ES}}}\right) & (t > t_{\text{lat}}) \end{cases}$$

$$I_{\text{ES}}(t) = g(t) \otimes [H(t) \times P(t)] \quad (1)$$

$$I_{\text{COIN}}(t) = g(t) \otimes \left[H(t - t_{\text{lat}}) \times \frac{\tau_{\text{COIN}}}{\tau_{\text{ES}} - \tau_{\text{COIN}}} \left\{ \exp\left(-\frac{t-t_{\text{lat}}}{\tau_{\text{ES}}}\right) - \exp\left(-\frac{t-t_{\text{lat}}}{\tau_{\text{COIN}}}\right) \right\} \right] \quad (2)$$

$$I_{\text{GS}}(t) = g(t) \otimes \left[H(t - t_d) \times \frac{\tau_{\text{GS}}}{\tau_{\text{COIN}} - \tau_{\text{GS}}} \left\{ \exp\left(-\frac{t-t_d}{\tau_{\text{COIN}}}\right) - \exp\left(-\frac{t-t_d}{\tau_{\text{GS}}}\right) \right\} \right] \quad (3)$$

$H(t)$ はヘヴィサイド階段関数, $g(t)$ はレーザーパルス相関幅の応答を想定したガウシアン関数, t_{lat} は待機時間, t_d は時間オフセット, τ_x と $I_x(t)$ ($x = \text{ES, COIN, GS}$)はそれぞれ励起状態, 円錐交差, 基底状態に対応する時定数と強度を表す. フィッティングから得られた時定数を表 1 に示す. 量子波束が円錐交差領域に到達する時間 (t_{lat}) は約 9 fs, 励起状態信号の減衰時間 ($t_{\text{lat}} + \tau_{\text{ES}}$) と基底状態信号の立ち上がり時間 ($t_d + \tau_{\text{COIN}}$) はおよそ 40 fs 前後と求められた. エチレンの電子状態ダイナミクスが如何に超高速で進行するかが理解できる. また非常に興味深いことに, 電子基底状態プロファイル (8.5~10.2 eV) からは2つの減衰成分, 0.87 ps と >5 ps (本実験で観測した時間領域では決定できないほど長寿命) が確認された. これら2つの減衰成分を抜き出した光電子スペクトルを図 8 に示す. 0.87 ps 成分は, エネルギーと形状から, 高振動励起状態にあるエチレンの光電子スペクトルの一部であると解釈される. 内部転換後のエチレンでは H または H_2 の解離反応が起き, アセチレンや, ビニルラジカルをはじめとする反応中間体が形成される. 0.87 ps の減衰はこの解離反応に対応すると考えられる. >5 ps の長寿命成分は 9 eV 付近にピークをとり, 垂直イオン化エネルギー (Vertical ionization energy; VIE) が約 9 eV の準安定な化学種が生成したことが伺える. エチレンの解離反応過程で生成する H, H_2 , アセチレンはいずれもエチレンよりも VIE が高く, 生成していたとしても, この eBE 領域には現れない. 一方でエチレンの光反応過程において出現が予想されている, エチレンの異性体の一つであるエチリデン (CHCH_3) の VIE はメチルアミンの VIE (9.04 eV) を参考に, 約 9 eV 程度と予想され[48], また我々が行った XMS-CASPT2 (Extended multi-state complete-active-space Møller–Plesset second-order perturbation theory)/aug-cc-pVDZ による量子化学計算からも約 8.5 eV の VIE が見積もられてい

表 1: 式(1)~(3)の最小二乗フィッティング解析によって求められた各種パラメータ.

| t_{lat} | t_d | τ_{ES} | τ_{COIN} | τ_{GS} |
|------------------|---------|--------------------|----------------------|----------------------|
| 9±2 fs | 25±3 fs | 23±2 fs | 20±3 fs | 0.87±0.12 , >5 ps |

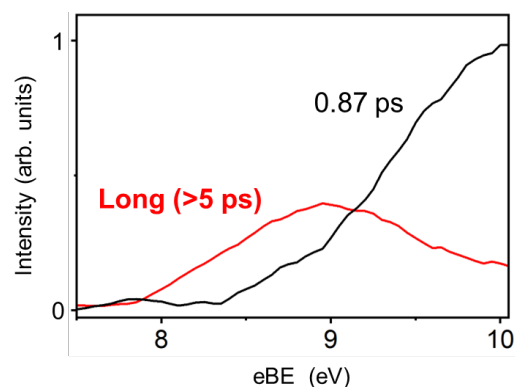


図 8: 減衰速度で2成分に分類した生成物の光電子スペクトル.

る. したがってエネルギー的には十分に可能性はあるが, エチリデンの一重項状態はエチレンへの異性化の障壁がほとんどなく, その寿命は 5 ps よりかなり短いと予想される[36,37]. 三重項のエチリデンはより長寿命であると予想されるが, スピン禁制であるため多量に形成するとは考えづらい. そこで別の化学種の候補として, ビニルラジカルの生成について検討した.

冒頭で紹介したように, エチレンの光解離反応では① $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$ (0.021), ② $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}$ (0.519), ③ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ (0.460) の3つの経路が考えられる (括弧内はナノ秒スケールでの生成成分比[32]). ② $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}$ の経路では, 準安定なビニルラジカルを経由して段階的に解離反応が進行すると考えられるので, 励起直後のフェムト~ピコ秒オーダーではビニルラジカルは多量に存在することが予想される. また, Mass-selected threshold photoelectron spectroscopy によって測定された振動基底状態のビニルラジカルの光電子スペクトルは, 8.25 eV から信号が立ち上がり, 9.25 eV でピークをとる, 広い分布を示している[49]. 図 8 の長寿命スペクトルはこれとよく似た特徴を持つ. 厳密に言えば, 0.2 eV ほどレッドシフトしているが, これはビニルラジカルの振動状態が両者で異なるためと予想される[49]. したがって, 本研究で観測された 9 eV の光電子バンドはビニルラジカル由来であると解釈した.

RRKM 理論によって計算された H または H_2 の解離時間はサブピコ秒のオーダーと見積もられており[36,37], これは今回算出された内部転換後の高振動励起状態にあるエチレンの減衰時間

(0.87 ps)と近い。一方で、② $C_2H_2 + 2H$ の反応経路におけるビニルラジカルからの二次的なH原子の解離($C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H + H$)は、エチレンからの一次的なH原子の解離($C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H$)よりも速い速度で起こると予測されており、②の経路におけるビニルラジカルの寿命はかなり短いことが示唆されている[36,37]。この点は本研究の解釈に否定的であるが、過去の解離生成物の散乱分布測定[32]では、実験結果がRRKM理論予測から逸脱することも確認されており、生成物の解離ダイナミクスをより厳密に議論するには、量子計算に基づく動力学シミュレーションが必要である。また残念ながら本研究では、ビニルラジカルからの二次的なH原子の解離や、解離反応によって生成するアセチレン、H、 H_2 を実験で観測することはできなかったが、これらを観測することで解離ダイナミクスの理解がより一層深まることは明白であり、今後の研究課題として発展させていきたい。

最後に実験結果の解釈を深めるために、XMS-CASPT2による電子状態計算を行い、異性化反応経路に沿ったeBE変化のシミュレーションとの比較を行う。主要な分子構造はParkらによるMS-CASPT2の計算結果[50]を引用し、Franck-Condon (FC) 構造から Twisted-Pyramidalized 構造で起こる最低エネルギー円錐交差 (Minimum Energy Conical Intersection; MECI) を経由して生成物(無置換エチレンなので元のエチレン分子と同等)を形成する反応経路を仮定した。図9は計算によって再現された、反応座標に対する光電子信号の発展を表している。横軸は反応経路に沿って原子核が移動した総距離に対応しており、FC、MECI、生成物間の分子形状は測地的に補間されている。図9では3.5 eV から10 eVまで高eBE側への単調的なエネルギーシフトが見られるが、これは実験結果と良く合致している。また、FCでエネルギー的に離れていた π 軌道と π^* 軌道は、MECIでは互いに近接するため、 S_1 から D_0 状態(安定電子配置から π 軌道の電子が一つ抜けた状態)への遷移強度はFCよりもMECIの方が大きくなる。今回の計算ではFCからMECIに近づくにつれて $D_0 \leftarrow S_1$ のイオン化断面積はおおよそ1.5倍程度に増大することが予測され

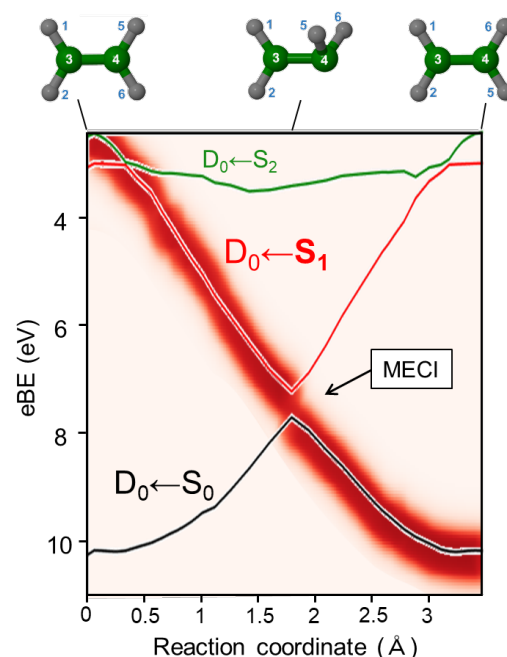


図9: 反応座標に沿ったeBE変化の理論計算結果(XMS-CASPT2)。FCからTwisted-Pyramidalized構造で起こるMECIを経由して基底状態に戻る反応経路を仮定した。光電子強度分布は赤色で示されており、図中の3つの線は各バンドのVBE (vertical eBE)変化を表している。

たが、実際に実験結果(図7(a))では3から6.5 eVにかけて、光電子強度の増大が確認されており、円錐交差領域は6.5 eV付近に分布していると予想される。このように光電子スペクトルのエネルギーや強度推移について、実験と理論計算で概ね整合性がとれていることが確認された。

EUV-TRPESによるエチレンの研究では、これまで未知であった円錐交差領域、および、電子緩和後の生成物を観察することに成功した。特に従来のナノ秒レーザー実験[32]ではごく微量(収率2%)しか検出されなかったビニルラジカルが、電子緩和直後に相当数存在していることを初めて示した点は、EUV-TRPESの利点が活かされた研究成果である。将来的には、ダイナミクスのより詳細な検討のために、より高い時間分解能、signal-noise比での実験や、量子化学計算による動力学シミュレーションの実施を予定している。

4. 気相シス-スチルベンにおける光閉環反応

エチレンと同様、シス-スチルベン(cis-St)も深

紫外光 (267 nm) の吸収によって、シストランス光異性化反応を示すベンチマーク系としてよく知られている[41,51–56]. 一方で、ビニレン基の近傍にフェニル基が存在すると、閉環反応も誘起され、光励起された *cis*-St から異性体として 4a, 4b-ジヒドロフェナントレン (DHP) も形成される[56–63] (図 10). DHP の量子収率は、過去の吸収分光法によって非極性溶媒下で 0.15~0.19, 極性溶媒下で 0.05~0.08 と見積もられている[64]. 非極性溶媒下での DHP の量子収率のほうが大きいことから、気相でも閉環反応が起こることが予想されたが、気相の反応ダイナミクスを計算した過去の理論研究では閉環反応には否定的であった[56,63]. 文献[56]における、SA2-CASSCF による電子状態計算と *ab initio* multiple spawning 法による動力学計算では、気相 *cis*-St の光反応における各生成物の量子収率は *trans*-St:*cis*-St:DHP = 0.52:0.44:0.04 と算出されており、DHP はほとんど生成しないことが示唆されている. このため、気相 *cis*-St の光反応生成物を実験的に同定することが求められたが、*cis*-St と DHP の構造が似通っていることもあり、気相中での反応分岐比について、実験研究では明らかにされていない. これら生成物の VIE は、EOM-IP-CCSD/cc-pVDZ 法を用いて計算したところ、*trans*-St, *cis*-St, DHP でそれぞれ 7.49, 7.75, 6.70 eV と見積もられている. (*trans*-St について測定されている正確な VIE でエネルギー校正を施すと、DHP の VIE は 7.1 eV と推定される) この計算結果は、少なくとも DHP と St はエネルギー的に十分に離れており、光電子分光法によって識別可能であることを示唆している. そこで本研究では、気相 *cis*-St に対して EUV-TRPES

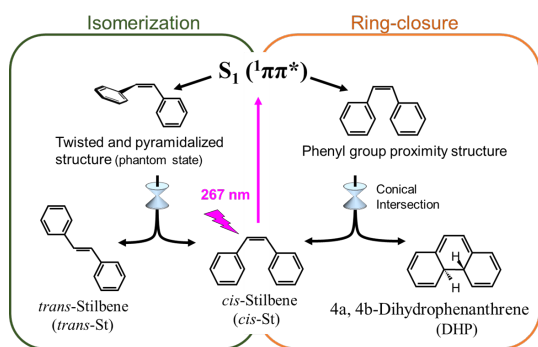


図 10: *cis*-St の光反応スキーム.

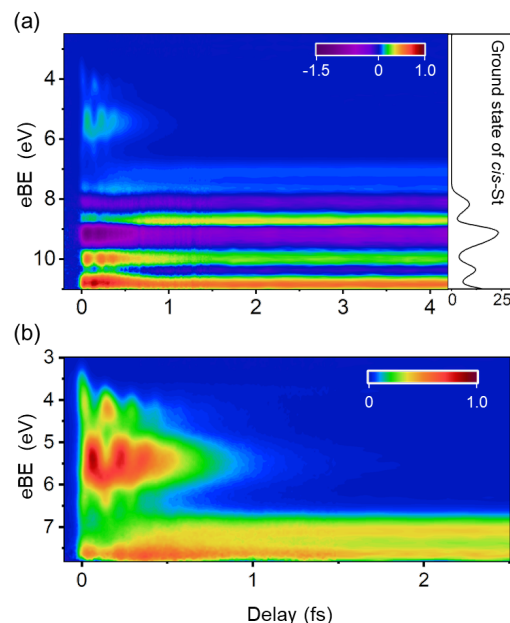


図 11: EUV-TRPES で測定された気相 *cis*-St における光電子スペクトルの時間発展図. (a) 全体図, 右側には *cis*-St の電子基底状態スペクトルを示す. (b) 3.0~7.8 eV, delay 2.5 ps までの範囲の拡大図. ポンプ光は 267 nm, プローブ光は 57 nm (21.7 eV).

を実施し、閉環化合物の有無について探索した. 測定の結果、DHP 由来の光電子バンドが実験によって確認され、さらに SA3-XMS-CASPT2 (2,2) /cc-pVDZ とサーフェスホッピング法を組み合わせたダイナミクスシミュレーションを新たに実施したところ、従来の理論予測と反して、気相 *cis*-St では異性化反応がマイナーパスで、閉環反応の方がメジャーパスであることが今回の計算によって示唆された.

図 11 は、*cis*-St 光電子スペクトルの測定結果である. *cis*-St の電子基底状態スペクトル (EUV プロブ光の one-color 信号) が図 11(a) の右側に図示されており、カラーマップは、各 delay で測定したスペクトルからこの基底状態スペクトルを差し引いた、差分スペクトルを表している. 電子励起に伴う電子基底状態占有数の減少 (ブリーチ信号) は紫色の負の強度で表されている. 図 11(b) は低 eBE 部分の拡大図である. 時間原点において、 S_1 ($1\pi\pi^*$) 状態から D_0 , D_1 状態へのイオン化に由来する光電子信号が 3.9 と 6.4 eV に現れており、時間経過に伴い、前者は高 eBE 側、後者は低 eBE 側へのエネルギーシフトが見られる. これらのエネルギーシフトには周期性がみられ、約 130 fs ごと

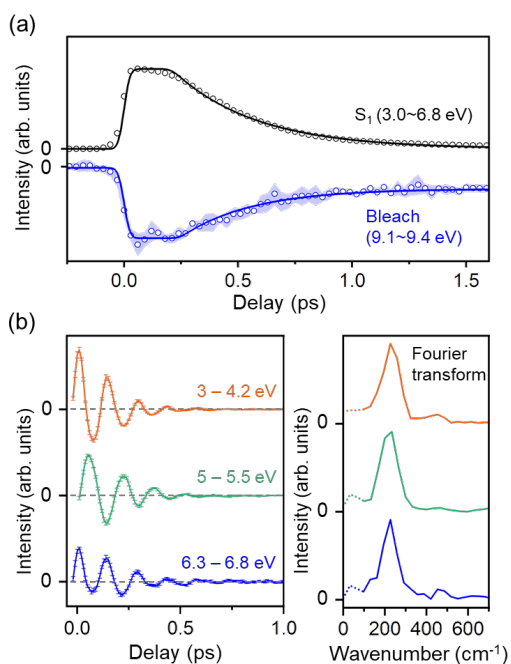


図 12: (a) 3.0~6.8 eV, 9.1~9.4 eV のエネルギー範囲における光電子強度の時間プロファイル. ドットは実験結果, 実線は最小二乗フィット結果. (b) 抽出された S_1 状態でのビート信号とフーリエ変換結果.

に元のエネルギー位置近くに戻っている. このため, あるエネルギー範囲で強度の時間プロファイルを作成すると, プロファイルには周期的な強度の増減(ビート)が見られる. このようなビートは, 高 eBE 部分(例えば図 11(a)における 10 eV 付近)でも確認されており, S_1 から高位のカチオン状態 ($\geq D_2$) への光イオン化に由来する光電子信号が広く分布していることが伺える. したがって高 eBE 部分では電子励起状態の減衰と電子基底状態の生成物の立ち上がり重なって現れており, この点に留意して解釈しなければならない.

次に, ダイナミクスの反応時間を定量的に評価するため, プロファイルのフィッティング解析を行う. 図 12(a)は 3~6.8 eV のエネルギー範囲で積分した光電子強度の時間プロファイルである. 積分範囲には S_1 状態の光電子バンドがエネルギーシフトする全領域が含まれているため, 先で述べたビートは完全に平均化されており, S_1 状態の占有数の時間変化が示されている. 量子波束が S_1/S_0 円錐交差領域に達するまで S_1 状態の占有数の減少は起こらないため, 励起直後のわずかな間にはブラトー領域が現れている. 図 12(a)には, 9 eV 付近に現れている *cis*-St のブリーチ信号の時間プロ

ファイルも図示しているが, ブリーチの回復は S_1 状態の減衰と非常に良く対応している. これらの時間プロファイルに対して式(1)によるフィッティング解析を行った結果, 待機時間(t_{lat})と減衰時定数(τ_{ES})は, それぞれ 0.21 ps と 0.37 ps と見積もられた. また, S_1 状態で見られるビート信号を抽出し, フーリエ変換解析を行ったところ, $227 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ にピークを取る振動スペクトルが確認された. (図 12(b)) この振動数は過去のラマン分光実験から, C=C-Ph 変角振動モード(ν_{34})として解釈される[65–69].

次に, 内部転換後の電子基底状態の光電子信号(図 11(b)中 6.5~7.8 eV)に注目すると, 隣接するバンドと分離した, 7.0 eV をピーク中心とした光電子バンドが確認できる. 先で述べた EOM-IP-CCSD によって予想された DHP の VIE とよく合致しており, この 7.0 eV の光電子バンドは DHP に由来する可能性が高い. また 7.6~7.9 eV にも, DHP とは別の生成物由来と思われる光電子バンドが分布しているが, エネルギー的に St 由来の信号の一部であると予想される. ただし本研究では, この St の信号を *cis*-St と *trans*-St には区別できておらず, この点は今後の課題である.

ここまでは EOM-IP-CCSD の計算結果を参照して生成物信号の議論をしてきたが, EOM-IP-CCSD の計算では分子の内部エネルギーを無視している点で問題がある. 内部転換後の分子は数 eV 単位の振動エネルギーを持ち, 気相では分子間での振動エネルギー緩和は起こらないため, より厳密には, 高振動状態にある分子(生成物)の光電子スペクトルを計算して確証を得る必要がある. そこで実験結果をより正確に解釈するために SA3-XMS-CASPT2 による電子状態計算と surface hopping 法を用いた動力学計算を行った. Ioffe らは以前 St と DHP の電子構造について, SA6-XMCQDPT2(14,14)/cc-pVTZ の計算レベルによる, 非常に精度の高い理論計算を行い, 動的電子相関の考慮がこれらの分子のポテンシャルエネルギー曲面の正確な予測に重要であることを示した[62]. 彼らは, 異なる活性空間サイズを仮定した, 様々な計算手法を注意深く比較検討し, SA3-XMCQDPT2(2,2)/cc-pVTZ レベルの量子計算が St と DHP を記述するのに十分な精度を提供

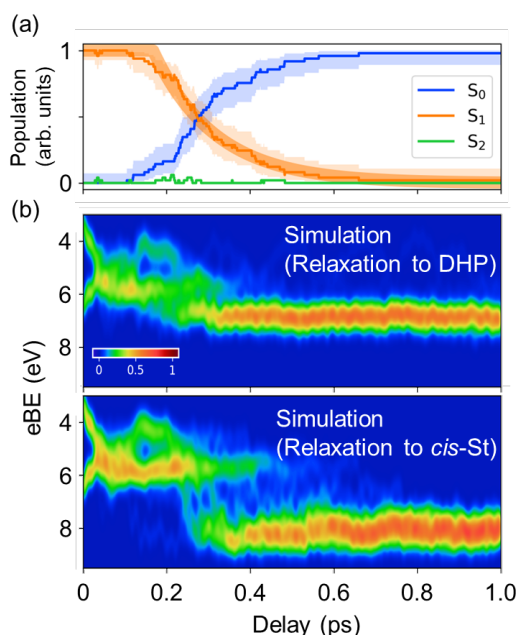


図 13: SA3-XMS-CASPT2 の理論計算によって得られた (a)各電子状態の占有数と、(b)光電子スペクトルの時間発展図。

することを報告している[62]. 今回採用した SA3-XMS-CASPT2(2,2)/cc-pVDZ では、それと同等の精度で計算することができる。ただし、この計算レベルでも古典軌道計算に必要な計算コストは依然として大きいと、計算された古典軌道の本数は49に制限されたが、この本数でも気相 *cis-St* における反応ダイナミクスの特徴を捉えることには成功した。

図 13(a)は各電子状態における占有数の時間変化を示した計算結果である。S₁ 状態の曲線は待機時間を経た後、急速な減衰を示し、それに合わせて S₀ の占有数が増大している。待機時間と減衰時定数は、それぞれ0.18 psと0.14 psであり、実験値(0.21, 0.37 ps)と比較してやや小さい値であるが、オーダーとしては概ね合致している。図 13(b)は計算で得られた光電子スペクトルの時間発展図であり、*cis-St*, DHPが生成する反応チャンネルを表している。時間原点での光電子スペクトルは約3.9 eVと6.4 eVに現れており、その後、実験結果と似たエネルギーシフトが見られる。これらの光電子バンドはそれぞれ S₁ 状態から D₀ と D₁ 状態への遷移に対応するが、D₂ 以降のカチオン状態は本計算で考慮されておらず、本来7 eV以降に現れるはずのD₂ 以上のカチオン状態への遷移に対応する光電子バンドは、今回の計算結果では再現されていない。最終的に、S₁からS₀へ内

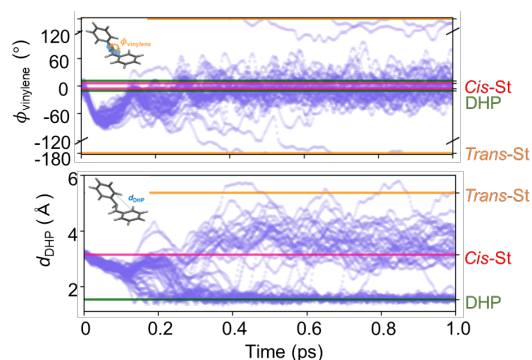


図 14: SA3-XMS-CASPT2 の理論計算によって得られたビニレン基の二面角 (ϕ_{vinylene}) と 2-2' 炭素-炭素間距離 (d_{DHP}) の時間発展図。

部転換した後では、DHPと *cis-St* からの光電子信号がそれぞれ6.9 eVと8.1 eVに現れている。したがって、EOM-IP-CCSD 同様、本計算からも実験で観測された7.0 eVの光電子バンドがDHPに由来することが支持された。

そして最も興味深い計算結果は、生成物の分岐比が *trans-St:cis-St:DHP* = 0.04:0.55:0.41 と予測された点である。これは閉環反応が優位に進行することを示しており、冒頭で紹介した、SA2-CASSCF レベルの理論計算結果[56]とは大きく異なる。この違いについて検討するために、計算で得られた分子構造ダイナミクスについて詳細に検証する。

本計算で得られたビニレン基の二面角 (ϕ_{vinylene}) と 2-2' 炭素-炭素間距離 (d_{DHP}) の時間発展を図 14 に示す。励起直後60 fs程度で全ての軌跡において、 ϕ_{vinylene} は90°近くにまで変化しているが、 d_{DHP} は減少する傾向がみられる。このことは、 ϕ_{vinylene} の急激な増加はビニレン基におけるC=C二重結合の炭素原子と水素原子の運動によるものであり、2つのフェニル基はこれらの運動にあまり関与せずに、互いに少しだけ接近することを示している。すなわち、*cis-St* は励起直後からDHP構造に向かうように反応が進行している。その後、光励起から長い時間が経つと、 ϕ_{vinylene} はほとんどの軌跡でおおよそ0°にまで減少し、 d_{DHP} も初期値と同等かそれ以下の値をとり、電子基底状態の *cis-St* あるいはDHPが生成する。結果的に、我々のシミュレーションでは、*cis-St*とDHPの生成物分岐比は同程度で、*trans-St* の分岐比はたったの0.04と非常に小さく見積もられた。先述したように、

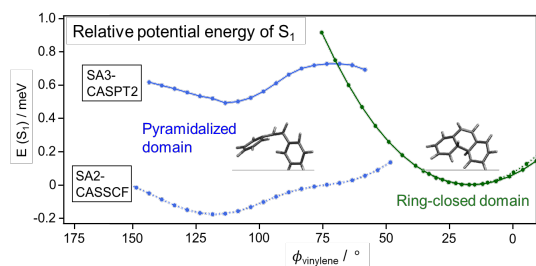


図 15: ビニレン基の二面角(ϕ_{vinylene})を変数とした、Ring-closed 構造に対する Twisted-Pyramidalized 構造の S_1 状態の相対エネルギー。

この結果は以前の理論計算結果[56] (SA2-CASSCF レベル)とは大きく異なるが、以前の計算との最大の相違点は d_{DHP} の挙動にある。今回の SA3-XMS-CASPT2 の計算結果では d_{DHP} はほとんどの軌跡で励起直後から終始減少する傾向がみられるが、SA2-CASSCF 計算では反対に単調増加を示している[56]。すなわち、後者では *cis*-St は励起直後から *trans*-St 構造に向かう挙動が示されている。これに伴い、 ϕ_{vinylene} の挙動にも違いが見られ、約半数の軌跡において ϕ_{vinylene} は 0° に戻らずに 180° にまで増加し、結果として非常に高い収率で *trans*-St が計算されている。

d_{DHP} の挙動が計算レベルで異なる理由として、DHP と *trans*-St に至る励起状態の反応経路の相対的なポテンシャルエネルギーが計算精度によって異なることが挙げられる。図 15 は ϕ_{vinylene} に対して計算された S_1 状態のポテンシャルエネルギーである。SA3-XMS-CASPT2 と SA2-CASSCF の 2 種類で計算を行い、DHP 様の形状 (Ring-closed) と Pyramidalized 形状の分子構造について検討した。比較しやすいように図 15 では Ring-closed 構造での最小エネルギーを 0 eV に揃えて図示しており、Ring-closed 構造のエネルギー曲線は両計算でほぼ重なっているが、Pyramidalized 構造のエネルギー曲線位置に大きな違いがあることがわかる。SA3-XMS-CASPT2 レベルでは Ring-closed 構造がエネルギー的に安定的で優位であるが、反対に SA2-CASSCF レベルでは若干ではあるが、Pyramidalized 構造の方が有利である。したがって今回の SA3-XMS-CASPT2 計算では Ring-closed 構造 (DHP に近い形状) を好み、そこで起こる円錐交差を経て内部転換を迎えることで、DHP の生成割合が多く見積もられたと考えられる。ただし、

これらの生成分岐比は 1 ps 以下の遅延時間で予測されたものであるが、より長い遅延時間領域では生成物間の異性化により分岐比が異なる可能性があり、状態密度 (熱力学エントロピー) が果たす役割について慎重に考慮する必要がある。生成物の分岐比のさらなる推定には、さらに長い遅延時間についての実験あるいは理論研究が必要である。ともあれ、我々の結果は、光励起された *cis*-St は、孤立条件下ではシス→トランス異性化よりも閉環反応が有利であることを明確に示している。

本研究では DHP と St の識別に成功し、気相 *cis*-St の光反応で DHP が生成することを初めて実験的に明らかにした。DHP と *cis*-St は構造が似ているために X 線散乱や電子線散乱では同定は難しいと予測され、光電子分光の利点が活かされた。一方で *trans*-St と *cis*-St の信号は現状区別できておらず、生成分岐比も実験的には求められていないことが課題である。今後は、生成物の光電子スペクトルにおける励起波長依存性の検証や、気相と液相における反応の比較・検討に取り組む予定である。

5. 今後の展望

本稿で紹介した EUV-TRPES では従来の TRPES では観測できなかった、エネルギー的に深い領域の可視化に成功した。一方で生成物スペクトルのさらなる検討、とりわけ反応分岐比の実験的定量評価は非常に重要であり、さらなる発展が望まれる。また、多くの分子では、反応の分岐は円錐交差に到達した時点で既に起きており、単一ではなく複数の異なる分子構造で内部転換を迎え、電子基底状態に緩和していることが予想される。このような電子励起状態上での反応分岐を識別するには、さらなる実験時間分解能の向上が望まれるが、現在筆者らは、複数枚の薄いガラス板とチャープ補償ミラーを組み合わせた、Multiple-plate-compression 法[70–73]によるドライブ光の時間幅圧縮を遂行中である。DUV ポンプ・EUV プローブ光のパルス時間幅をともに sub-10 fs にすることで、励起状態上の反応分岐を明確に捉えることが期待される。

6. 謝辞

本稿で紹介した研究成果は、京都大学大学院理学研究科化学専攻物理化学研究室の鈴木俊法先生、山本遥一先生、西谷純一先生、同研究室大学院生であった金山明央氏、NYU ShanghaiのWilliam J. Glover先生、Alexander Humeniuk先生、Universität WürzburgのRoland Mitric先生、Xincheng Miao先生、Nikita Kavka先生との共同研究によって得られたものである。この場を借りて深く御礼を申し上げる。

本稿で紹介した研究は、科学研究費補助金(21H04970)の支援を受けて行われた。また、エチレンの量子化学計算に関しては、National Natural Science Foundation of China(22173060)ならびにNYU Shanghai Boost Fund、スチルベンの量子化学計算に関しては、the Deutsche Forschungsgemeinschaft(MI1236/7-1.)の支援を受けた。ここに感謝申し上げる。

参考文献

- [1] N. Orimo, Y. I. Yamamoto, S. Karashima, A. Boyer, and T. Suzuki, *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 2758 (2023).
- [2] Y. Miura, Y. I. Yamamoto, S. Karashima, N. Orimo, A. Hara, K. Fukuoka, T. Ishiyama, and T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 3369 (2023).
- [3] S. Karashima, X. Miao, A. Kanayama, Y. I. Yamamoto, J. Nishitani, N. Kavka, R. Mitric, and T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 3283 (2023).
- [4] S. Karashima, A. Humeniuk, W. J. Glover, and T. Suzuki, *J. Phys. Chem. A* **126**, 3873 (2022).
- [5] S. Karashima, Y. I. Suzuki, and T. Suzuki, *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 3755 (2021).
- [6] S. Karashima, A. Humeniuk, R. Uenishi, T. Horio, M. Kanno, T. Ohta, J. Nishitani, R. Mitric, and T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 8034 (2021).
- [7] P. B. Corkum and F. Krausz, *Nat. Phys.* **3**, 381 (2007).
- [8] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini, *Science* **292**, 1689 (2001).
- [9] M. Hentschel *et al.*, *Nature* **414**, 509 (2001).
- [10] P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994 (1993).
- [11] M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompék, G. Mainfray, and C. Manus, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21**, L31 (1988).
- [12] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, A. Boyer, and C. K. Rhodes, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 595 (1987).
- [13] J. Nishitani, C. W. West, C. Higashimura, and T. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **684**, 397 (2017).
- [14] A. L. Huillier, K. J. Schafer, and K. C. Kulander, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 3315 (1991).
- [15] T. Fuji, T. Horio, and T. Suzuki, *Opt. Lett.* **32**, 2481 (2007).
- [16] T. Fuji, T. Suzuki, E. E. Serebryannikov, and A. Zheltikov, *Phys. Rev. A* **80**, 063822 (2009).
- [17] M. Beutler, M. Ghotbi, F. Noack, and I. V. Hertel, *Opt. Lett.* **35**, 1491 (2010).
- [18] M. Ghotbi, M. Beutler, and F. Noack, *Opt. Lett.* **35**, 3492 (2010).
- [19] M. Ghotbi, P. Trabs, M. Beutler, and F. Noack, *Opt. Lett.* **38**, 486 (2013).
- [20] T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, *Opt. Express* **21**, 22423 (2013).
- [21] F. Théberge, N. Aközbek, W. Liu, A. Becker, and S. L. Chin, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 023904 (2006).
- [22] N. Kurahashi, S. Thurmer, S. Y. Liu, Y. I. Yamamoto, S. Karashima, A. Bhattacharya, Y. Ogi, T. Horio, and T. Suzuki, *Struct. Dyn.* **8**, 034303 (2021).
- [23] F. Frassetto, C. Cacho, C. A. Froud, I. C. E. Turcu, P. Villoresi, W. A. Bryan, E. Springate, and L. Poletto, *Opt. Lett.* **19**, 19169 (2011).
- [24] L. Poletto and F. Frassetto, *Appl. Opt.* **49**, 5465 (2010).
- [25] E. M. Warne, A. D. Smith, D. A. Horke, E. Springate, A. J. H. Jones, C. Cacho, R. T. Chapman, and R. S. Minns, *J. Chem. Phys.* **154**,

- 034302 (2021).
- [26] A. D. Smith *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 18303, 183003 (2018).
- [27] A. J. Merer and R. S. Mulliken, Chem. Rev. **69**, 639 (1969).
- [28] C. Y. R. Wu, F. Z. Chen, and D. L. Judge, J. Geophys. Res. Planets **109**, E07S15 (2004).
- [29] M. Ben-Nun and T. J. Martinez, Chem. Phys. **259**, 237 (2000).
- [30] M. Barbatti, J. Paier, and H. Lischka, J. Chem. Phys. **121**, 11614 (2004).
- [31] M. Ben-Nun, J. Quenneville, and T. J. Martinez, J. Phys. Chem. A, **104**, 5161 (2000).
- [32] S. H. Lee, Y. T. Lee, and X. M. Yang, J. Chem. Phys. **120**, 10983 (2004).
- [33] J. J. Lin, C. C. Wang, Y. T. Lee, and X. M. Yang, J. Chem. Phys. **113**, 9668 (2000).
- [34] B. A. Balko, J. Zhang, and Y. T. Lee, J. Chem. Phys. **97**, 935 (1992).
- [35] E. F. Cromwell, A. Stolow, M. J. J. Vrakking, and Y. T. Lee, J. Chem. Phys. **97**, 4029 (1992).
- [36] A. H. H. Chang, A. M. Mebel, X. M. Yang, S. H. Lin, and Y. T. Lee, J. Chem. Phys. **109**, 2748 (1998).
- [37] A. H. H. Chang, A. M. Mebel, X. M. Yang, S. H. Lin, and Y. T. Lee, Chem. Phys. Lett. **287**, 301 (1998).
- [38] J. J. Lin, D. W. Hwang, Y. T. Lee, and X. M. Yang, J. Chem. Phys. **109**, 2979 (1998).
- [39] A. H. H. Chang, D. W. Hwang, X. M. Yang, A. M. Mebel, S. H. Lin, and Y. T. Lee, J. Chem. Phys. **110**, 10810 (1999).
- [40] I. Ohmine, J. Chem. Phys. **83**, 2348 (1985).
- [41] B. G. Levine and T. J. Martinez, Annu. Rev. Phys. Chem. **58**, 613 (2007).
- [42] B. Sellner, M. Barbatti, T. Muller, W. Domcke, and H. Lischka, Mol. Phys. **111**, 2439 (2013).
- [43] T. Mori, W. J. Glover, M. S. Schuurman, and T. J. Martinez, J. Phys. Chem. A **116**, 2808 (2012).
- [44] T. Kobayashi, T. Horio, and T. Suzuki, J. Phys. Chem. A **119**, 9518 (2015).
- [45] T. K. Allison *et al.*, J. Chem. Phys. **136**, 124317 (2012).
- [46] H. Tao *et al.*, J. Chem. Phys. **134**, 244306 (2011).
- [47] P. Farmanara, O. Steinkellner, M. T. Wick, M. Wittmann, G. Korn, V. Stert, and W. Radloff, J. Chem. Phys. **111**, 6264 (1999).
- [48] S. J. Baek, K. W. Choi, Y. S. Choi, and S. K. Kim, J. Chem. Phys. **118**, 11040 (2003).
- [49] X. K. Wu, X. G. Zhou, P. Hemberger, and A. Bodi, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 22238 (2019).
- [50] J. W. Park and T. Shiozaki, J. Chem. Theory. Comput. **13**, 2561 (2017).
- [51] D. C. Todd and G. R. Fleming, J. Chem. Phys. **98**, 269 (1993).
- [52] R. J. Sension, S. T. Repinec, A. Z. Szarka, and R. M. Hochstrasser, J. Chem. Phys. **98**, 6291 (1993).
- [53] D. H. Waldeck, Chem. Rev. **91**, 415 (1991).
- [54] A. B. Myers and R. A. Mathies, J. Chem. Phys. **81**, 1552 (1984).
- [55] J. Quenneville and T. J. Martinez, J. Phys. Chem. A **107**, 829 (2003).
- [56] H. Weir, M. Williams, R. M. Parrish, E. G. Hohenstein, and T. J. Martinez, J. Phys. Chem. B **124**, 5476 (2020).
- [57] W. M. Moore, D. D. Morgan, and F. R. Stermitz, J. Am. Chem. Soc. **85**, 829 (1963).
- [58] K. A. Muszkat and E. Fischer, J. Chem. Soc. B, 662 (1967).
- [59] H. Petek, K. Yoshihara, Y. Fujiwara, Z. Lin, J. H. Penn, and J. H. Frederick, J. Phys. Chem. **94**, 7539 (1990).
- [60] S. T. Repinec, R. J. Sension, A. Z. Szarka, and R. M. Hochstrasser, J. Phys. Chem. **95**, 10380 (1991).
- [61] J. Bao, M. P. Minitti, and P. M. Weber, J. Phys. Chem. A **115**, 1508 (2011).
- [62] I. N. Ioffe and A. A. Granovsky, J. Chem. Theory Comput. **9**, 4973 (2013).

- [63] Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **118**, 11987 (2014).
- [64] J. M. Rodier and A. B. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 10791 (1993).
- [65] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, and T. Tahara, *Science* **322**, 1073 (2008).
- [66] K. Ishii, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.* **398**, 400 (2004).
- [67] W. Fuß, C. Kosmidis, W. E. Schmid, and S. A. Trushin, *Chem. Phys. Lett.* **385**, 423 (2004).
- [68] C. Wang *et al.*, *Nat. Chem.* **14**, 1126 (2022).
- [69] A. L. Dobryakov, I. Ioffe, A. A. Granovsky, N. P. Ernsting, and S. A. Kovalenko, *J. Chem. Phys.* **137**, 244505 (2012).
- [70] M. Seo, K. Tsendsuren, S. Mitra, M. Kling, and D. Kim, *Opt. Lett.* **45**, 367 (2020).
- [71] C. H. Lu, W. H. Wu, S. H. Kuo, J. Y. Guo, M. C. Chen, S. D. Yang, and A. H. Kung, *Opt. Express* **27**, 15638 (2019).
- [72] P. He *et al.*, *Opt. Lett.* **42**, 474 (2017).
- [73] C.-H. Lu, Y.-J. Tsou, H.-Y. Chen, B.-H. Chen, Y.-C. Cheng, S.-D. Yang, M.-C. Chen, C.-C. Hsu, and A. H. Kung, *Optica* **1**, 400 (2014).

新しい分光法の開拓を通じた 多電子重元素多価イオンの原子構造とダイナミクスの研究

木村直樹

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

naoki.kimura@riken.jp

令和5年11月10日原稿受付

最近、原子時計を始めとする新しい応用用途の提案に動機づけられて、多電子重元素多価イオンの分光研究が活性化している。我々は、その複雑かつ個性豊かな標的を相手に、小型電子ビームイオントラップを用いた分光研究を展開してきた。新しい応用用途の要求に応えるため、或いはその原子構造をより深く理解するために、新しい分光法を提案・実証することで、測定誤差の改善や、それまで叶わなかった準位構造やダイナミクスの観測を実現している。本稿では、その新分光手法開発と得られた科学的成果を解説する。

1. はじめに

多価イオン (Highly Charged Ion, HCI) とは、正もしくは負に 2 価以上に帯電した原子・分子の総称である。ただし、多くの場合、2 価以上の分子イオンもしくは負原子イオンは不安定であり、有限の寿命を持って解離や電子脱離をおこす。そのため、多価イオンという呼称は、2 価以上の正原子イオンのことを指していることが多い。この特異な粒子は、ときに 100 keV を超えるような莫大なポテンシャルエネルギーを、サブナノサイズの原子スケールに封じており、その原子構造自体あるいは関連するダイナミクスに、中性原子や 1 価イオンでは生じえない特徴を映し出す。その特異性或いは体系的美しさは、多くの研究者の心を魅了し、長らく原子物理研究分野の一翼を担ってきた。近年の多価イオン研究全体の動向とその変遷に関しては、本学会誌「しょうとつ」においても特集が生まれ、わかりやすく解説されているので、是非そちらを参照されたい[1-6]。原子衝突の標的としても大変興味深い研究対象であるが、本稿では分光研究対象としての多価イオンに焦点を当てる。

多価イオン分光実験の歴史は古い。その黎明期は 1970 年代であり、重イオン加速器の開発に伴ってビームフォイル分光が目覚ましい成果をあげている[7]。1980 年代以降、電子ビームイオン

トラップ (Electron Beam Ion Trap, EBIT)[8]などの大型加速器設備に頼らない実験装置が登場し、分光研究のアクティビティは隆盛を迎える。50 価を超える価数の重元素多価イオンも比較的小さな装置で作れるようになったことで、これまで様々な元素のあらゆる価数の多価イオンの分光研究が報告されている。なかでも、電子の数が 1 から 5 個程度までと少ない高価数の重元素多価イオンは、基礎物理を検証する重要な分光対象として古くから認知されてきた[9]。これは、有効核電荷が巨大で相対論および量子電磁力学 (Quantum Electrodynamics, QED) の効果が強いことに加え、その単純な構造が基礎物理理論の検証に向いていることに起因する。このような少数電子重元素多価イオンの分光実験は、検出器を含む実験装置の洗練に伴って現在も精度向上が続いており、非常に息の長い研究トピックである。一方で、多くの束縛電子を持つ多価イオンもまた、X 線天文学[10]、核融合[11]、短波長光源開発[12]など、多種多様な応用研究に動機づけられて、様々な分光実験が報告されている。特に、ここ 10 年、マルチメッセンジャー天文学[13]、多価イオン原子時計[14]など、新しい応用用途が見つかり、第 5~6 周期の原子核を持つ 5~20 価程度の『多電子重元素多価イオン』の分光研究に対する重要性が

増してきている。その『多電子重元素多価イオン』の原子構造は非常に個性的で面白い。角運動量の大きな $4d$, $4f$, あるいは原子核に近い $5s$ など、性質の異なる価電子が比較的大きな有効核電荷で束縛されることによって、各イオンは複雑かつ独自性の高い電子雲とエネルギー準位構造を構築する。また、しばしばその特異的な性質は、励起・脱励起・イオン化などのダイナミクスにも顔を出し、プラズマ中の発光現象に多大な影響を与えることも近年の分光実験によって判明してきている [15–18]。それらの正しい理解には、相対論的量子力学をベースにした精緻な理論検討が欠かせない。分光実験に対しても精度・確度・分解能の要求が高くなってきており、既存の手法を拡張する必要性が随所に生じている。

本解説記事では、筆者らがこれまで行ってきた多電子重元素多価イオンの分光研究を紹介する。我々は、電気通信大学の既存装置である小型電子ビームイオントラップ (Compact EBIS, 以下 CoBIT) [19] をベースに用いながらも、従来の手法にとらわれず新しい分光法を数多く提案・実証してきた。その過程で、高精度・高確度な分光実験値を提供するとともに、それまで叶わなかった準位構造やダイナミクスの観測に成功して、相対論的多電子原子のより深い理解に貢献している。以下、2 節では EBIS を用いた標準的な受動分光手法を解説し、3~5 節では筆者がこれまで取り組んできた新分光法開発と得られた科学的成果を 3 つに分けて紹介する。

2. 電子ビームイオントラップを用いた標準的受動分光手法

EBIS [8] は、電子ビームイオン源 (Electron Beam Ion Source, EBIS) [20] を改良して誕生した代表的な多価イオン分光装置である。図 1 にその装置概要を示す。装置の基本構成要素は、電子銃、電子収束用磁石、ドリフトチューブの三つである。電子収束用磁石にはスプレッド型のヘルムホルツ様コイルが用いられることが多い。ドリフトチューブは 3 分割された円筒電極であり、その軸中心に単色 (単一エネルギー) かつ高電流の電子ビームが通される。この電子ビームはヘルムホルツ様コイルの磁場によって径方向に圧縮されており、その中心部では高い電子密度環境が形成される。

中性原子を電子ビーム中に導入すると電子衝撃イオン化によってイオンが生成される。生成されたイオンは、電子ビーム自体の空間電荷とドリフトチューブに印加された電圧によって、それぞれ径方向・軸方向の閉じ込めポテンシャルを感じ、電子ビームの周辺に空間捕捉される (図 1(b))。トラップ領域には、高密度の電子ビームが通過しているので、捕捉されたイオンは電子と頻りに衝突する。その結果、逐次的な電離が生じ、高価数の多価イオンが生成される。興味深いことに、価数の高いイオンほど空間電荷を感じやすくトラップ中心に残存し、その領域は電子密度も高く衝突イオン化も生じやすい。そのため、多価イオンへの逐次電離はトラップ中心で効率よく進む。電離の進行していない低価数のイオンは閉じ込めポテンシャル

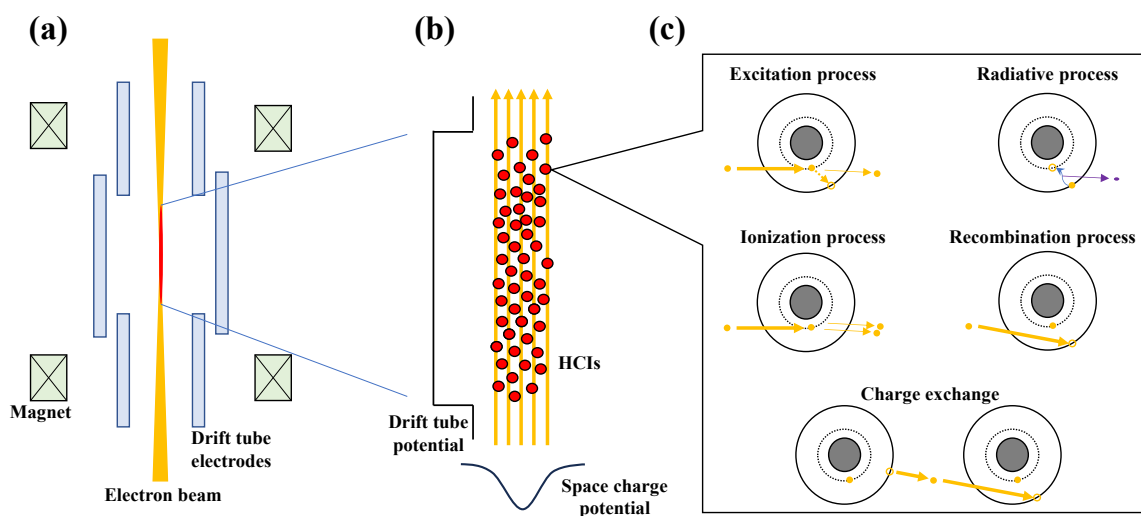


図 1: (a)EBIS の模式図. (b)トラップ領域におけるポテンシャル. (c)EBIS 中で起こる原子過程.

が低いため、トラップ中心から比較的離脱しやすい。そのイオンの離脱は蒸発冷却に寄与し、残留した高価数イオンの温度を下げて空間捕捉の安定性を高める。このような過程が電子ビーム中で起こることで、イオントラップ領域には、設定した電子ビームエネルギーで出来る最高価数のイオンが選択的に残ることになる。ただし、多価イオンは残留ガスと衝突すると、電荷移行反応によってその価数を落とす。そのため、一般的には多価イオンの維持のために真空環境を可能な限り高く保つことが求められる[21]。

EBIT のトラップ領域は、電子とイオンが混在しており、これは一種のプラズマである。図1(c)に示す通り、このプラズマ環境ではイオン化だけでなく励起・脱励起・再結合など様々な原子過程が生じている。つまり、この小さな円柱状のトラップ領域では脱励起に伴う多価イオンの発光が起こっている。分光器を用いてこの発光を波長分解すると、多価イオンの受動分光が実現できる。生成・捕捉自体に特殊技術が必要な多価イオン実験において、発光のための仕掛けを追加で設けずに済むことは大きなメリットである。また、目的の波長領域に合わせて分光器を用意すれば、可視から X 線までの幅広い分光研究が実施できる[22]。加えて、磁場や電子ビームの電流・エネルギーを操作することで、プラズマパラメータを制御しながら、多価イオンの挙動を観測出来ることも利点の一つである。たとえば、電子ビームのエネルギーを掃引しながら発光観測をすることで放射性再結合や二電子性再結合などの過程を観測することも可能である[23]。また、太陽コロナや核融合実験炉のプラズマ診断への応用のために、発光強度の磁場・電子密度・電子エネルギー依存性を調査する取り組みも活発に行われている[24-28]。

EBIT と分光器を用いる受動分光法は、その汎用性の高さから、世界中の研究チームが標準的な実験手法として採用している。しかしながら、本標準手法は決して万能ではない。分光器の制約から測定の精度・確度及び分解能には限界があり、例えば多電子重元素多価イオンの超微細構造などは観測が困難である。また、そもそもプラズマ中で発光しない遷移は直接観測が出来ない。最近、1 節で述べた新しい応用用途の要望によって、こ

れらの課題の解決が必要な局面が生じてきている。

3. バリウム多価イオンの可視光遷移波長の精密測定

本節では、既存の可視受動分光における波長測定の誤差を 1 桁程度改善する『バッファーガス波長校正法』を実証したバリウム多価イオンの可視受動分光実験[29,30]について述べる。

3.1 可視光遷移波長の精密測定の意義

多価イオンの主な発光波長領域は、中性原子や 1 価イオンと大きく異なり、極紫外や X 線領域に多くの許容遷移が分布している。これは、多価イオン中の電子が大きな有効核電荷によって強く束縛されているため、準位間のエネルギー間隔が概して大きいことに起因する。初期の受動分光実験は、多くがこの高エネルギー領域の電子遷移を対象としたものであった。一方で、多電子重元素多価イオンには多くの禁制遷移が可視域近傍に存在する。例えば、中性原子では一般に中赤外領域にある微細構造間遷移は、価数の増大に伴いそのエネルギーが広がり、程よい価数で可視遷移となる。このような微細構造間の磁気双極子 (M1) 遷移は、EBIT と可視分光器を組み合わせれば、その発光を直接検出できる。これが初めて観測されたのは、1995 年の NIST の EBIT グループによる Ti 様イオンの分光実験である[31]。以後、多くの EBIT グループで、数多くの可視域磁気双極子遷移が観測されている。

電子遷移に着目すると、 $4f$ 電子が関連する準位交差によって、 $5s-4f$ あるいは $5p-4f$ の遷移が可視域近傍に出現することも稀にある。これは高次の禁制遷移で、遷移確率が非常に小さい。つまり、自然幅が極端に細い遷移である。2010 年、オーストラリアの Flambaum を中心とする理論研究グループは、このレーザー分光が可能な波長範囲の狭自然幅遷移に着目し、原子時計への応用を提案した[32]。この提案は、それまでの多価イオン分光研究の潮流を変えたといっても過言ではない。シュタルクシフトに対する堅牢性、微細構造定数の変動検出に大きな感度を持つことなど、既存の原子時計にはない魅力的な特徴も明らかとなり、これ以降、多電子重元素多価イオンの可視域禁

制遷移の研究は、爆発的に増加する。これまで、理論計算によって膨大な数の時計遷移候補が提案され[32–54]、 $5s-4f$ および $5p-4f$ 遷移の探索を目指した EBIT 分光実験も多く報告されている[55–58]。多価イオン時計の実現に向けた装置開発もマックスプランク研究所、ドイツ国立理工学研究所、理化学研究所など複数のグループで始まり、特にドイツ国立理工学研究所では Ar^{13+} の磁気双極子遷移の波長を 16 桁の誤差で測定する実証実験にも成功している[59]。最近は、時計遷移分光の応用として、複数の遷移の同位体シフト間にある非線形性を検証することで未知の粒子を探索する、いわゆるキングプロットの研究にも、多電子重元素多価イオンの可視域禁制遷移を適用する提案がなされている[60,61]。この提案では、 $5s-4f$ 、 $5p-4f$ 遷移だけでなく、磁気双極子遷移も重要な時計遷移候補とみなされており、出来るだけ多くの遷移を同定し、分光データを拡充することが現在望まれている。

実際の原子時計のオペレーションでは、共同冷却された極低温の多価イオン[62]に対し、ドップラーフリーのレーザー分光を行う[63]。そのスペクトル線幅は、自然幅のオーダーであり、遷移波長探索の際は、非常に細かいステップでレーザー波長を掃引して共鳴波長を見つける必要がある。探索すべき波長範囲が広い場合、その作業が困難を極めることは想像に難くない。よって、原子時計への応用のためには、多価イオンの可視域近傍の禁制遷移を可能な限り正確に把握しておくことが肝要であり、受動分光の誤差を低減することは喫緊の課題である。このような要望は、他の多価イオン分光のアプリケーションでは求められて

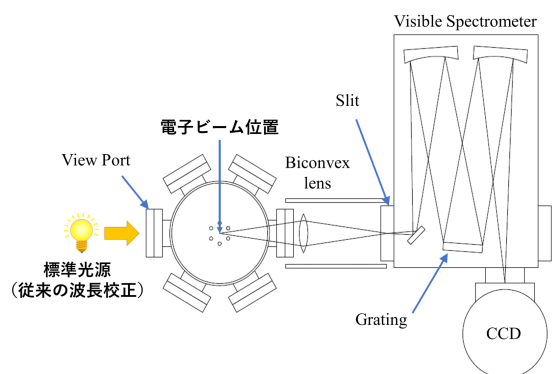


図 2: 電子ビームの軸方向から見た受動可視分光装置概略図。

いなかった。原子時計の提案は多価イオン受動分光への要求を一段階引き上げたとも言えるだろう。

3.2 EBIT 受動分光装置によるバリウム多価イオンの可視遷移の観測

我々は時計遷移候補の探索を目的に、2018 年から CoBIT を用いたバリウム多価イオンの可視遷移受動分光の実験を始めた。バリウムを採用したのは、4 価から 11 価の程よい価数に、時計遷移候補となり得る可視域近傍の微細構造間遷移が存在していたことが主な理由である。図 2 にその可視遷移受動分光の実験装置概略図を示す。一般に CoBIT 中に捕捉できる多価イオンは 10 万個以下であり、光源としては非常に暗い。そのため、なるべく多くの光子をとらえるようにレンズ光学系を構築し、Czerny–Turner 型分光器に CCD 検出器を組み合わせ、10 分以上の長時間露光によってスペクトルを観測した。図 3 に低分散の回折格子 (溝密度 300 本/mm) を用いて観測したバリウム多価イオンの発光スペクトルを示す。図中では、先行研究[64–67]との比較によって遷移同定されたバリウム多価イオンの発光ピークとそのイオン種を矢印で示している。遷移の割り当て結果が示す通り、本実験では Ba^{5+} から Ba^{8+} までの 4 種類の多価イオンの磁気双極子遷移が計 5 本観測されて

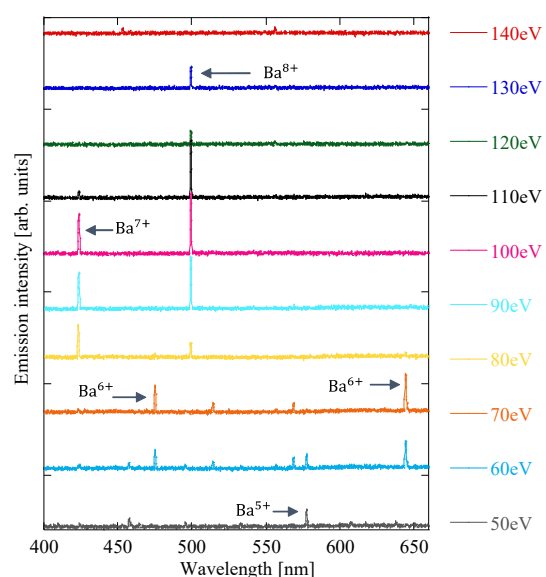


図 3: バリウム多価イオンの可視発光スペクトル。溝密度 300 本/mm の低分散回折格子で測定。強度の強い発光ピークのイオン種を矢印で示す。

いる。電子ビームエネルギーを増加させると、より高価数のバリウム多価イオンの発光が出現し、低下数の多価イオン発光は消失する。これは、それぞれの電子ビームエネルギーで生成できる最高価数の多価イオンが選択的に捕捉されるEBITの特徴を反映している。観測された遷移のうち、 Ba^{6+} の $5p^2: ^3P_0-^3P_1$ 遷移($\lambda \approx 645$ nm)と、 Ba^{7+} の $5p: ^2P_{1/2}-^2P_{3/2}$ 遷移($\lambda \approx 424$ nm)は、時計遷移分光に利用可能な基底状態からの磁気双極子遷移である。以後、この二つの遷移の波長を精密に測定することを目的として行った測定誤差低減の検討を解説していく。

3.3 誤差低減における従来測定の課題

測定の誤差は、精度(統計誤差)と確度(系統誤差)の二種類の要素によって決まる。受動分光実験では統計誤差は長時間露光によって相応の改善が可能である。現状、EBITの受動分光実験における誤差改善を律速するのは、系統誤差であり、特に波長校正手法に起因するところが大きい。従来の波長校正手法では、図2のように標準光源を外部から照射して参照用の発光スペクトルを観測し、多価イオンの遷移波長を決定していた。しかしながら、多価イオンと標準光源は発光の位置が異なるため、CCD検出器上での参照発光線の位置に系統的なシフトが存在する。この外部照射の標準光源とEBIT内発光との差は、我々の受動分光における系統誤差要因となり、波長測定の誤差改善を制限してきた。また、標準光源スペクトルは、多価イオン発光と同時に観測することが難しい。これは、多価イオンの発光が非常に弱く、標準光源の照射時に発生する迷光に測定が妨げられるためである。よって、従来の波長校正手法では、標準光源測定と多価イオン発光測定の間には生じる温度・湿度・気圧の経時的変化に伴う大気屈折率の変動や、分光器の振動・膨張などに起因する装置ドリフトも注意して評価する必要がある。現実の実験装置では、同一の多価イオン発光線を同日に観測した場合でも、その発光スペクトルの中心位置は、 1 cm^{-1} 程度のばらつきを見せており、これらの経時的変動は有意な系統誤差要因となっている。

3.4 バッファーガス波長校正法の実証

従来手法の課題を解決すべく、我々は『バッファー波長校正法』を新たに提案・実証した。本手法では、EBIT中に質量の軽いNeやArなどの希ガスを導入し、波長の良くわかっている希ガスの中性原子もしくは1価イオンから発光を参照光として観測する。例として、 Ba^{6+} の発光と同時に中性Neの参照光を観測したスペクトルを図4(a)に示す。Neガスの導入量を増やすと電子ビームとの衝突で生じる中性Neの発光が強くなり、以前は別途測定していたNeランプの校正用スペクトル(図4(b))と同じ発光線が観測出来る。この中性Neの参照光は多価イオンと同じくEBITプラズマ中で発光しており、発光位置の違いに起因する波長校正の系統誤差を、本質的に解決することに成功した。

図5には、外部照射光源とEBIT中発光の651 nm付近の中性Ne発光ピークを重ねて示した。この二つのピークのずれから、外部照射の波

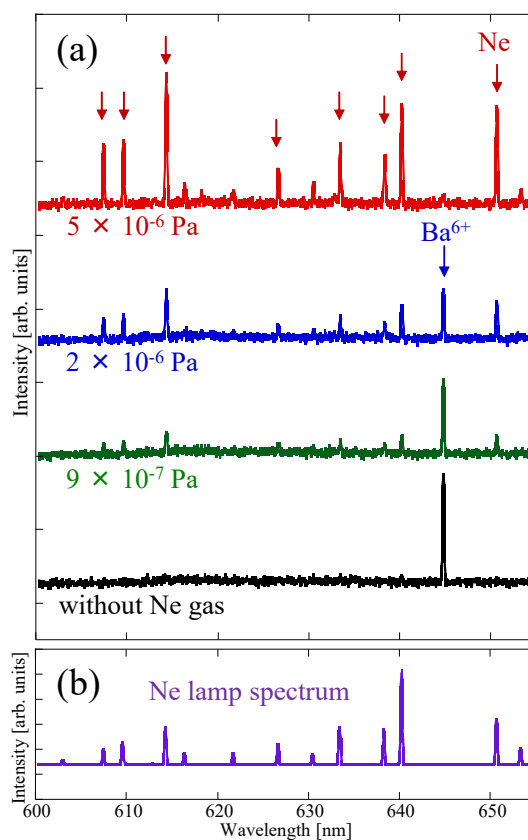


図4: (a)中性Neの発光線と多価イオン Ba^{6+} の発光線を混在させた発光スペクトルのNeガス圧依存性。電子ビームエネルギーは70 eV。(b)外部照射Neランプの発光スペクトル。溝密度1200本/mmの高分散回折格子で測定。

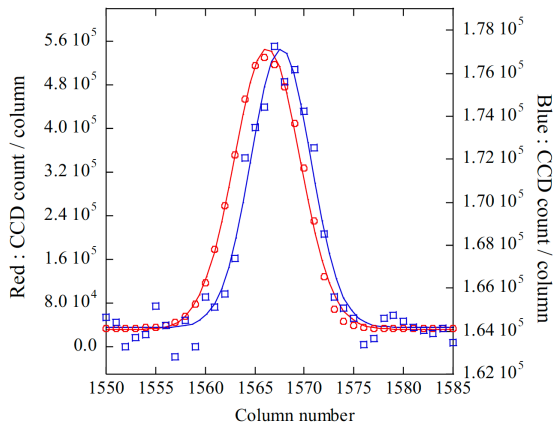


図 5: 同一の発光線(Ne: 651 nm)を観測したときのピークのずれ. 赤は外部照射 Ne ランプ. 青は CoBIT 中での中性 Ne の発光.

長校正法に起因する系統誤差が、典型的に 1 cm^{-1} 程度であることも初めて明らかになった。また、ガス圧を調整すれば目的の Ba^{6+} の発光線と同時に中性 Ne の発光線を観測出来ることも示された。以前の波長校正法では、参照光源測定と多価イオン発光測定の間を経時的なドリフトによる系統誤差の増大が、常に懸念事項として挙げられていた。実際、多価イオン発光スペクトルとは別に EBIT 中での中性原子発光を測定し、波長校正に用いた過去の他グループの研究では、その測定値に統計的ばらつきを上回る変動が測定ごとに現れており、系統誤差が残ってしまっていた [68]。今回、多価イオン発光線と異なる元素の参照線の同時測定を実現したことで、測定タイミングに起因する系統誤差も排除された。本実験で我々は、中性 Ne と Ba^{6+} の発光線の同時観測を多数回行い、スペクトルを詳細に解析して、磁気双極子遷移 $5p^2: ^3P_0-^3P_1$ の遷移エネルギーを $15505.506 (\pm 0.037) \text{ cm}^{-1}$ と決定した。また、同様の手法を用いて Ba^{7+} の磁気双極子遷移 $5p: ^2P_{1/2}-^2P_{3/2}$ と Ar^+ の参照線を同時に観測出来ることも実証し、その遷移エネルギーを $23591.57 (\pm 0.15) \text{ cm}^{-1}$ と決定した。誤差決定プロセスの詳細に関しては、該当の論文[29,30]を参照して頂きたい。従来の校正手法を用いた場合、我々の可視遷移波長測定の誤差は、前述のとおり校正光源と多価イオン発光の発光位置の差および測定タイミングの違いによる誤差が支配的で、波長や測定時の環境によって異なるものの $0.9\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ 程度と見積も

られてきた[69,70]。新しい校正手法を導入することで、この一番の誤差要因を本質的に解決し、従来手法に比べて、およそ 1 桁の測定誤差改善を達成した。

2 節で述べた通り、価数の選択性は EBIT 実験の特徴の一つである。しかしながら、本波長校正法の実証実験では、全く異なる価数の参照線が目的の多価イオン発光線と同時に観測された。なぜこのような測定が可能なのであろうか？その疑問を解く鍵は、EBIT 中で起こる原子衝突過程にある。本実証実験の研究対象は、比較的価数の低い多電子重元素多価イオンである。そのため、必要とする電子ビームのエネルギーも 100 eV 前後と比較的小さい。希ガスと電子の衝突過程における発光断面積のエネルギー依存性は、一般に 50 eV 付近で極大を迎え、高エネルギー側で減衰するが、 100 eV 付近は比較的大きな断面積を有している[71,72]。つまり、多電子重元素多価イオンを生成するのに適した電子ビームエネルギーは、実は希ガスの発光を観るのにも適した条件であった。そのため、比較的低いガス圧でも参照光強度が十分に確保され、同時観測が可能となっていた。また、比較的低いガス圧とは言え、本実証実験では、 10^{-6} Pa 以上の希ガスを導入しており、この希ガスはトラップ中多価イオンの保持に影響を及ぼす。2 節で述べた通り、多価イオンのトラップ実験では、電荷交換反応による多価イオンの価数減少を防ぐため、可能な限り高い真空を保って実験が行われることが一般的である。ところが、多電子重元素多価イオンは電荷交換反応のレートがさほど大きくないため、電子ビーム電流を上げて電離レートを一定以上に保てば、ガス導入下でも価数の減少を抑えて、多価イオンを維持できる。本研究以前にも、蒸発冷却を促進させる意図、あるいは電荷交換に伴う発光を観測する目的などで、少量のガスを EBIT に導入した例はあった [73,74]。しかし、それも $10^{-8}\sim 10^{-7} \text{ Pa}$ 程度の導入であり、その 100 倍もの圧力のガスを EBIT 中に積極的に導入する本研究のアプローチは、それまでの多価イオントラップ実験の常識と逆行していた。従って、このオーダーでのガス導入環境下で多電子重元素多価イオンの保持が検討された例はあまり無く、これが実現可能であることは我々にとって新

しい発見であった。

本手法は、特別な設備投資無しに適用できる利便性も手伝って、現在、他のグループでも検討・実証されている。ただし、本手法の適用には、目的の多価イオンの生成に必要なエネルギーが比較的低いこと、電子衝撃による電離レートが電荷交換レートを上回ること、など一定の制約条件も存在する。具体的な条件は、我々の最近の文献に記載されているので、興味のある方はそちらを参照頂きたい[75]。多価イオン時計の主要スコープである第4～5周期元素の20価以下の多価イオンは、この手法がほぼ適応できるため、既に多くの時計遷移候補の波長が本手法で精密に測定されている[29,30,75-77]。

4. 5p-4f 準位交差近傍の Pd 様多価イオンの準安定状態の研究

多電子重元素多価イオンでは、準安定状態にこそ、その個性が発現することが多い。本節では、

Pd 様多価イオンの準安定状態の研究[78]を紹介する。本研究では、プラズマパラメータを制御可能なEBITの特性を利用して多価イオン準安定状態を実験観測する手法が実証され、実験結果からその準安定状態の寿命の議論が展開された。

4.1 Pd 様多価イオンの準位構造

46 個の電子を持つパラジウム原子の等電子系列(Pd 様イオン)は、基底状態に $(4d^{10})_{J=0}$ の閉殻構造を有する。閉殻構造のイオンはその存在比が高くなることから、プラズマ物理にとっても重要な研究対象であるが、Pd 様イオンの励起状態は原子物理的観点から見ても興味深い。図 6 に、 $Z = 50-62$ の範囲における Pd 様多価イオンの基底状態および励起状態における最外殻電子の束縛エネルギーを示す。そのエネルギー準位構造は閉殻構造ゆえ単純であり、第1励起状態のエネルギーはイオン化エネルギーの3割程度と比較的高い。励起状態 $4d^{-1}4f$ は、他の励起状態 $4d^{-1}5s$,

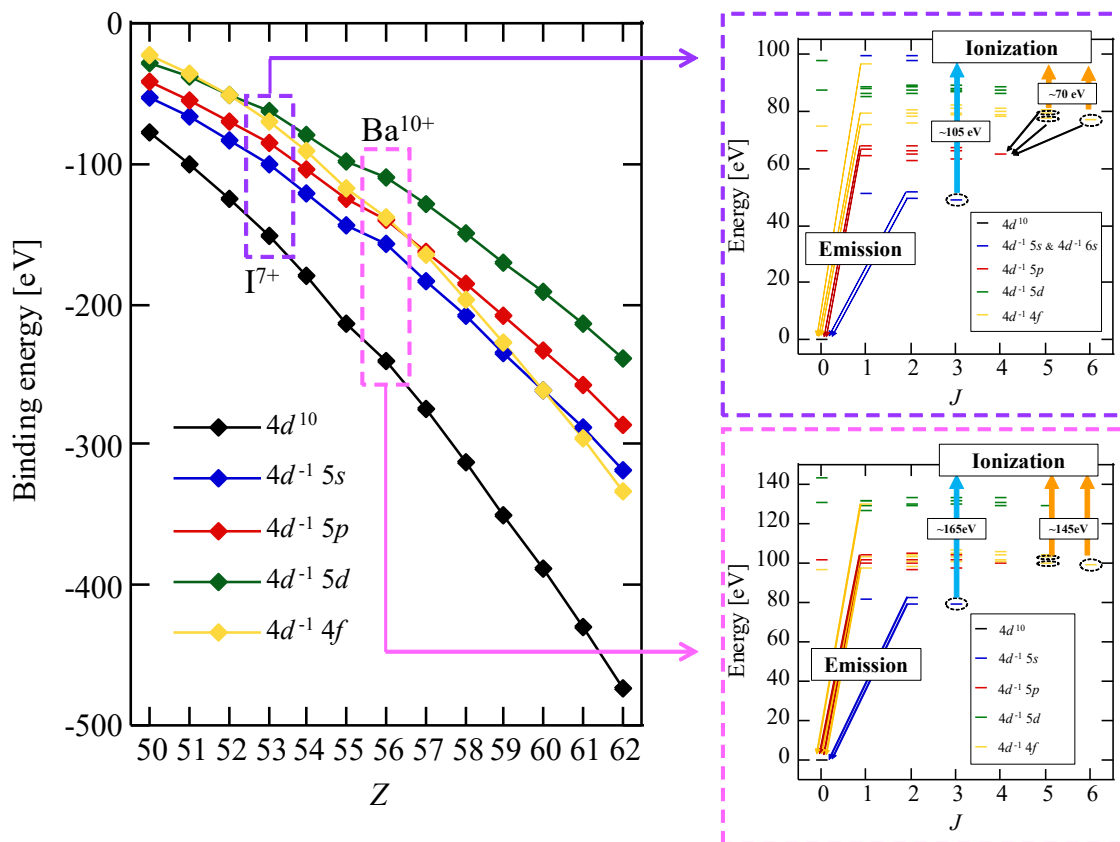


図 6: 本研究に関連するエネルギー準位。左は Pd 様等電子系における電子配置ごとの束縛エネルギー。右は I^{7+} と Ba^{10+} に関して、基底状態を原点に取り、微細構造を分離して示したエネルギー準位。黒点線の丸で囲った準位が高 J の準安定状態。($4d^{-1}4f$) の準位は I^{7+} のみ黒線矢印の遷移の寄与により寿命が短く占有密度が少ない。

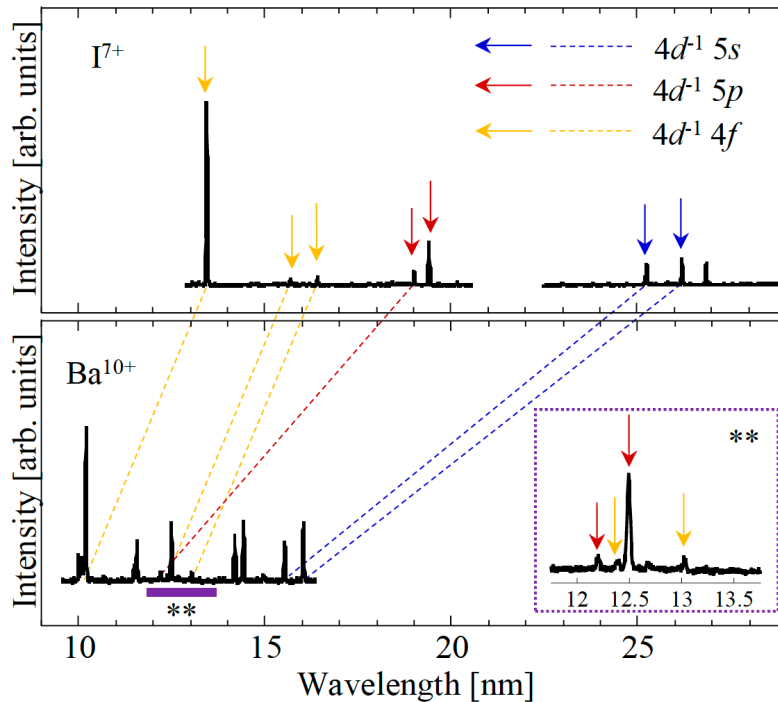


図 7: Pd 様 I^{7+} , Ba^{10+} の極端紫外発光スペクトル. Ba^{10+} スペクトルの ** 部分を右下に拡大して示している. ここで観測されているのは, 基底状態 $(4d^{10})_{J=0}$ への電気双極子もしくは電気四重極遷移であり, 図 6 の右図の色付き矢印に対応している. I^{7+} と Ba^{10+} 双方で観測されている発光遷移は点線で結んで示した. Ba^{10+} のスペクトルには, $(4d^{14}f)$ と $(4d^{15}p)$ の準位が交差している様子が明瞭に示されている.

$4d^{15}p$, $4d^{15}d$ と全く異なる原子番号依存性をみせ, 特定の価数で互いの準位は交差する. これは, 主量子数 $n = 4$ と 5 の違いに起因し, $5l-4f$ 準位交差と呼ばれている ($l = s, p, d$). 例えば, $5p-4f$ 準位交差点である Ba^{10+} の準位構造では, $4d^{15}p$ と $4d^{14}f$ の準位が重なっており, 準位の混合の影響が遷移エネルギーや遷移強度に色濃く表れる. また, これらの励起状態は空孔と価電子による 2 電子系とも扱えるが, 角運動量の大きな $4d^{14}$ および $4f$ の影響で全角運動量 J が大きい微細構造準位が多数存在している. こういった高 J 準位は電気双極子遷移による脱励起経路を持たないことも多く, そのうちいくつかは長寿命の準安定状態となる.

本研究では, このような多電子重元素多価イオンならではの特徴が詰まった準位構造を, 従来の受動分光法と新しい分光法を組み合わせで詳細に調べた.

4.2 I^{7+} と Ba^{10+} の極端紫外受動分光

図 7 に CoBIT に常設されている極端紫外分光器[79]を用いて観測した I^{7+} と Ba^{10+} の発光スペク

トルを示す. 本極端紫外スペクトルで観測された高強度の発光ピークの波長を, 過去の分光実験[80–82]や原子計算コード(Flexible atomic code, FAC[83])による理論計算と比較した結果, これらは低い全角運動量を持つ準位 ($J = 1, 2$) から基底状態 $(4d^{10})_{J=0}$ への脱励起に伴う発光であることがわかった. 図 7 中の矢印でその割り当てを記す. また, I^{7+} と Ba^{10+} の両方で観測された同一の発光線を点線で結んで示した. この点線の傾きを示す通り, 同一の発光線は価数が増えると短波長側にシフトする. これは, 束縛エネルギーの増加に伴い, 準位間のエネルギー差が増大していることに起因する. ただし, そのシフト量は電子配置によって異なる. $4d^{14}f$ は他二つの電子配置に比べてそのシフトが緩やかで, Ba^{10+} のスペクトルでは, $4d^{15}p$ と $4d^{14}f$ の遷移が 12–13 nm 付近のエネルギー領域で重なっている. この観測は, Ba^{10+} の励起状態 ($4d^{15}p$) と ($4d^{14}f$) は, 少なくとも低い J 準位においてエネルギーが非常に近いことを示しており, $5p-4f$ 準位交差の存在を示唆している.

4.3 高 J 準位の準安定状態検出とその寿命の原子番号依存性

EBIT を用いた多価イオン発光の受動分光観測によって Pd 様多価イオンにおける全角運動量の低い準位のエネルギー構造は詳細に調べることが出来た. 一方で, 受動分光で観測可能なのはプラズマ中で良く光る遷移のみである. そういった遷移は数限られており, 全ての準位を検出できるわけではない. 特に寿命の長い準安定状態は, 発光観測での分光研究が困難である. 多電子重元素多価イオンの場合, 角運動量の大きな $4d$, $4f$ などの電子が多くの準安定状態をもたらすため, この問題は顕著である. さらに, EBIT のような希薄なプラズマ中に置かれた多価イオンは, 準安定状態の占有密度 (ポピュレーション) が高くなりやすい. そのため, 励起状態のうち多くが準安定状態に分布しているにもかかわらず, その成分が観測できないということが良く起こる. これは Pd 様イオンに限った話ではなく, 多電子重元素多価イオンの分光研究に共通する課題である.

本節では, この希薄なプラズマイオン源としての特徴を逆手に取り, 通常では検出が難しい準安定状態を研究する新しい分光手段を解説する. 図 8 に一般的なプラズマ中多価イオンの受動分光と本準安定状態検出法の違いを模式的に示す. 本手法では, 一つ上の価数の多価イオンの発光強度をモニターしながら, 電子ビームエネルギー

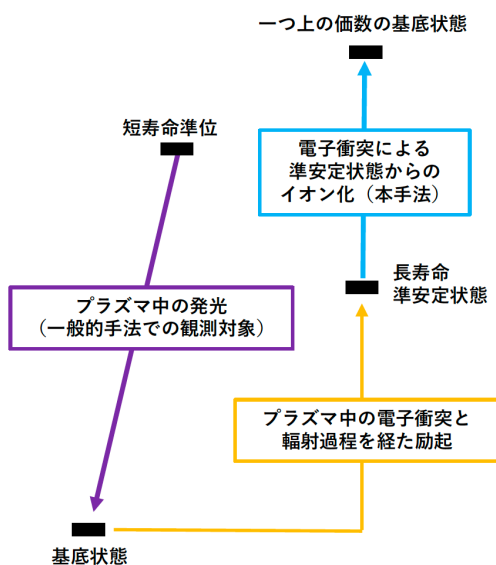


図 8: 一般的なプラズマ中多価イオンの受動分光と本準安定状態検出法の違い.

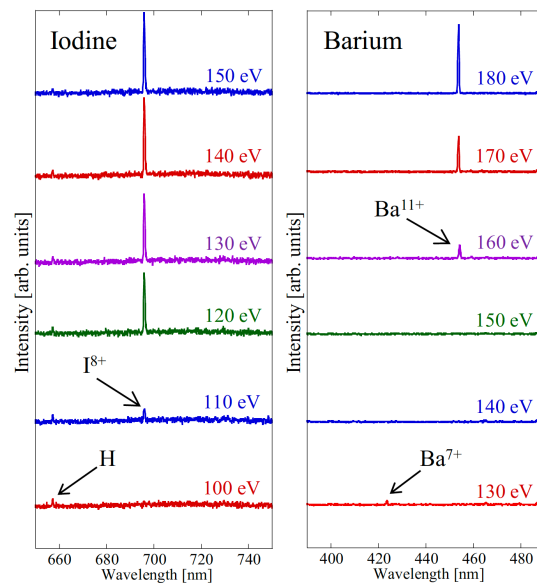
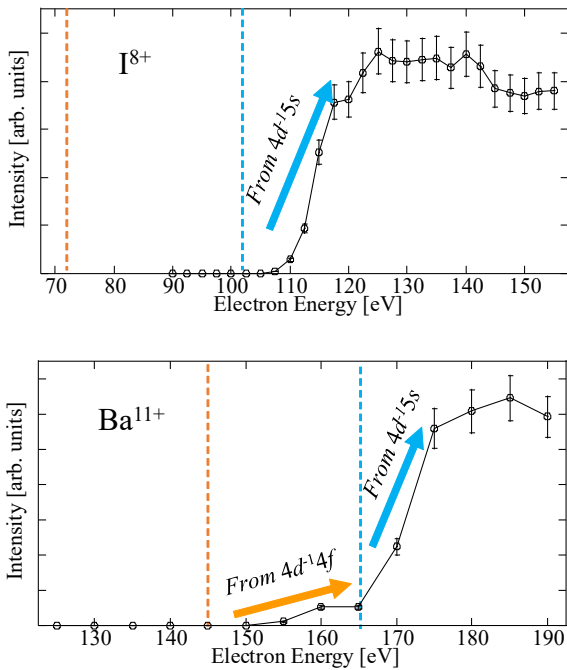


図 9: 可視分光器で測定した Rh 様多価イオン I^{8+} と Ba^{11+} の磁気双極子遷移 ($^2D_{5/2} - ^2D_{3/2}$) の電子ビームエネルギー依存性.

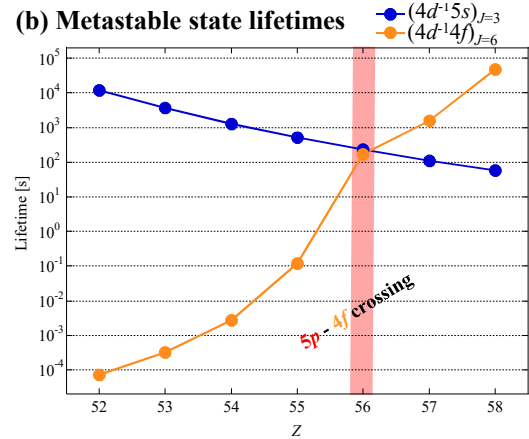
を掃引し, 準安定状態に起因するイオン化を検出する. 一般的なプラズマ中の発光観測が受動的な分光法であるのに対し, この新手法は電子ビームエネルギーを関数とした能動的な分光法である. 電子ビームエネルギーを掃引する手法は, 二電子性再結合の観測などで過去に数多く行われているが, イオン化閾値, つまり最外殻電子の束縛エネルギーの観測によって, 発光では決して見えない EBIT 中多価イオンの準安定状態を検出することに本手法の特徴がある. さらに, 一定のレートで電子と多価イオンが衝突する EBIT プラズマは, 検出された準安定状態の準安定性 (メタスタビリティ), つまり寿命を評価することも可能にする. 以下, I^{7+} と Ba^{10+} の準安定状態の観測結果を具体的にしながら, 本手法を解説していく.

図 9 に, 可視分光器で観測した EBIT 中の Rh 様多価イオン I^{8+} および Ba^{11+} の発光スペクトルを示した. Rh 様多価イオンは 45 個の電子を持ち, EBIT 中では一つ価数の低い Pd 様多価イオンからの逐次電離で生成される. Pd 様多価イオン I^{7+} および Ba^{10+} の基底状態からの電離を想定した場合, その生成に必要なエネルギーはそれぞれ 150 eV と 241 eV である. 一方で, 実際の実験結果では, そのイオン化閾値よりもはるかに低いエネルギーから Rh 様イオンの発光線は観測されている. これは, EBIT 中で Pd 様多価イオンの準安

(a) Line intensity of Rh-like ions



(b) Metastable state lifetimes



(c) Main decay path of the long-lived levels

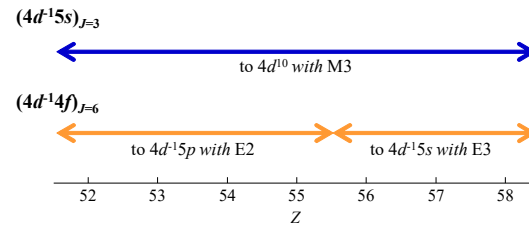


図 10: (a)Rh 様 I^{8+} , Ba^{11+} の発光強度の電子エネルギー依存性. Pd 様 I^{7+} , Ba^{10+} の基底状態からのイオン化エネルギーは、それぞれ 150 eV, 241 eV であるため、観測された Rh 様イオンは Pd 様イオンの準安定状態からのイオン化によって生成されている。オレンジ、青の点線はそれぞれ Pd 様イオンの $4d^{-14f}$ と $4d^{-15s}$ 準安定状態からのイオン化エネルギーの理論値。この実験で、Pd 様 $4d^{-14f}$ 準位からのイオン化は、 Ba^{10+} の場合のみ生じることが示された。(b)Pd 様等電子系列における準安定状態 $(4d^{-15s})_{J=3}$ 及び $(4d^{-14f})_{J=6}$ の寿命の理論計算。横軸は原子番号。今回実験で準安定状態を観測したのは、原子番号 53 (I^{7+}) と 56 (Ba^{10+})。 (c)それぞれの準安定状態の主要な脱励起先。原子番号 $Z < 56$ における $(4d^{-14f})_{J=6}$ は、電気四重極(E2)遷移で $(4d^{-15p})$ へ脱励起できるが、原子番号 56 (Ba^{10+}) より重い元素はさらに遅い電気八重極(E3)遷移の脱励起しか出来ず寿命が極端に長くなる。

定状態からのイオン化が生じて Rh 様多価イオンが生成されていることを示唆している。図 6 のエネルギー準位が示す通り、Pd 様多価イオンには高励起準安定状態が複数あり、EBIT プラズマ中の電子衝突とそれに伴う輻射過程によってその準安定状態に励起された成分がイオン化に寄与していると推察される。

実験結果をより深く考察するため、図 9 の実験で観測した Rh 様多価イオン I^{8+} , Ba^{11+} の発光強度を、電子エネルギーを横軸にとつて図 10(a)に示す。また、 $4d^{-14f}$ と $4d^{-15s}$ 準安定状態からのイオン化閾値の理論値をオレンジおよび青の点線で示した。Rh 様 Ba^{11+} の発光強度の電子ビームエネルギー依存性は 2 段階の増加を見せ、 $4d^{-14f}$ と $4d^{-15s}$ それぞれの準安定状態からのイオン化の寄与が示唆された。一方、ヨウ素の場合、 $4d^{-15s}$ 準安定状態からのイオン化閾値を超えたところで Rh 様 I^{8+} の発光強度が立ち上がっており、 $4d^{-15s}$

のみに有意な占有密度を持つことが示されている。この結果は、 $4d^{-14f}$ 準安定状態の占有密度が、 I^{7+} と Ba^{10+} の間で大きく異なることを示唆している。この占有密度の違いの原因は I^{7+} と Ba^{10+} における $4d^{-14f}$ 準安定状態の寿命の差に起因する。 $4d^{-15s}$ と $4d^{-14f}$ それぞれの電子配置において、最も寿命が長い微細構造準位は $(4d^{-15s})_{J=3}$ および $(4d^{-14f})_{J=6}$ である。実験結果の考察のため、これらの準位の寿命の原子番号依存性を、FAC を用いた理論計算で導出し、図 10(b)に示した。また、図 10(c)にはそれぞれの原子番号 Z における準安定状態 $(4d^{-15s})_{J=3}$ および $(4d^{-14f})_{J=6}$ からの主要な脱励起経路を記す。本計算結果では、 $(4d^{-15s})_{J=3}$ の寿命は $Z = 52-58$ の範囲で単調に減少しており、これは主要な脱励起経路である $(4d^{10})_{J=0}-(4d^{-15s})_{J=3}$ の磁気八重極遷移のエネルギーが高 Z 側で増大することに起因している。もう一方の準安定準位 $(4d^{-14f})_{J=6}$ は、基底状態 $(4d^{10})_{J=0}$ への

遷移が厳しく禁止されているため、 $(4d^{-1}5s)_{J=3}$ もしくは $(4d^{-1}5p)_{J=4}$ への遷移が主要な脱励起経路である。どちらの遷移も原子番号の増大とともに遷移エネルギーが下がるので、寿命と原子番号は正の相関を見せる。特徴的なのは、 $Z = 55-56$ の間に、急峻な寿命の変化が存在していることである。この原因は、主要な脱励起経路が $Z = 55-56$ の間で電気四重極遷移の $(4d^{-1}5p)_{J=4}-(4d^{-1}4f)_{J=6}$ から電気八重極遷移の $(4d^{-1}5s)_{J=3}-(4d^{-1}4f)_{J=6}$ へと切り替わることにある。図 6 で示したように、 $Z < 55$ の領域では、 $4d^{-1}4f$ より下のエネルギー状態にあった $4d^{-1}5p$ 状態が、 $5p-4f$ 準位交差によって相対的に高いエネルギーに移動し、 $Z \geq 56$ の領域では $(4d^{-1}5p)_{J=4}-(4d^{-1}4f)_{J=6}$ の脱励起経路は消失する。その結果、より遅い $(4d^{-1}5s)_{J=3}$ への遷移でしか脱励起出来なくなるため、このような大きな寿命の差が生じる。今回観測したヨウ素とバリウムの原子番号はそれぞれ $Z=53$ と $Z=56$ である。 $(4d^{-1}4f)_{J=6}$ 準位は、脱励起経路の消失が間に挟まれていることもあり、 $Z = 53-56$ の $\Delta Z = 3$ の間に実に 6 桁もの寿命差を有している。ヨウ素の場合、この $(4d^{-1}4f)_{J=6}$ の寿命は 1 ms 以下である。これは、EBIT プラズマ中でその占有密度を失うのに十分な速さであるため、本準安定状態からのイオン化は生じない。一方、バリウムの場合、この準位の寿命は 100 s 以上であるため、EBIT 中で十分な占有密度を持ち、結果として Rh 様イオンが本準安定状態を介したイオン化によって生成されたものと考えられる。

本実験では、電子ビームエネルギーを掃引する能動分光によって、EBIT プラズマ中でのイオン化過程をプローブにして準安定状態の検出を行い、その準安定状態寿命の顕著な原子番号依存性の存在を示した。特に、 $5p-4f$ 準位交差が準安定状態の寿命に大きな影響を及ぼすことは、過去にも理論計算によって指摘されていたが[42,43]、本研究は実験結果からこの点を議論することに成功している。また、時間分解計測を一切していないにも関わらず、寿命の議論が出来ることも、本実験の新しい点である。この議論が可能となるのは、EBIT 中の多価イオンが一定の頻度で電子衝突を起こすプラズマ環境に曝されており、その電子衝突レートが時間情報を提供しているからであ

る。本研究では、ヨウ素とバリウムの間の違いを明瞭に観測するため、電子衝突レートが 1 kHz 程度になるように電子密度を調整し、準安定状態の寿命が 1 ms よりも早いかどうかでその占有密度が大きく変わる条件で実験を行っている。つまり、電子密度と電子エネルギーを自在に制御出来る実験室プラズマ EBIT の特徴を最大限に活かした実験ともいえる。

5. $^{127}\text{I}^{7+}$ の超微細構造レーザー分光

本節では、多電子重元素多価イオンの超微細構造分裂を初めて観測した $^{127}\text{I}^{7+}$ のレーザー分光実験[84,85]を紹介する。

5.1 5s 価電子系の超微細構造への興味

1 節および 3.1 節で述べた通り、多価イオン原子時計の提案によって、多電子重元素多価イオンの分光データへの要求は一段階引き上げられた。以前は全く興味が持たれていなかった価数と核種に焦点が当てられ、他のアプリケーションでは必要とされていない精度でそのエネルギー構造と遷移波長を提供することが求められている。原子時計応用に向けて、新たに必要となった情報の最たる例が超微細構造であろう。プラズマ診断などの他のアプリケーションでは関連が薄いこの小さなエネルギー分裂も、原子時計への応用を目指す上では無視して通ることは出来ない。時計遷移分光の際には、その分裂を理解しておくことが大前提になるし、超微細誘起遷移を時計遷移に用いる提案も数多くある[45,48,58]。時計としての精度に直接的な影響を与える可能性のある超微細相互作用を研究することは極めて重要な取り組みである。

一般に多価イオン構造は内部に大きなクーロンポテンシャルを有することから外部摂動に堅牢である。これは、多価イオン遷移が原子時計に向いている理由の一つでもある。一方で、その電荷の大きさから超微細相互作用もまた大きくなる。特に最も注目度の高い時計遷移の候補は $5s-4f$ 準位交差近傍にある高次の禁制遷移であり、そのような遷移では 5s 価電子に起因する比較的大きな超微細相互作用が生じることが指摘されている[45]。その大きさは、原子核のスピンおよびモーメントの情

報があれば、原子構造計算によって算出可能である。しかし、最新の原子構造計算が現実の超微細相互作用をどの程度の精度で再現するかは、自明でない。なぜなら、多電子重元素多価イオンの超微細構造分光は実験的に困難で、理論計算のベンチマークとなるべき分光実験値が乏しいからである。従って、多電子重元素多価イオンの超微細構造分光は、現在の多価イオン分光実験研究が抱える重要課題の一つといえる。

我々は、5s 価電子を持つ多電子重元素多価イオンの原子構造に興味を持ち、2019 年ごろから分光実験ターゲットを模索していた。5s-4f 準位交差近傍の時計遷移は、理論計算では多数提案されている。しかし、4f 電子が持つ複雑性によって、分光実験による遷移同定は難航しており、超微細構造はおろか微細構造のエネルギー準位すらわかっていないものがほとんどである。そのため、我々は、前節でも扱った Pd 様多価イオン $^{127}\text{I}^{7+}$ を実験ターゲットに選定した(注: ^{127}I はヨウ素の唯一の安定同位体)。このイオンは、5s 価電子を有する電子配置 $4d^1 5s$ を持つ。本電子配置は、高エネルギーの励起状態であり、基底状態からレーザー励起することは難しいため、原子時計の候補としては認識されていない。しかしながら、『多電子重元素多価イオンにおいて 5s 価電子によって強

調された超微細構造は、どの程度の大きさの分裂を持つのか?』という原子時計提案から生じた問いに、分光実験で答えることには大きな意義がある。従って、電子配置 $4d^1 5s$ の超微細構造分光を行って、理論計算のベンチマークを築くことを目標に検討を開始した。

5.2 EBIT 中多価イオンに対するレーザー誘起蛍光の時間分解検出

多電子重元素多価イオンの超微細構造分光が困難である第一の理由は分解能の制約にある。少数電子多価イオンに目を向けると、超微細構造分光の研究例は数多く存在する。H 様, He 様, Li 様, Be 様の重元素多価イオンは、超微細構造間のエネルギーが可視域近傍になる場合もあり、比較的早くからその観測が報告されてきた[86-93]。一方、5s 価電子系のように、内殻に多くの電子が存在している多電子重元素多価イオンでは、遮蔽効果によって超微細構造はそこまで大きなエネルギーとならない。5s 価電子で強調されている場合でも、その分裂は 1 cm^{-1} のオーダーであり、受動分光の分解能で観測することは困難であった。そこで我々は分光実験の分解能を大幅に改善すべく、時間分解プラズマアシストレーザー分光の実証を行うこととした。本手法は、2017 年に

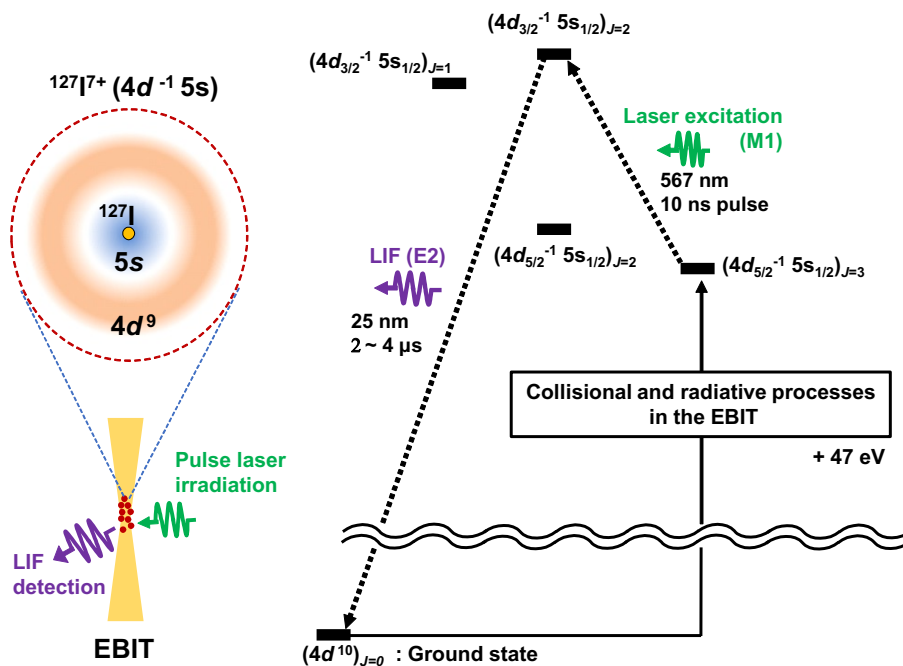


図 11: Pd 様多価イオン $^{127}\text{I}^{7+}$ のエネルギー準位図と時間分解プラズマアシストレーザー分光法の概念図。

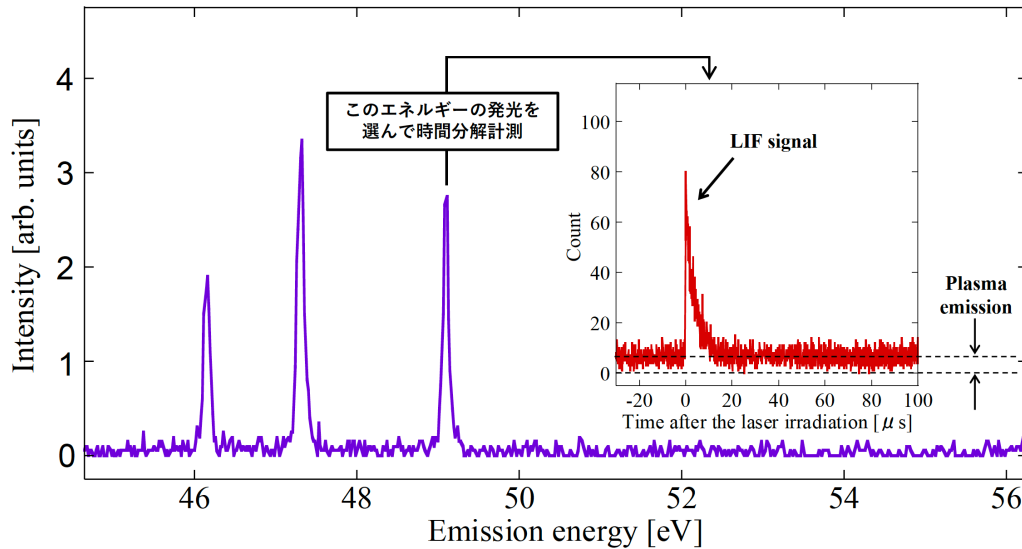


図 12: I^{7+} の EBIT プラズマ中発光のエネルギースペクトルとレーザー誘起蛍光の時分割信号. I^{7+} の 49 eV の発光は, EBIT 中で常に生じているが, パルスレーザーを照射することで, 一時的に発光が強まる. この時間分解スペクトルに現れる LIF の強度を, レーザー波長を掃引しながら記録してスペクトルを測定する.

NIST の Ralchenko によって Ni 様イオンを例に提案された手法であり[94], 我々は似たようなエネルギー準位を持つ Pd 様イオンを採用してこれを実証した. 本手法は, プラズマ中の衝突輻射過程による励起とレーザー誘起蛍光(LIF)の時間分解観測を組み合わせ, 従来手法では直接観測が不可能であった高励起準安定状態間の禁制遷移の高分解能分光を行うものである(図 11). 多価イオンは一般に遷移のエネルギーが大きいため, 電子双極子(E1)遷移を検出遷移を採用すると, 自然幅が大きくなり, その分解能を制限してしまうが[95], 本手法ではレーザー励起の始状態・終状態ともに準安定状態を採用することで, 自然幅によるスペクトル線幅の増大を避け, 狭線幅の LIF 分光が実現可能である. 今回の実証実験では, Pd 様多価イオン I^{7+} の長寿命準安定状態からの磁気双極子遷移 $(4d^{-1}_{5/2}5s)_{J=3} \rightarrow (4d^{-1}_{3/2}5s)_{J=2}$ をレーザー励起に採用し, 電気四重極遷移 $(4d^{-1}_{3/2}5s)_{J=2} \rightarrow (4d^{10})_{J=0}$ にともなう LIF を観測することにした.

EBIT が常時保持できる多価イオンの数は多くても 10 万個程度と少ない上に, プラズマ中ではあらゆる波長の発光が一定の強度で常に生じているため, 目的のレーザー誘起蛍光の観測は容易ではない. レーザー誘起蛍光の強度を増やすには, そのエネルギー準位構造とプラズマ中の励起

および緩和過程を詳細に理解した上で, 準安定状態のイオンの数が増えるプラズマ環境に EBIT の運転条件を調整しなければならない. これに関しては, 4 節の研究で培われた知見が大いに役立ち, 理論上 10% 以上が始状態の $(4d^{-1}_{5/2}5s)_{J=3}$ に集まるような実験条件を設定できた. また, LIF 検出の S/N 比を稼ぐために, 時間分解計測が可能な極端紫外分光器を用いてプラズマ中の発光のうちレーザー誘起蛍光成分のみを分離して検出する実験装置を構築した. 図 12 に分光器で観測した $^{127}I^{7+}$ イオンの発光波長スペクトルと LIF の時分割信号を示す. 49 eV 付近の発光が $(4d^{-1}_{3/2}5s)_{J=2} \rightarrow (4d^{10})_{J=0}$ の電気四重極遷移である. レーザー照射の有無にかかわらず, この遷移は常に EBIT 中で発光している. この発光をパルスレーザーのタイミングと同期させて時間分解計測し, レーザー照射起因の LIF 信号を検出する. レーザー励起を起こすためには, 禁制遷移 $(4d^{-1}_{5/2}5s)_{J=3} \rightarrow (4d^{-1}_{3/2}5s)_{J=2}$ のエネルギーに相当する波長でレーザーを照射しなければならない. 我々が実験を開始した当時, この波長は精度よくわかっていなかった. I^{7+} は 4 節で説明した我々の実験を含め, 極端紫外分光の先行研究が過去に行われており[78,81], 各準位のエネルギーが NIST のデータベース[96]でも提供されていた. しかしながら, 当時データベース上で評価されてい

たエネルギーの誤差は 100 cm^{-1} とレーザー分光のターゲットとしてはかなり大きいものであった(現在は修正されている). そのため, 1 年以上かけて大規模な共鳴波長探索を実施し, 最終的に $\lambda = 566.94 \text{ nm (in air)}$ 付近で図 12 中に示すような LIF 信号を観測することに成功した.

5.3 電気四重極遷移の遷移確率測定

レーザー波長を掃引する超微細構造分光実験に触れる前に, LIF の時間分解計測によって副次的に実現した遷移確率測定の結果に関して述べておきたい[85]. 図 13 に, LIF 信号の長時間測定の結果を示す. 本測定では, 共鳴波長付近にレーザー波長を固定し, LIF カウントの時間分解測定を, 繰り返し周波数 100 Hz で 53 時間行った. 10 ns の十分に短いパルスレーザーで励起された I^{7+} イオンは自然放出を伴う脱励起によってその占有密度を失う. つまり, この減衰曲線は, レーザー励起遷移の終状態 $(4d^{13/2}5s)_{J=2}$ の寿命を反映している. この実験でレーザー照射されるイオンは, EBIT プラズマ中にトラップされているため, レーザー励起後に電子衝突によって本準位 $(4d^{13/2}5s)_{J=2}$ から消失する成分も存在する. ただし,

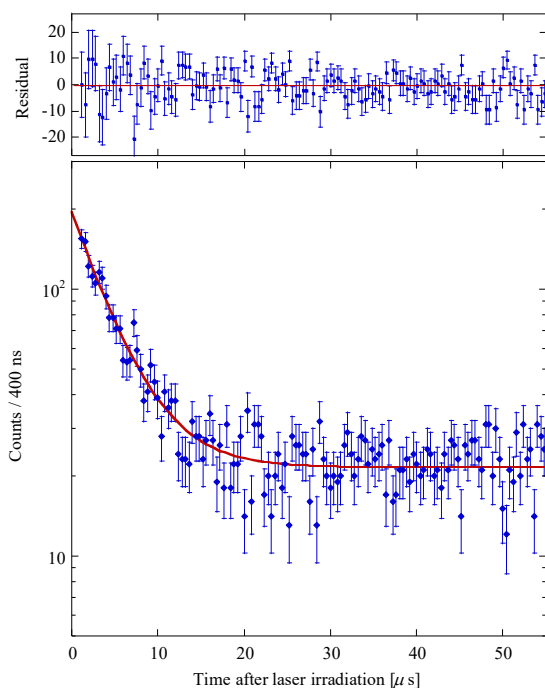


図 13: レーザー誘起蛍光の時間減衰の測定結果とフィッティング結果, およびフィッティングと実験値の残差. この減衰曲線は電気四重極遷移 $(4d^{10})_{J=0} \rightarrow (4d^{13/2}5s)_{J=2}$ の遷移確率を反映している.

その非弾性衝突の寿命は, 我々の実験条件では ms オーダーであり, 自然放出の脱励起寿命に比べて十分に遅い. そのため, 実質的には孤立環境下と変わらず, 準位固有の寿命を測定できる. また, 本実験結果には, 時間非依存の定数成分が存在している. これは, プラズマ中の電子衝突と輻射過程によって本準位 $(4d^{13/2}5s)_{J=2}$ に励起された成分の発光である. 実験結果を, 指数関数と定数の線形結合式でフィッティングした結果, 本準位 $(4d^{13/2}5s)_{J=2}$ の寿命は $4.31 (\pm 0.14_{\text{stat}} \pm 0.02_{\text{sys}}) \mu\text{s}$ (注: stat は統計誤差, sys は系統誤差) と決定された. ここでの系統誤差は, レーザー励起後の電子衝突過程による占有密度消失を理論計算によって評価した値である. 本準位は脱励起の経路が 4 つあるが, 基底状態へと向かう電気四重極遷移 $(4d^{13/2}5s)_{J=2} \rightarrow (4d^{10})_{J=0}$ が 99.98% と支配的である. 従って, 今回のパルスレーザーによる状態選択的寿命測定は, 実質的に電気四重極遷移の遷移確率を測定したに等しい. $s-d$ 電気四重極遷移の寿命は, 多価イオンでは測定例がなかった. 従って本測定は, d 電子を含む多価イオンの電子軌道計算にとっても重要なベンチマークを提供したと言える. また, マイクロ秒オーダーの寿命測定は, 他の寿命測定法が苦手としている時間領域であり[97], 本実証は技術的にも価値がある.

5.4 理論計算によるスペクトルシミュレーション

本節では, 本レーザー励起遷移 $(4d^{15/2}5s)_{J=3} \rightarrow (4d^{13/2}5s)_{J=2}$ の超微細構造分裂を観測するために必要な要件を検討する. 今回観測した遷移は, 微細構造間の磁気双極子 (M1) 遷移である. その超微細構造と M1 遷移の選択則から 14 種類のレーザー励起が生じることが理論的に予測できる(図 14(a)). 原子計算コード GRASP2[98]を用いた理論計算によると, レーザー分光スペクトルに現れる超微細構造分裂は 1 cm^{-1} のオーダーであり, 多電子多価イオンの中では, やや大きい(図 14(b)). これは, 原子核に近い $5s$ 価電子の特性を反映している. しかしながら, この分裂は多価イオン分光実験としては小さく, 受動分光での観測は困難である. それに加えて, 一般的な EBIT

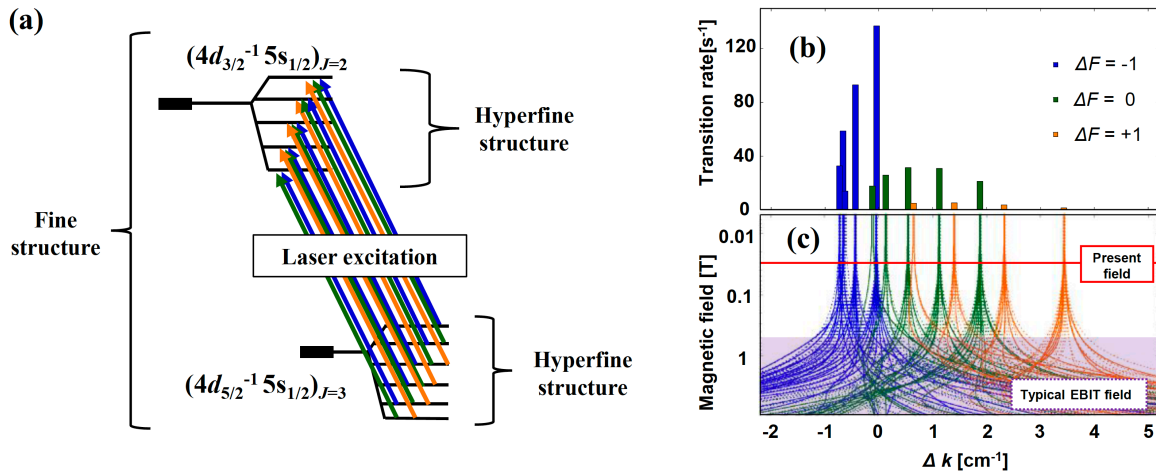


図 14: (a) 今回のレーザー分光実験に採用したヨウ素多価イオン $^{127}\text{I}^{7+}$ の磁気双極子遷移と超微細構造. (b) レーザー波数スペクトルにおける超微細構造分裂と遷移強度 (遷移確率) の理論シミュレーション. (c) 各レーザー遷移のゼーマン分裂の磁場強度依存性. グラフ下の磁場強度 0.5 T 以上の一般的な EBIT プラズマの磁場では, Zeeman 分裂および Paschen-Back 効果により超微細構造の特徴がかき消される. 赤の横線で示した 0.03 T の低磁場で運転できる実験条件を見出したことで疑似ゼーマンフリー分光を実現した. 本実証実験で採用した遷移の共鳴エネルギー中心のエネルギーは 17633 cm^{-1} (波長にして 567 nm) であり, 隣接する超微細構造準位間のエネルギー差は 1 cm^{-1} 程度である.

の磁場を用いると Paschen-Back 効果と Zeeman 分裂が超微細構造定数の実験的導出を阻害することも見過ごせない問題である (図 14(c)). これらは, この遷移に限らず, 多電子重元素多価イオンの超微細構造分光に共通する課題である. 今回, 高分解能の能動的分光手法 (時間分解プラズマアシストレーザー分光) を実証し, 細い線幅 ($\sim 0.03 \text{ cm}^{-1}$) を有するナノ秒色素パルスレーザー (色素レーザー: Cobra-Stretch, Sirah 社製, 励起用 532 nm YAG レーザー: Gigashot, Cutting Edge Optics 社製) を採用したことで, 前者の課題である分解能の条件を克服した. そこで, 後者の磁場の課題を解決すべく, 実験条件を最適化して極端に低い磁場 ($\sim 0.03 \text{ T}$) で EBIT を運転する条件を見出した. これによって, Paschen-Back 効果と Zeeman 分裂を抑えて多価イオンの超微細構造分光を実現する環境を整えた (図 14(c)). 我々は, この過去に例のない超微細構造分光のための低磁場 EBIT 環境を『疑似ゼーマンフリー条件』(Quasi-Zeeman-free condition) と名付けている.

実際の実験条件では, ゼーマン分裂が 0.05 cm^{-1} 以下, レーザー光学系の線幅が $\sim 0.03 \text{ cm}^{-1}$, 自然幅も $\sim 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 程度であり, これらは実質的に無視できる. 現実のスペクトル形状を決めるのはドップラー効果による線幅の広がりである. 我々は超微細構造分光の可否を検討

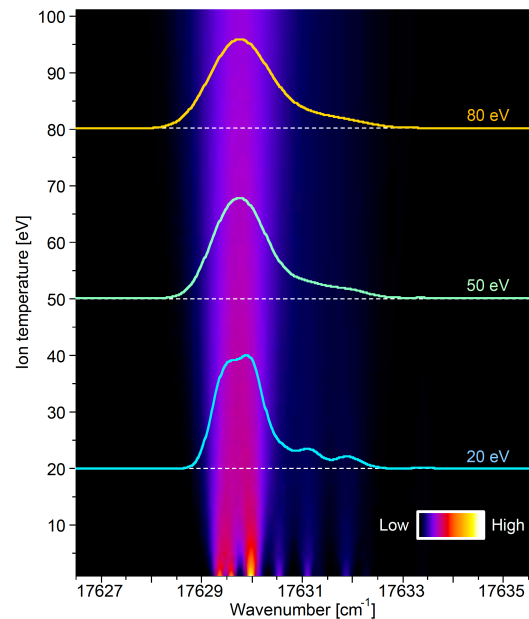


図 15: ドップラー効果による線幅の広がりを考慮したスペクトルシミュレーション. 各イオン温度 (縦軸) における LIF 波長スペクトルをカラーチャートで示した. 色と相対強度の対応は図中右下のサンプルを参照. また, 80, 50, 20 eV におけるシミュレーションスペクトルをそれぞれ実線で示している. イオン温度が 20 eV 程度以下であれば, 超微細構造起因の特徴的なスペクトル構造が観測できる.

するため, ドップラー幅を考慮したスペクトル形状のシミュレーションを行った. 図 15 にそのシミュレーション結果を示す. 本シミュレーションの遷移波

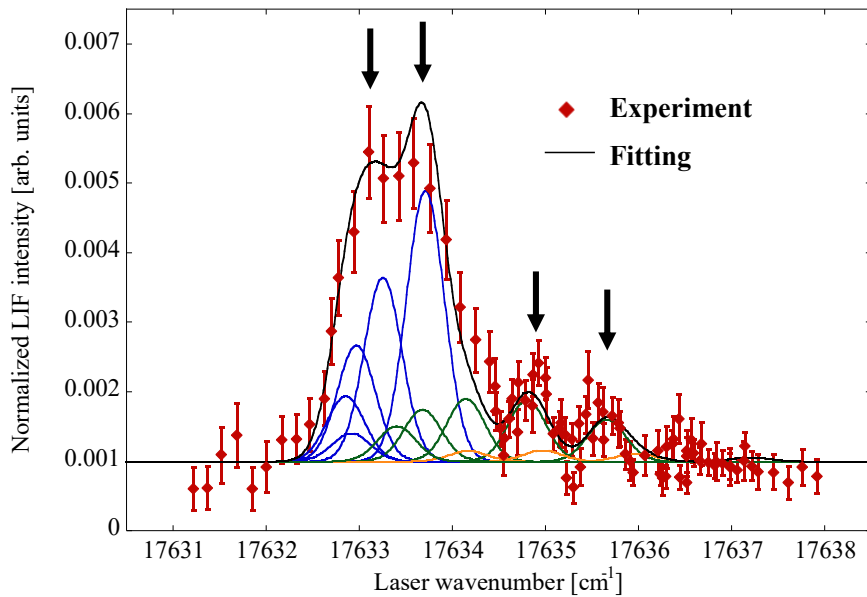


図 16: 観測したレーザー分光スペクトルとフィッティング結果. 青・緑・オレンジの線は、フィッティング結果から導出した 14 種類の遷移ごとのスペクトル形状. 17632~17636 cm^{-1} に示した黒矢印の箇所に、超微細構造由来の特異な構造が観測されている. それぞれの遷移スペクトルの幅は、イオンの運動エネルギーに起因するドップラー効果の拡がりを反映している.

長は NIST のデータベースのエネルギー情報 17630 cm^{-1} と仮定し、超微細構造分裂と強度は図14(b)に示した GRASP2 による理論計算結果を採用した. この結果から、運動エネルギーが高いときは、ドップラー拡がりに埋もれ、スペクトル形状に構造は認識できないが、イオン温度が 20 eV 以下に冷えていれば、超微細構造に起因する特徴的構造が高波数側に観測できることが判る. よって、我々は、ドリフトチューブの閉じ込め電圧を 0 V まで下げ、蒸発冷却[73,99,100]によってイオン温度が最大限まで冷える条件でレーザー波長スペクトルの観測を試みた.

5.5 超微細構造分光スペクトルの観測

図 16 に、疑似ゼーマンフリー条件を満たし、かつ蒸発冷却を効かせた EBIT パラメータ下で、レーザー波長を掃引して得られた LIF スペクトルを示す. 今回観測した LIF の強度は非常に弱い. そのため、それぞれのレーザー波長ごとに 100 Hz の繰り返し周波数で 2~4 時間パルスレーザーを照射して LIF 信号を時間分解計測した. 縦軸は、レーザー照射直後の $10 \mu\text{s}$ のカウント数を LIF 起因の信号と定義し、その $10 \mu\text{s}$ を含む測定時間全ての発光カウントで規格化して示している. 図 16 の矢印の箇所に超微細構造分裂に起因する構

造が明瞭に示され、所望の温度までイオンを冷却しながらスペクトルを観測することに成功した. 本スペクトルを詳細に解析・フィッティングして、本微細構造間遷移の波長と、始状態および終状態の微細構造準位 $(4d^{-1}_{5/2}5s)_{J=3}$ および $(4d^{-1}_{3/2}5s)_{J=2}$ における超微細構造定数を実験的に決定した.

本研究は、多電子重元素多価イオンの超微細構造分光に成功した初めての実験である. 近年急速に盛り上がりを見せている多価イオン時計の実現にとって、多電子重元素多価イオンの超微細構造の理解は不可欠である. 理論計算は多くあるにもかかわらず、その測定は前述の実験的困難からこれまで実現してこなかった. どの程度の大きさの分裂を持っているかさえ、これまで裏付けが一切なかった超微細構造を実験的に初めて観測した意義は大きい. 加えて、超微細構造定数を実験的に決定したことは、原子物理の研究としても意義を持つ. 超微細構造定数は、それぞれの微細構造準位における波動関数を反映する物理量であり、原子核の近傍における電子雲の形に特に敏感であるとされている. つまり本分光実験値は、これまでになかった波動関数の評価指標を提供したとも言える. 今後、他の遷移でも超微細構造分光が実現され、超微細相互作用の計算は徐々に洗練されていくと期待する.

以下、超微細構造分光以外の側面に目を向けて、本測定の新規性と展望を議論する。本手法はプラズマ中で発光しない『非発光遷移』の波長を正確に決定出来ることも一つの特徴である。本実証実験では、 I^{7+} の禁制遷移 $(4d^1_{5/2}5s)_{J=3-}$ ($4d^1_{3/2}5s)_{J=2}$ のエネルギーを $17633.67 (\pm 0.05) \text{ cm}^{-1}$ と決定した。本遷移は複数の発光線測定から間接的に遷移エネルギーを導出する先行研究によって実験値が過去に決定されており、その誤差は NIST の Atomic spectra database[96]によって $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ と評価されていた（注：現在はこの誤差は修正されている）。我々の新分光法はこの誤差を 3 桁以上改善する画期的な手法である。これによって、より精緻な物理的議論が可能となった。特に、本遷移は Breit 相互作用の効果が非常に大きく、その補正効果が全体の 2% 以上を占めることが理論計算によって示されている。本研究の実験値は、理論値と 0.1% の範囲で一致しており、理論計算における Breit 相互作用の重要性を鮮明にした。また、本遷移は電子間相互作用における QED 効果である一般化 Breit 相互作用と Breit 相互作用の差も大きく 20 cm^{-1} 程度と見積もられている。現状は、電子相関の複雑さに起因する理論計算の誤差が 22 cm^{-1} と大きいため、この QED 効果の議論は出来ていないが、将来の計算科学の発展でそれも可能になるかもしれない。

最後に、プラズマ状態の診断手法への応用展開に関して述べる。今回の実証実験では、禁制遷移をレーザー分光し、そのスペクトル線幅からプラズマ中のイオン温度を $15 (\pm 2) \text{ eV}$ と推定することにも成功した。これは我々の受動分光では分光器の持つ線幅の制約によって取得ができなかった情報である。また、LIF 強度はレーザー励起遷移の始状態の占有密度に依存し、その占有密度はプラズマ中の電子密度を反映している。つまりプラズマ中の電子密度の推定も可能である。レーザーは照射範囲を限定出来るため、2 次元あるいは 3 次元的に照射位置を操作しながら分光実験を行えば、プラズマ状態の高分解能イメージング手法に応用できる可能性もあり、幅広い展開が期待される。

6. 結び

我々は、新しい分光法の開拓を通じて多電子重元素多価イオンの原子構造とダイナミクスを研究してきた。以下、実証した分光手法ごとにその新規性と科学的成果を、端的にまとめる。

1. 「バッファーガス波長校正法」は、可視域磁気双極子遷移の波長測定の誤差を 1 桁改善する汎用的波長校正手法を提供する。実証実験では、バリウム多価イオンの可視域磁気双極子遷移の波長を約 6 桁の誤差で測定した。
2. 「イオン化閾値観測による準安定状態検出法」は、一般的に観測が困難な長寿命準安定状態に対する研究手法を提供する。実証実験では、 $5p-4f$ 準位交差に起因する準安定状態寿命の顕著な原子番号依存性を初めて実験的に示した。
3. 「時間分解プラズマアシストレーザー分光」は、従来手法では不可能であったプラズマ中で光らない非発光遷移の高分解能分光を実現した。実証実験では、6 桁の誤差で遷移波長を決定した。加えて、電気四重極遷移の遷移確率測定も実証し、 d 電子を含む多価イオンの電子軌道計算を評価する実験値を提供した。
4. 「疑似ゼーマンフリー条件による超微細構造分光」は、「時間分解プラズマアシストレーザー分光」と組み合わせて実証され、多電子重元素多価イオンにおいて初めて超微細構造の分光観測を実現した。

その後、これらの手法を用いた研究は、それぞれ新しい展開を見せている。例えば、バッファーガス波長校正法は、他のグループも高精度の遷移波長決定法として実験に採用しており、業界の標準手法として定着しつつある。また我々は、準安定状態の検出法を別のイオンに適用した結果、プラズマ中のイオン化平衡の特異なエネルギー依存性を発見している[101]。時間分解プラズマアシストレーザー分光は、より早い遷移確率を測る手段として検討を進めており、太陽コロナ中でも観測されている Ar^{14+} のスピン禁制真空紫外遷移

$1s^2 2s^2 \ ^1S_0 - 1s^2 2s 2p \ ^3P_1$ の遷移確率を測定する実験が現在進行中である。疑似ゼーマンフリー条件による超微細構造分光は、受動分光においても適用出来る可能性がある。現在、多価イオン原子時計の候補として挙げられている $^{93}\text{Nb}^{10+}$ や $^{141}\text{Pr}^{9+}$ などの超微細構造分光を目指して、装置開発を進めている[102].

7. 謝辞

若手奨励賞の対象となった研究成果は、全て電気通信大学のレーザー新世代研究センターとの共同研究で得られたものである。研究室主宰者の中村信行教授に厚く御礼申し上げる。同研究室のメンバーにも感謝の意を表す。特に、Priti 特別研究員には、理論計算・実験の両面で多大なエフォートを割いて頂いた。また、長時間測定が必要な実験では、沼館直樹特別研究員(現 筑波大学助教)および大学院生の児玉龍之介氏、鈴木健人氏、大石晋平氏、河野泰隆氏、Pativate Pipatpakorn 氏、早乙女京吾氏に、装置の運転をサポートして頂いた。また、中村信行教授には、本解説記事に関しても有益なコメントを頂いた。重ねて感謝の意を表す。

また本研究は、博士課程の指導教官である上智大学の岡田邦宏教授、現職の所属長である理化学研究所の東俊行主任研究員の手厚い指導の下で行われた。高エネルギー加速器研究機構の和田道治教授、理化学研究所の香取秀俊主任研究員、大前宣昭研究員(現 福岡大学 准教授)、久間晋専任研究員にも、共同研究者として多くの助言・協力をいただいた。これらの方々にも感謝、御礼申し上げます。

最後に、本研究は JSPS 科研費 (17J05087, 20K20110, 22K13990, 23K17305) の助成を受けたものである。これらの助成にも感謝する。

参考文献

- [1] 中村信行, しょうとつ, **12**, 47 (2015).
- [2] 加藤太治, 坂上裕之, 村上泉, しょうとつ, **12**, 161 (2015).
- [3] 大橋隼人, 東口武史, しょうとつ, **13**, 5 (2016).
- [4] 中村信行, しょうとつ, **13**, 47 (2016).

- [5] 中野祐司, 東俊行, しょうとつ, **13**, 117 (2016).
- [6] 田沼肇, しょうとつ, **18**, 79 (2021).
- [7] E. Träbert, Phys. Scr. **78**, 038103 (2008).
- [8] R. E. Marrs, M. A. Levine, D. A. Knapp, and J. R. Henderson, Phys. Rev. Lett. **60**, 1715 (1988).
- [9] P. Indelicato, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **52** 232001 (2019).
- [10] P. Beiersdorfer, Annu. Rev. Astron. Astrophys. **41**, 343 (2003).
- [11] P. Beiersdorfer, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **48**, 144017(2015).
- [12] G. O'Sullivan *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **48**, 144025 (2015).
- [13] M. Tanaka, D. Kato, G. Gaigalas, and K. Kawaguchi, Mon. Not. R. Astron. Soc. **496**, 1369 (2020).
- [14] M. G. Kozlov, M. S. Safronova, J. R. Crespo López-Urrutia, and P. O. Schmidt, Rev. Mod. Phys. **90**, 045005 (2018).
- [15] Y. Kobayashi, D. Kato, H. A. Sakaue, I. Murakami, and N. Nakamura, Phys. Rev. A **89**, 010501(R) (2014).
- [16] Y. Kobayashi, K. Kubota, K. Omote, A. Komatsu, J. Sakoda, M. Minoshima, D. Kato, J. Li, H. A. Sakaue, I. Murakami, and N. Nakamura, Phys. Rev. A **92**, 022510 (2015).
- [17] D. Kato, H. A. Sakaue, I. Murakami, and N. Nakamura, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **408**, 16 (2017).
- [18] H. A. Sakaue, D. Kato, I. Murakami, H. Ohashi, and N. Nakamura, Phys. Rev. A **100**, 052515 (2019).
- [19] N. Nakamura, H. Kikuchi, H. A. Sakaue, and T. Watanabe, Rev. Sci. Instrum. **79**, 063104 (2008).
- [20] E. D. Donets, Rev. Sci. Instrum. **69**, 614 (1998).
- [21] B. M. Penetrante, J. N. Bardsley, D. DeWitt, M. Clark, and D. Schneider, Phys. Rev. A **43**, 4861 (1991).
- [22] F. J. Currell *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3186

- (1996).
- [23] N. Nakamura, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49**, 212001 (2016).
- [24] N. Nakamura, E. Watanabe, H. A. Sakaue, D. Kato, I. Murakami, N. Yamamoto, H. Hara, T. Watanabe, *Astrophys. J.* **890**, 77 (2011).
- [25] E. Shimizu, S. Ali, T. Tsuda, H. A. Sakaue, D. Kato, I. Murakami, H. Hara, T. Watanabe, and N. Nakamura, *Astron. Astrophys.* **601**, A111 (2017).
- [26] T. Arthanayaka, P. Beiersdorfer, G. V. Brown, M. F. Gu, M. Hahn, N. Hell, T. Lockard, and D. W. Savin, *Astrophys. J.* **890**, 77 (2020).
- [27] G. Xu *et al.*, *Astrophys. J.* **937**, 48 (2022).
- [28] H. A. Sakaue, D. Kato, N. Yamamoto, I. Murakami, H. Hara, and N. Nakamura, *Astrophys. J.* **943**, 14 (2023).
- [29] N. Kimura, R. Kodama, K. Suzuki, S. Oishi, M. Wada, K. Okada, N. Ohmae, H. Katori, and N. Nakamura, *Plasma Fusion Res.* **14**, 1201021 (2019).
- [30] N. Kimura, R. Kodama, K. Suzuki, S. Oishi, M. Wada, K. Okada, N. Ohmae, H. Katori, and N. Nakamura, *Phys. Rev. A* **100**, 052508 (2019).
- [31] C. A. Morgan, F. G. Serpa, E. Takács, E. S. Meyer, J. D. Gillaspay, J. Sugar, J. R. Roberts, C. M. Brown, and U. Feldman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1716 (1995).
- [32] J. C. Berengut, V. A. Dzuba, and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 120801 (2010).
- [33] J. C. Berengut, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and A. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 210802 (2011).
- [34] J. C. Berengut, V. A. Dzuba, and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **84**, 054501 (2011).
- [35] J. C. Berengut, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and A. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 070802 (2012).
- [36] J. C. Berengut, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and A. Ong, *Phys. Rev. A* **86**, 022517 (2012).
- [37] V. A. Dzuba, A. Derevianko, and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **86**, 054501 (2012).
- [38] V. A. Dzuba, A. Derevianko, and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **86**, 054502 (2012).
- [39] Andrei Derevianko, V. A. Dzuba, and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 180801 (2012).
- [40] A. Kozlov, V. A. Dzuba, and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **88**, 062509 (2013).
- [41] M. S. Safronova, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, U. I. Safronova, S. G. Porsev, and M. G. Kozlov, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 030801 (2014).
- [42] M. S. Safronova, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, U. I. Safronova, S. G. Porsev, and M. G. Kozlov, *Phys. Rev. A* **90**, 042513 (2014).
- [43] M. S. Safronova, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, U. I. Safronova, S. G. Porsev, and M. G. Kozlov, *Phys. Rev. A* **90**, 052509 (2014).
- [44] V. A. Dzuba, M. S. Safronova, U. I. Safronova, and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **92**, 060502(R) (2015).
- [45] V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and H. Katori, *Phys. Rev. A* **91**, 022119 (2015).
- [46] U. I. Safronova, V. V. Flambaum, and M. S. Safronova, *Phys. Rev. A* **92**, 022501 (2015).
- [47] Yan-mei Yu and B. K. Sahoo, *Phys. Rev. A* **94**, 062502 (2016).
- [48] V. A. Dzuba and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **93**, 052517 (2016).
- [49] D. K. Nandy and B. K. Sahoo, *Phys. Rev. A* **94**, 032504 (2016).
- [50] Yan-mei Yu and B. K. Sahoo, *Phys. Rev. A* **99**, 022513 (2019).
- [51] C. Cheung, M. S. Safronova, S. G. Porsev, M. G. Kozlov, I. I. Tupitsyn, and A. I. Bondarev, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 163001 (2020).
- [52] K. Beloy, V. A. Dzuba, and S. M. Brewer, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 173002 (2020).
- [53] S. G. Porsev, U. I. Safronova, M. S. Safronova, P. O. Schmidt, A. I. Bondarev, M. G. Kozlov, I. I. Tupitsyn, and C. Cheung, *Phys. Rev. A* **102**,

- 012802 (2020).
- [54] S. O. Allehabi, S. M. Brewer, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and K. Beloy, *Phys. Rev. A* **106**, 043101 (2022).
- [55] A. Windberger, J. R. Crespo Lopez-Urrutia, H. Bekker, N. S. Oreshkina, J. C. Berengut, V. Bock, A. Borschevsky, V. A. Dzuba, E. Eliav, Z. Harman, U. Kaldor, S. Kaul, U. I. Safronova, V. V. Flambaum, C. H. Keitel, P. O. Schmidt, J. Ullrich, and O. O. Versolato, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 150801 (2015).
- [56] H. Bekker, O. O. Versolato, A. Windberger, N. S. Oreshkina, R. Schupp, T. M. Baumann, Z. Harman, C. H. Keitel, P. O. Schmidt, and J. Ullrich, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **48**, 144018 (2015).
- [57] T. Nakajima, K. Okada, M. Wada, V. A. Dzuba, M. S. Safronova, U. I. Safronova, N. Ohmae, H. Katori, and N. Nakamura, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **408**, 118 (2017).
- [58] H. Bekker, A. Borschevsky, Z. Harman, C. H. Keitel, T. Pfeifer, P. O. Schmidt, J. R. Crespo López-Urrutia, and J. C. Berengut, *Nat. Commun.* **10**, 5651 (2019).
- [59] S. A. King *et al.*, *Nature* **611**, 43 (2022).
- [60] N.-H. Rehbehn, M. K. Rosner, H. Bekker, J. C. Berengut, P. O. Schmidt, S. A. King, P. Micke, M. F. Gu, R. Müller, A. Surzhykov, and J. R. C. López-Urrutia, *Phys. Rev. A* **103**, L040801 (2021).
- [61] N.-H. Rehbehn, M. K. Rosner, J. C. Berengut, P. O. Schmidt, T. Pfeifer, M. F. Gu, and J. R. C. López-Urrutia, *Phys. Rev. Lett.* **131**, 161803 (2023).
- [62] L. Schmöger, O. O. Versolato, M. Schwarz, M. Kohnen, A. Windberger, B. Piest, S. Feuchtenbeiner, J. Pedregosa-Gutierrez, T. Leopold, P. Micke, A. K. Hansen, T. M. Baumann, M. Drewsen, J. Ullrich, P. O. Schmidt, and J. R. C. López-Urrutia, *Science* **347**, 1233 (2015).
- [63] P. Micke, T. Leopold, S. A. King, E. Benkler, L. J. Spieß, L. Schmöger, M. Schwarz, J. R. Crespo López-Urrutia, and P. O. Schmidt, *Nature* **578**, 60 (2020).
- [64] A. Tauheed and Y. N. Joshi, *Phys. Scr.* **46**, 403 (1992).
- [65] A. Tauheed and Y. N. Joshi, *Phys. Scr.* **49**, 335 (1994).
- [66] S. S. Churilov and Y. N. Joshi, *Phys. Scr.* **62**, 282 (2000).
- [67] S. S. Churilov, Y. N. Joshi, and R. Gayasov, *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 113 (2001).
- [68] S. B. Utter, P. Beiersdorfer, and G. V. Brown, *Phys. Rev. A* **61**, 030503(R) (2000).
- [69] M. Mita, H. A. Sakaue, D. Kato, I. Murakami, and N. Nakamura, *Atoms* **5**, 13 (2017).
- [70] S. Murata, T. Nakajima, M. S. Safronova, U. I. Safronova, and N. Nakamura, *Phys. Rev. A* **96**, 062506 (2017).
- [71] S. Tsurubuchi, T. Miyazaki and K. Motohashi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 1785 (1996).
- [72] S. Tsurubuchi, K. Arakawa, S. Kinokuni and K. Motohashi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 3713 (2000).
- [73] B. M. Penetrante, J. N. Bardsley, M. A. Levine, D. A. Knapp, and R. E. Marrs, *Phys. Rev. A* **43**, 4873 (1991).
- [74] P. Beiersdorfer, K. R. Boyce, G. V. Brown, H. Chen, S. M. Kahn, R. L. Kelley, M. May, R. E. Olson, F. S. Porter, C. K. Stahle, and W. A. Tillotson, *Science* **300**, 1558 (2003).
- [75] N. Kimura and N. Nakamura, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **56**, 225001 (2023).
- [76] Y. Li, Y. Wang, J. Fan, R. Si, J. Li, M. Zhang, L. Huang, J. Xiao, Y. Zou, B. Wei, and K. Yao, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **54**, 235001 (2021).
- [77] Y. Wang, Y. Li, J. Liu, F. Jia, R. Si, M. Zhang, L. Huang, B. Tu, Y. Zou, B. Wei, and K. Yao, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **293**, 108370 (2022).

- [78] N. Kimura, R. Kodama, Priti, N. Numadate, K. Suzuki, M. Monobe, and N. Nakamura, *Phys. Rev. A* **102**, 032807 (2020).
- [79] H. Ohashi, J. Yatsurugi, H. A. Sakaue, and N. Nakamura, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 083103 (2011).
- [80] Y. N. Joshi, Th. A. M. van Kleef, and C. G. Mahajan, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 1306 (1987).
- [81] S. S. Churilov, V. I. Azarov, A. N. Ryabtsev, W.-Ü. L. Tchang-Brillet, and J.-F. Wyart, *Phys. Scr.* **61**, 420 (2000).
- [82] S. S. Churilov, A. N. Ryabtsev, W.-Ü. L. Tchang-Brillet, and J.-F. Wyart, *Phys. Scr.* **66**, 293 (2002).
- [83] M. F. Gu, *Can. J. Phys.* **86**, 675 (2008).
- [84] N. Kimura, Priti, Y. Kono, P. Pipatpakorn, K. Soutome, N. Numadate, S. Kuma, T. Azuma, and N. Nakamura, *Commun. Phys.* **6**, 8 (2023).
- [85] N. Kimura, Priti, S. Kuma, T. Azuma, and N. Nakamura, *Phys. Rev. A* **107**, 022805 (2023).
- [86] I. Klaft *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2425 (1994).
- [87] P. Seelig *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4824 (1998).
- [88] J. R. Crespo López-Urrutia, P. Beiersdorfer, Daniel W. Savin, and Klaus Widmann, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 826 (1996).
- [89] J. R. Crespo López-Urrutia, P. Beiersdorfer, K. Widmann, B. B. Birkett, A.-M. Mårtensson-Pendrill, and M. G. H. Gustavsson, *Phys. Rev. A* **57**, 879 (1998).
- [90] P. Beiersdorfer *et al.*, *Phys. Rev. A* **64**, 032506 (2001).
- [91] J. Ullmann *et al.*, *Nat. Commun.* **8**, 15484 (2017).
- [92] P. Beiersdorfer, A. L. Osterheld, J. H. Scofield, J. Crespo López-Urrutia, and K. Widmann, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3022 (1998).
- [93] P. Beiersdorfer, E. Träbert, G. V. Brown, J. Clementson, D. B. Thorn, M. H. Chen, K. T. Cheng, and J. Sapirstein, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 233003 (2014).
- [94] Yu. Ralchenko, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **408**, 38 (2017).
- [95] K. Hosaka, D. N. Crosby, K. Gaarde-Widdowson, C. J. Smith, J. D. Silver, T. Kinugawa, S. Ohtani, and E. G. Myers, *Phys. Rev. A* **69**, 011802(R) (2004).
- [96] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (version 5.11) (2023).
<https://dx.doi.org/10.18434/T4W30F>
- [97] E. Träbert, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 074034 (2010).
- [98] C. F. Fischer, G. Gaigalas, P. Jönsson, and J. Bieroń, *Comput. Phys. Commun.* **237**, 184 (2019).
- [99] P. Beiersdorfer, A. L. Osterheld, V. Decaux, and K. Widmann, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5353 (1996).
- [100] R. Soria Orts, *et al.*, *Phys. Rev. A* **76**, 052501 (2007).
- [101] N. Kimura, Priti, N. Numadate, R. Kodama, and N. Nakamura, *Phys. Rev. A* **108**, 032818 (2023).
- [102] N. Kimura, G. Kiyama, D. Ito, and N. Nakamura, *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **56**, 185001 (2023).

2023 年度 役員・委員会

会長

田沼肇（東京都立大学）

幹事

木野康志（東北大学）〔副会長〕

金安達夫（九州シンクロトロン光研究センター）

酒井康弘（東邦大学）

間嶋拓也（京都大学）

的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

運営委員

足立純一（高エネルギー加速器研究機構）

東俊行（理化学研究所）

大橋隼人（富山大学）

加藤太治（核融合科学研究所）

金安達夫（九州シンクロトロン光研究センター）

歸家令果（東京都立大学）

木野康志（東北大学）

高口博志（広島大学）

酒井康弘（東邦大学）

佐甲徳栄（日本大学）

羽馬哲也（東京大学）

彦坂泰正（富山大学）

古川武（東邦大学）

間嶋拓也（京都大学）

的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

山下琢磨（東北大学）

常置委員会

編集委員会

委員長：間嶋拓也（京都大学）

行事委員会

委員長：金安達夫（九州シンクロトロン光研究センター）

広報渉外委員会

委員長：酒井康弘（東邦大学）

顕彰委員会

委員長：木野康志（東北大学）

庶務委員会

委員長：的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

編集委員 加藤太治, 歸家令果, 久間晋, 熊谷嘉晃, 永田祐吾,
中野祐司, 間嶋拓也, 山下琢磨, 渡邊昇



原子衝突学会誌しょうとつ

第 21 卷 第 1 号（通巻 116 号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2024

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

発行: 2024 年 1 月 15 日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@as.bunken.co.jp>