

真空紫外・軟 X 線分光の特徴と 先端計測の可能性

1. はじめに

ここではまず、真空紫外 (VUV)・軟 X 線 (SX) 分光の特徴について記述する。つぎに、現状の VUV・SX 分光の先端的な計測についていくつかの例を紹介する。そして、計画されている新光源が実現したとき、どのような研究が展開できる可能性があるかについて示し、そのために解決しておかなくてはならない技術的な問題点について指摘しておく。

VUV・SX 分光の基礎および実際の実験に関する詳細について興味を持ったのであれば、基礎的な内容と実際の実験について記述されている文献 [1-6] などを参照してほしい。また、文献 [7-12] も役に立つ。今回の OHO'15 の松田氏による講演も密接に関連した内容である。

2. 真空紫外・軟 X 線分光実験の特徴

電子分光・光電子分光は、物質の電子的構造の情報を与える。波長掃引を必要とする電子的分光の光源として、準白色光である放射光は最適である。

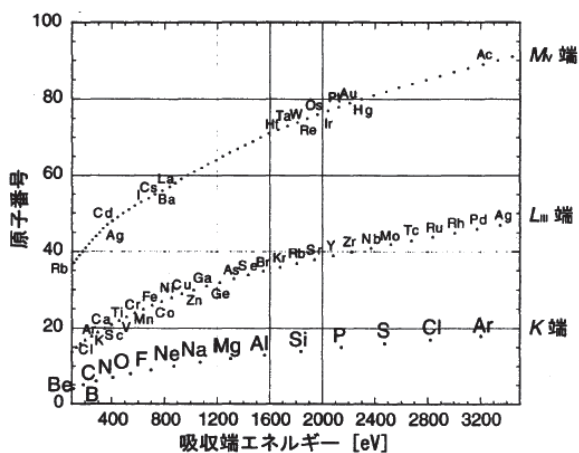


Figure 1 100 eV~3.5 keV の領域の K, L_{III}, M_{IV} 吸収端 (文献 [2] より引用).

X 線を用いた電子分光・光電子分光では、元素選択的に内殻軌道を励起することができ、内殻分

光の手法により、元素を指定した電子状態の情報を得ることが可能になる。

2.1. 内殻励起 (電離)・脱励起

通常、SR からの VUV・SX と物質との相互作用による遷移は、摂動論的な線形光学過程として記述される。光の波長は 100~10 Å オーダーであり、相互作用する内殻軌道の広がり比べて十分に大きい。そのため、その相互作用は双極子近似で記述できる励起過程を引き起こす。VUV・SX 領域の光の波長は、内殻軌道半径よりも充分に長いので、四重極子相互作用はほとんど寄与しない。

内殻励起・電離過程により生成した内殻空孔状態はエネルギー的に非常に高い不安定な状態のため、より安定な状態に遷移する脱励起 (緩和) 過程が起きることになる。この脱励起過程は、主に Auger 過程と名付けられている、電子を放出する無輻射過程である。

炭素・窒素・酸素の 1s 空孔状態の寿命幅は 80 ~ 160 meV 程度であることが知られており、これは、10 fs 程度の寿命に対応している。このため、内殻吸収スペクトルの測定では、分光器から得られる励起光のバンド幅と内殻寿命幅の畳み込みにより全体の分解能が決まる。通常吸収分光を行う限り、寿命幅を超えた分解能にてスペクトル構造を観測することはできない。そこで、寿命幅の半分程度のバンド幅を用いることが、効率的に高分解能の吸収スペクトルを測定する目安となる。アンジュレータからの SR を利用すると、現代の分光器技術では寿命幅の半分以下のバンド幅の光を取り出したとしても、気相分光を行うために充分な 10¹⁰ 光子/秒以上の光量が得られるようになっている。

2.2. 内殻軌道・内殻準位

多電子系の電子的構造を考察する際には、軌道 (1 電子関数) の概念を活用することが有効になる。特に、分子系では、電子的構造を記述する分子軌道と原子核の運動としての振動・回転を分離することが理解に役立つ。

VUV・SX 分光では、内殻軌道から空軌道への遷移あるいは光電子としての放出を内殻軌道にある電子は典型的な非結合性電子である。このような内殻軌道から電子が失われる効果は、直接的には化学結合に影響せず、原子価電子に対しては急激に核電荷が 1 増加したかのような影響を与える。

炭素・窒素・酸素の 1s 電離しきいは、それぞれ 300 eV・410 eV・530 eV 程度である。分子中の元素が置かれた化学的環境により、しきい値が数 eV 程度変化することが知られており、化学シフトと呼ばれている。その化学シフトの大きさにより、化学的環境の情報を得ることができ、分析化学的手法に活用されている。

内殻分光における化学シフトについて、近年、愛媛大の長岡伸一により興味深く教育的な論文が発表されている [13,14]。

内殻励起・イオン化状態における原子価電子の状態を近似する方法として等価内殻モデル (equivalent core model: ECM) あるいは Z+1 近似と呼ばれている方法がある。Z+1 近似は、ある

原子番号 Z を持つ原子の内殻に上述したような局在した空孔が存在するとき、価電子は Z+1 の原子核が存在する場を感じると近似する考えである。つまり、内殻軌道はその原子核近傍に局在しているため、それより外側の軌道の電子は例えば $[Z^+ + (1s e^-)^2]$ の作る場を感じている。ここでは、内殻に空孔ができると、価電子は $[Z^+ + (1s e^-)^1]$ の場を感じることになるので、それを [コア: $(Z+1)^+ +$ 内殻電子 $(1s e^-)^2$] + 価電子 (実際には 1s 電子は 1 個) と近似してしまうのである。例えば、CO 分子の C 1s イオン化状態の価電子分布は NO⁺ 分子イオンと近似する方法である。

高分解能の内殻励起スペクトルの研究により、単純に Z+1 近似の考えが成立しない場合がいくつか報告されている [15-18]。Z+1 近似の適用限界は 1976 年に Schwarz により指摘されており [15]、大きく 3 つの効果、幾何構造の効果・交換相互作用の効果・Rydberg-原子価性混合の効果に分類できる。

内殻空孔が形成された状態は不安定であり、10 fs 程度の寿命しか持たない。内殻励起後の脱励起過程は輻射過程である X 線放出過程と電子的緩和過程である Auger 過程とに分類できる。一般的にこれら 2 つの過程は競合し、Auger 過程の速さは原子番号 (Z) 依存性が小さいのに対して、X 線放出の速さは Z^4 に比例する。Z ≤ 20 の元

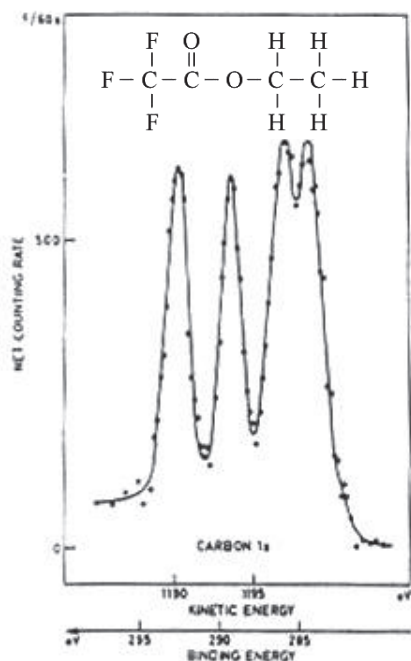


Figure 2 CF₃COOC₂H₅ 分子の炭素 1s 光電子スペクトル. 4 本のピークは図中に示した分子結合構造の図の順の炭素に対応している。

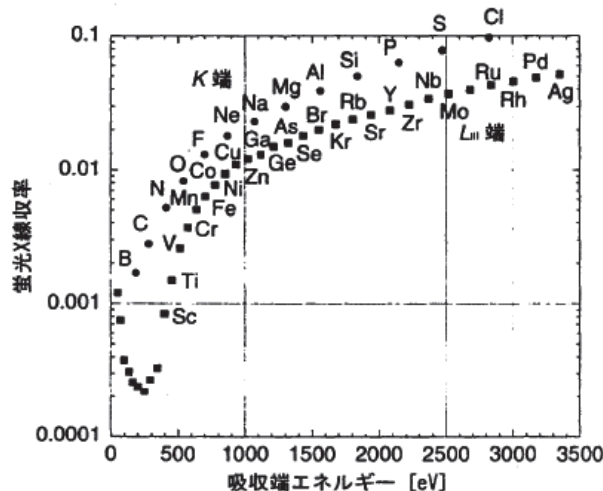


Figure 3 K, L_{II} 殻励起による蛍光 X 線放出の量子収率 (文献 [2] より引用)。

素の K 殻空孔状態からの X 線放出過程の分岐比は 0.2 以下であり、Auger 過程が支配的である。

軽元素からなる気相分子の内殻空孔状態の生成後には、Auger 過程により結合に関与している原子価電子が複数失われる過程が主要過程として起きる。その終状態は強い解離性を持ち、比較的大きな運動エネルギーの解離イオンを放出する。このような状況を Coulomb 爆発的と形容することがある。短寿命であること、そして熱的な運動エネルギーと比べて十分に大きな運動エネルギーを持ち解離種が放出されることにより、分子は内殻光励起・電離時の配向を保ったまま、解離を引き起こしていると思なすことができる。このため、解離イオンの角度分布からは、光吸収時の分子配向（したがって、遷移モーメントの方向）の情報が得られ、さらに、コインシデンス法を用いることにより、ある空間配向分子からの光電子角度分布の測定が可能となる。

直感的には、内殻電子はある原子上に局在していると捉えることができる。例えば、等核 2 原子分子の内殻励起状態は左右の原子の反転対称性を壊した描像が成立する。一方で、Hartree-Fock 法により分子軌道を計算する際には、軌道に対して空間的な対称性を保持した計算を行うことになる。そのため、内殻軌道は原子上に局在しているのか、直感的な疑問を生じるかもしれない。これは、内殻空孔状態は短寿命であるために 1 つの固有状態で記述されないことと関連している。興味を持たれたのであれば、文献 [19] を参照し、ご意見を伺いたい。

2.3. 光の侵入長・電子の脱出深さ

ほとんどの元素は VUV・SX 光に対して非常に大きな吸収断面積を有する。そのため、VUV・SX 分光を実際に行う際、単純な吸収スペクトル相当のデータを測定するためであっても、透過法以外の手法が用いられることが多い。Figure 4 に示すように、気相であっても非常に短い透過距離で 1/e に減衰してしまうためである。バルク試料で

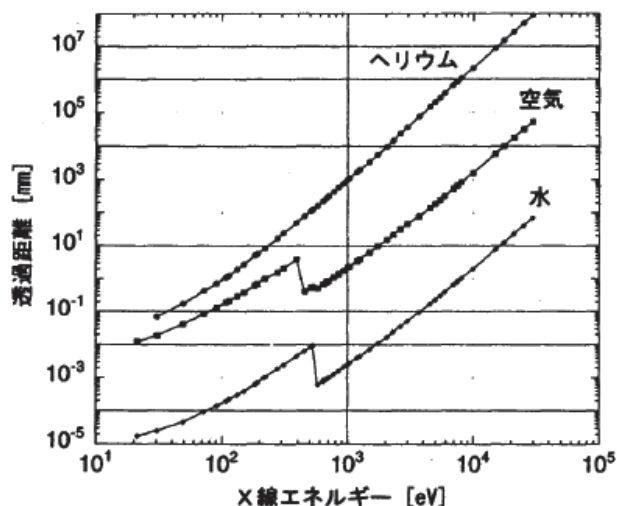


Figure 4 ヘリウム、空気、水によって X 線が 1/e に減衰する距離 (文献 [2] より引用).

は少なくとも 1 μm 以下にしないと透過法では測定することが困難である。

そこで、吸収相当のスペクトルを測定するためにも、様々な手法が用いられている。基本的に真空装置が必要となり、緩和過程の主過程が Auger 過程であるため、電子収量法あるいはそこから派生した方法が用いられることが多い。

しかし、測定のためには、測定される電子がバルクから界面を超えて検出器に到達する必要がある。バルク領域に光が侵入できているとしても、Auger 電子程度の運動エネルギーを持つ電子は、脱出深さが浅く、界面から 1 nm 程度までの

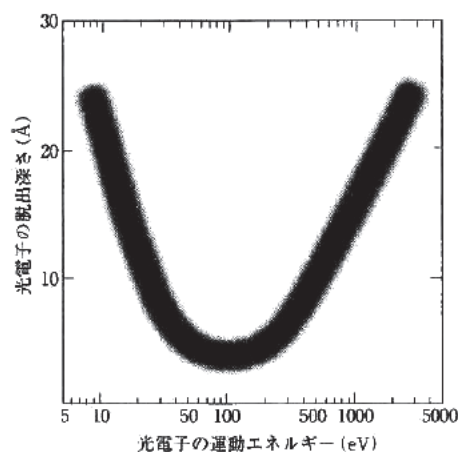


Figure 5 光電子・Auger 電子の脱出深さの運動エネルギー依存性 (文献 [20] より引用).

領域しか観測できないことが起こりうる。

そのような性質は界面敏感の検出方法として利用され、深さ方向の状態の情報を得るためにも利用されている。

3. 先端の測定法の例

物質科学における分光研究では、“より精密に、より高速に” 観測することを目指して研究が進められている。VUV・SX 分光の分野では、これまでは技術的に困難であった試料に対する適用も積極的に行われている。

ここでは、液体試料の計測と顕微分光法の開発の例について紹介する。

3.1. 液体試料の VUV・SX 分光の例

環境化学・サステナブル科学のような社会的要請に答えていくための物質研究では、現実の環境下である大気圧環境下あるいは溶液中環境において、対象を調べることが必要になる。VUV・SX 分光でそのような対象を調べるためには、試料以外での吸収をできる限り抑える必要がある。近年の微細加工技術の進展や良質や材料の開発により、VUV・SX 領域でも液体試料のセルを構成できる窓材が入手できるようになってきた。ここでは、従来では困難であった溶液の VUV・SX 分光

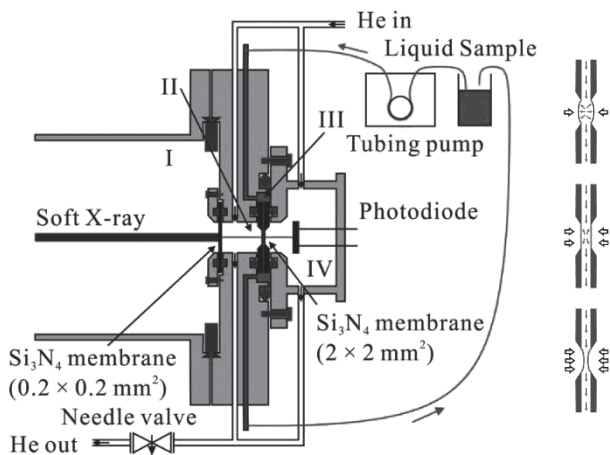


Figure 6 透過長可変の軟 X 線透過吸収用セル (分子研長坂将成博士より提供). 右図のように周囲のヘリウム圧により厚みを変えることができる [21].

について紹介する。対象として H_2O 分子を取り上げる。

水は水素結合の存在により、非常に特異な物性を持つ。また、溶媒としての広く用いられており、溶媒和の機構も研究の対象である。さらに、生体中での分子論的な水の役割も興味を持たれてい

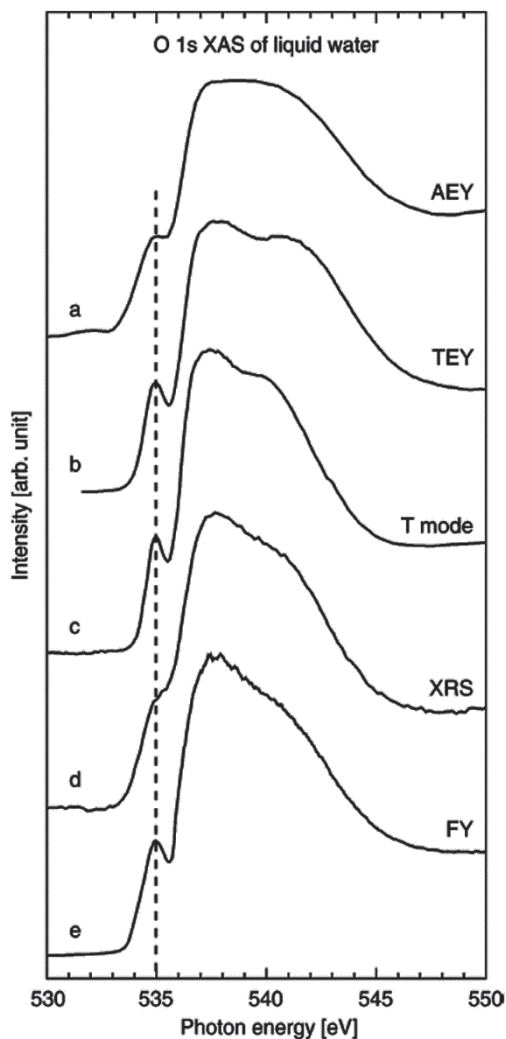


Figure 7 液体の水の酸素 K 殻領域の吸収スペクトル (分子研長坂将成博士の提供). 上から Auger 電子収量 (AEY), 全電子収量 (TEY), 透過 (T mode), X 線 Raman スペクトル (XRS), 蛍光収量 (FY) のそれぞれの手法による吸収相当のスペクトルを示している. 液体バルク層の真の吸収スペクトルは透過法で測定したものであり, 他の手法ではスペクトルの形状が, 自己吸収, 界面効果, 分解能などの違いのために変化してしまっている.

る。そのため、液相の H_2O 分子自体の内殻吸収スペクトルを正確に測定することは重要である。

正確な吸収スペクトルを測定するためには、透過法で計測することが望ましい。しかし、上述のように水を非常に薄い層の状態にし、かつ、真空との隔壁を薄膜で構成する必要がある。強度の高い良質の Si_3N_4 および SiC の薄膜が入手できるようになり、そのような測定が可能になった。

分子研の長坂将成博士は、液体試料の軟 X 線透過吸収用セルを開発した[21]。特に、工夫が凝らされている点は、ビームラインとの真空隔壁と吸収セルの間を透過率の小さいヘリウムで満たし、その圧力を制御することで、軟 X 線が透過する部分のセルの厚みを 20 nm から $2 \mu\text{m}$ の範囲で制御して変化させられることである。

このような軟 X 線吸収測定用セルは、電気化学反応あるいは光化学反応用へと、目的に応じたカスタマイズが行われ始めている。

3.2. 軟 X 線顕微鏡の例

より小さいものを観るためには、波長の短い X 線で顕微鏡を構築する方法が考えられる。より波長の短い硬 X 線ではなく、VUV・SX で顕微鏡を構築する利点は、分光による情報と組み合わせることにより、化学環境・スピン状態などの情報を得ることができることにある。

軟 X 線領域における顕微鏡の開発が進められている。透過軟 X 線の像を拡大する方法と、微小領域に制限した光の透過光を走査してイメージを構成する方法が進められている。

走査型透過 X 線顕微鏡 (Scanning Transmission X-ray Microscopy: STXM) は、主に軟 X 線領域(おおよそ 4 keV 以下)において、フレネルゾーンプレートで集光した 30 nm 程度のサイズの X 線を用い、透過配置で試料を走査あるいはエネルギーをスキャンして、元素あるいは化学種の分布や吸収スペクトルを測定する手法である。

エネルギーの高い硬 X 線のマイクロ蛍光 X 線(XRF)-X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析と比べた場合、STXM の特徴として、(i) ゾーンプレー

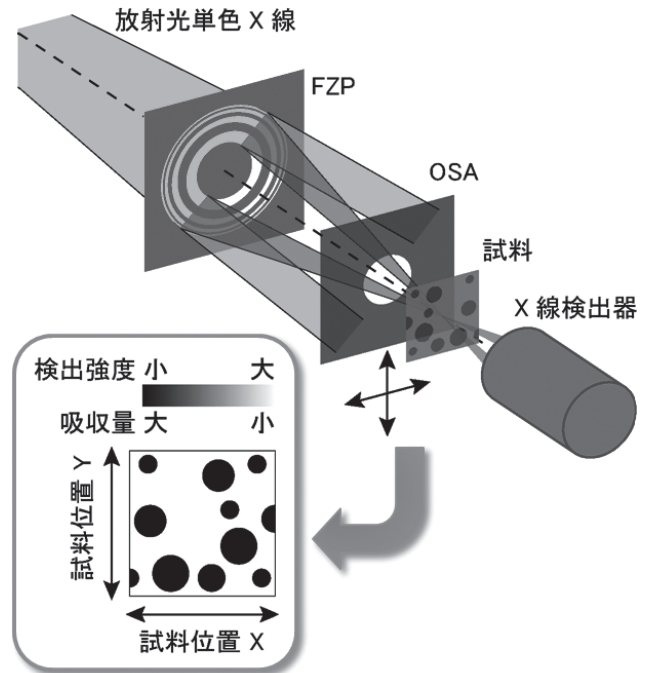


Figure 8 STXM の測定原理の概念図 (PF 武市泰男博士より提供).

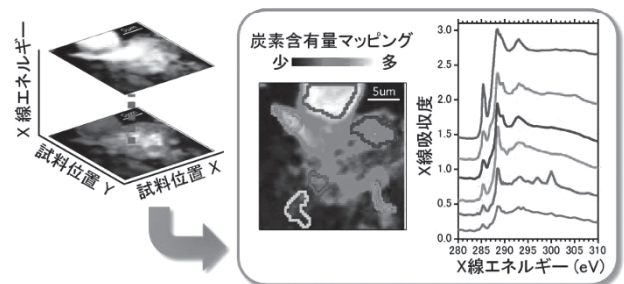


Figure 9 STXM のイメージスタック測定の実例 (PF 武市泰男博士より提供). 下記の cSTXM により行われた測定の結果を示している. 単一波長で炭素含有量をマッピングし、注目したそれぞれの領域での吸収スペクトルを計測している.

トにより得られる 30 nm 程度に集光された X 線ビームと透過配置の組み合わせによる高い空間分解能、(ii) 炭素を始めとする材料科学・環境化学に重要な元素の化学種マッピング、(iii) 遷移金属 L 端など多元素への適用可能性が挙げられる。特に (ii) の特徴を活かした有機物の官能基マッピングは、電子ビームのダメージが大きい透過型電子顕微鏡 (TEM) では困難な分析である。そのため STXM は、空間分解能では TEM に劣るものの、炭素材料への利用などの点で優れた手法

である。また試料雰囲気としては、ヘリウム置換（現在主に 0.1 気圧に調整）の条件でも測定可能であり、微生物やエアロゾルなど、真空を避けたい試料にも有効である。

STXM は世界と比して日本国内への導入が遅れたが、2013 年に分子研と PF の装置が稼働し始め、今後この装置を利用した多様な分野での研究がさらに展開されることが期待されている。

PF 小野寛太准教授のグループでは、武市泰男らが中心になり独自の設計により市販品よりも大幅に小型で運搬が可能な装置（cSTXM）を開発し、主に PF の BL-13A での運用を開始し、その性能テストを行うと共に、様々な応用研究、特に環境化学・サステナブル科学に関する研究への応用を進めている。

一方で、拡大投影型の軟 X 線顕微鏡の研究も進められている。立命館大学では SR センターの BL12 に軟 X 線顕微鏡エンドステーションを有している [22]。

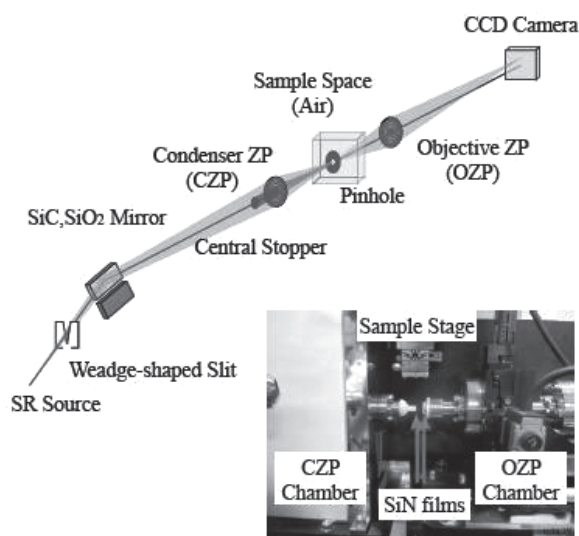


Figure 10 立命館大学 SR センター BL12 軟 X 線顕微鏡ステーション (立命館大学寺本高啓博士から提供)。

生体試料の顕微分光は生化学・医学の分野から注目が集まっている。PF では専用のエンドステーションは存在しないが、東海大伊藤淳教授らのグループが共同利用実験として開発を行っている。

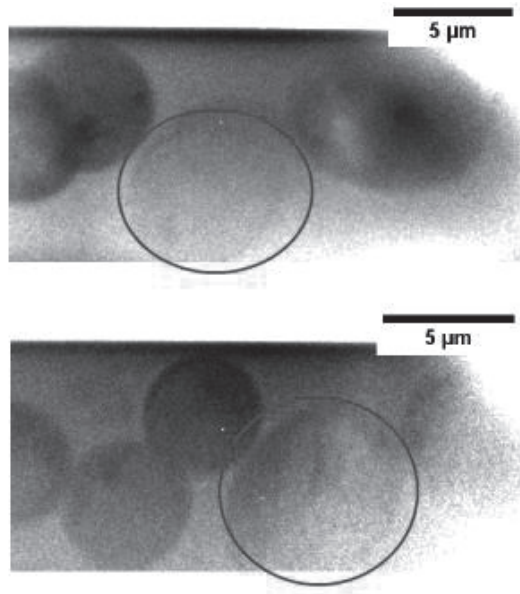


Figure 11 シアノバクテリアの軟 X 線顕微像 (立命館大学寺本高啓博士から提供)。立命館大学 SR センター BL12 において測定された。窒素 K 端よりも高エネルギー側 ($\lambda = 2.8 \text{ nm}$, 上図) と低エネルギー側 ($\lambda = 3.1 \text{ nm}$, 下図) の像を示している。

4. 新光源による先端計測の可能性

新光源の実現により期待される研究の展開について、講師の視点にて簡単に記述する。

4.1. 時間分解計測との組み合わせ

新光源の実現により、第 3 節で挙げたような高度な手法をさらに時間分解計測と組み合わせることが期待されている。

波長 13.7 nm の大出力 EUV 光源の計画がある。この波長は多様な物質の分光手法に適用するのは困難である。上記の先端分光の例で示してきたように、高い汎用性を指すためには、VUV・SX 領域のように多くの吸収端が存在する領域の波長の光がより望ましい。計画されている光源においてマルチターン加速することにより、より短い波長域への展開が期待できる。あるいは、挿入光源の高次光を活用することも重要である。

“水の窓”と呼ばれる 2~4 nm の波長領域の光を得ることができれば、軟 X 線顕微分光を生体試料に対して実現することができる。現在、立命

館大の寺本高啓らにより、透過拡大撮像の手法では、試料を回転させて複数の像を取り、Radon 変換により 3 次元像を構築するトモグラフィーの手法の実証研究がおこなわれている。新光源の強度を活かして、複数の異なる角度からの透過像を撮影することができれば、3 次元像を得る効率化を図ることができるだけでなく、時間分解した 3 次元像を計測することが可能になると期待できる。

4.2. 光と原子分子との相互作用素過程の解明

原子分子と短波長電磁波の相互作用の素過程の研究では、摂動論による取り扱いを超えた、高いパワー密度の場における物質の挙動に興味を持たれている [23]。

強レーザー場中の分子の挙動の研究はすでに多様な研究が行われている。一方で、強レーザー場中の分子の挙動を分光学的に調べる研究も、PF にて着手したが有効なデータを得ることができていない。新光源によりパルス幅の短い軟 X 線を高い繰返しで利用できるようなになれば、新しい測定スキームにより、強レーザー場中の原子・分子挙動を内殻分光の手法で調べることが可能になる。

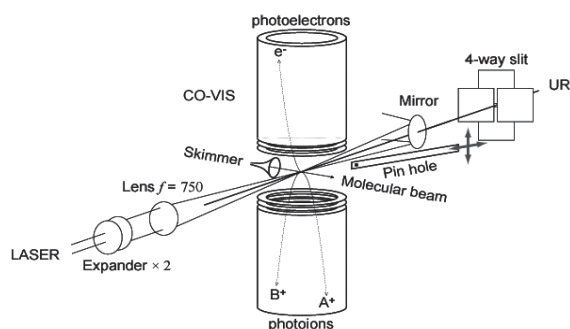
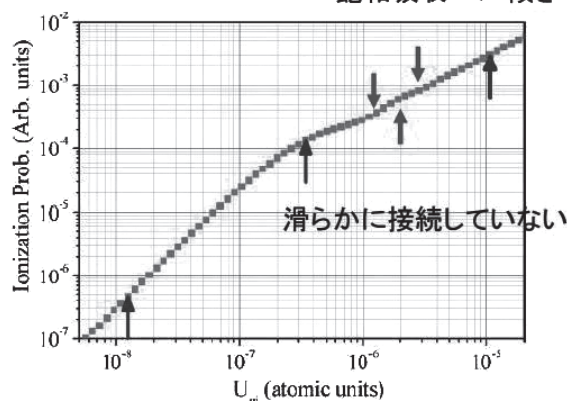


Figure 12 強レーザー場中の原子分子の放射光による分光のための多重コインシデンス装置の模式図 (文献 [24]).

EUV 領域の光による高パワー密度下での原子分子挙動の研究は、国内では SCSS で行われてきた。SCSS の停止により、国内では共鳴多光子多重電離過程の研究は困難なものとなっている。

飽和吸収 ⇒ 傾き 1



2 光子過程 ⇒ 傾き 2

Figure 13 He 原子の共鳴多光子多重電離のパワー密度依存性の理論計算結果 (文献 [26]). 共鳴多光子光電離の標準的な取扱いでは現れない、依存性の微小な振動が現れている。

共鳴現象に関連した実験を行うためには、複数の波長を効率的に利用することが重要だからである。

少数多体系の本質を抜き出した実験を行うためには、できるだけ単純な系、He 原子および H₂ 分子に対して研究を行うことが望まれる [25]。H₂ 分子は第 1 イオン化準位 15.4 eV、He 原子は第 1 イオン化準位 24.6 eV を持つ。光学レーザーでこれらのエネルギーの光を直接生成することは困難であり、高次高調波発生 (HHG) の手法が用いられている。第 1 イオン化準位よりも 4 eV 程度低いエネルギーから Rydberg 系列が現れ、分子によってはより低い準位に空軌道への遷移が現れる。そのため、H₂ 分子では 12 eV 程度の光エネルギーがあれば、多光子過程の研究が可能である。実際、強レーザー場と H₂ 分子の研究が活発に行われている。一方で、He 原子は 20 eV 以上で波長可変かつ高輝度の光源が望まれる。

4.3. 非線形光学現象

高輝度の VUV・SX 光が得られるのであれば、非線形光学現象を利用する新たな分光法への展開が期待される。その 1 つとして、軟 X 線関連分光のスキームが California 大学の S. Mukamel 教授らにより提唱されている [27,28]。

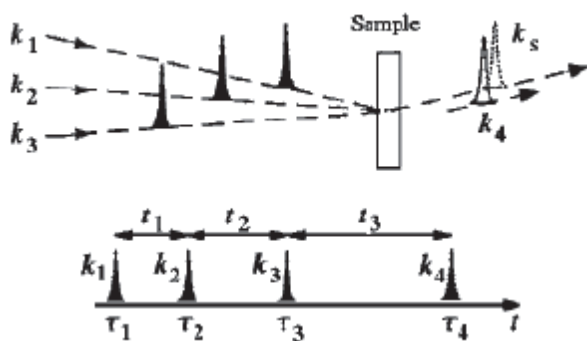


Figure 14 4波混合の最も一般的なスキーム. k_i は光の波数ベクトルを示している. 3つ波長の光が異なるタイミングで入射され、異なるタイミングで放出される光を計測する.

赤外・可視域の光学レーザーを利用して、4波混合のスキームを利用した高速高次相関分光の研究が行われている。例えば、振動運動モードの間の相関を4波混合のスキームにより情報を得ることができている。

そのX線版では、元素の電子的励起の相関についての情報を得ることができる。これにより、元素を区別した分光という特徴に加えて、その周囲の電子的構造の変化および相対的な位置の情報を得られることに特徴がある。

ある化学種を区別して情報を得る手法には、核磁気共鳴 (NMR) があり、化学種を調べる際には不可欠なものとなっている。多次元 NMR 法がある。この手法では、ある化学シフトを持つ元素と相関を持ち、結合あるいは近接している元素を識別することができる。非晶質であっても、その結合構造を明らかにすることができる。期待される軟 X 線領域での相関分光と異なる点は、計測に時間応答を利用すること、化学シフトはエネルギー的に小さいため時間分解に適していないことが挙げられる。

5. 検討すべき課題

短パルスかつ大強度の新しい光源を用いた実験を行う際には、新たに実験技術的な問題が現れてくると予測される。

5.1. 光学素子

大出力 EUV 光源では 10 kW 程度のビームが要求されている。そのようなビームを光学系により扱うため、最初の鏡では光源からのダイレクトビームを受ける必要がある。十分な斜入射で受けたとしても、光学素子の損傷が現れるかもしれない出力である。EUV 領域のアブレーションしきいの値は、光のパルス幅も大きく影響する可能性が高く、まだ研究段階にある。SASE 発振の FEL を利用する場合には、さらにパルス毎のピーク強度の不安定性も考慮に入れて、余裕を持った設計を行う必要がある。

5.2. 検出器

新光源では、非常に高い繰返し周波数で光を得ることができる。イメージングの手法と組み合わせを効率的に利用するため検出器の開発は重要である。PF では岸本俊二教授のグループによる開発が進められている。

5.3. 光の評価

光のパルス幅および光量のモニター法、そして、コヒーレンス性の程度を評価する手法をあらかじめ検討しておく必要がある。

5.4. 時間分解実験の運用

新光源においても時間分解実験と光フラックス実験は両立しないと予想される。共同利用研の光源として、それぞれの実験に最適化された運転モードを議論しておく必要がある。

リング型光源における時間分解実験では、ハイブリッドモードやセベラルバンチモードが用いられている。実験の条件によっては、通常の運転モードの汎用的な計測機器をそのまま利用するため、光を間引くパルスセクターを利用する必要がある[29]。新光源においても、運転モードと関連して同様な装置の開発が必要になる可能性がある。

6. おわりに

VUV・SX 領域の分光は、測定技術の進展により、従来では参入不可能と考えられていた、生体試料や溶液試料の測定が可能となり、様々な分野の研究者の注目を集め始めている。新光源においても、多様な研究分野の参入が可能となるよう、

参考文献

- [1] “NEXAFS Spectroscopy” Corr. Ed., J. Stöhr (Springer, 1996).
- [2] 『X 線吸収分光法 -XAFS とその応用-』, 太田俊明 編 (アイピーシー, 2002).
- [3] 『内殻分光 -元素選択性をもつ X 線内殻分光の歴史・理論・実験法・応用-』, 太田俊明・横山利彦 編著 (アイピーシー, 2007).
- [4] 『放射光ビームライン光学技術入門』, 大橋治彦・平野馨一 編 (日本放射光学会, 2008).
- [5] 『放射光ユーザーのための検出器ガイド - 原理と使い方』, 岸本俊二・田中義人 編 (日本放射光学会, 2011).
- [6] 分光測定入門シリーズ7 『X 線・放射光の分光』, 日本分光学会 編 (講談社サイエンティフィック, 2009).
- [7] 『放射光 X 線磁気分光と散乱』, 橋爪弘雄・岩住俊明 編著 (アイピーシー, 2007).
- [8] 『新しい放射光の科学』菅野暁・藤森淳・吉田博 編 (講談社サイエンティフィック, 2000)
- [9] 日本分光学会測定法シリーズ 26 『X 線吸収微細構造 -XAFS の測定と解析-』, 宇田川康夫 編 (学会出版センター, 1993).
- [10] 日本分光学会測定法シリーズ 24 『シンクロトロン放射光 -化学への基礎的応用-』, 市村禎二郎・籾野嘉彦・井口洋夫 編 (学会出版センター, 1991).
- [11] <http://www.cxro.lbl.gov/>, 吸収・反射のデータが得られる
- [12] <http://xdb.lbl.gov/>, データ集として非常に役立つ “X-Ray Data Booklet” (Oct.2009) が入手できる.
- [13] S. Nagaoka, U. Nagashima, and J. Ohshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 537 (2006).
- [14] S. Nagaoka, *J. Chem. Edu.* **84**, 801 (2007).
- [15] W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **13**, 454 (1974).
- [16] K. Lee *et al.*, *J. Chem. Phys.* **100**, 8550 (1994).
- [17] N. Kosugi, “Atomic and Molecular Photoionization”, p. 89, ed. by A. Yagishita and T. Sasaki (Universal Academy Press, Tokyo, 1996).
- [18] W. H. E. Schwarz and R. J. Buenker, *Chem. Phys.* **13**, 153 (1976).
- [19] J. Adachi, *Mol. Sci.* **6**, A0048 (15pp) (2012)
- [20] 『光電子固体物性』, 高橋隆 著 (朝倉書店, 2011)
- [21] M. Nagasaka *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **177**, 130 (2010)
- [22] K. Takemoto *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **463**, 012009 (2013).
- [23] “Physics of Atoms and molecules” 2nd Ed., B.H. Bransden and C.J. Joachain, chap.15 (Pearson Education Limited, 2003).
- [24] T. Taeramoto *et al.*, *AIP Conf. Proc.* **879**, 1805 (2007).
- [25] Auger 過程のように、エネルギー差の十分に大きな準位が存在しなくては起きない過程は、H₂ 分子や He 原子では調べることができない。
- [26] T. Sako *et al.*, *Phys. Rev. A* **84**, 053419 (2011).
- [27] S. Mukamel *et al.*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 101 (2013).
- [28] I.V. Schweigert and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **128**, 184307 (2008).
- [29] PF 超高速ダイナミクス WG, IMSS サイエンスフェスタ 2013Fy, 256U.

“水の窓” 領域の光が利用できるようにしておくことは重要である。

先端の研究例を紹介させていただくにあたり、多くの方から図などの資料を提供していただいた。この場を借りて感謝する。