

# 多価イオン科学

## Science of Multicharged Ions

櫻井 誠\*

Makoto SAKURAI

多価イオンに関連した研究は原子物理学, 基礎物理学, 核物理学, 表面物理学といった広い物理の領域にまたがっている. ここでは多価イオンの特徴について簡単に触れたあと, 電気通信大学レーザー極限技術研究センターで新しく開発された電子ビーム多価イオン源の仕様, および多価イオン研究の現状と今後の展望などについて概説する.

### 1. はじめに

原子から電子を取り除くと正のイオンができるが, この電子を2個以上取り去ったものを(正の)多価イオンという. 取り去られた電子の個数が $q$ のとき, これを $q$ 価の多価イオンと呼ぶ. 一般的に言って価数 $q$ が大きければ大きいほど多価イオンとしての性質が顕著になる. ところで大抵の分子では価数が3を越えると不安定になり, ばらばらになってしまう. 従って, ふつうは原子の多価イオンが主な研究の対象となる.

物質が非常に高温になると, 原子がイオン化したいわゆるプラズマ状態になるが, プラズマの温度が高くなるにつれ, 高価数のイオンが生成される. 多価イオンは, 核融合実験装置の高温プラズマ中ばかりでなく, 太陽コロナのように, 天体でも観察される. プラズマ中では電子と多価イオンが頻りに衝突し, 電離 ( $A^{q+} \rightarrow e^- + A^{(q+1)+}$  の過程)・再結合 ( $e^- + A^{(q+1)+} \rightarrow A^{q+}$  の過程) や励起の過程が常時起こっている. このためプラズマからは励起状態の多価イオンからのX線が豊富に観察され, このX線スペクトルから多価イオンの同定や電子状態の研究が可能となる.

高温のプラズマ中に多価イオンが存在することは, 真空スパーク放電におけるスペクトル線の観測により, 1920年代から知られていたが, 多価イオンの原子分光あるいはそのプラズマ中の挙動(原子過程)についての本格的な研究は, 核融合を目的とした高温プラズマ研究が行われるようになってからのことである. また, 専用のイオン源により多価イオンを効率的に生成し, ビームの形で取り出して原子・分子・固体との相互作用を調べる原子過程研究が,

1970年代末頃から盛んになっている. これは多価イオンの原子過程の物理が興味深いためばかりではなく, 宇宙科学, 核融合研究, X線レーザー開発などにおける応用上の重要性によるものである.

多価イオンに関する研究は, この5, 6年で新しい局面をむかえている. すなわち, 高エネルギー・高電流密度の電子ビーム中に生成・維持される極めて電離度の高い超多価イオンからのX線分光を行う実験装置である, 電子ビームイオントラップ (EBIT) が開発されて以来, レーザなどをを用いた多価イオンの精密分光による相対論効果・量子電気力学 (QED) 効果の検証, 励起・再結合過程の詳細な研究, 原子核と内殻電子の相対作用の研究といったテーマが現実のものとなっている. また, ごく最近では, このEBITで生成された多価イオンを固体表面に照射することにより, 表面のミクロな構造を劇的に変化させることが可能であることがわかり, ナノテクノロジーの分野からも注目を集めている.

平成5年度に発足した重点領域研究「多価イオン原子物理学」では, このEBITを雛形として電子ビームエネルギーなどの性能向上を計り, 多くの改良を加えた装置を開発し, いままさに稼働しつつある. ここでは, この装置の開発に携わってきた者として, この装置を中心とした多価イオン研究の展望について述べることにする.

### 2. 多価イオンの特徴<sup>1), 2)</sup>

中性原子の状態から多価イオンを生成するには, 電子を剥ぎとるためのイオン化エネルギーが必要である.  $H^+$  のイオン化エネルギーはわずかに13.6 eVであるが,  $U^{91+}$  の生成に要する全エネルギーは実に610 keVに達する. これは言い換えれば, 多価イオンが大きな内部エネルギーを

\*東京大学生産技術研究所 第1部 客員助教授  
(神戸大学理学部助教授)

持っていることを意味する。このポテンシャルエネルギーは原子などとの衝突において多数の電子の移行を引き起こす。その顕著な例が、固体表面に多価イオンを照射したとき表面から放出される二次電子の収量にみられる。図 1<sup>3)</sup> は多価イオンの全内部エネルギーに対して放出電子の収量を整理したものである。Xe<sup>44+</sup>、Th<sup>70+</sup> といった高電離イオンでは 1 個のイオンに対し 100 個程度の電子が放出されることがわかる。

多価イオンは電子から電子を何個か取り去った状態である。元の原子のおおまかな性質は、周期率表のどの属に属しているか、すなわち価電子数で決まるが、多価イオンの場合はどうであろうか。エネルギー準位を考える場合など、多価イオンでも原子の場合に似て、保有する電子数で分類する方法が意味を持つ (等電子系列)。しかしながら、たとえば電子による電離の断面積といったような性質を詳細に調べると、いかなる中性原子にもみられない多価イオンに特徴的な振る舞いを示す。図 2<sup>1)</sup> は Xe<sup>4+</sup> の電離断面積を Xe<sup>4+</sup> と電子数の等しい Sn および中性の Xe と比較したものである。Xe<sup>4+</sup> ではイオン化のしきいエネルギー付近に鋭いピークがみられるが、これは内殻電子の励起を媒介としておこる共鳴的な電離過程に対応しており、多価イオンに特徴的な現象である。これと同様に、様々な過程で多価イオン固有の振る舞いがみられることが知られており、このことは多価イオンが「新しい原子」であることを示している。原子番号 Z の原子 A をイオン化してできる (多価) イオンは A<sup>1+</sup> から A<sup>Z+</sup> まで Z 種類あるから、すべての元素の多価イオンを数えると約 4000 種類となる。これからも新しい原子としての多価イオンの新奇性・多様性が理解できるであろう。

もう一つ多価イオンに特徴的なことは、束縛電子と核の相互作用が強いため、Z が大きくなるとスピン軌道相互作用などの相対論的効果が顕著となり、エネルギー準位や、

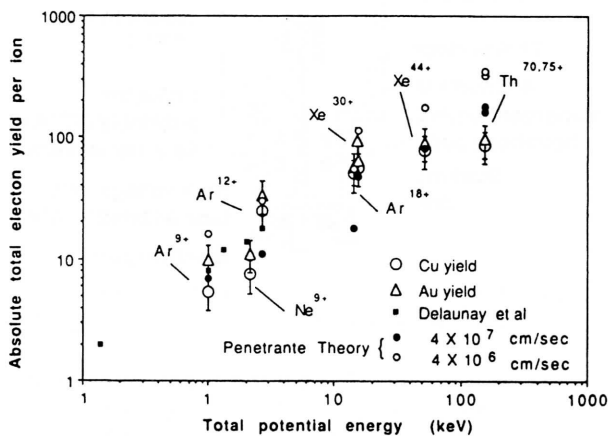


図 1 多価イオンを金属表面に照射したときの、多価イオンの全内部エネルギーに対する二次電子の収率<sup>3)</sup>。

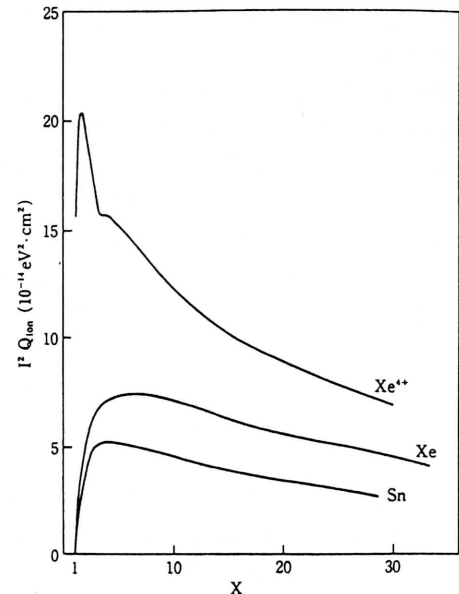


図 2 電子衝突に対する Xe, Sn, Xe<sup>4+</sup> のイオン化断面積<sup>1)</sup>。横軸 X は電子のエネルギーをそれぞれのイオン化ポテンシャル I で規格化したもの。縦軸 I<sup>2</sup> Q<sub>ion</sub> はイオン化断面積 Q<sub>ion</sub> にイオン化ポテンシャル I の 2 乗を掛けたもの。原子衝突の理論による大まかな考察によると、I<sup>2</sup> Q<sub>ion</sub> は X のみの関数になることが知られている。

単位間の自然放出遷移確率が中性原子と違って点である。中性原子では遷移確率は電気双極遷移が他の高次の遷移に比べ極端に大きな値をもつ。ところが多価イオンでは、多重極遷移の遷移確率が Z の異なるべきに比例するため、LS 結合が良い近似である Z の小さい元素では禁制遷移と考えられていた遷移が、Z が大きい jj 結合の電子系へ移るにつれて、許容遷移に匹敵する強度をもつようになる。この点については、4 節で詳しく述べる。

### 3. 多価イオン源<sup>2), 4), 5)</sup>

現在、多価イオンを効率的に生成することを目的として考案されたイオン源としてよく用いられるものに、電子ビームイオン源 (Electron Beam Ion Source : EBIS) と電子サイクロトロン共鳴型イオン源 (Electron Cyclotron Resonance Ion Source : ECRIS) の 2 つがある。EBIS では、強磁場 (多くの場合超伝導磁石を用いる) 中で圧縮された大電流密度の電子ビームの空間電荷ポテンシャルにイオンを閉じ込めつつ、電子衝突をくりかえし逐次電離を進める仕組みになっている。ECRIS は、マイクロ波により高電子密度のプラズマを生成し、イオン化室の中心が極小となるような磁場の分布 (極小磁場配位) を利用してプラズマ中のイオンを長時間閉じ込め、多価イオン化を進める形式のものである。どちらもイオン化室の中で生じたイオ

ンをなるべく長い間閉じ込め、繰り返し電子衝撃にさらされるように工夫されている。両者の特徴として、EBISが高い価数のイオンを生成し得るかわりに強度があまり取れない(多いものでnA程度)のに対し、ECRISでは価数は10価程度であるが100 $\mu$ A級の電流が引き出せることが挙げられる。EBISで得られる最高の価数は電子ビームのエネルギーに依存し、原理的にはUの裸イオンまで生成可能である。EBISの運転で重要な点として、陰極から引き出された電子が他の電極にも当たらず、コレクターに吸収されるように制御すること、生成された多価イオンが残留ガスと衝突し電子を捕獲することで価数が減少することを抑えるため、超高真空領域の圧力に到達させることなどが挙げられる。

図3<sup>6)</sup>に、核融合科学研究所に設置されているEBIS型多価イオン源、NICE(Naked Ion Collision Experimentの略)の概略を示す。EBISは電子源(カソード)、ドリフトチューブ、コレクター、ソレノイド磁石、イオン引き出しレンズ系などで構成される。カソードから出た電子は磁場中に置かれたドリフトチューブを通りコレクターに捕集される。一方、カソード付近から導入された気体はドリフトチューブ内で上記のEBISの原理によりイオン化される。ドリフトチューブ電極は幾つかに分割されており、両端がイオンに対して障壁となるように電位が与えられている。イオンは一定時間このポテンシャル井戸に閉じ込められ、電離が進むうちに障壁を越える運動エネルギーを得たものがイオンレンズ側に導かれる仕組みである。NICEでは、横置きのコイル筒形をした液体ヘリウム容器内に超伝導ソレノイドコイルが組み込まれている。NICEは1980年に本格的なEBIS型イオン源として世界に先駆けて開発され、今日に至るまで、多価イオンの原子過程研究に関して多く

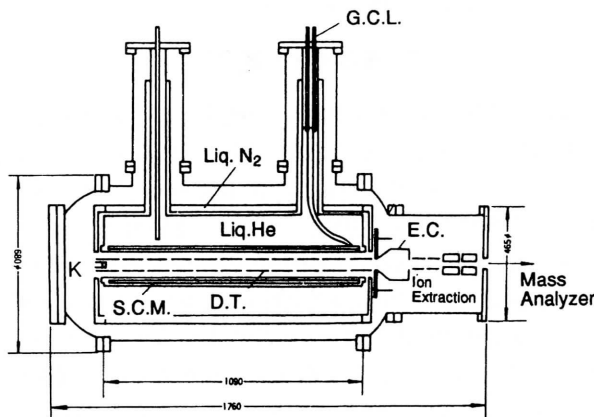


図3 核融合科学研究所に設置されている電子ビーム多価イオン源NICEの概念図<sup>6)</sup>。K:カソード, S.C.M.:超伝導磁石, D.T.:ドリフトチューブ(移動管), G.C.L.:ガスクールリード(ヘリウムガスで冷却された超伝導磁石への導線), E.C.:電子ビームコレクター。

の成果を上げてきた。

EBISやECRISはイオンを装置外部に引き出して用いることが想定されているが、1988年頃、イオンがドリフトチューブ内に閉じ込められている状態をX線分光法などで観察することを目的とした装置である、EBIT(Electron Beam Ion Trap)が米国で開発された(図4)<sup>7)</sup>。多価イオン生成の原理はEBISと同じであるが、ここではヘルムホルツコイルが用いられ、ドリフトチューブ内部が覗けるような構造になっている。EBITでは、ドリフトチューブを従来のEBISより短くし、プラズマの不安定性を回避することにより、閉じ込め時間を改善し高価数のイオンを安定に保持するような、イオン源としての改良も施されている。これまで核融合プラズマがよりどころとされてきた高電離多価イオンの分光学的研究は、EBITにより、さらに高価数でしかもエネルギー幅が狭くイオン種が選別された多価イオンが提供されたことで、飛躍の発展がもたらされることとなった。

次に、重点領域研究「多価イオン原子物理学」で建設されたEBIS型多価イオン源について概要を述べる。多価イオン源に対する最終的な技術目標は、その生成が最も困難なウランの裸イオン(U<sup>92+</sup>)を多量に、しかもイオンのエネルギー幅を小さく抑えた状態で生成させることである。イオン源中のq価イオンの数N<sub>q</sub>の時間変化は、次のレート方程式で与えられる<sup>8)</sup>。

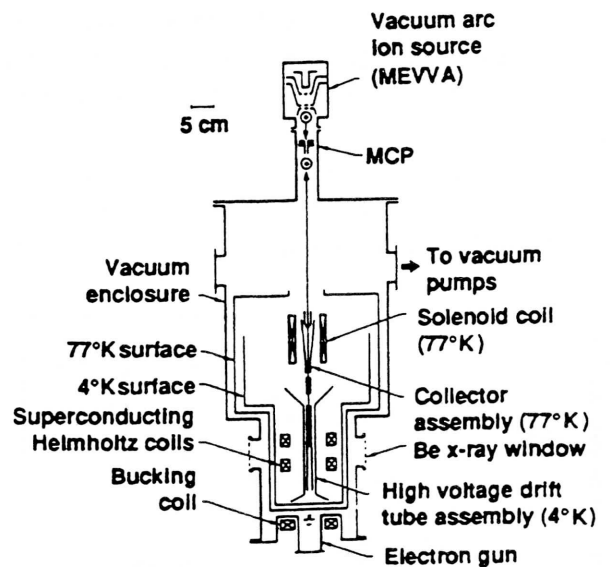


図4 電子ビームイオントラップ(EBIT)の概略図<sup>7)</sup>。図3のEBISを縦に置いた構造をしている。超伝導ヘルムホルツコイルの間にBe窓が設けられ、ドリフトチューブに蓄積された多価イオンからのX線を観測できるように工夫されている。また、上部の金属イオン源(MEVVA)から金属の低価数イオンを打ち込み、EBITで多価イオン化することもできる。

$$\frac{dN_q}{dt} = R_{q-1 \rightarrow q}^{ion} - R_{q \rightarrow q+1}^{ion} + R_{q+1 \rightarrow q}^{rec} - R_{q \rightarrow q-1}^{rec} + R_{q+1 \rightarrow q}^{ex} - R_{q \rightarrow q-1}^{ex}$$

ここで  $R^{ion}$  は電子衝撃による電離,  $R^{rec}$  は再結合,  $R^{ex}$  は中性原子との電荷移行のそれぞれレートであり, 例えば  $R^{ion}$  は電離断面積  $\sigma^{ion}$  を用いて以下の式で与えられる.

$$R_{q \rightarrow q+1}^{ion} = \frac{J_e}{e} N_q \sigma_{q \rightarrow q+1}^{ion}(E_e) f(r_e, r_i)$$

ここで  $J_e$  は電流密度,  $f$  は電子ビーム (半径:  $r_e$ ) と蓄積イオン (半径:  $r_i$ ) の重なり因子である.  $U^{92+}$  の生成には少なくとも電子ビームのエネルギーが  $U1s$  電子のイオン化エネルギー (約130 keV) 以上, 現実問題としてはその数倍必要である. 再結合過程 (4 節参照) のうち, 放射再結合は制御できないが, 二電子性再結合は電子エネルギーが共鳴条件になれば問題にならない. また,  $R^{ex}$  はイオンの価数を下げる方向に働くため, 残留ガス密度を極限まで小さくしなければならない. 図 5<sup>9)</sup> は電子ビームエネルギー 250 keV, 電流 100 mA, 中性原子の密度 0 の条件でウランを逐次電離していったときの, 価数分布の時間発展を示す. 図 6 (1)<sup>9)</sup> および図 6 (2)<sup>9)</sup> は安定状態 (すなわち図 5 の右端の状態) における価数分布の, それぞれ電子ビームエネルギーとイオン化領域の圧力に対する依存性を示している.  $U^{92+}$  の生成には 220 keV 以上の電子ビームエネルギーと  $10^{-12}$  Torr ( $10^{-10}$  Pa) の極高真空の達成が不可欠であることがわかる.

このシミュレーションを参考に, 我々は EBIS 型多価イオン源の仕様として, 電子ビームの最高エネルギー 300 keV, 最大電流 300 mA とし, さらに水素の分圧を極力下

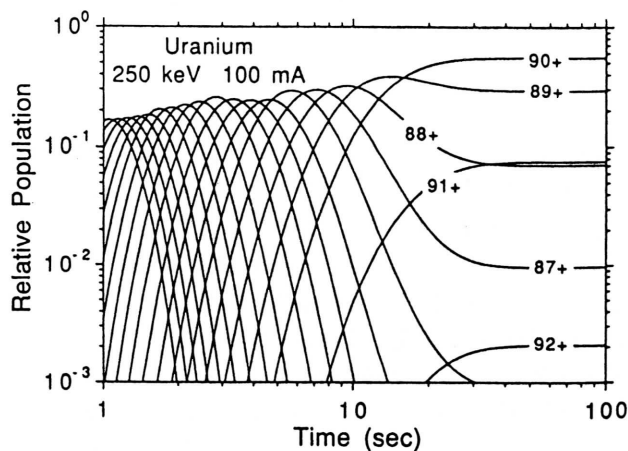


図 5 EBIT 内で生成されるウラン多価イオンの価数分布の時間発展<sup>9)</sup>. 電子ビームエネルギー 250 keV, 電子電流 100 mA, 中性原子密度すなわち残留ガス圧力が 0 の場合.

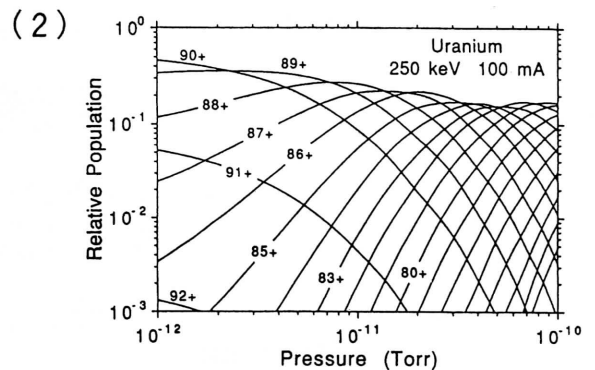
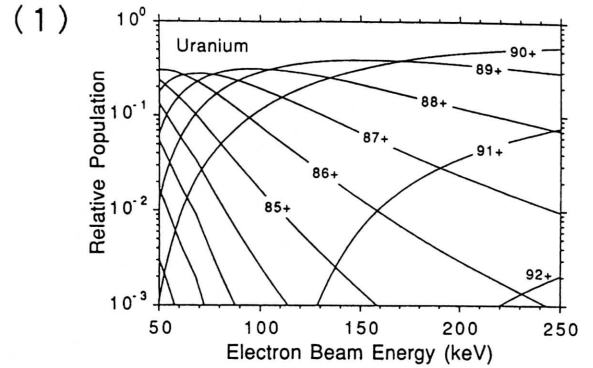


図 6 定常状態における, EBIT 内で生成されるウラン多価イオンの価数分布の 1) 電子ビームエネルギー, および 2) 圧力に対する依存性<sup>9)</sup>.

げる目的で, 液体ヘリウム容器を減圧し 2.5 K 程度まで過冷却するシステムを採用した. 装置の設計・製作は, 重点領域研究「多価イオン原子物理学」計画研究 A01 班の研究者グループと住友重機械工業 (株) 量子機器事業部および平塚研究所との共同によるものである. 図 7 は主要部の概略図である. カソード, ドリフトチューブ, コレクター, ヘルムホルツコイルによる構成はもちろん EBIT と同じであるが, カソードとコレクターがアースに対し 300 kV の電位がかけられる. つまり, カソードから出た電子はドリフトチューブ手前で 300 keV に加速されドリフトチューブを通過した後, コレクター手前で 2 keV 程度に減速され, コレクターに捕集される. これにより, 2 kV · 300 mA (600 W) の電源容量とコレクターへの熱負荷だけで, 多価イオンが生成・蓄積されるドリフトチューブ領域では 300 kV · 300 mA (90 kW) のパワーが実現する. しかし, もし仮に電子ビームが 300 keV でどこかの電極に当たると, 瞬間的に 90 kW の熱がビーム径の 100  $\mu$ m 以下の領域に流入し, 電極はたちどころに溶けてしまう. このため, 様々な加速電圧と電子電流の値に対して, 高い電流密度で電子ビーム軌道が安定にカソードからコレクターに到達するような最適の電極構成が, シミュレーションにより求められた. 図 8 は, 空間電荷効果を取り入れた

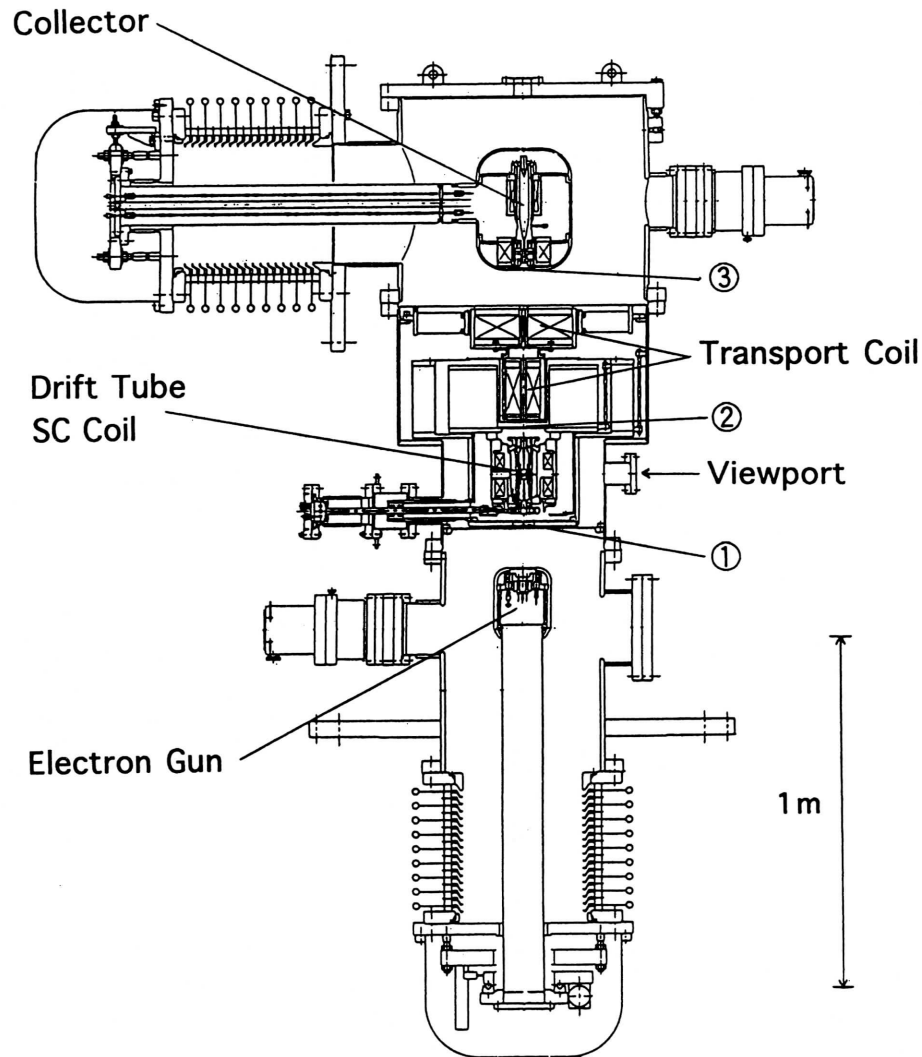


図7 電気通信大学の電子ビーム多価イオン源 (UEC-EBIS) 概略図. 基本的な構造はEBITと同様であるが, 電子源 (Electron Gun) とコレクター部を300 kVに浮かせるため, それぞれが本体に絶縁管でつながれている. また, 放電対策上コレクターと超伝導コイル用寒剤容器の間隔を取る必要性から, 電子ビーム輸送のためのトランスポートコイルが設けられている.

荷電粒子の軌道計算コード‘EGUN2’により得られた, カソード付近の電位分布と電子軌道を示す. 実際には, 求められた電位と磁場の配分を計算通りに設定するだけでなく, 電子ビーム軌道の軸を電極や磁場の中心に一致させることが重要であり, このための調整機構やビーム位置モニターが随所に設置されている.

図9はドリフトチューブ電極の構成と多価イオン閉じ込めの様子を模式的に示したものである. 多価イオンが蓄積されるドリフトチューブ中央部 (円筒型電極) は3つの円筒に分割され, そのうちの中央の円筒はさらに縦に4分割されており, ペニング (Penning) トラップの動作モードでのイオンの蓄積とサイクロトロン共鳴法によるイオンの計測・加熱を可能にしている. ペニングトラップとは, rf

トラップ (Paulトラップ) とともにイオントラップ<sup>10)</sup>と呼ばれる原子分光学的実験手法であり, イオンを空間の狭い領域 (理想的には一点) に閉じ込め, 冷却されたイオンの高分解能の分光を行うのに用いられている.

超伝導コイルは線径0.4 mm, 銅比1.0のNbTi超伝導線を用い, 最大磁場4.5 T, 磁場の一様性 $1 \times 10^{-4}$  (中心付近1 cm以内) を達成している. コイル冷却のためのクライオスタットは, 過冷却を維持し超伝導コイル部を冷却するコイル容器と液体ヘリウムの蓄積・補給がなされるヘリウム容器の2段になっている (図10). 真空容器中およびその中のヘリウム容器中にも弁が設けられ, 数多くの配管が真空容器内に張り巡らされた, かなり構造の複雑なものである. 過冷却の手順として, 両容器に液体ヘリウムを注

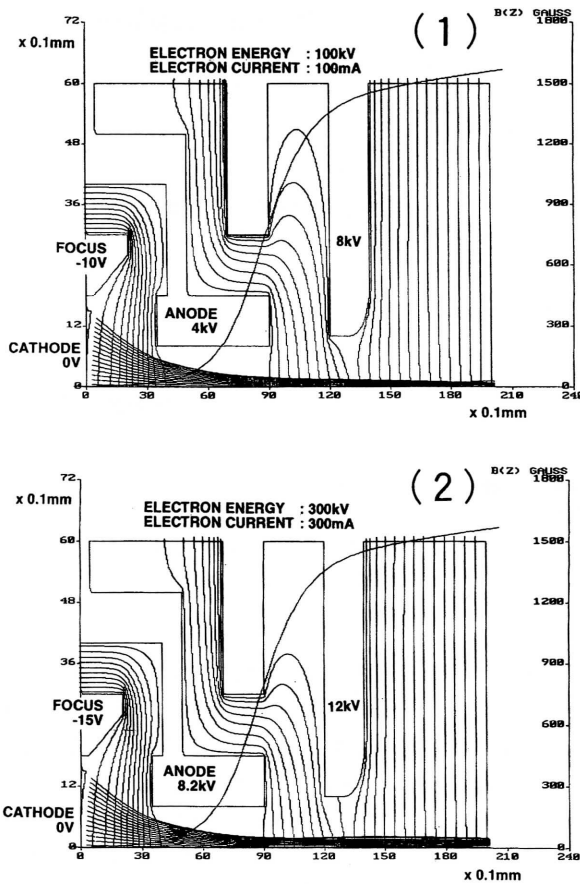


図 8 荷電粒子の軌道計算コード EGUN2 により得られた、カソード付近の電位分布と電子軌道。磁束密度が陰極表面で厳密に 0 になるように設計されている (Brillouin flow 条件)。1) 電子ビームエネルギー 100 keV, 電子電流 100 mA, 2) 電子ビームエネルギー 300 keV, 電子電流 300 mA の場合。空間電荷効果により 2) の方がビームが幾分広がっているが、どちらも軌道の乱れなしにきれいに収束している様子がわかる。

液後、コイル容器中の真空中に排気された螺旋状パイプ内へ、ジュール・トムソン弁を介して液体ヘリウムを断熱膨張させ、螺旋状パイプ周辺からの液体ヘリウムの熱伝導と対流でコイル容器部を冷却する。実際に、コイル容器全体が過冷却開始後約 1 時間で 2.4 K に到達することが確かめられている。また、この状態でヘリウムの補給を行わずに約 7 時間保持が出来る。コイル容器を過冷却状態に保ったまま、ヘリウム容器に再注液することも可能である。

カソードとコレクター部には最大 -300 kV が印加される。真空容器内では放電を防ぐに十分なスペースを確保してあるが、大気中では 300 kV の耐圧をもたせるには広大な空間が要求され、通常の実験室に収納することは難しい。そこで、大気中の絶縁耐圧を 100 kV とし、関係する電源と真空装置の高圧部全体を SF<sub>6</sub> タンクに収納することで、より狭い空間で 300 kV 耐圧を実現させた。図 11 は SF<sub>6</sub> タ

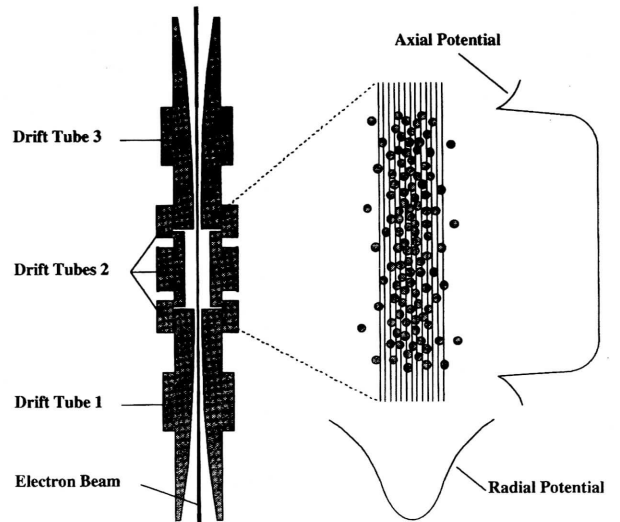


図 9 ドリフトチューブ電極の構成と多価イオン閉じ込めの様子の模式図。ドリフトチューブ 2 の電位は両側の 1, 3 の電極より低くなっており、軸方向のポテンシャルは図のような井戸型を成す。一方、径方向は、電子ビームの空間電荷により光軸中心が低くなっている。これによりイオンはドリフトチューブの中心周りに蓄積される。ドリフトチューブ 2 はさらに 3 つの円筒に分割され、中央の円筒はさらに縦に 4 つに分割されている。中央の円筒の径と長さの比は、イオントラップとしての安定領域が最も広い  $\sqrt{2}$  になっている。また、4 分割電極の対向する 2 対間に RF を印加し、イオンの固有振動を励起あるいは検出することによりイオンの加熱・計測を可能にしている。

ンクを含めた装置全体の概略図である。図の左下の一番大きな配管内に 300 kV に浮かせる各種の電源が収納される。タンク内に SF<sub>6</sub> を充填する前に真空排気する必要があるため、タンクは大気圧に耐える仕様でなければならない (逆にタンク内に収める電源類は真空中に耐える必要がある)。つまり、低真空領域ではあるがこの SF<sub>6</sub> タンクは、本体真空容器よりはるかに巨大で複雑な形状の真空容器である。

この EBIS では通常の EBIS 型イオン源と同様にイオンを外部にビームとして引き出して利用することも可能であるが、当面はイオン源からの X 線などを観測し、多価イオンの分光学的な研究を行うことが計画されている。図 12 はイオン源まわりに設置予定の計測器の配置を示す。これらの計測器等はドリフトチューブ中央にあけられたスリットを見込むように設けられているポートに接続され、ドリフトチューブに蓄積された多価イオンからの、可視から X 線に至る領域の発光や、レーザーによる誘起蛍光を観測する実験に用いられる。

#### 4. 分光学的研究<sup>10), 11)</sup>

イオンが生成・蓄積されるドリフトチューブでは、一種のプラズマ状態となっており、電子と多価イオンの衝突に

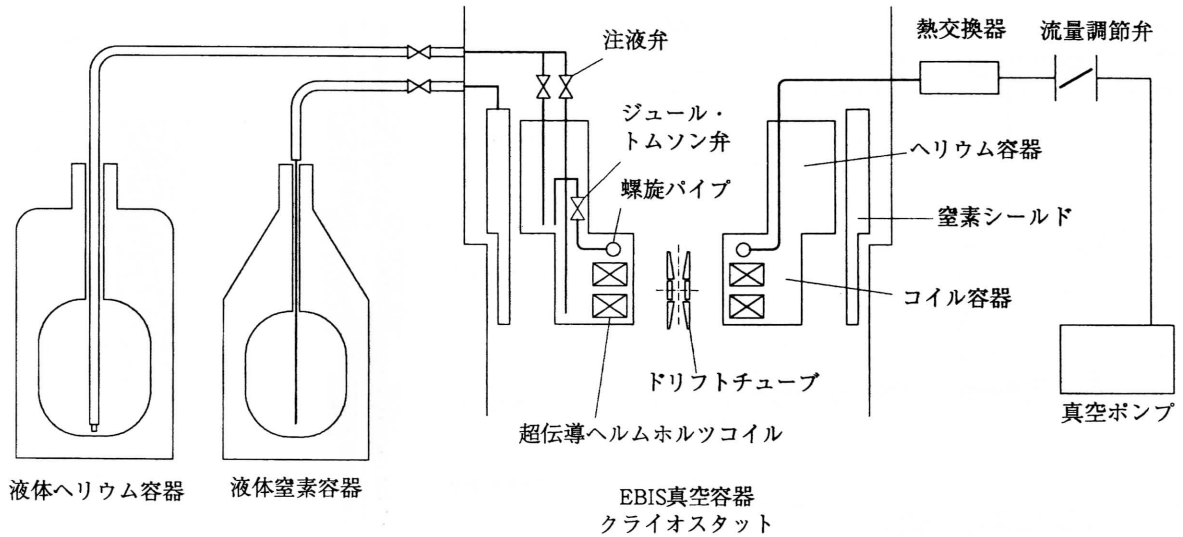


図10 UEC-EBIS クライオスタット周りの概略図. コイル容器とヘリウム容器に液体ヘリウムを充填した後, 真空ポンプで螺旋パイプから液体ヘリウムを気化・断熱膨張させ, コイル容器部を過冷却状態 (約2.4K) にする.

より多価イオンの電離, 励起および再結合が絶えず生じ, それに伴った放射が観測される. 一般にプラズマから観測される放射は大別して, イオンの束縛準位間の遷移による線スペクトルと, 自由電子と多価イオンの再結合 (放射再結合) などで生じる連続スペクトルより成ることが知られているが, EBIS では電子ビームエネルギーの単色性が良いため, 再結合による放射も鋭いスペクトルとして観測さ

れる. 束縛準位間の遷移による放射 (通常スペクトル線と呼んでいる) は, イオン固有のエネルギーを持つが, 放射再結合による放射のエネルギーは電子のそれに依存する.

イオンの電子状態は光吸収スペクトルによっても知ることができるが, そこでは自動電離状態と呼ばれる, 電離の閾エネルギーより上に存在する寿命の短い束縛状態が関係したスペクトルが数多く観測される. 図13にリシウムの原子とイオンのエネルギー準位を示す. 内殻電子2個が励起された状態 (二電子励起状態) は連続状態 (図の斜線部分) に位置しており, 光エネルギーが二電子励起に対応したところに線スペクトルとして観測される. すぐにオーグメント遷移により, 電子1個を放出してイオン化するのでこの名前があるが, この状態は多価イオンが電子と再結合を

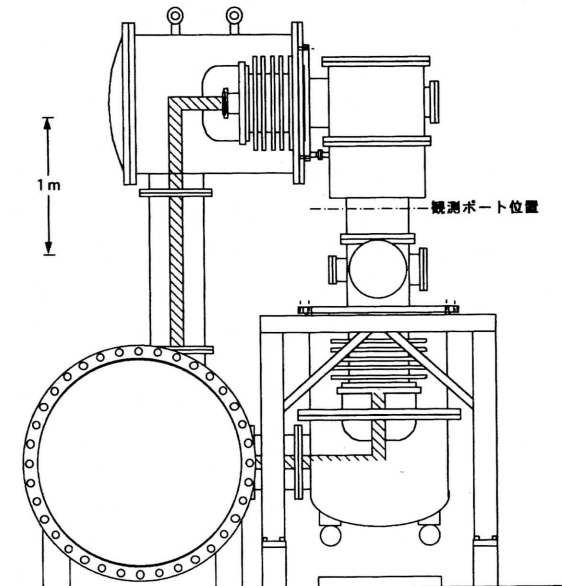


図11 耐放電のための SF<sub>6</sub> タンクを含んだ UEC-EBIS 全体図. 絶縁管を含んだ高圧部とこれらの電源を真空容器が囲んでいる. 図左下の一番大きな配管 (フランジ) 内に絶縁トランスと300 kV に浮かせる各種の電源が収納され, 電子源とコレクターに供給される.

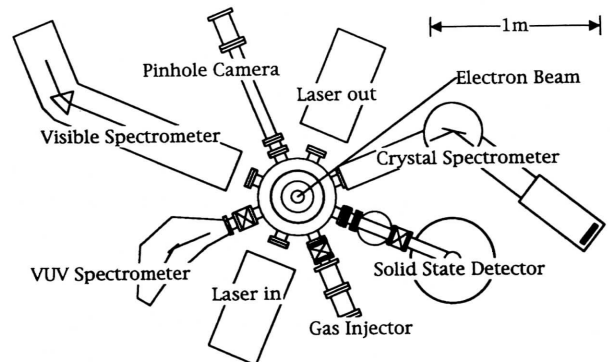


図12 観測ポートに接続される計測器の配置 (平面図). これらの計測器は図11の「観測ポート位置」のレベルに設置される. イオンの空間広がりを観測するためのピンホールカメラ, 可視, 真空紫外, X線領域の各分光器, レーザー分光のための設備, イオンの種を供給する分子線源が設置される.

おこす過程において重要な役割を果たす (二電子性再結合). イオンの再結合過程では図14 (a) の放射再結合と (b) の二電子性再結合の2つの過程が干渉する. 二電子性再結合はオージェ遷移の逆過程により1個の電子を捕獲し2つの電子が励起準位に移った後, 光を放出して安定化する過程である. 低価数のイオンでは二電子励起状態から電子を放出してまた元の状態に戻る過程 (弾性共鳴散乱) の確率ははるかに高いが, 多価イオンになると両者が同程度の確率をもつようになる. また, 特定の電子エネルギーでは, (b) の過程は (a) に比べ圧倒的に大きな断面積をもつため, たとえば太陽コロナのコロナ温度とコロナ中の多価イオンの電離状態 (平衡状態の価数分布) との関係を決定づける大きな要因となっている. また二電子性再結合過程は, 核融合プラズマにおけるエネルギー輸送問題, すなわちプラズマの加熱につき込んだエネルギーがどのように消費されるかを解析するうえで不可欠の要素である, プラズマ中の不純物多価イオンと電子間のエネルギーのやりとりにおいて重要な役割を担っている. このように, 二電子性再結合に関する基礎データは応用上極めて利用価値が高いが, EBIT の出現により初めて well defined な条件での定量的な測定が可能となった.

多価イオンのエネルギー準位は, 強いクーロン場のため微細構造分離が大きく, さらに準位間の放射遷移の確率が相対論効果により増加する. その結果, 多重項準位間の通常禁止されている遷移が, 可視・紫外域に強いスペクトル線として観測される. 図15は水素様多価イオン (1電子系) とヘリウム様多価イオン (2電子系) の遷移と遷移確

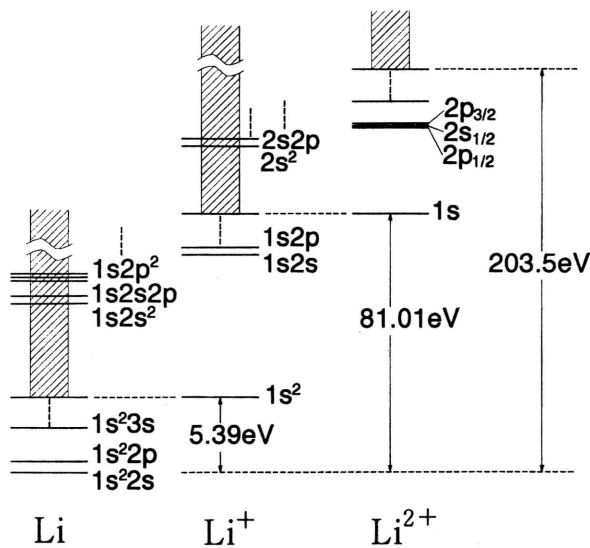
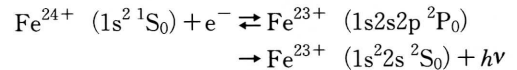


図13 リシウムの原子とイオンの準位図.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$  の基底状態は Li のそれよりそれぞれ5.39 eV および81.01 eV 高い位置にある. Li および  $\text{Li}^+$  イオンの連続状態のところに内殻1s電子がnl準位へ励起してできる自動電離状態 ( $\text{Li}$  の  $1s2s^2$  など) がある.

率のZ依存性を示す. 共鳴線と呼ばれる電気双極遷移 ( $^1P_1 \rightarrow ^1S_0 : E1$ ) の確率が  $Z^4$  の依存性を持つのに対し, 磁気四重極遷移 ( $^3P_2 \rightarrow ^1S_0 : M2$ ) では  $Z^8$ , 相対論的磁気双極遷移 ( $^3S_1 \rightarrow ^1S_0 : M1$ ) では  $Z^{10}$  の依存性を持つ. 図16<sup>12)</sup> はトカマクプラズマから放射されたX線のスペクトルで, 鉄のヘリウム様イオン ( $\text{Fe}^{24+}$ ) の共鳴線とそれに付随するサテライト線が観測されている. 図のピークのうち w, x, z はそれぞれ上の E1, M2, M1 遷移に対応する. また, t, q, j は前に述べた二電子性再結合によるピークである. 例えば, t は以下の過程で放射された光に対応する.



多価イオンでは, 共鳴線と多重極遷移や二電子性再結合による放射が同程度の強度をもつことがわかる.

1電子系のディラック方程式によれば主量子数と全角運動量が同じ状態は縮退しているが, 水素原子に対するラム

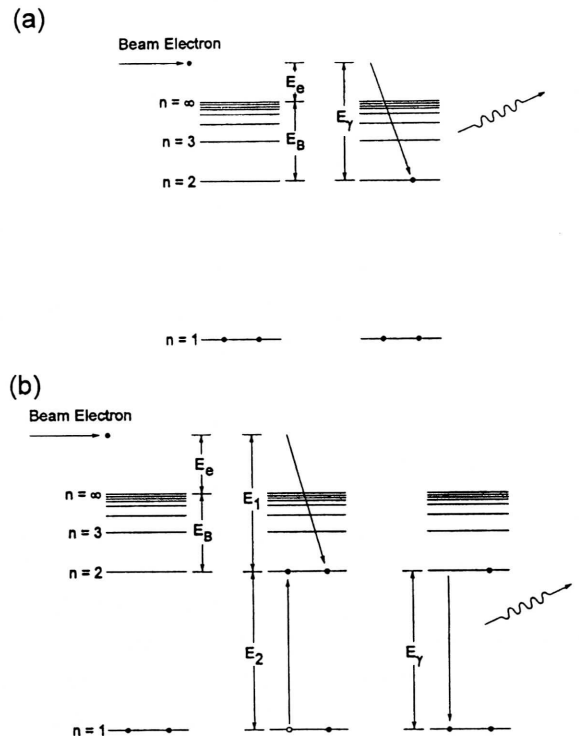


図14 a) 放射再結合と b) 二電子性再結合の模式図. (a) では, 運動エネルギー  $E_e$  の電子が束縛エネルギー  $E_B$  の  $n=2$  の準位に落ち,  $E_\gamma = E_e + E_B$  の光子を放出する. (b) では,  $E_1$  と  $E_2$  が等しいとき, 運動エネルギー  $E_B$  の電子が束縛エネルギー  $E_B$  の準位に落ちると同時に  $n=1$  から  $n=2$  に励起が起こる (オージェ遷移の逆過程). 多価イオンではこの二電子励起状態から, 光子を放出して脱励起する確率が高い.



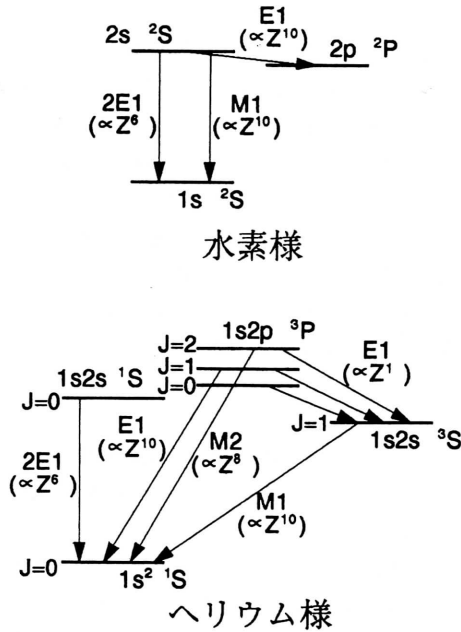


図15 水素様多価イオンとヘリウム様多価イオンに関する、エネルギー準位と準位間遷移の種類、および遷移確率の原子番号 (Z) 依存性。Z の指数が大きいかほど遷移による放射が多価イオンで顕著に観測される。

とレザフォードのマイクロ波実験により実際はわずかなエネルギー差があることがわかった (図15(a)の $^2S_{1/2}$ と $^2P_{1/2}$ の差)。この差はラムシフトと呼ばれ、QEDでよく説明できることが示されている。水素原子ではラムシフトは電子の自己エネルギーと真空偏極が主体であり、 $\alpha Z$  ( $\alpha$ は微細構造定数) に関する摂動展開で求めることが出来るが、これが (水素様) 多価イオンになると高次までの摂動計算が必要になるとともに、原子核の有限サイズの効果が顕著になる。多価イオンのラムシフトは可視領域に入り、レーザーを用いた精密分光法が適用できるため、QED効果のより高い精度での検証が可能になる。

イオンに対するレーザーを用いた精密分光法では、イオンの準位間の放射遷移を利用して、イオントラップに蓄積されたイオンをレーザー冷却し、ドップラー効果による波長広がりを抑えた状態で、レーザー誘起蛍光法などによる高分解能の分光測定を行う。これまでは、レーザー光が利用できる可視領域に遷移が存在する必要性から、研究対象が一価イオンに限られていた。しかしながら、高価数のイオンでは再び可視領域の遷移が利用できるため、レーザー分光法を適用することが可能となる。イオントラップを用いた実験では、1個あるいは少数個のイオンを対象に、二重共鳴法などによる超高分解能分光や、蛍光放出における量子効果の観測が行われる一方で、イオンの集団としての性質、すなわち一成分プラズマの物性に関する研究が行われ、興味深い成果が得られている。プラズマの性質を特徴

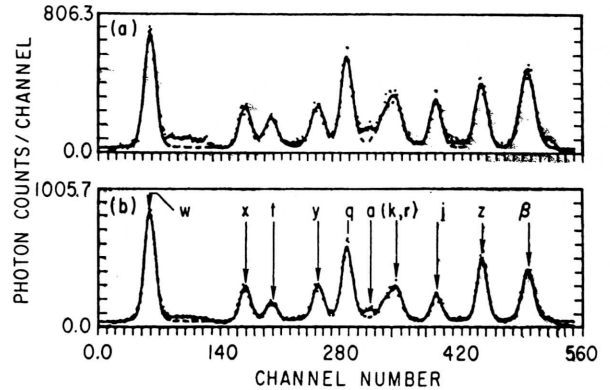


図16 プリンストンプラズマ物理研究所のPLTトカマクにおいて観測されたプラズマからのX線スペクトル<sup>12)</sup>。鉄のヘリウム様イオンの共鳴線 (w, 波長0.185 nm) とそれに付随するサテライト線が現れている。a), b) は電子温度がそれぞれ1.65および2.30 keV の場合である。横軸の1チャンネルは光子エネルギーにして-0.18 eVに相当する (高チャンネルほどエネルギーが高い)。

付ける結合定数、 $\Gamma = q^2/a/kT$  (但し  $a = (3/4 \pi n)^{1/3}$ ) が大きい場合 (100程度) は強結合プラズマと呼ばれ、荷電粒子相互の強い相関の効果 (殻構造の形成、相転移・ウイグナー結晶化) が観測される。1価イオンの系では、 $\Gamma$ の大きな値を得るにはmK以下まで冷却する必要があるが、多価イオンでは $q^2$ の項により容易に強結合プラズマの条件が得られることが期待される。

重元素の内殻電子は、そのポテンシャルエネルギーが原子核の励起エネルギーと同程度になり、また電子の波動関数も原子核で有限の値をもつ。このため中性原子と電子を少数しか持たない多価イオンでは、原子核と電子系の相互作用の様子が変わってくる。たとえば、軌道電子の遷移に伴って原子核が励起される現象があり、NEET (nuclear excitation by electron transition) と呼ばれている<sup>13)</sup>。内殻イオン化に続く電子遷移のエネルギーは通常、X線やオージェ電子の形で放出されるが、それに加えて第3の脱励起過程としてNEETが観測される。ごく限られた核種の限られた遷移でのみみられ、これまで<sup>189</sup>Os, <sup>237</sup>Np, <sup>235</sup>Uなどわずかな測定例があるにすぎない。NEETは核遷移と電子遷移におけるスピン・パリティ変化が同一で、エネルギー変化がほぼ等しいときに起こる。とくに後者のエネルギー条件により現象が特殊な系に限定されているといえる。多価イオンでは、電子系のエネルギー準位が価数や電子配置で系統的に変化する。さらに、束縛準位間の遷移以外に自由電子の再結合に伴う広い意味のNEETも起こりうるため、NEET確率をイオンの価数や電子ビームエネルギーで制御できることになる。従って観測の可能性が飛躍的に高まり、NEETに関する系統的研究が可能に

なると考えられる。

また、励起核が準安定である場合 (isomer), 半減期は秒以上のオーダーになる。脱励起はちょうど上の NEET と逆の内部転換過程, すなわち核の脱励起に伴って軌道電子を放出することにより起こる。Isomer を EBIS の内部あるいは外部で生成し, 基底状態に減衰するまえに電子を剥ぎとることができれば, 内部転換過程が抑制され, これまで全く研究例のない isomer の超微細構造などに関する精密分光が可能となるであろう。あるいは, 隠れていた核壊変のチャンネルが見えてくるかも知れない。

中性原子の  $\beta$  崩壊では生成される電子が原子核のポテンシャルに打ち勝つに十分なエネルギーをもつことが必要であり, このために例えば  $^{163}\text{Dy}$  は, 中性原子では安定になっている。ところが裸イオン  $\text{Dy}^{66+}$  になると, 束縛準位に電子を捕獲する, いわゆる束縛  $\beta$  崩壊過程が許されるため, 容易に  $^{163}\text{Ho}$  に崩壊してしまう。この現象は, 1947年に理論的にその可能性が指摘されたが, 1992年によりやく電子クーラーリングと呼ばれる重イオン加速器を用いて初めて見出された<sup>14)</sup>。束縛  $\beta$  崩壊過程は, 宇宙創成期の熱い宇宙空間において存在していた高電離イオンの主たる崩壊チャンネルであった可能性があり, 重元素合成過程のシナリオに大きな影響を与えることから, 宇宙年代学的にもその重要性が指摘されている。

### 5. 多価イオンの原子過程<sup>2)</sup>

多価イオンの関与した原子過程として電子, 中性原子あるいは固体との衝突が考えられる。電子との衝突では, 電子による多価イオンの励起, 電離, および電子の再結合が起こる。励起過程の研究は, 実験的に困難なため研究例は非常に少ないが, 多価イオンでは励起状態の近傍に無数に存在する準束縛状態のため共鳴的な励起過程が大きな確率で起こると考えられる。電離過程については, 実験が比較的単純なため多くのデータが蓄積されている。中性原子の電離においては, 入射電子による衝撃で束縛電子が弾き飛ばされる, いわゆる直接電離過程の寄与が大きい, 多価イオンでは外殻電子の数より内殻電子の数が多いため, 内殻励起に伴う自動電離過程の寄与が増してくる。図17<sup>15)</sup> は Xe 多価イオンの電離断面積について, 直接電離の断面積を与える Lotz の経験式 (イオン化エネルギーと電子エネルギーをパラメータとして解析的に表したもの) と実験データを比較したものである。価数が増すにつれて直接電離の寄与が減少することが分かる。既に述べたように再結合過程においても, 多価イオンでは自動電離状態を経由する二電子性再結合過程が重要な役割を演じている。このように, 多価イオンと電子の衝突過程では, イオンのクーロン力により電子が加速される効果や, 内殻励起あるいは多電子励起状態などの中間状態を経ることによる共鳴現象が

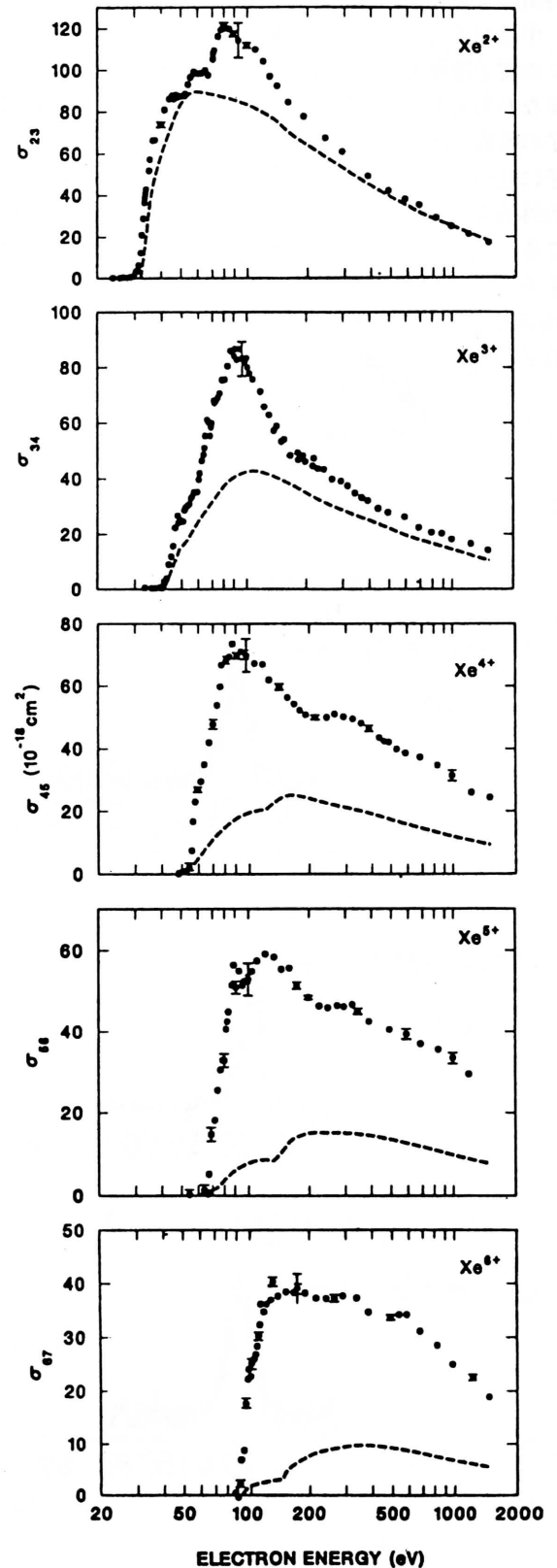
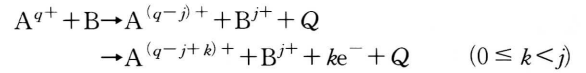


図17 Xe のいろいろな価数のイオンの電子衝突による電離断面積<sup>15)</sup>。点線は Lotz の経験式により見積もられた値で, 直接電離の目安を与える。

特徴的である。

中性原子との衝突過程における中心的テーマは多価イオンの電子捕獲過程である。ここでは、低エネルギー衝突、すなわち入射イオンの速度が、標的原子から捕獲される電子の軌道速度より遅い場合を対象とする。多価イオンが原子に近づくと、その大きな引力ポテンシャルにより、原子の外殻電子が多価イオンに乗り移る過程が大きな確率で起こる。電子捕獲した直後の多価イオンは高い励起状態に電子をもちながら中間の準位が空の、いわゆる中空原子 (hollow atom) となる。この状態は安定ではないので、放射過程かオージェ過程を経てイオンの基底状態に落ち着く。オージェ過程を経る場合は電子を再び放出することになる。また、この脱励起過程は複数回起こりうる。この一連の過程を



で表すと  $k$  がオージェ遷移の回数に対応する。また、 $Q$  は衝突後、核が受け取る並進運動エネルギーで、通常は正 (発熱反応) である。電子捕獲の準位は  $Q$  の値から知ることができる。図18<sup>16)</sup> は最も単純な標的である水素原子から多価イオンに電子が1個移る過程において、多価イオンのエネルギースペクトルから捕獲準位の主量子数を調べた例である。図から  $C^{6+}$  が H から電子を捕獲する準位は  $n = 4$  のみで、 $N^{7+}$  と  $O^{8+}$  では  $n = 5$  のみに限られることがわかる。すなわち、低エネルギー多価イオンと原子の衝突過程では、ある特定の高励起状態への選択的な電子捕獲が支配的に起こることを示している。これは、多価イオンと水素原子がある距離  $R$  にあるとき、水素原子における基底状態と多価イオンの主量子数  $n$  の状態のポテンシャルエネルギーが一致し、両者の準位の間にポテンシャル障壁が存在しないという2つの条件が満たされたとき電子が移行すると考えると説明できる (図19)。この発見は、前

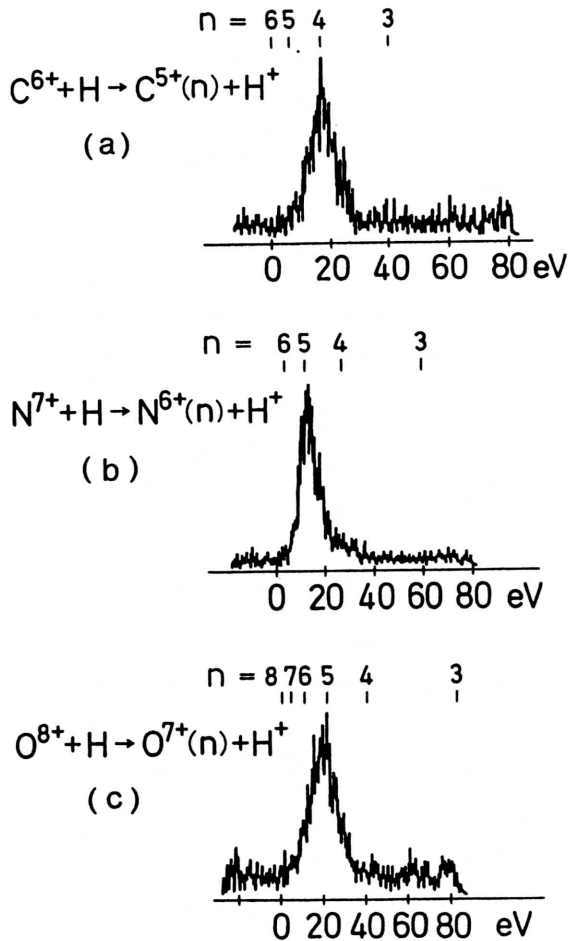


図18 原子状水素との衝突により1電子捕獲し、前方散乱された(a)  $C^{5+}$ 、(b)  $N^{6+}$  および(c)  $O^{7+}$  イオンのエネルギー利得スペクトル<sup>16)</sup>。イオンの加速電圧は1.5 kV。多価イオンの受け取る余剰の運動エネルギーがイオン化極限 (図の0 eV の位置) から計った各準位の位置エネルギーに対応する。

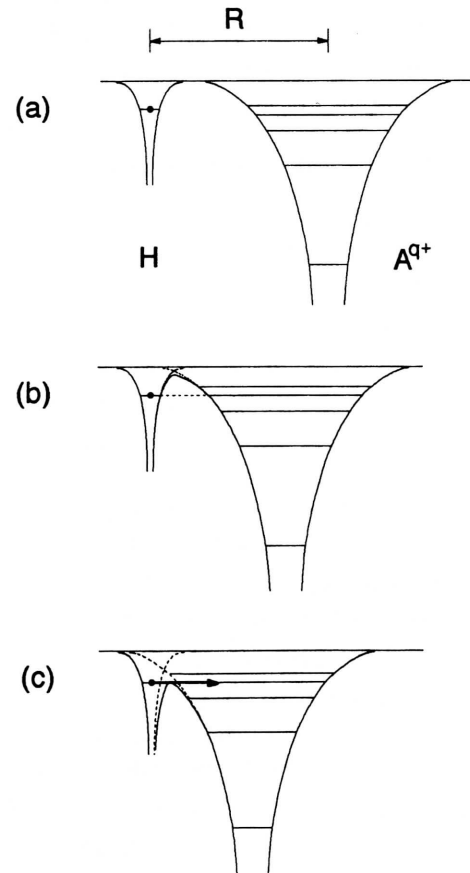


図19 多価イオンが水素原子に近づいて電子を捕獲する様子を模式的に示す。水素原子の電子のエネルギー準位と多価イオンの特定の準位が一致し(b)、かつポテンシャル障壁が無視できる条件(c)で電荷移行が起こる。

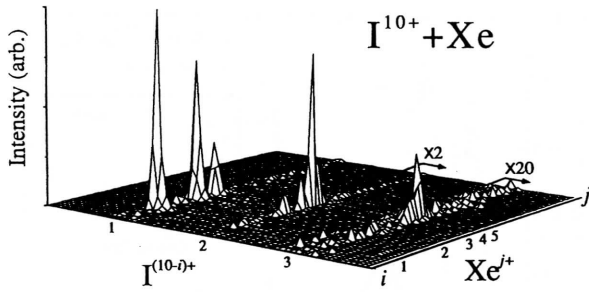


図20 ヨウ素多価イオン  $I^{10+}$  と Xe 原子の衝突により生成する、電子捕獲した I イオンと電子を放出した Xe イオンについて、同計測法により両者の価数を同定したものの<sup>17)</sup>。同時計測とは、I イオンを静電型電子分光器で価数分散させ数種類の価数のイオンに対し位置敏感検出器で一度に計測する一方で、Xe イオンは飛行時間法で価数弁別し、双方の信号が一定の時間内に来たとき特定の真の電子捕獲反応が検出されたと判断する手法。i 軸は位置敏感検出器のチャンネル、j 軸は飛行時間に対応する。

記の NICE プロジェクトの初期の研究成果であり、核融合研究や X 線レーザー開発の分野に大きな影響を与えた。

標的が多電子系の場合は、多価イオンが捕獲する電子の数は一般に複数個であり、しかも個数は一定でなく分布をもっている。さらに電子捕獲後の脱励起過程も、一定の割合で放射過程とオージェ過程に分岐する。図20<sup>16)</sup>はヨウ素の多価イオン  $I^{10+}$  と Xe の衝突により生じる、電子捕獲した I イオンと電子を放出した Xe イオンについて、同時計測法により両者の価数を同定したものである。例えば左端のピークは  $i=j=1$  であるから、Xe から電子が 1 個  $I^{10+}$  に移りそのまま (放射過程を経て) 安定化する事象に対応し、その隣のピークは、 $j=2, i=1$  より、Xe から電子が 2 個  $I^{10+}$  に移ったのち 1 個がオージェ過程で放出された事象に対応する。これを整理すると、電子捕獲後の脱励起の分岐比が得られる。図21<sup>17)</sup>は  $I^{10+}$  と希ガス原子の衝突により原子から電子が 3 個  $I^{10+}$  に移ったのち、2 個電子を放出する過程 (double Auger), 1 個電子を放出する過程 (single Auger), および電子を放出しない過程 (radiative decay) に分岐する割合 (branching ratio) を示す。複数の電子が高励起状態に捕獲される場合も、逐次電子が移行すると考えると、図19のモデルに従った機構が適用できる。その際、それぞれの電子の捕獲準位が似通っている場合は、電子相関効果が大きいとオージェ過程が起こりやすく、逆に準位が隔たっている場合は放射過程が支配的になる。標的原子の原子番号が大きくなるとオージェ過程が優勢になるのは、上のモデルから求められる捕獲準位が原子番号が大きいくほど近接してくることなどによる。

固体表面を標的とした場合は、電子・X線の放出、イオンの中性化、表面原子のスパッタリングや構造変化などの

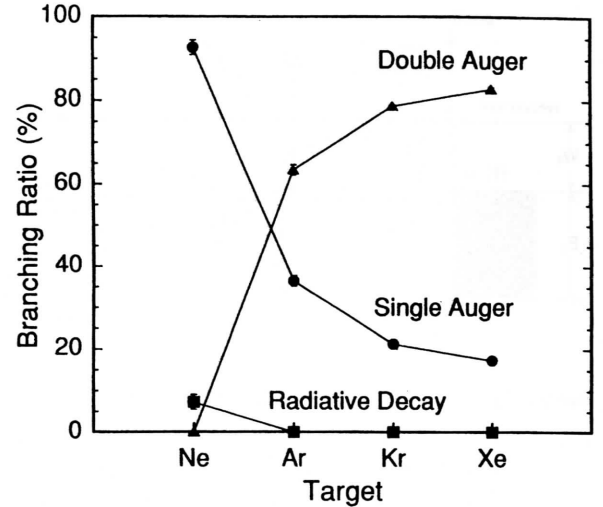


図21  $I^{10+}$  が希ガス原子から 3 個の原子を捕獲し、脱励起する際の崩壊の分岐比<sup>17)</sup>。例えば Double Auger はオージェ遷移が 2 回起こり、 $I^{9+}$  となる過程の割合を表す。

様々な現象が観測される。多価イオンと固体表面の相互作用を対象とした研究の手法も多様であり、二次電子スペクトルや収率およびオージェ電子スペクトルの測定、脱離あるいはスパッタリング原子・イオンの計測、多価イオンの電子捕獲過程の観測、X線スペクトルの測定、多価イオン照射による表面構造変化の観測などが挙げられる。多価イオンに特徴的で興味深いのは、イオンが固体内部に侵入する前に共鳴的中性化過程により電子の移行が起こること、電子を捕獲した多価イオンは多電子励起状態 (ホローアトム) にあり一種のエキゾチック状態であること、固体表面においても局所的に多くの電子を失った状態が実現し、この緩和過程で表面層に著しい構造変化が引き起こされることである。以下に 2, 3 の例を紹介する。

表面近傍で生成されるホローアトムは、オージェ過程と放射過程で脱励起を繰り返す。表面近傍から放射される X

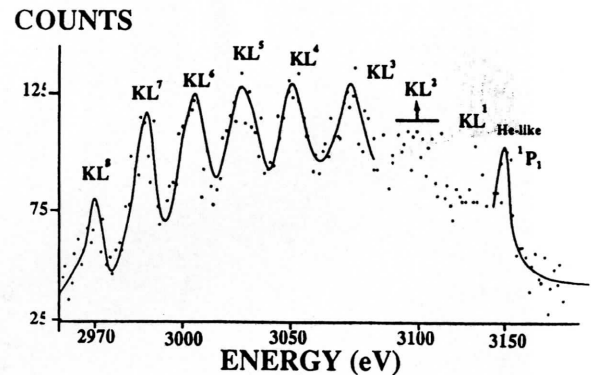
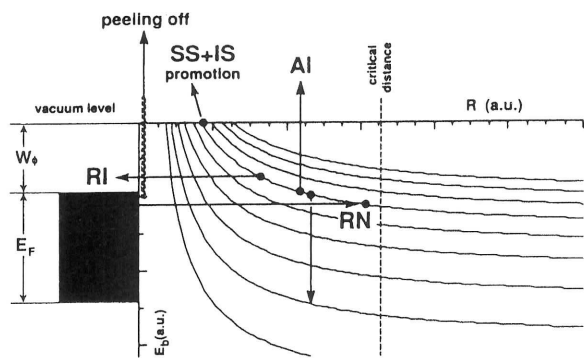


図22  $Ar^{17+}$  を銀表面に照射したとき観測される X 線 ( $K\alpha$  線) スペクトル<sup>18)</sup>。Ge (111) 湾曲結晶を用いた結晶分光器で測定された。KL<sup>1</sup>などは、放射に関与している Ar 多価イオンの電子配置を示す。



metal S-DOS

← approaching MCI

図23 多価イオンが固体表面に入射する際におこる、電子放出過程の模式図。核間距離が critical distance より小さくなると共鳴中性化 (RN) により表面から多価イオンに電子が移行する。その後、自動電離 (AI) により再びイオン化する。多価イオンが表面にさらに近づく、RN により高励起状態に居た電子は、連続状態に推移し、イオン化する (promotion)。

線を測定すると電子が外殻から内殻に移っていく中間状態に対応するスペクトルが得られる。図22<sup>18)</sup>は  $Ar^{17+}$  を銀表面に照射したとき得られるX線スペクトルである。エネルギー領域はL殻からK殻に遷移する  $K\alpha$  線の領域であるが、L殻の電子数の違いに対応して、異なるエネルギーのX線が現れている。図の左側の  $KL^8 \sim KL^6$  のピーク位

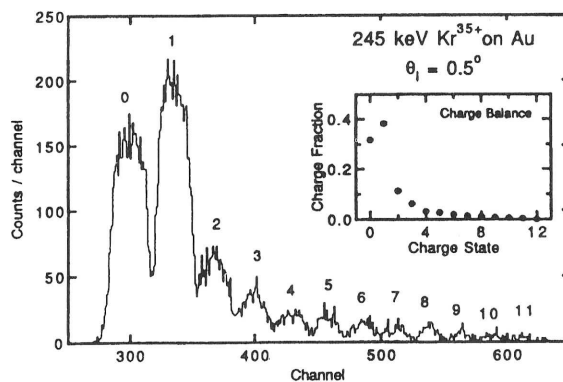


図24 多価イオン  $Kr^{35+}$  を金表面に照射したとき、表面から散乱されるイオンの価数分布<sup>19)</sup>。

置はM殻が完全に満たされている状態に対応する特性線のエネルギーに一致し、一方右側ではM殻の電子数が3~5に相当する。特に、He-likeで示されたピークはL, M殻に電子が存在しない状態を意味する。M殻の充填率から、右側はイオンが表面に入射する前、左側は入射後の状態からの放射と考えられている。つまり多価イオンは多重励起状態のまま表面に入射し、固体の電子系と相互作用することになる。図1に示した大きな二次電子収率には、上のオージェ過程による自動電離だけでなく、イオンが表面に近づきイオンと金属中の鏡像による遮蔽効果が強まり、高励起状態の電子が連続状態に推移する効果や、イオンが

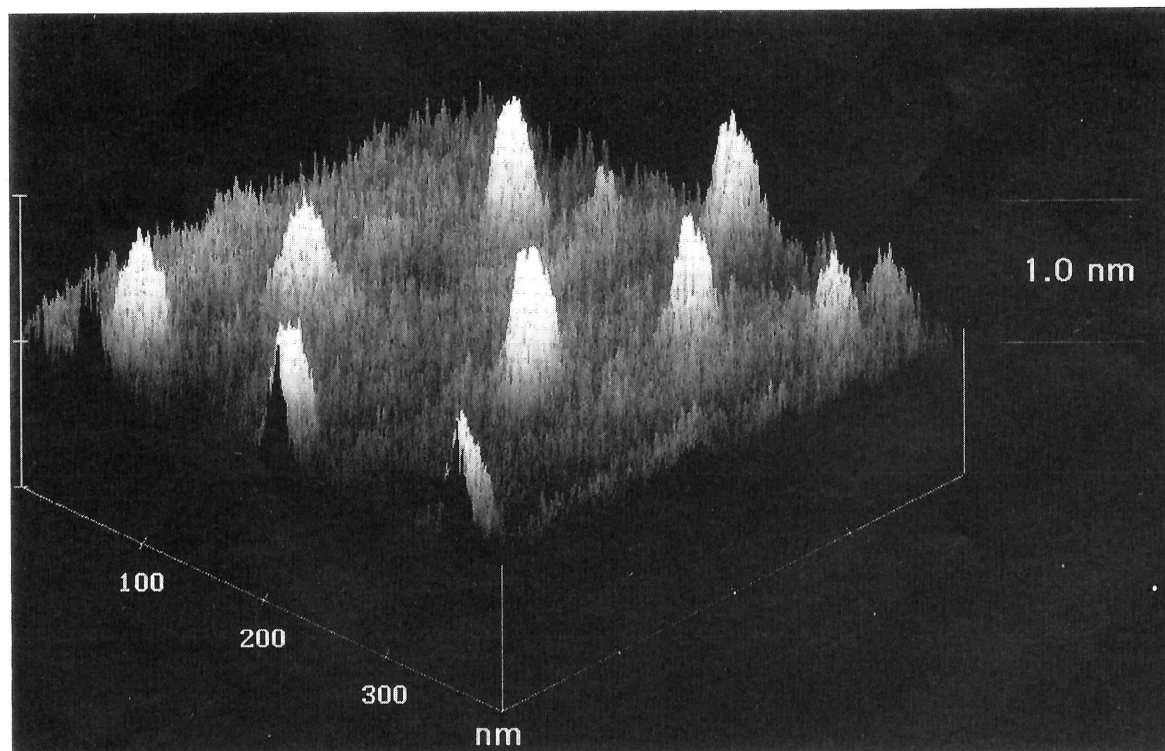


図25 多価イオン  $U^{70+}$  をマイカ表面に照射したときの表面の形状変化 (原子間力顕微鏡の画像)<sup>20)</sup>。表面垂直方向と面内の尺度が異なることに注意。

表面に衝突する際、高励起状態に残っている電子が剥ぎ取られる効果 (peeling off) が寄与している (図23)。多価イオンが表面に入射する直前までは高励起状態が維持されているが、固体内部に入ると殆ど完全に中性化が進行する。図24<sup>19)</sup>は金表面から散乱されるイオンの価数分布を示す。入射イオン  $\text{Kr}^{35+}$  は表面に入射後、一部は多価イオンの状態で生き残るが、多くは中性化されるか1価イオンになることがわかる。ただしこの事情は標的の物質で大きく変わる可能性がある。

一方、多価イオンを照射した固体表面 (誘電体) は図25<sup>20)</sup>に見られるような、水ぶくれ状の形状変化を示す。これは固体内の電子が局所的に欠如したことにより、格子間に静電的な反発力が生じた結果であり、イオンの運動エネルギーに起因する力学的効果ではなく電子遷移による効果であるが、1個のイオンの入射で約1nmの隆起が生じるのは驚くべきことである。この隆起部分の体積は入射イオンの価数に比例することが報告されている。

この現象を高密度記録などに応用しようという動きが活発になっている。多価イオン照射により生じる微細欠陥構造のスケールはnm領域にあり、まさしくナノビット形成が実現する。多価イオンを使用する方法の特徴として次の点が挙げられる<sup>21)</sup>。

1. ナノビット形成の量子効率が1である。また、1個のイオンによる効果であるため生じる欠陥サイトのサイズが一定している。

2. 欠陥サイトの大きさ、深さや欠陥の質が、多価イオンの価数、エネルギーなどの条件で制御可能である。

3. 金属以外の幅広い材料に対して適用できる。材料選択の自由度が大きいため、プロセスの選択性も広がる。

現状は研究はまだ基礎的段階にあり、元来原子物理学の研究者が原子物理研究のために製作された実験装置を使って、多価イオンによる表面形状の変化を観察しているに過ぎない。応用上一番の課題はnmの精度でイオンビームを1個ずつ制御する技術の開発にあるとおもわれる。

## 6. おわりに

多価イオン科学は原子物理学固有の研究領域にとどまらず、基礎物理学、核物理学、宇宙物理学などの純粋物理学に及ぶとともに、核融合研究、X線レーザー開発、ナノファブリケーションといった応用科学にも多大の影響を与えている。多価イオン研究は、原子物理学の中でも大きな位置を占め、2年に1度開催される原子衝突国際会議 (International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions: ICPEAC) や、多価イオン物理学国際会議 (International Conference on the Physics of Highly Charged Ions: HCI) で活発な研究報告がなされている。多価イオン科学のこれまでの発展は、優れたイオ

ン源の開発によりもたらされたものであり、今後もその性能向上とともに多価イオン研究の新たな進展が期待される。

(1995年4月7日受理)

## 参考文献

- 1) 市川行和: 真空 **33**, 1 (1990).
- 2) 大谷俊介: 応用物理 **57**, 190 (1988).
- 3) J. W. McDonald, D. Schneider, M. W. Clark and D. DeWitt: Phys. Rev. Lett. **68**, 2297 (1992).
- 4) E. D. Donets: The Physics and Technology of Ion Sources, I. G. Brown ed. (Wiley, New York, 1988) pp. 245-279.
- 5) 小寺正俊: 日本物理学会誌 **42**, 175 (1987).
- 6) 小林信夫, 大谷俊介, 金子洋三郎, 岩井鶴二, 奥野和彦, 鶴岡誠二, 木村正広, 俵博之, 日野利彦: IPPJ-DT-84 (名古屋大学プラズマ研究所資料・技術報告, 1981).
- 7) M. A. Levine, R. E. Marrs, J. R. Henderson, D. A. Knapp and M. B. Schneider: Physica Scr. **T22**, 157 (1988).
- 8) B. M. Penetrante, J. N. Bardsley, D. DeWitt, M. Clark and D. Schneider: Phys. Rev. **A43**, 4861 (1991).
- 9) B. M. Penetrante, D. Schneider, R. E. Marrs and J. N. Bardsley: Res. Sci. Instrum. **63**, 2806 (1992).
- 10) 桜井誠, 木村正広, 大谷俊介: 核融合研究 **66**, 224 (1991).
- 11) 香川貴司, 佐藤国憲: 核融合研究 **64**, 482 (1990).
- 12) M. Bitter, S. von Goeler, R. Horton, M. Goldman, K. Hill, N. R. Sauthoff and W. Stodiek: Phys. Rev. Lett. **43**, 129 (1979).
- 13) 斎藤直, 篠原厚, 馬場宏: 応用物理 **54**, 898 (1985).
- 14) M. Jung, F. Bosch, K. Beckert, H. Eickhoff, H. Folger, B. Franzke, A. Gruber, P. Kienle, O. Klepper, W. Koenig, C. Kozhuharov, R. Mann, R. Moshhammer, F. Nolden, U. Schaaf, G. Soff, P. Spädtker, M. Steck, Th. Stöhlker and K. Sümmerer: Phys. Rev. Lett. **69**, 2164 (1992).
- 15) D. C. Griffin, C. Bottcher, M. S. Pindzola, S. M. Younger, D. C. Gregory and D. H. Crandall: Phys. Rev. **A29**, 1729 (1984).
- 16) S. Ohtani, M. Kimura, N. Kobayashi and H. Tawara: J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 1271 (1987).
- 17) I. Yamada, F. J. Currell, A. Danjo, M. Kimura, A. Matsumoto, N. Nakamura, S. Ohtani, H. A. Sakaue, M. Sakurai, H. Tawara, H. Watanabe and M. Yoshino: J. Phys. **B28**, L9 (1995).
- 18) B. d'Etat, J. P. Briand, G. Ban, L. de Billy, P. Briand, J. P. Desclaux, G. Melin, T. Lamy, G. Lamboley, P. Richard, M. Stockli, R. Ali, N. Renard, D. Schneider, M. Clark, P. Beiersdorfer and V. Decaux: AIP Conf. Proc. **274**, 592 (1993).
- 19) M. A. Briere, D. Schneider, D. Knapp and L. Cocke: Abstracts of XVIII ICPEAC 774 (1993).
- 20) R. E. Marrs, P. Beiersdorfer and D. Schneider: Phys. Today **47**(10), 27 (1994).
- 21) R. W. Schmieder and R. J. Bastasz: AIP Conf. Proc. **274**, 675 (1993).