

原子衝突研究協会誌 2011年第8巻第6号

# しよとつ

**Journal of Atomic Collision Research**



**The Society for  
ATOMIC COLLISION  
RESEARCH**

原子衝突研究協会 2011年11月15日発行  
<http://www.atomiccollision.jp/>

## 原子衝突研究協会賛助会員(五十音順)

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

Institute *of* **Physics**

アステック株式会社

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

**ASTECH**  
CORPORATION

有限会社 イーオーアール

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



**Electronics Optics Research Ltd.**

株式会社 オプティマ

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

Optima Corp.

キャンベラジャパン株式会社

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



**CANBERRA**

クリムゾンインタラクティブプライベートリミテッド

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

<http://ulatus.jp/>

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

**enago™**

株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

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



**株式会社サイエンスラボラトリーズ**

真空光学株式会社

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

**真空光学株式会社** – Vacuum & Optical Instruments –

スペクトラ・フィジックス株式会社

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

**Spectra-Physics®**

A Newport Corporation Brand

ソーラボジャパン株式会社

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



ツジ電子株式会社

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



株式会社東京インストルメンツ

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



株式会社東和計測

<http://www.touwakeisoku.ecnet.jp/>



株式会社トヤマ

<http://www.toyama-jp.com/>



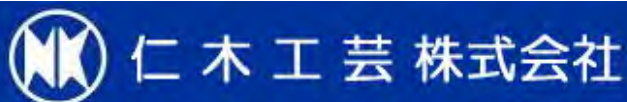
株式会社 ナバテック

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



仁木工芸株式会社

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



伯東株式会社

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



株式会社パスカル

<http://www.pascal-co-ltd.co.jp/>



丸菱実業株式会社

<http://www.ec-marubishi.co.jp/>

# 丸菱実業株式会社

MARUBISHI CORPORATION

株式会社メディア研究所

<http://mediken.jp/>

株式会社 **メディア研究所**



**MEDIKEN INC.**

株式会社 ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション

<http://www.labo-eq.co.jp/>



# しょうとつ

## 第8巻 第6号

### 目次

(巻頭言) 「協会から学会へ」の名称変更について	(松澤通生) …	5
(シリーズ) 短波長自由電子レーザーによる原子分子光物理 シリーズ開始にあたり	(足立純一) …	7
(シリーズ) 短波長自由電子レーザーによる原子分子光物理 第一回 極紫外自由電子レーザーの原理と利用研究	(永園 充 et al.) …	10
(総説) 気液界面反応機構と大気化学	(藪下彰啓) …	18
(シリーズ) 衝突論ノート VIII. 低エネルギー衝突でも摂動論 —たかがボルン近似, されどボルン近似—	(島村 勲) …	27
(原子衝突のキーワード) 「原子衝突のキーワード」によせて —発案者による趣旨説明のようなもの—	(田沼 肇) …	34
(原子衝突のキーワード) 実効温度	(田沼 肇) …	35
(原子衝突のキーワード) エフィモフ状態	(数納広哉) …	36
(原子衝突のキーワード) ドレスト原子	(佐甲徳栄) …	37
理研シンポジウム「第2回拡がる原子分子物理研究: 先端光技術で切り開く新しい原子分子物理」のお知らせ		… 38
原子衝突若手の会 第32回秋の学校開催報告	(石黒雄介) …	39
鹿又一郎先生のこと	(金子洋三郎) …	40
第13回原子衝突研究協会若手奨励賞募集要項	(庶務幹事) …	43
原子衝突研究協会役員選挙公示	(選挙管理委員会) …	43
会長・運営委員選挙への電子投票導入のお知らせとお願い —重ねて・雑文—	(庶務幹事) …	44
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ	(庶務幹事) …	45
「しょうとつ」原稿募集	(編集委員会) …	46
今月のユーザー名とパスワード		… 46

## 短波長自由電子レーザーによる原子分子光物理 シリーズ開始にあたり

足立純一

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光研究施設

adachij@post.kek.jp

平成 23 年 10 月 27 日原稿受付

原子分子光物理 (AMO) の分野では、レーザー・レーザーの出現により、様々な研究展開の道が拓かれた[1]. 例えば、強い単色レーザー光は、分光学的な分解能を著しく高めただけでなく、従来の光源では本質的に観測不可能である多光子遷移のような高次輻射過程の観測を可能にしている. そのような強いレーザー光が、さらに強く (高いパワー密度)、さらに短波長になると、原子・分子・クラスターとそのレーザー光との相互作用により、どのような現象が引き起こされるのか、この分野の研究者の興味を惹きつけている[2]. しかし、紫外光よりも短波長になると、レーザー発振のための適切な光学媒体がほとんどなく、共振器を構成する光学素子も適当なものがほとんどない. そのため、従来型のレーザー技術では短波長化は不可能である.

現在、強い短波長レーザー光を生成されるためには、2 つの方法がある. その 1 つが、高強度レーザーを利用した高次高調波発生による方法である. もう 1 つは、加速器技術の最先端の粋を結集した自由電子レーザー (FEL) による方法であり、本解説シリーズで紹介する研究で用いられる手法である.

国家基幹技術の一つとして指定された X 線自由電子レーザー (XFEL) は、理化学研究所播磨研の大型放射光施設 (SPring-8) において開発・整備が進められている. 2011 年 6 月 7 日に波長  $1.2 \text{ \AA}$  の X 線レーザーの発振に成功し、スタッフのさらなる努力で短波長記録を塗り替えて、7 月 13 日には  $0.8 \text{ \AA}$  のレーザー光が得られ

ている [3]. その愛称は SACLA (SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser) と決定され、世界中の研究者に開かれた施設として、2011 年度内には供用運転を開始する予定である. 新たに手にした XFEL の利用により、物質科学における新しい研究展開が期待されている.

この SACLA の建設に先立ち、XFEL の実現に向けた新しい要素技術の実証のため、SPring-8 サイトに試験加速器 SCSS (SPring-8 Compact SASE[4] Source)[5] が建設されている. この SCSS では極端紫外光領域 FEL (EUV-FEL) の発振に成功しており、国内外の研究者からの公募課題による共同利用が行われている. 赤外・可視レーザーおよび放射光の利用の黎明期にて、AMO 分野がその光自体の特徴の測定や物質の相互作用の基礎過程の解明において重要な役割を果たしたように、初めて手にした EUV 領域の FEL の利用研究においても、AMO の分野で開拓的な成果が得られている.

そこで、『しょうとつ』誌において、短波長 FEL を用いた研究での成果 (計画) を紹介していただく記事を、AMO に近い分野で研究されている方に執筆していただくことを企画した. すでに、多くの注目すべき成果が挙げられているため、「短波長自由電子レーザーによる原子分子光物理」と題してシリーズ化し、複数の研究グループの方々に解説記事を執筆していただくことにした. 同様な解説は、すでに『放射光』第 23 巻 5 号 (2010) に特集されている. けれども、原子衝突研究協会の協会の皆さんと放射光学会の会員と

の重なりはさほど大きくないと判断し、また、その後も進展があるため、『しょうとつ』誌でもシリーズとして解説記事を執筆していただくことは意義があるだろう。

シリーズ第 1 回は、SCSS 試験加速器施設の利用連携チームのチームリーダーである永園氏に執筆を依頼した。FEL の発生原理について、そして、SCSS を利用した実験に興味のある方には、是非、今号のシリーズ第 1 回の永園氏の記事 [6] を読んでいただきたい。

短波長の領域において、物質科学研究に利用でき、波長可変性を有する実用光源は、シンクロトロン放射 (SR) による光がある。SR 光と比較すると、FEL の特徴として高輝度性・短パルス性・高い空間コヒーレント性が挙げられる。これらの特徴は、可視近赤外領域の先端のレーザー光の持つ特徴である。そのようなレーザーと短波長 FEL とを比べたとき、1 つの欠点として、時間コヒーレント性が欠如していることがある。これは、現状での FEL の発振には SASE 方式[4] を用いているためである。このことは、より精密な実験を進めていく上で障害となっている。

短波長 FEL 施設の世界的な現状を手短かに記述しておこう。短波長 FEL は現在、日本の SCSS [基本波 61-51 nm] の他に、ドイツの FLASH (Free-Electron Laser in Hamburg) [47-6.8 nm] [7]、米国の LCLS (Linac Coherent Light Source) [2.6-0.62 nm] [8] が稼働中である。基本波の波長域は、EUV から軟 X 線にわたる領域であり、互いに異なっている。SACLA の発振成功により、SCSS は“試験”加速器としての基本的な役割は終えている。しかし、EUV 領域における FEL は世界的に見て、現時点では唯一のものであり、今後も、EUV 領域のレーザー光源として、EUV 光と物質との相互作用素過程の研究、そして、その相互作用を用いた物質科学において、重要な役割を担っている。

それぞれの施設において、より短波長である Angstrom 領域の XFEL 発振が目指されている。日本では前述の SACLA が完成して調整中であり、米国では LCLS の加速器が延長され

2.5-1.2 Å を得るための調整が行われている。欧州では X 線領域での FEL を目指した、EuroFEL (European FEL) [9] が建設開始されている。また、韓国の Pohang (浦項) では 10 GeV の線形加速器を備えた PAL (Pohang Accelerator Laboratory) XFEL の建設が、この 4 月から始まっている [10]。そして、スイスの Paul Scherrer Institute においても、試験加速器の建設が始まっており、XFEL 施設 SwissFEL の 2016 年完成を目指して計画 [11] が進められている。

上述したように、現状の短波長 FEL の多くは SASE 方式であり、時間的コヒーレンス性の高い光ではない。これを克服するためには、FEL の発振波長に同調したレーザーを用い、FEL に種 (seed) を与える必要がある。すでに、それぞれの短波長 FEL 施設でシード型 FEL の実現に向けた研究開発が進められている。SCSS においても、EUV 領域でレーザーの高次高調波発生による光をシードとした FEL の発振に成功している [12]。イタリアの Elettra においては完全コヒーレンスを目指したシード型 FEL である FERMI (100-10 nm) [13] がすでに建設され、調整運転が始まっている。

短波長 FEL に関連した計画をもう 1 つ紹介しておく。異なる次世代放射光として、エネルギー回収型線形加速器 (ERL) が提案されている [14]。日本では高エネルギー加速器機構にて計画が進められており、その概念実証機であるコンパクト ERL (cERL) の建設が始まっている。実機の ERL は、展開される研究の詳細な検討、より現実的な建設経費の考慮が進められ、3 GeV ERL の設計が行われている。現在の計画では、2015 年に建設を開始し、2020 年に共同利用への公開を目指す計画となっている。その先の第 2 期計画として、共振器型 XFEL (XFEL-O) が提案されている。これは、完全結晶による X 線の Bragg 反射を利用して共振器を構成する方式 [15] の FEL である。この XFEL-O が実現すると、まさに桁違いの X 線が得られ、量子光学研究だけでなく、さらに新しい物質研究の世界が拓かれるだろう。

強いレーザー場中にある原子・分子系について、定常的電子状態の理論研究はすでに多くが行われている[1]。現実的には、パワー密度のピークに至るまでの過渡的な現象や、電離・解離による対象としている系の構成粒子の変化とその時間発展も、現象の理解に不可欠であり、実験的研究の対象としても非常に興味深い。今後、本解説シリーズが、協会の皆さんの EUV-FEL あるいは XFEL を用いた研究の理解に役立ち、興味をもたれた方の新規に参入していただける足がかりになれば幸いである。

### 参考文献および註・コメント

- [1] "Physics of Atoms and Molecules (2nd Ed.) Sec. 15", B.H. Bransden and C.J. Joachain (2003, Pearson Education).
- [2] K. Yamanouchi, *Science* **295**, 1659 (2002).
- [3] <http://xfel.riken.jp/>
- [4] Self Amplified Spontaneous Emission の略. 本号の永園氏の記事を参照のこと.
- [5] [http://xfeluser.riken.jp/scss/top\\_scss.html](http://xfeluser.riken.jp/scss/top_scss.html)

[6] 担当編集委員の個人的な印象では, "超蛍光" 現象は非常に興味深いものであり, 理研の広報サイト

[http://www.riken.jp/r-world/info/release/press/2011/111021\\_2/detail.html](http://www.riken.jp/r-world/info/release/press/2011/111021_2/detail.html)

に紹介されているように, "革新的" な研究が期待できる. 最初の報告が *Phys. Rev. Lett.* **107**, 193603 (2011) として発表されたばかりであり, 機会を改めて詳細を解説していただきたいと思っている.

[7] <http://flash.desy.de/>

[8] <http://lcls.slac.stanford.edu/>

[9] <http://www.xfel.eu/>

[10] インターネット上での情報を見つけられず, 建設開始については聞き伝えである.

[http://fel2010.maxlab.lu.se/FEL2010\\_proceedings/papers/mopc19.pdf](http://fel2010.maxlab.lu.se/FEL2010_proceedings/papers/mopc19.pdf)

[11] <http://www.psi.ch/swissfel/>

[12] *Opt. Express* **19**, 317 (2011);

<http://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2011/01.html>

[13] <http://www.elettra.trieste.it/FERMI/>

[14] <http://pfwww.kek.jp/ERLoffice/>

[15] K-J. Kim *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 244802 (2008).



## 短波長自由電子レーザーによる原子分子光物理 第一回 極紫外自由電子レーザーの原理と利用研究

永園充\*, 田中隆次, 矢橋牧名, 田中均, 石川哲也

理化学研究所 播磨研究所

\* nagasono@spring8.or.jp

平成 23 年 9 月 27 日原稿受付

SCSS 試験加速器が発生する極紫外 (EUV) 領域の自己増幅自発放射型の自由電子レーザー (SASE-FEL) の利用に関する情報提供を目的として, SASE-FEL の原理と光特性, および共用基盤設備について解説する. 共用基盤設備は使用頻度の高いガスアッテネータ, ガスモニター, 集光システム, 同期レーザーシステムについて述べる. また, SCSS 利用研究の 1 例として, EUV-FEL 照射によって, 量子光学効果の 1 つである超蛍光現象が観測されたことについて紹介する. この研究成果は, X 線自由電子レーザー照射による X 線超蛍光の発生を示唆するものである.

### 1. はじめに

真空紫外よりも短波長領域の高強度な実用光源として, シンクロトロン放射光 (以下, 放射光) が広く用いられている. 放射光の利用実験は, 当初, 高エネルギー実験用加速器に寄生する形で始まり (第一世代放射光), その有用性が認知されるのに伴い, 放射光利用実験専用の蓄積リング型加速器が建設されるに至った (第二世代). その後, さらに一層の高輝度化を目指して, 挿入光源 (アンジュレーター: 周期磁場発生装置) 利用に最適化された第三世代放射光源が建設され, 広く普及している. 第一世代では, 各種分光実験技術の開発とそれを用いた物理・化学の基礎研究が主流であったが, 世代が進む (高輝度化) とともに利用分野も広がり, 生物科学や材料科学などを中心に様々な分野で利用され, 数多くの成果が上がっていることは周知の通りである. しかしながら, 第三世代放射光源も, 輝度は高いものの所詮カオス光源である. レーザーのようにコヒーレンス度が高い光や, 第三世代放射光源よりも更に高輝度で, なおかつ短パルス性も有する, いわゆる第四世代光源の開発を目指す動きは, 1990 年代から 2000 年代にかけて大きく進展した.

自由電子レーザー (Free Electron Laser: FEL) は, 波長の制約がないコヒーレント光源とし

て 1970 年代に提案された [1]. その発生原理は, アンジュレーター内における光と電子ビームの相互作用により, 電子を光の波長間隔に整列させ, 整列した電子がコヒーレントに運動することによって, コヒーレントな電磁波を放射するというものである. 当初は, アンジュレーターの両側に高反射率ミラーを設置して共振器を構成する, 光共振器型の自由電子レーザーが実用化され, 赤外から紫外領域で応用された. しかしながら, より短波長の領域には高反射率ミラーがないという技術的問題があった. その問題解決方法として, 共振器に代えて長いアンジュレーターを利用する自己増幅自発放射 (Self-Amplified Spontaneous Emission: SASE) 型自由電子レーザー (2 章参照) が 1980 年代に提案された [2,3].

SASE-FEL の提案により短波長領域への制約がなくなったことで, 第四世代光源の一つの可能性として, X 線自由電子レーザー (XFEL) の検討が 1990 年代から進められ, 2000 年代より日米欧において建設が開始された. 米国では, スタンフォード国立加速器研究所にて LCLS (Linac Coherent Light Source) と呼ばれる XFEL 施設が建設され, 2009 年春に世界で最初の硬 X 線 (波長  $1.5\text{\AA}$ ) の FEL 発振に成功した. 2009 年秋からはユーザー利用が開始された. ヨーロッパで

は、ドイツのハンブルクにて European XFEL 施設が2015年の利用開始を目指して建設が進められている。日本では、2006年からの5ヵ年計画で理化学研究所と高輝度光科学研究センターにより組織された XFEL 計画合同推進本部にて XFEL 施設が建設され、2011年6月にX線(波長1.2Å)の増幅に成功した。現在、2011年度内の供用開始に向けて調整運転が行われている。この XFEL 施設は、SACLA (Spring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser)と名付けられた。ごく最近、韓国、スイスにおいても、XFEL 施設の建設計画がスタートしており、他の国でも続々と計画が検討されているようである。

日本とドイツでは、XFEL 施設の建設に先立つプロトタイプとして、極紫外 (Extreme Ultraviolet: EUV) 領域の自由電子レーザー施設が建設され、現在もユーザー利用実験が展開されている。

ドイツでは、ドイツ電子シンクロトロン研究施設、DESY で当時進められていた TESLA (TeV Energy Superconducting Linear Accelerator) 計画の中で超電導加速空洞の試験施設 TTF (Tesla Test Facility) が建設され、SASE-FEL の基礎研究が行われた。TTF 施設では、2000年に波長109 nm の SASE-FEL が発振し[4]、最初の SASE-FEL 利用実験も行われた[5]。その後、DESY が高エネルギー物理から光科学へと研究の重心を移す中で、TTF の技術をベースに EUV から軟 X 線領域の SASE-FEL 利用実験施設、FLASH (Free-Electron Laser in Hamburg) を建設し、2005年8月からユーザー利用が始まった。現在(2011年10月)、1.25 GeV の電子ビームで波長4.12 nm までの利用が可能である。

日本では、2001年にコンパクトな XFEL 光源を目指した開発研究 SCSS (Spring-8 Compact SASE Source) プロジェクトが策定され、その原理実証のため、2005年に SCSS 試験加速器が建設された。2006年には波長49 nm のレーザー増幅を観測し、2007年に波長51~61 nm の真空紫外領域の SASE-FEL の発振と出力飽和を達成し

た[6]。並行して、加速器運転の安定化を目指した加速器コンポーネントの改良が行われた[7]。さらに次世代 FEL であるシード FEL の研究も進められている [8]。一方、SCSS 試験加速器の利用研究は、XFEL の利用機器の基盤開発としての役割と、各方面から寄せられた EUV 領域における新たなサイエンス開拓への期待を受け、2007年度より利用研究のためのビームライン整備が進められ、2008年度からユーザー利用が開始された。

本稿は、SCSS 試験加速器からの EUV-FEL 利用に関する情報提供を目的とする。まず、SASE-FEL の発生原理、及び EUV-FEL の光特性について、第2章及び第3章に述べる。第4章では利用基盤設備について紹介し、第5章では利用の概要を記す。最後に利用研究の一例として、“EUV-FEL 励起による超蛍光の観測”[9]について第6章に紹介する。なお、XFEL 施設 SACLA に関しては、紙面の都合上紹介しない。興味がある方は、理研のホームページ等を参照していただきたい[10]。

## 2. SASE 型 FEL の原理

一般的に FEL は、光を閉じこめる光共振器と光を増幅する媒質という、従来型レーザーと同様の構成をとる。ただし、高エネルギーかつ高密度の電子ビームと、アンジュレータと呼ばれる周期磁場発生装置が増幅媒質の役割を果たす。原理的には波長を自由に選択でき、かつ光を吸収する媒質が必要でないことから、短波長レーザーの実現を目指した R&D が進められてきた。しかし、100 nm 以下の波長領域で十分な反射率を有する実用的なミラーがなく、これが「従来型」FEL の実質的な短波長限界を決めてきた。SASE 型 FEL はこの限界を打ち破るために提案された方式であって、光共振器で光を閉じ込めて媒質との相互作用の距離を稼ぐのではなく、媒質自体(即ちアンジュレータ)を長くすることによって高いレーザー利得を得るという概念に基づいている。

FEL の原理を理解するにはコヒーレント光の概念が重要であるので、図1を用いて簡単に説明す

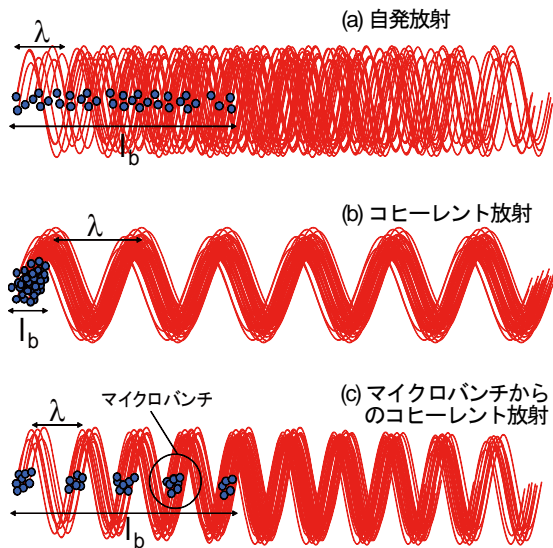


図 1. 自発放射とコヒーレント放射

る。青丸が電子ビームを形成する個々の電子、赤線が各電子から放出される光、即ち電磁波を示す。(a)のように電子ビームの長さ  $l_b$  が放出される光の波長  $\lambda$  よりも長い場合、個々の光の位相には相関がなく、電子ビームから放出される光の強度は単一電子からのその電子数 ( $N$ ) 倍である。一方、(b)のように  $l_b$  が  $\lambda$  よりも短い場合は殆どの光の位相が一致し、電磁波の振幅として  $N$  倍、光の強度としては  $N^2$  倍となる。一般的に (a) を自発放射、(b) をコヒーレント放射と呼ぶ。コヒーレント放射が起こるためには、 $l_b$  が  $\lambda$  よりも短いことが必要であるが、一つだけ例外がある。即ち、(c)のように、電子の塊が光の波長と同じピッチで規則正しく並んでいる場合、言い換えると電子密度が  $\lambda$  の周期で変調されている場合である。これをマイクロバンチと呼ぶ。マイクロバンチが形成された電子ビームからは、(b)と同様に波長  $\lambda$  において光の位相が整合し、やはりコヒーレント放射が起こる。FEL とはこのように、マイクロバンチが形成された電子ビームから放出されるコヒーレント放射であると言い換えることができる。

マイクロバンチは次の3つの過程を経て形成される。

- ① 電子ビームと同期した光(シード光)がアンジュレータに入射される。
- ② 光との相互作用により、波長と同じ周期でのエネルギー変調が電子ビームに誘起される。

- ③ アンジュレータを進むにつれて、エネルギー変調が密度変調(マイクロバンチ)へと変換される。

SASE 型 FEL におけるシード光は、アンジュレータ入口付近において生成された自発放射光であるが、これは電子ビームに不可避免的に存在するショットノイズ(分布のばらつき)に起因するものであり、空間的にも時間的にもインコヒーレントな光である。電子ビームがアンジュレータを進む増幅過程で空間コヒーレンス(空間的に異なった光の可干渉性)は劇的に改善し、いわゆるレーザー出力飽和に至った時点でほぼ 100%となる。即ち、回折限界光(集光サイズが波長程度まで可能な光)に近づく。一方、出力飽和状態でも時間コヒーレンス(光進行方向の可干渉性)は 100%まで改善されることはなく、光パルスの時間構造やスペクトルは多数のスパイク(モード)から構成される。

SASE 型 FEL のこの欠点を改善する手法として期待されているのがシーディングである。即ち、ショットノイズを起源とする自発光の代わりに、コヒーレンスの高い単一モードレーザをシード光として電子ビームに同期して入射する。この場合、増幅される光の特性は保存されるため、単一モードの大強度レーザーが得られることになる。ただし、入射するレーザーパワーがある閾値(自発光のパワーに依存)より低い場合は、レーザーではなく自発放射がシード光として機能するため、SASE 型 FEL へ帰着する。

### 3. SCSS 試験加速器 EUV-FEL の光特性

SCSS 試験加速器は、電子ビームエネルギー 250 MeV の線形加速器と周期長 15mm の短周期真空封止アンジュレータを組み合わせで構成された SASE 型 FEL である。表 1 に SCSS 試験

表 1. SCSS 試験加速器 EJUV-FEL の光特性

Radiation wavelength at saturation condition	51 ~ 61 nm
Spectral width (FWHM)	1 %
Pulse energy average	~ 30 $\mu$ J/pls
Intensity fluctuation	< 10 %
Pulse duration (FWHM)	~ 100 fs
Polarization	Horizontally linear
Repetition rate	30 Hz

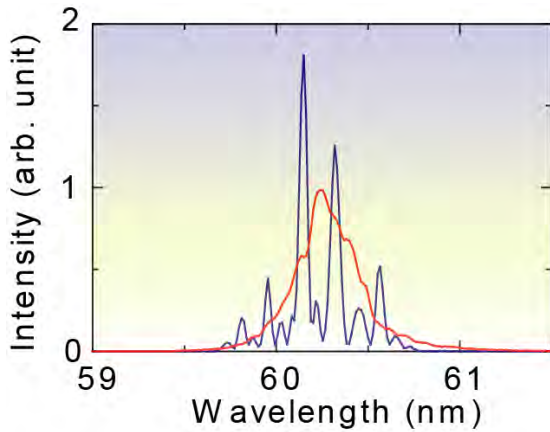


図2. EUV-FEL のスペクトル  
青線:シングルショット, 赤線:50 ショット平均

加速器からの SASE-FEL の光特性を示す。基本波の波長領域は 51~61nm の EUV 領域である。中心波長 60 nm の極紫外自由電子レーザー (EUV-FEL) 光のスペクトルを図 2 に示す。青線はシングルショット, 赤線は 50 ショットの平均スペクトルである。EUV-FEL 光は, 設定波長を中心に異なったスペクトラムの光を発振し, スペクトル幅の平均は約1% (FWHM) である。スパイク状のスペクトル構造は, SASE-FEL が原理的に時間方向に多モードで発振されているからである。

#### 4. 共用基盤設備

共用基盤設備は, EUV-FEL 光の利用実験を効率良く遂行するために整備された機器システムであり, ビームライン, 同期フェムト秒レーザーシステム, 共用実験装置などである。また, ここで開発された基盤機器の一部は SACLA の基盤機器として応用されている。本章ではビームラインと同期フェムト秒レーザーシステムについて紹介する。

##### 4.1. ビームライン

ビームラインは, SCSS 試験加速器で発生した EUV-FEL 光を実験目的に応じて加工しながら実験ステーションまで輸送するシステムであり, 加速器収納部から EUVレーザー実験棟までつながっている。加速器収納部内のビームラインは, 輸送系ビームラインと光診断システムがある。輸送系ビームラインは, 2 枚の平面ミラー (M1,M2) により EUVレーザー実験棟 (9 m×14 m) へ FEL 光を導く。光診断システムには, 上流側ミラー (M1) の

退避により FEL 光が導かれ, パルスエネルギーとスペクトルが測定される [11]。EUV レーザー実験棟内のビームラインは, ビームライン基盤機器としてアッテネーター (ガス・固体), パルスセレクター [12], 4象限スリット, ガスモニター, 分岐チャンパー, 集光システム [13], 光プロファイルモニターなどが整備されている (図 3 参照)。ここでは, 使用頻度の高い3つのビームライン基盤機器 (ガスアッテネータ, ガスモニター, 集光システム) を紹介する。

ガスアッテネータは, 光強度 (パルスエネルギー) を広範囲に制御するために用いられる。EUV-FEL 光と物質の相互作用による非線形光学現象の研究において, 観測対象となる信号の光強度依存性測定はもっとも重要な実験であり, ガスアッテネータが使用されている。ガスアッテネータシステムは, ビームラインに差動排気装置2つを 1.2 m の離して設置することで真空障壁なしのガスセルを構築し, そのガルセルに圧力制御可能なガス導入バルブを介して Ar ガスを導入でき, ガス圧を変えることにより FEL 光の透過率を制御する。EUV-FEL 光の基本波の透過率が 100 % ~ 1 % 程度まで制御可能である。透過率が1%より小さい領域では, 透過 FEL 光の主成分は 3 次高調波となる。これは, 基本波の光エネルギーが Ar のイオン化ポテンシャル付近にあり, 高調波成分に比べて光吸収断面積が非常に大きいことに起因している。つまり, ガスアッテネータは, 高調波成分を通すハイパスフィルターとしても機能する。

ガスモニターは, ショット毎の光強度 (パルスエネルギー) を非破壊計測する基盤機器である。EUV-FEL 光は, ショット毎に光強度は 10% 程度の変動幅があり, 非線形光学現象などの光強度に敏感な実験ではショット毎のデータが必須である。このために, FEL 光の 1% 程度だけを利用して光強度を計測し, ほとんどの光をビームライン下流側へ供給可能なガスモニターが開発された。ガスモニターシステムは, ガスアッテネータと同様に 2つの差動排気装置を用いた真空障壁なしのガスセルに Ar ガスを  $10^{-2}$  Pa 導入し, FEL 光照射

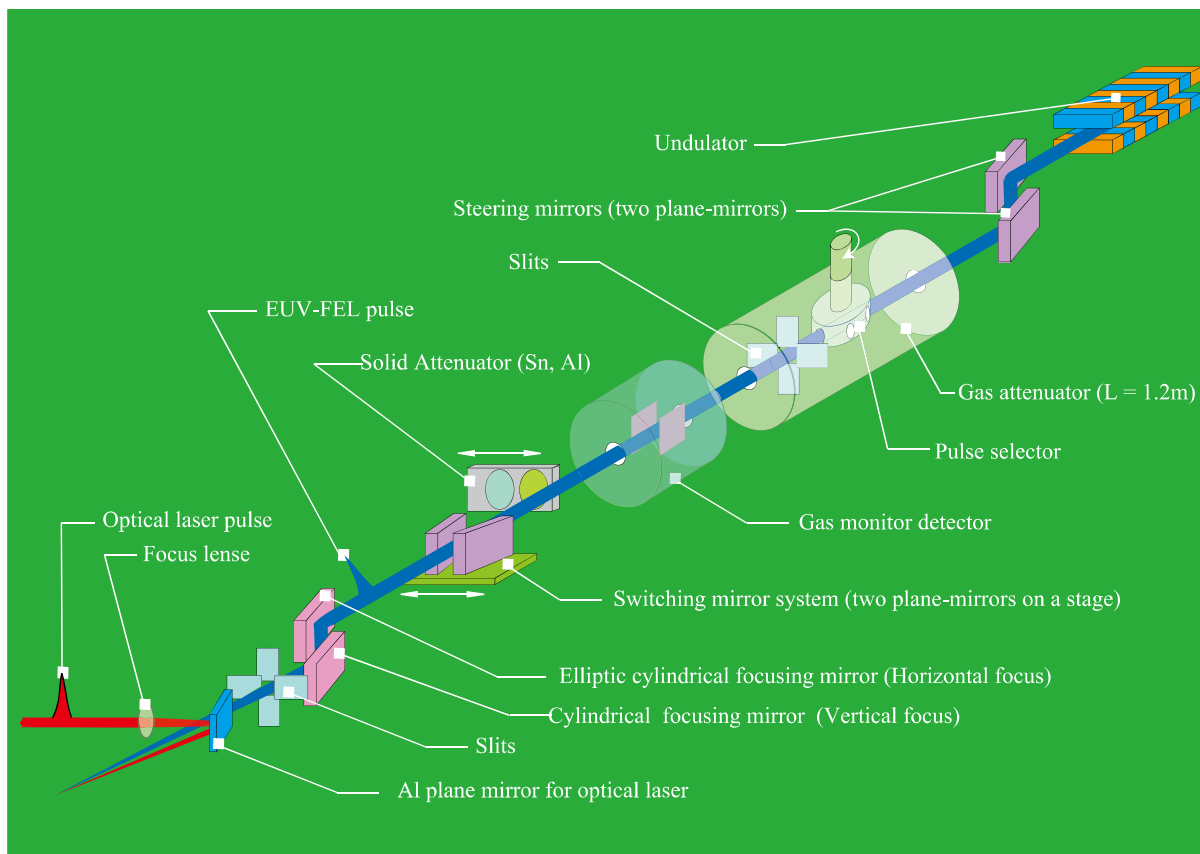


図 3. EUV-FEL ビームラインの概略図

により生成した Ar イオンを電極で捕集し、検出信号をプリアンプで増幅、A/D コンバータを経てデータ収集系に送り、ショット毎に記録する。記録された値からパルスエネルギーへの較正は、産総研のカロリメータ、ドイツの PTB/DESY のガスモニターを用いて行われた[13]。

集光システムは、FEL 光を集光することにより非常に高い光電場を生成し、FEL 光による非線形光学現象や光誘起反応などの観測実験に使用される。EUV-FEL ビームラインに整備された集光システムは、FEL を2枚のミラーによりそれぞれ水平及び垂直方向に集光する[x1]。ミラー中心から焦点(試料位置)までの距離を 1m と長くし、また水平面内で出射にすることで、多様な実験に対応できるようにした。集光サイズは  $10\ \mu\text{m}$  程度 (FWHM) である。集光システムの透過率(ミラー2枚の反射率)は 56%であった。パルスエネルギー  $10\ \mu\text{J}$  の EUV-FEL 光を集光した場合、そのピーク強度は  $100\ \text{TW}/\text{cm}^2$  を超える。

#### 4.2. 同期フェムト秒レーザーシステム

EUV-FEL の短パルス性を生かした利用実験として、フェムト秒レーザーパルスと組み合わせたポンプ・プローブ法による時間分解計測が期待されている。ポンプ・プローブ法は、強力なポンプ光により変化(励起)した状態を、プローブ光の遅延時間を変化させて観測することで、光励起過程におけるダイナミクスを計測する方法であり、レーザーパルスをポンプ光、FEL からの EUV 光をプローブ光とし、光電子分光法や、吸収分光法などで、光励起状態の電子、原子、構造の情報を得ることができる。

EUV レーザー実験棟内に設置された光学レーザー用のクリーンブース内にチタンサファイアレーザーをベースとしたフェムト秒レーザーシステムが収容されている。このシステムは、モード同期オシレータと増幅器から構成されている。モード同期オシレータは、100 fs 以下のパルス列を 79.3 MHz で発生する。共振器長を制御することで、加速器のタイミング基準 RF 信号に対し同期をとって

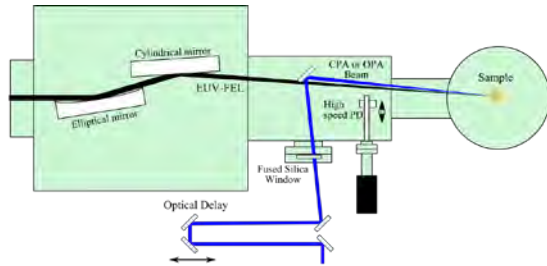


図 4. 同期レーザー導入システム

いる。増幅器で、電子バンチのタイミングに同期した 1 パルスを切り出し、数 mJ まで増幅する。増幅中の損傷を防ぐため、波長ごとに遅延を加えパルス幅を伸ばし、増幅後にパルス圧縮を行うチャープパルス増幅法を用いている。発生するレーザーの波長は 800 nm である。また、光パラメトリック増幅器 (OPA) を用いることで近赤外～紫外領域のレーザー光を供給することも可能である。

同期レーザー光は、光学遅延器を経て EUV-FEL ビームラインに導きかれ、集光システム下流に設けた同期レーザー導入用ミラーを用いて、FEL 光に対し約  $2^\circ$  の角度で照射される (図 4)。同期レーザー光と FEL 光の照射タイミングは、電気的な位相遅延器と光学遅延器を用いることでそれぞれ 1 ps, 7 fs の精度で調整できる。

## 5. 利用の概要

EUV-FEL 利用の目的は、既述したように XFEL 施設 SACLA の利用のため実験技術の研究開発と EUV 領域の新しいサイエンスの開拓である。SCSS 試験加速器施設の基盤整備として開発されたパルスセレクターや同期フェムト秒レーザー、利用推進研究で進められたコヒーレント散乱イメージング[15]などの成果は、SACLA の基盤整備に活かされている。一方 EUV 領域のサイエンスでは、EUV-FEL の光子エネルギーが、ヘリウム以外の全元素のイオン化領域であり、従来の光学レーザーで観測されてきた多光子吸収などの非線形光学現象の過程とはまったく異なった物理過程が生じることが期待され、新しい分野を拓く可能性は十分にある。

利用研究は、2008 年度に開始され、公募により年 3 回 (1 期: 4 月～7 月, 2 期: 9 月～12 月, 3

期: 1 月～3 月) のペースで行われている。これまでの 3 年半 (2008 年度第 1 期～2011 年度第 1 期) で申請課題数は 111 件あり、国内研究グループに加えて、海外の国々 (ドイツ, フランス, イタリアなど) の研究グループからの申請も含まれている。研究分野は、原子・分子科学分野, 固体光物性科学分野, イメージング分野など幅広い。とくに原子・分子科学分野からの申請課題数は、全申請課題数の半分以上を占めている。

これまでの SCSS 試験加速器の利用開始から 3 年間での成果として、論文発表が 30 件ある [9,14-25]。成果内容としては、FEL 光の高強度と短パルス性を活かした非線形光学現象の観測実験が多くを占めている。これら利用成果の 1 つとして、“EUV-FEL 励起による超蛍光の観測” [9] を後述する。

課題申請は、利用期間に合わせて年 3 回行われ、申請書を web よりダウンロード、必要事項を記載。メールで受け付けている。申請された課題は、課題審査を受け、採択された場合に実施可能となる。利用に関心のある方は、是非ご連絡いただきたい [10]。

## 6. EUV-FEL 励起による超蛍光の観測

超蛍光とは、量子光学現象の 1 つであり、励起原子が蛍光を放出して脱励起する際に、“原子集団”として振る舞う現象である [26]。通常、孤立した一つの励起原子からの自発放射 (蛍光) が多数の原子から独立に起こる場合、その強度は励起状態の寿命に特徴付けられる指数関数的な減衰曲線を描く。一方、超蛍光の場合には、ある遅延時間の後に発光強度は最大となり、励起寿命よりも遙かに短い時間幅を有するパルス形状の強度曲線となる。ここで、遅延時間と時間幅は、集団で脱励起する励起原子数  $N$  の逆数に比例し、超蛍光のピーク強度は  $N$  の二乗に比例する。

超蛍光の観測実験は、He 原子を試料として行われた [9]。1s1s → 1s3p 共鳴励起相当の EUV-FEL 光を高濃度の He 原子に照射し、その 1s3p → 1s2s 脱励起過程にともなう蛍光 (波長 = 501nm) の時間発展をガス濃度の関数としてストリ

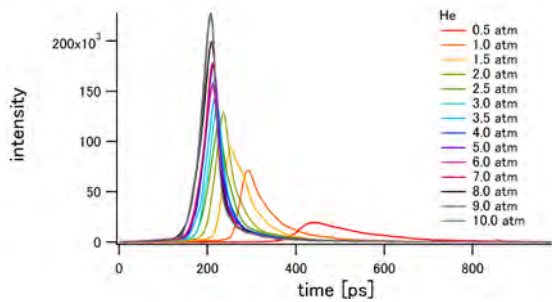


図 5. 超蛍光のストリーク像の試料濃度依存性

ークカメラ(極めて短時間に生じる高速な光の強度変化を計測する超高速光検出器)により計測した。図 5 にストリーク像の He ガス濃度依存性を示す。He 原子濃度が高くなるに従い、遅延時間が短くなり、パルス幅も狭くなっている様子が明確に見て取れる。観測結果の詳細な解析により、EUV-FEL 光により励起された He 原子が、原子集団として蛍光を放出する、超蛍光現象が起きていることが確認された。なお、半導体検出器による強度測定から、入射 EUV-FEL 光強度に対する超蛍光の変換効率は約 10 %と見積もられた。超蛍光の観測は、FEL の利用研究としては現時点までで唯一のものである。EUV 励起による超蛍光は、今回のような可視発光のみならず、 $1s3p \rightarrow 1s1s$  脱励起による EUV 発光においても同様の振る舞いが観測されている。超蛍光は、特殊な環境下で起こる集団的発光現象であり、条件さえ整えば、XFEL 励起による X 線超蛍光の観測も可能であると考えられる。SACLA の利用により、研究が大きく進展することが期待される。

## 7. おわりに

本稿では、SASE 型 FEL の原理と SCSS 試験加速器施設の EUV-FEL の利用に関して簡単に報告した。EUV-FEL の利用は、XFEL 施設 SACLA の利用機器の開発研究と EUV 領域の新しいサイエンスの開拓を目的に行われた。利用開始から3年経過して、機器開発では、SACLA のビームラインだけでなくユーザー実験装置などにも EUV-FEL の利用実験での経験が活かされているものが少なくない。一方、EUV-FEL のサイエンスにおいても、非線形光学現象を中心にく

つもの新しい発見があり、新しい分野が展開されていることがわかる。

XFEL 施設 SACLA の利用はすぐそこまできている。新しいサイエンスの扉が今開こうとしている。

## 謝辞

本稿の執筆にあたって、理化学研究所播磨研究所 XFEL 研究開発部門より資料を提供していただいた。SCSS 試験加速器の運転と保守およびビームライン整備は、理化学研究所播磨研究所 XFEL 研究開発部門エンジニアリングチームの協力を受けている。EUV-FEL 励起による超蛍光の観測実験は、James Harries 博士(原子力研究機構)、繁政英治准教授、岩山洋士助教(分子研)、登野健介博士、富樫格博士、大橋治彦博士、仙波泰徳博士(JASRI)との共同研究によるものである。ここに感謝の意を表す。

## 参考文献

- [1] J.M.J. Madey, J. Appl. Phys. 42, 1906 (1971).
- [2] R. Bonifacio, C. Pellergrini, and L.M. Narducci, Optics Commun. 50, 373 (1984).
- [3] K-J. Kim, Nucl. Instrum. Methods A 250, 396 (1986).
- [4] J. Andruskow *et al.*, Phys. Rev. Lett. 85, 3825 (2000).
- [5] H. Wabnitz *et al.*, Nature 420, 482 (2002).
- [6] T. Shintake *et al.*, Nature Photonics 2, 555 (2008).
- [7] T. Shintake *et al.*, Phys. Rev. Spec. Top. Accel. Beams 12, 070701 (2009).
- [8] T. Togashi *et al.*, Opt. Express 19, 317 (2009).
- [9] M. Nagasono *et al.*, Phys. Rev. Lett. 107, 193603 (2011).
- [10] <http://xfel.riken.jp>
- [11] M. Yabashi *et al.*, Proceedings of FEL 2006, 785 (2007).
- [12] T. Kudo *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 80,

093301 (2009).

[13] H. Ohashi *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A **649**,163 (2011).

[14] N. Saito *et al.*, Metrologia **47**, 21 (2010); M. Kato *et al.*, Metrologia **47**, 518 (2010); M. Kato *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **612**, 209 (2009).

[15] Y. Nishino *et al.*, Appl. Phys. Express **3**, 102701 (2010).

[16] Y. Hikosaka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 133001 (2010).

[17] T. Sato *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 154103 (2008); T. Sato *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **44**, 161001 (2011).

[18] N. Miyauchi *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **44**, 071001 (2011).

[19] H. Fukuzawa *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **43**, 111001 (2010); A. Yamada *et al.*, J. Chem. Phys. **132**, 204305 (2010); K. Motomura *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **42**, 221003 (2009); H. Fukuzawa *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **42**, 181001 (2009); H. Fukuzawa *et al.*, Phys. Rev. A **79**, 031201 (2009); K. Motomura *et al.*, Nucl. Instrum. Method A **606**, 770 (2009); X.-J. Liu *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **80**, 053105 (2009).

[20] M. Yao *et al.*, Euro Phys J. Special Topics, **196**, 175 (2011); H. Iwayama *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **43**, 161001 (2010); K. Ngaya *et al.*, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom **181**, 125 (2010); H. Iwayama *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **42**, 134019 (2009).

[21] S. Y. Liu *et al.*, Phys. Rev. A **81**, 031403 (2010).

[22] Y. Inubushi *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **81**, 036101 (2010); H. Yoneda *et al.*, Opt. Express **17**, 23443 (2009).

[23] N. A. Inogamov *et al.*, J. Opt. Tech. **78**, 473 (2011); N. A. Inogamov *et al.*, Contrib.

Plasma. Phys. **51**, 419 (2011).

[24] T. Shimizu *et al.*, Appl. Phys. Express **4**, 062701 (2011); K. Yamanoi *et al.*, Opt. Mater. **32**, 1305 (2010); T. Shimizu *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **79**, 033102 (2010).

[25] R. Bachelard *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 234801 (2011).

[26] R. H. Dicke, Phys. Rev. **93**, 99(1954); J. Okada *et al.*, Opt. Communications **27**, 321-323 (1978); R. G. Devoe and R. G. Brewer, Phys. Rev. Lett. **76**, 2049 (2011); E. Pradis *et al.*, Phys. Rev. A **77**, 043419 (2008)

**Principles of SASE-FEL and the present status of the EUV-FEL beamline at the SCSS test facility.**

**Mitsuru Nagaosno, Takashi Tanaka, Makina Yabashi, Hitoshi Tanaka, Tetsuya Ishikawa**

The SCSS test facility is described for the benefit of present and future users. The facility provides coherent, brilliant, ultra-short pulses in the extreme ultra-violet spectral region, and is based on a self-amplified spontaneous emission free-electron laser scheme. An introduction is given to the common utilities available at the beamline, including the gas absorption attenuator, the gas ionization photo intensity monitor, the focusing mirror system, and the synchronized fs-laser system. As an example of recent research at the facility, the observation of collective spontaneous emission (superfluorescence) is described. This work hints at a method for creating monochromatic, coherent x-ray radiation pulses using an x-ray SASE-FEL.



## 気液界面反応機構と大気化学

藪下 彰啓

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

yabushita@moleng.kyoto-u.ac.jp

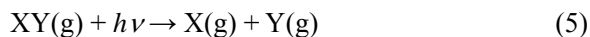
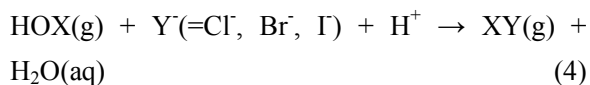
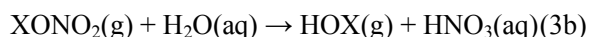
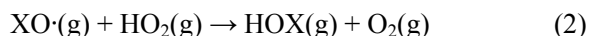
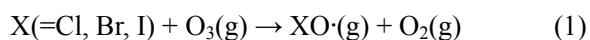
平成 23 年 10 月 11 日原稿受付

海洋や海塩エアロゾル上で起こる不均一反応は大気の化学組成に影響を及ぼしている。海やエアロゾルを構成する塩を含む水溶液と気体との界面で、ハロゲン化物イオンとオキシダントガスが反応し、大気中へ活性ハロゲン種を放出すると提案されている。このような活性ハロゲン種は海洋境界層でオゾン破壊を引き起こす。これまでの研究により、バルクとは異なる、界面での特異的な反応促進、アニオン濃縮や界面特有の錯体の存在などが明らかになっている。本稿では、理論と実験研究などにより明らかにされつつある、気液界面反応機構の分子レベルでの理解について、最近の研究を紹介する。

### 1. はじめに

気液界面は海洋、湖、エアロゾルの境界など、地球大気のいたるところに存在している。そこでは、ガスの取り込みや化学反応が起こり、光化学スモッグ、酸性雨、オゾン破壊などを引き起こし、大気環境に大きな影響を及ぼしている。

海洋上から逆転層直下までの約 1000m くらいの間を海洋境界層(MBL:marine boundary layer)と呼ぶ。逆転層とは高度が上がると、気温も上がる層のことを指す。逆転層は大気の下層の様な役割を果たし、地上や海上と逆転層の内側に大気が閉じこめられたような状態を作り出す。MBL には活性ハロゲンが存在し、例えば以下のサイクルにより、オゾン(O<sub>3</sub>)破壊に関与している。



酸化ハロゲンラジカル(XO $\cdot$ )は O<sub>3</sub>(g)を再生成しな

い経路でハロゲン原子に戻るため、このサイクルによって触媒的に O<sub>3</sub>(g)を減少させる<sup>[1]</sup>。

これらの活性ハロゲン種のうち、例えば、一酸化ヨウ素ラジカル(IO $\cdot$ )の主要な放出源としては、沿岸部における海藻やバクテリアからの生物学的放出による、揮発性有機ハロゲン化合物(CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>など)が光分解によって生成したI原子が、O<sub>3</sub>(g)と反応して生成すると考えられてきた。IO $\cdot$ (g)は上記(1)-(5)のサイクルによってオゾン破壊に関与するため、重要な化学種である。海藻類は沿岸部にしか生息しないため、長年の間、IO $\cdot$ (g)の放出は局地的な寄与であるとされていたが、近年、生物学的放出のないはずである海洋上で IO $\cdot$ (g)が観測された<sup>[2]</sup>。また、観測された IO $\cdot$ (g)は、生物由来の有機ヨウ素化合物だけでは説明できず、これらの結果は、何か別のヨウ素放出源がある事を示唆している<sup>[3]</sup>。

このような活性ハロゲン種の MBL への供給源として考えられるのは海である。海にはハロゲン化物イオン(Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)が存在している。また、MBL には、海塩エアロゾルと呼ばれる微粒子も存在している。海塩エアロゾルは、海水の泡の薄膜が半球状に海水面に現れ、それが破裂することで生成している。海塩エアロゾルにも、当然ハロゲン化

物イオンが含まれている。ハロゲン化物イオンがハロゲンガスとして MBL へ放出される過程の候補の一つとして、オキシダントガスと海洋や海塩エアロゾルの気液界面反応が考えられる。

近年、室内実験によりその反応についての研究がなされている。例えば、海塩のハロゲン化物がヒドロキシラジカル(OH·)、O<sub>3</sub>(g)や二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)のような微量大気オキシダントガスによって活性化され、大気中に Cl<sub>2</sub><sup>[4]</sup>、Br<sub>2</sub><sup>[5-7]</sup>や I<sub>2</sub><sup>[8,9]</sup> が放出される反応機構が研究されている(図 1)。これらのハロゲンガスは太陽光によって光分解して原子となり、反応(1)によりオゾンを破壊する。そこで本稿では、大気化学にとって重要な気液界面でのイオン・分子の振る舞いと、そこで起こる化学反応機構について最近の研究を紹介する。室内実験によりハロゲン化物イオンは、バルク溶液中よりも境界層に偏析しやすい傾向を持つ事が明らかになっている<sup>[10]</sup>。そこでまず、2 章でハロゲン化物イオンが境界層で濃縮される要因についての研究を紹介した後、3 章で気液界面でのハロゲン化物イオンとオキシダントガスとの反応によるハロゲンガス生成過程について述べる。反応場である海面は、バルクと比べ相対的に有機化合物に富んだ領域である。疎水基を持つ有機化合物が大気と海水の界面に濃縮されるためである<sup>[11]</sup>。例えば、海洋生物の排泄物や死骸などによる、脂肪酸、脂肪アルコール、アミノ酸などである。この有機物に富む海面の約 1000 μm 程度の層は海洋表面ミク

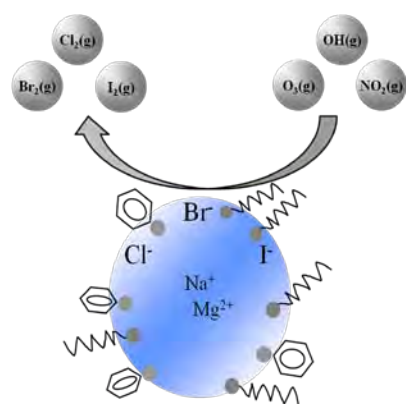


図 1 有機物を含む気液界面でのハロゲン化物イオンとオキシダントガスとの反応によるハロゲンガス生成過程

ロ層(SML:sea surface microlayer)と呼ばれている。そのため、海洋や海塩エアロゾルの表面はバルクと比べ、有機物やハロゲン化物イオンが豊富な状況であると考えられる。そこで 4 章では、有機物が 3 章で述べた反応機構に及ぼす影響について述べる。

## 2. 気液境界層でのハロゲン化物イオンの濃縮

海塩エアロゾルは、海水の泡が破裂することで生成している。しかしながら、海塩エアロゾルの化学組成は海水のそれとは大きく異なっている。海水中のハロゲン化物イオンは圧倒的に塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)が多く、臭化物イオン(Br<sup>-</sup>)やヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>)は極微量にしか含まれていないにもかかわらず、微小な海塩エアロゾルでは Br<sup>-</sup>や I<sup>-</sup>が 10<sup>-10</sup> 倍も高濃度で存在している<sup>[12]</sup>。海水が薄膜状になったときに、化学的分別が行われたためであろうと考えられている。

エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)法では液滴の表面に存在しやすいイオンが優先的に検出される。図 2 にこの方法の模式図を示す。測定したい試料を溶媒に溶かして電圧をかけた注射針に資料を送りこむ。この溶液をネブライザによって噴霧すると、細かな帯電液滴が作られる。液滴に加熱した窒素ガスで溶媒分子を蒸発させることで、サイズを急速に小さくする。そのうちに表面張力に対してイオン間のクーロン反発(電気的反発)力のほうが大きくなり、表面部分が剥がれ落ちるようになって分裂し、さらに小さい液滴になる。これを繰り返していき、最終的にナノメートルサイズの極微小液滴となりイオンが気相に放出される。このイオンを MS で測定する事により、イオンの境界層での存在しやすさを調べる事ができる。ESI

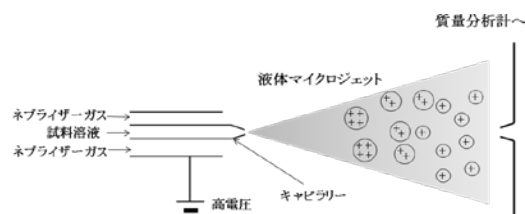


図 2 エレクトロスプレーイオン化質量分析法の模式図

のメカニズムの詳細については、Kebarleらの総説を参考にされたい<sup>[13,14]</sup>.

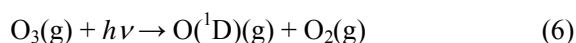
ChengらはこのESI-MS法を用いて、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>とClO<sub>4</sub><sup>-</sup>のNa塩を各々0.1 mMずつ含む水溶液を測定した<sup>[15]</sup>. 各アニオンが各々等モル量含まれているにもかかわらず、各アニオン信号強度は、Br<sup>-</sup> ~ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < I<sup>-</sup> ~ SCN<sup>-</sup> < BF<sub>4</sub><sup>-</sup> < ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> となった. これらの信号強度は、各アニオンの境界層での相対的な存在しやすさを示している. この存在しやすさは、脱水自由エネルギーの増加とともに指数関数的に減少し、陰イオン半径の増加とともに指数関数的に増加するが、分極率とは相関がなかった. 後年、さらにPF<sub>6</sub><sup>-</sup>とIO<sub>3</sub><sup>-</sup>を用いて実験を行うと、脱水自由エネルギーよりも陰イオン半径の方がよりよい相関を示すことが明らかになった<sup>[16]</sup>. JungwirthとTobiasは、ハロゲン化ナトリウム(NaX)水溶液表界面でのハロゲン化物イオンの振る舞いについて分子動力学シミュレーションを行い、フッ化物イオンF<sup>-</sup>は表面に出てこないが、その他のハロゲン化物イオンは、陰イオン半径が大きくて分極性イオンである程表面活性である(I<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>)と報告している<sup>[17]</sup>. これらの結果により、最初に述べた「微小な海塩エアロゾルで観測された陰イオン半径の大きなアニオンの濃縮」が説明できる. 陰イオン半径の大きなアニオンが選択的に、比較的大きな海塩エアロゾルの境界層で濃縮されて、やがて溶媒が揮発してエアロゾルのサイズが小さくなると、境界層に存在するアニオン同士による静電反発力が表面張力に打ち勝ち、液滴表面層が分裂する事で微小な海塩エアロゾルが生成しているからである. 同グループにより、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>も、二価のアニオンのため、水和による安定化を求めて溶液内部にとどまろうとする傾向があること<sup>[18]</sup>、水和プロトン(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)などは表面活性が高いことを報告している<sup>[19]</sup>. これらの研究結果により、界面でのイオンの挙動を決めている因子について徐々に明らかになりつつあるが、まだ未解明の点も多く、研究が進められている<sup>[20]</sup>. しかし、分子動力学シミュレーション、室内実験と観測から、ハロゲン化物イオンについては、I<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>の順で表面活性であ

るという結果が得られている. 以下では、この表面偏析したハロゲン化物イオンとオキシダントガスの反応について見て行く.

### 3. ハロゲン化物イオンとオキシダントガスの気液界面反応による気相へのハロゲンガス放出

海洋や海塩エアロゾルに含まれるハロゲン化物イオンは、I<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>の順で界面に存在しやすい. これら界面に存在するハロゲン化物イオンとオキシダントガスとの反応によるハロゲンガス生成の研究が行われている. ここでは、OH<sup>•</sup>(g) + Cl<sup>-</sup><sup>[4]</sup>、O<sub>3</sub>(g) + Br<sup>-</sup><sup>[21]</sup>と O<sub>3</sub>(g) + I<sup>-</sup><sup>[22]</sup>の反応について述べる. NO<sub>2</sub>(g)とハロゲン化物イオンの反応については、文献[8]と[23]を参考にされたい.

Knippingらは潮解した塩化ナトリウム(NaCl)とOH<sup>•</sup>との反応による塩素(Cl<sub>2</sub>)生成反応についての研究を行った<sup>[4]</sup>. 図3に簡略化した実験装置の模式図を示す. Aerosol Generatorでは、NaCl水溶液をアトマイザーによって粒子化した後に、微分型静電分級器によって分級した粒子をチャンバーに導入している. チャンバー内の相対湿度は自由に制御できる. OH<sup>•</sup>(g)は、O<sub>3</sub>(g)に254 nmの光を照射し、以下の反応により生成させている.



生成したOH<sup>•</sup>(g)とCl<sup>-</sup>の反応により気相へ放出されたCl<sub>2</sub>(g)は、大気圧イオン化質量分析装置で測定されている. 観測されたCl<sub>2</sub>(g)生成の結果は、気相と液相からなる従来の化学モデルでは説明することができなかった. そこで彼らは、表面偏

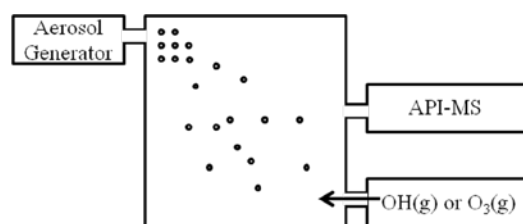
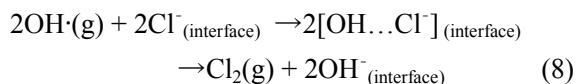


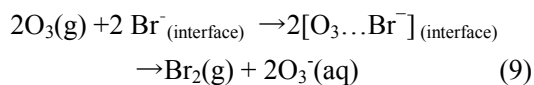
図3 エアロゾルとOH(g)、もしくはO<sub>3</sub>(g)との反応によって生成したハロゲンガスを測定する実験装置の模式図

析した  $\text{Cl}^-$  (<sub>interface</sub>) と  $\text{OH}\cdot(\text{g})$  が相互作用して界面に中間体  $[\text{OH}\dots\text{Cl}]^-$  (<sub>interface</sub>) ができる反応機構を提案し、この反応を組み込んだ速度論的モデル計算を行う事で実験結果を再現する事ができた。



ここで、下付添字 (<sub>interface</sub>) は中間体が界面に存在することを意味している。後年に、同グループにより、上記反応機構で提案された水酸化物アニオンの存在が確認されている<sup>[24]</sup>。

Hunt らは実験、分子動力学計算、速度論的モデル計算を用いて、潮解した臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) と  $\text{O}_3(\text{g})$  との反応による、気相への臭素 ( $\text{Br}_2$ ) 放出について研究を行なった<sup>[21]</sup>。実験に用いた装置は図 3 と同じである。 $\text{NaBr}$  による  $\text{O}_3(\text{g})$  取り込みの MD 計算により、 $\text{O}_3(\text{g})$  が比較的長時間滞在し、 $\text{O}_3(\text{g})$  と  $\text{Br}^-$  の接触が頻繁に起こり、50 ps 程度まで続く事を明らかにした。そこで、 $\text{Br}^-$  (<sub>interface</sub>) と  $\text{O}_3(\text{g})$  が界面に中間体  $[\text{O}_3\dots\text{Br}]^-$  (<sub>interface</sub>) ができる反応機構を組み込んだ速度論的モデル計算を行い、実験結果と一致する事を見出した。 $\text{Br}^-$  は表面偏析しているため、 $\text{Br}_2(\text{g})$  生成における界面反応の寄与は、バルクと同程度であると提案している。



Sakamoto らは、キャビティリングダウン分光法 (CRDS) を用いて、 $\text{O}_3(\text{g})$  と  $\text{I}^-$  の不均一反応による  $\text{I}_2(\text{g})$  生成の研究を行った<sup>[22]</sup>。通常の高感度レーザー検出法では高い真空度が必要であるなど、実際の気環境条件とは一致しない実験条件がほとんどであるが、CRDS を用いる事により、気圧条件下で、気液界面での反応により気相中に生成したラジカルや微量生成物を直接高感度検出することができるようになる。実験では、図 4 の装置のチャンバーに  $\text{KI}$  水溶液をためて、その上部より  $\text{O}_3(\text{g})$  を流すことにより生成する  $\text{I}_2(\text{g})$  と  $\text{IO}\cdot(\text{g})$

が直接検出された。

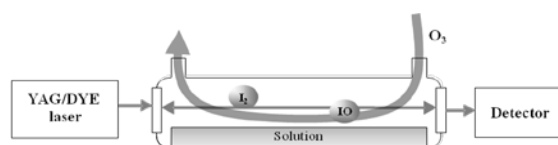


図 4  $\text{O}_3(\text{g})$  と  $\text{I}^-$  の不均一反応測定用キャビティリングダウン分光システムの模式図

得られた結果より図 5 に示した反応機構が提案されている。図より、 $\text{I}_2(\text{g})$  放出メカニズムには二つの経路がある。一つは  $\text{HOI}$  と  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}^+$  による生成であり、もう一つは、 $\text{IO}_3^-$  と  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}^+$  による生成である。両経路とも、以前から提唱されている反応である。 $\text{IO}\cdot(\text{g})$  放出メカニズムとしては、中間体  $[\text{IOOO}]^-$  (<sub>interface</sub>) から  $\text{IO}\cdot(\text{g})$  を生成し、これが気相中に放出されたと考えられる。この反応は  $\text{IO}^-$  生成と競合して起こるが、同時に生成する  $\text{O}_2$  が不安定なため、不利な反応であると予想される。このことは観測された  $\text{I}_2(\text{g})$  生成量が  $\text{IO}\cdot(\text{g})$  よりも二桁多かった結果と一致している。また、 $\text{I}_2(\text{g})$  の放出過程で  $\text{H}^+$  が反応を促進できるのに対し、 $\text{IO}\cdot(\text{g})$  放出には  $\text{H}^+$  の関与がないことが予想される。実際に、 $\text{IO}\cdot(\text{g})$  生成量は酸性条件下で変化がなかったが、 $\text{I}_2(\text{g})$  は pH が低下するに従って生成量が増加している。以上より、以下の反応機構が主であると考えられている。

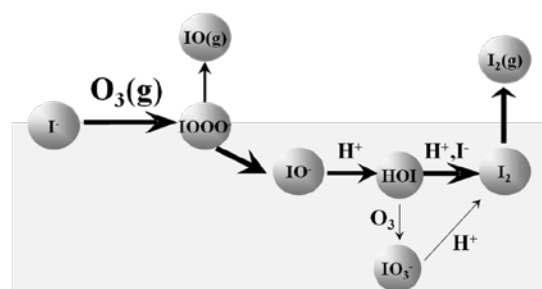
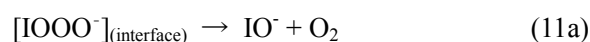
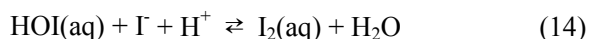


図 5  $\text{O}_3(\text{g})$  と  $\text{I}^-(\text{aq})$  の反応による  $\text{IO}(\text{g})$  と  $\text{I}_2(\text{g})$  生成機構において提案されているメカニズム





1章で述べたように、海洋上の  $\text{I}_2(\text{g})$  や  $\text{IO}\cdot(\text{g})$  生成源は生物由来のみでは説明できておらず、この反応によって説明できるかもしれない。

これらの結果より、界面ではバルクと異なり、表面偏析したハロゲン化物イオンとオキシダントガスが特異的な中間体を生成し、ハロゲン種の気相への放出機構に大きな影響を与えている事が明らかとなった。続いて、実際の環境中では、ハロゲン化物イオンだけでなく、様々な有機物も境界層に存在しているので、それらが界面反応にどのような影響を及ぼすかについての研究を紹介する。

#### 4. 有機物が気液界面反応に及ぼす影響

海洋表面マイクロ層、海塩エアロゾルの境界層や河川には、多様な有機物が含まれている。主要な有機物として、海水表面に多く見られる脂肪酸、脂肪アルコールや、河川近くなどで多く含まれるフルボ酸、フミン酸などが挙げられる。フルボ酸とは、植物などが微生物により分解されてできる腐植物質のうち、酸によって沈殿しない無定形高分子有機酸であり、フェノール様の部位やカルボキシル基を沢山有している<sup>[11,25,26]</sup>。境界層の有機物はガスの液相への取り込みに影響を及ぼすため、これまでに多くの研究がなされ、総説によくまとめられている<sup>[27-29]</sup>。ここでは、これらの総説に記載されていない、境界層に存在する有機物が  $\text{O}_3(\text{g})$  と  $\text{I}^-$  の反応により  $\text{I}_2(\text{g})$  を放出する反応機構に及ぼす影響について最近の研究を紹介する。有機物が反応に及ぼす影響としては、気相  $\text{I}_2(\text{g})$  生成の抑制効果と増強効果が考えられる。まずは、抑制効果が現れた系について述べる。

Reeser らは、酸性条件下における、オクタノールを含む  $\text{I}^-$  水溶液と  $\text{O}_3(\text{g})$  との反応による気相と液相の  $\text{I}_2(\text{g}$  and  $\text{aq})$  生成量を調べた<sup>[9]</sup>。気相  $\text{I}_2(\text{g})$  は吸収分光法で測定され、液相  $\text{I}_2(\text{aq})$  も同様に吸収分光法を用いて測定した  $\text{I}_3^-(\text{aq})$  の濃度から算出されている。液相中では、以下の平衡状態にあるた

めである。



オクタノールを加えると全  $\text{I}_2$  生成量は微増したが、気相に放出される  $\text{I}_2(\text{g})$  は約 50% 減少し、その分液相に存在する  $\text{I}_2(\text{aq})$  が増加する変化が現れた。オクタノールは水と比べて極性が低く、界面で極性の低い環境を作り出し、 $\text{I}_2(\text{aq})$  や  $\text{I}_3^-(\text{aq})$  を安定化させ、気相への放出を抑制しているためだと考えられている。

Hayase らは、フェノール類(フェノール、クレゾール、メキシフェノール)を添加したときの  $\text{O}_3(\text{g})$  と  $\text{I}^-$  の反応機構に及ぼす影響を調べた<sup>[30]</sup>。図6に、フェノールを添加したときの  $[\text{IO}\cdot(\text{g})]$  と  $[\text{I}_2(\text{g})]$  の時間変化を示す。横軸は測定時間であり、0 秒のときに  $\text{O}_3(\text{g})$  を暴露し始めている。破線で表わされているフェノールがないときに比べ、実線で表わされているフェノールがあるときは、 $[\text{IO}\cdot(\text{g})]$  と  $[\text{I}_2(\text{g})]$  ともに、大きく減少している事がわかる。この傾向は、 $\text{pH}\sim 3$  以上の範囲で全てに見られた。フェノー

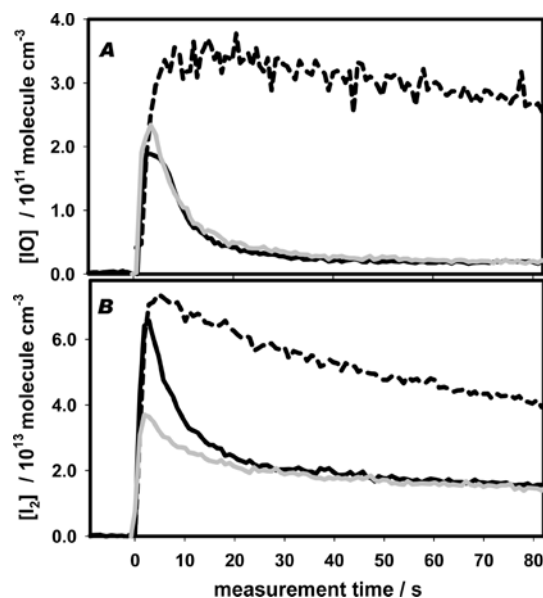


図6  $\text{O}_3(\text{g})$  ( $6.5 \times 10^{15}$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ ) と 5 mM NaI 溶液を  $\text{pH}\sim 6$  (破線) と 5 mM NaI + 1 mM M フェノール混合溶液を  $\text{pH}\sim 6$  (実線) と  $\text{pH}\sim 10$  (灰色実線) で反応させたときに生成した(A)  $[\text{IO}\cdot(\text{g})]$  と (B)  $[\text{I}_2(\text{g})]$  の時間依存 (Reprinted with permission from ref. [30]. Copyright 2010, American Chemical Society)

ル存在下では, [IO·(g)]が約1割以下に, [I<sub>2</sub>(g)]が約4割以下に抑制された. 反応機構は図7のように考えられる.

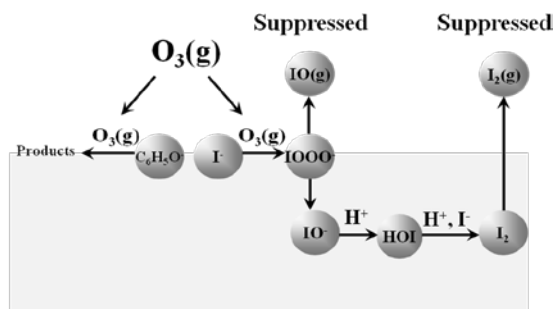
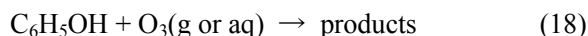
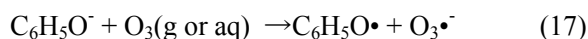


図7 フェノールを添加した I<sup>-</sup>(aq) 水溶液と O<sub>3</sub>(g)との反応による IO(g)と I<sub>2</sub>(g)生成機構において提案されているメカニズム

I<sup>-</sup>, フェノール (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH), フェノールイオン (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>)という三つの物質が O<sub>3</sub>(g)と反応しうる.



O<sub>3</sub>(g)との反応速度定数はそれぞれ,  $1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (I<sup>-</sup>),  $1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH),  $1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>)である<sup>[31,32]</sup>. I<sup>-</sup>は C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH に比べて極めて反応性が高いため, 反応当初 O<sub>3</sub>(g)は I<sup>-</sup>と優先的に反応する. フェノールは pH~10 付近で解離し C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>となるが, 中性や酸性条件では, ほとんどが C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH として存在している. I<sub>2</sub>を生成する過程で反応式(13)と(14)のようにプロトンを消費するため, 反応が進むと, 溶液の境界層はアルカリ性になる. すると C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH は C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>へと解離する.



C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>は I<sup>-</sup>と同程度 O<sub>3</sub>(g)との反応性が高いため, 競合して O<sub>3</sub>(g)と反応する. この結果, I<sup>-</sup>と O<sub>3</sub>(g)反応は抑制され, [IO·(g)], [I<sub>2</sub>(g)]ともに減少する. クレゾールとメキシフェノールについても同様の結果が得られている.

次に, 増強効果が現れた系について述べる.

Hayase らは, 有機酸(ヘキサン酸, オクタン酸, マロン酸, 酢酸)を添加したときの影響を調べた<sup>[33]</sup>. これらの酸を加えると, 酸を加えなかった場合と比較して, [I<sub>2</sub>(g)]は増加し, [IO·(g)]にはほとんど変化がなかった. 図8は, O<sub>3</sub>(g)を暴露して始めてから20秒後の[I<sub>2</sub>(g)]のpH変化をプロットした図である. 横軸は実験前の bulk pHである. pKaの異なるヘキサン酸 (pKa~4.8), マロン酸 (pKa<sub>1</sub>~2.9, pKa<sub>2</sub>~5.7)添加について実験が行われた. 酸のないときの[I<sub>2</sub>(g)]と比較すると, bulk pH~3あたりから, 点線で表される pKa 付近までの範囲で[I<sub>2</sub>(g)]の増加が見られる. つまり, pKaの前後における酸の解離状態の違いが, [I<sub>2</sub>(g)]増加メカニズムの鍵になっていると考えられる. 反応機構は図9のように考えられる.

溶液の pH が pKa よりも小さいとき, 酸はほとんどが解離していない状態で存在している. 有機

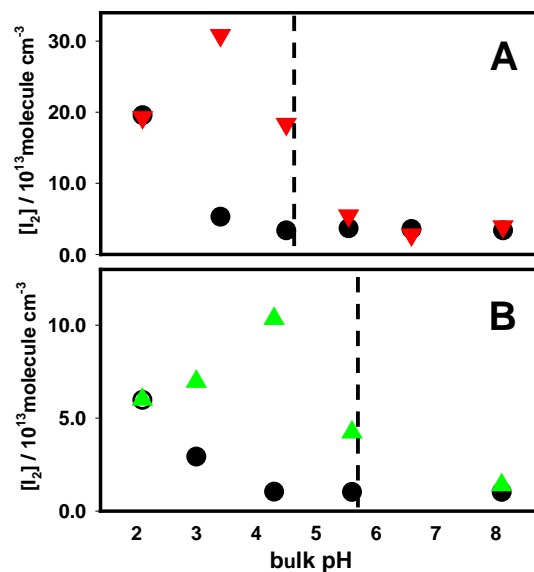


図8 O<sub>3</sub>(g) ( $4.8 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$ )と(A) 5 mM NaI 溶液(●), 5 mM NaI+ 10 mM ヘキサン酸混合溶液(▼), (B)  $3.5 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$  O<sub>3</sub>と 5 mM NaI 溶液(●), 5 mM NaI+ 10 mM マロン酸混合溶液(▲)を反応させたときに生成した [I<sub>2</sub>(g)]の pH 依存. …線は, pKa~4.8(ヘキサン酸), pKa<sub>2</sub>~5.7(マロン酸)を示している. (Reprinted with permission from ref. [33]. Copyright 2011, American Chemical Society)

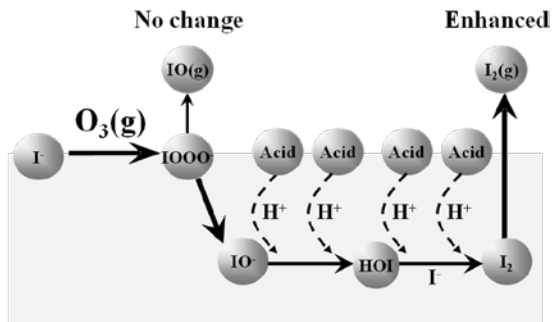
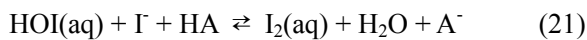
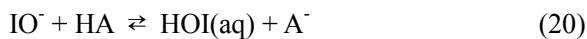


図 9 有機酸を添加した I(aq) 水溶液と O<sub>3</sub>(g) との反応による IO(g)と I<sub>2</sub>(g)生成機構において提案されているメカニズム

酸は O<sub>3</sub>(g)と反応しにくい物質であり、O<sub>3</sub>(g)は Iと優先的に反応する。この反応が進行すると 反応式(13)と(14)のようにプロトンが消費されて境界層がアルカリ性になる。すると、有機酸は解離し、プロトンを放出する。このプロトンが反応式(20)と(21)に示すように I<sub>2</sub>(g)生成過程に供給され、[I<sub>2</sub>(g)]は増加する。



オクタン酸、ヘキサン酸、マロン酸、酢酸の順で、[I<sub>2</sub>(g)]が増加効果が顕著であった。オクタン酸、ヘキサン酸は疎水部の長い構造をしており、溶液の表面に集まりやすい。一方で、マロン酸、酢酸は比較的溶解しやすい有機酸である。表面活性な有機酸ほど効果的に I<sub>2</sub>(g)生成量が増加している。これは表面反応への寄与であることを示しており、水溶液表面の Iと O<sub>3</sub>(g)の不均一反応に対し、有機酸がプロトンを供給していることを裏づけている。

これらの結果より、有機物は境界層の環境を変化させ、また反応に関与する事によって、ハロゲンガス放出機構に大きな影響を与えている事が示された。

## 5. まとめに代えて

本稿では、大気化学に関連する気液界面反応機構についての研究を紹介した。気液界面の物

理・化学的性質はバルクとは大きく異なり、そこで起こる化学反応も特徴的であること、そして、これらの界面反応が大気環境に少なからず影響を及ぼしていることが明らかになりつつある。また、共存する化学種がさらに反応を複雑化している事も分かってきた。

最後に、分子線を用いた衝突実験により、大気化学と関わりの深い気液界面反応を研究した例を紹介して終わりにしたい。Nathanson らは、五酸化二窒素(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)や塩化水素(HCl)が硫酸液体の反応について、液相にブタノールやヘキサノールを混合し、その反応に及ぼす影響について研究を行なった<sup>[34,35]</sup>。分子線を回転するホイールを硫酸溶液に浸漬して生成した液膜に照射し、散乱した分子を四重極質量分析計で測定する手法である。N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g)の分子線を衝突させると、表面に存在するアルコール類の立体障害により N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g)の HNO<sub>3</sub>(g)への加水分解反応は抑制された。一方、HClの取り込みは、アルコールの OH 基が追加のプロトン付加サイトとして寄与するために促進された。

本稿ではこのような気相成分測定の研究を中心に例示したが、境界層成分を測定することも、気液界面での不均一反応機構の解明にとって有用な情報をもたらしてくれる。そのため、ESI-MS を改造した装置<sup>[36-38]</sup>や、パルス電場を用いて液滴表面に生成したイオンを質量分析法により測定する装置<sup>[39]</sup>などが開発されている。実際の環境下の反応を考えた時、ここで紹介した以外の化学種はどのような影響を与えるのか、温度を変化させるとどうなるのか、光を照射するとどのような影響があるのか、研究すべき課題はまだ多く残されている。さらに、分子スケールでの気液界面反応機構の理解は、大気化学だけでなく物理化学にとっても興味深いテーマであり、今後もさらなる発展が期待される。本稿により、読者の皆さまが、本研究分野に少しでも興味を持っていただけましたら望外の幸せです。

## 謝辞

本論文中での著者の研究成果は、川崎昌博客

員教授(総合地球環境学研究所), 江波進一准教授(京都大学), Agustín J. Colussi 博士, Michael. R. Hoffmann 教授(以上, カリフォルニア工科大学)との共同研究によるものであり, ここに感謝を申し上げたい. 本稿を執筆するにあたって, 川崎昌博客員教授, 江波進一准教授には有益な助言を与えていただきました. 著者の研究成果の一部は, 倉田記念日立科学技術財団の助成を受けて行なわれた.

### 参考文献

- [1] B. J. Finlayson-Pitts, *Anal. Chem.* **82**, 770 (2010).
- [2] K. A. Read et al., *Nature* **453**, 1232 (2008).
- [3] A. S. Mahajan et al., *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 4611 (2010).
- [4] E. M. Knipping et al., *Science* **288**, 301 (2000).
- [5] E. K. Frinak and J. P. D. Abbatt, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10456 (2006).
- [6] S. Enami et al., *J. Phys. Chem. A* **111**, 8749 (2007).
- [7] N. W. Oldridge and J. P. D. Abbatt, *J. Phys. Chem. A* **115**, 2590 (2011).
- [8] E. O'Neill and R. Z. Hinrichs, *J. Geophys. Res.-Atmos.* **116**, 9 (2011).
- [9] D. I. Reeser and D. J. Donaldson, *Atmos. Environ.* **45**, 6116 (2011).
- [10] S. Ghosal et al., *Science* **307**, 563 (2005).
- [11] J. I. Hedges and J. M. Oades, *Org. Geochem.* **27**, 319 (1997).
- [12] R. A. Duce and E. J. Hoffman, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **4**, 187 (1976).
- [13] P. Kebarle and L. Tang, *Anal. Chem.* **65**, A972 (1993).
- [14] P. Kebarle and U. H. Verkerk, *Mass Spectrom. Rev.* **28**, 898 (2009).
- [15] J. Cheng et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 25598 (2006).
- [16] J. Cheng et al., *J. Phys. Chem. B* **112**, 7157 (2008).
- [17] P. Jungwirth and D. J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **105**, 10468 (2001).
- [18] S. Gopalakrishnan et al., *J. Phys. Chem.* **B109**, 8861 (2005).
- [19] M. Mucha et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 7617 (2005).
- [20] C. D. Wick and O. T. Cummings, *Chem. Phys. Lett.* **513**, 161 (2011).
- [21] S. W. Hunt et al., *J. Phys. Chem. A* **108**, 11559 (2004).
- [22] Y. Sakamoto et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 7707 (2009).
- [23] A. Yabushita et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 4844 (2009).
- [24] A. Laskin et al., *Science* **301**, 340 (2003).
- [25] J. Ephraim et al., *Environ. Sci. Technol.* **20**, 354 (1986).
- [26] J. A. Leenheer and J. P. Croue, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 18A (2003).
- [27] D. J. Donaldson and V. Vaida, *Chem. Rev.* **106**, 1445 (2006).
- [28] C. E. Kolb et al., *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 10561 (2010).
- [29] P. Davidovits et al., *Chem. Rev.* **111**, PR76 (2011).
- [30] S. Hayase et al., *J. Phys. Chem. A* **114**, 6016 (2010).
- [31] J. Hoigne and H. Bader, *Water Res.* **17**, 173 (1983).
- [32] J. Hoigne and H. Bader, *Water Res.* **17**, 185 (1983).
- [33] S. Hayase et al., *J. Phys. Chem. A* **115**, 4935 (2011).
- [34] G. M. Nathanson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 231 (2004).
- [35] S.-C. Park et al., *Accounts Chem. Res.* **42**, 379 (2009).
- [36] S. Enami et al., *Chem. Phys. Lett.* **455**, 316 (2008).
- [37] S. Enami et al., *J. Phys. Chem. A* **114**, 5817 (2010).



[38] 藪下彰啓 他, エアロゾル研究 **26**, 214 (2011)

[39] H. I. Kim et al., J. Am. Chem. Soc. **132**, 2254 (2010)

### **Reaction mechanisms at the air/water interface in atmospheric chemistry**

**Akihiro Yabushita**

Heterogeneous reactions involving sea water and sea salt aerosols influence the chemical composition of the atmosphere. The reactions of halogen anions with oxidant gases at the interface between the air and the salt solution, which is comprised of the sea and aerosol particles, have been proposed to be responsible for the release of reactive halogens into the atmosphere. Reactive halogens deplete ozone in the marine boundary layer. Previous studies partly revealed unexpected features of gas-liquid interactions including enhanced reactivity, the presence of surface complexes and an enhanced anion concentration, which don't occur in bulk solutions. Here, I review a recent progress for molecular-level understanding of reaction mechanisms at the air/water interface using theoretical and experimental studies.

## 衝突論ノート

## VIII. 低エネルギー衝突でも摂動論

## - たかがボルン近似, されどボルン近似 -

島村 勲

理化学研究所原子物理研究室

shimamura@ribf.riken.jp

平成 23 年 10 月 19 日 原稿受付

## 1 結構やっかいなボルン近似

高エネルギー散乱の表題の下にボルン近似を説明する教科書があります。これは誤った印象を与えます。低エネルギー衝突に使うと、簡単に計算できるからとひどいことをするとか、それで良い結果が出ればたまたまさと即座に片付ける、そんな短絡的な考えでは大間違いを犯しかねません。尤も、実験値を良く再現する近似をやみくもに信仰するのも同じ穴のむじなですが。

ボルン近似は単なる 1 次摂動論です。散乱振幅などをポテンシャルにつきべき級数展開した、いわゆるボルン級数の初項に過ぎません。この級数が収束し、初項だけでほぼ再現できるぐらいにポテンシャルの効果が弱ければ良いのです。別に、高エネルギー衝突の条件が必須ではありません(第 6, 7 節)。低エネルギー散乱でボルン級数が収束する条件も導けます(第 8 節)。

逆に、高エネルギー衝突でもボルン級数が発散すれば論理的にボルン近似は破綻します。ラザフォード断面積を再現するクーロン散乱のボルン近似も、実はそういう、理論的根拠のない近似なのです(第 8 節)。高エネルギーになると 1 次ボルン近似に 2 次の項が打ち勝つ奇妙な例もあります(第 8 節)。衝突エネルギーに拘わらずボルン断面積がゼロで使い物にならない過程もあります(第 8 節)。単純なようで結構やっかいなことが多々あるのがボルン近似、ボルン級数です。

今回はまず物理的解釈に注意を払いながらボルン近似の入門的解説にかなりの誌面を割き(第 2-5 節)、その後、いくつかの話題を紹介します。

## 2 ポテンシャル散乱のボルン近似

量子力学の摂動論ですから、考えている物理系のハミルトニアン  $H$  を基本部分  $H_0$  と弱い摂動  $H'$  に  $H = H_0 + H'$  と分解します。ポテンシャル散乱、つまりポテンシャル場  $V(\mathbf{r})$  による質量  $\mu$  の粒子の散乱なら、運動エネルギー演算子  $T = -(\hbar^2/2\mu)\Delta_{\mathbf{r}}$  を  $H_0$  として選び、 $V(\mathbf{r})$  を摂動として扱きましょう。また、相対距離ベクトル  $\mathbf{r}$  に依る相互作用  $V(\mathbf{r})$  を及ぼし合う二つの粒子間の弾性衝突なら、換算質量を  $\mu$  として、相対運動エネルギー演算子  $T = -(\hbar^2/2\mu)\Delta_{\mathbf{r}}$  を  $H_0$  とし、 $V(\mathbf{r})$  を摂動とします。

無摂動状態 ( $T$  の固有関数) の平面波  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$  から別の平面波  $\exp(i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r})$  への遷移を考えます。 $\mathbf{r}$  に関する運動の運動量ベクトル変化(図 1)

$$\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{k}' \quad (1)$$

を入射粒子からポテンシャル場への、または 2 粒子間の相対運動から内部運動への移行(移動)運動量と呼びます[1]。非弾性衝突でも同じです。仲間内では momentum transfer の語順通り「運動量移行」と呼んでいます。 $\hbar$  は本質的でないので、以下、波数と運動量を区別せずに説明します。始め  $\mathbf{k}$  方向に、そして遷移(散乱)後には  $\mathbf{k}'$  方向に運動するので、ベクトル  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  の間の角度が散乱角  $\theta$  で、弾性散乱  $k' = |\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}| = k$  では

$$q = 2k \sin(\theta/2) \quad (2)$$

と書けます。前方運動量損失割合  $q_{\parallel}/k$ 、つまり移行運動量ベクトル  $\mathbf{q}$  の初期運動方向成分  $q_{\parallel} = k - k' \cos \theta$  (図 1) の  $k$  に対する比を角分布

$d\sigma/d\omega$  で平均すれば前方運動量移行断面積

$$\sigma_m = \int \left( \frac{q_{\parallel}}{k} \right) \frac{d\sigma}{d\omega} d\omega = \int \left( 1 - \frac{k'}{k} \cos\theta \right) \frac{d\sigma}{d\omega} d\omega \quad (3)$$

が得られます．弾性散乱なら  $k'/k = 1$  です．

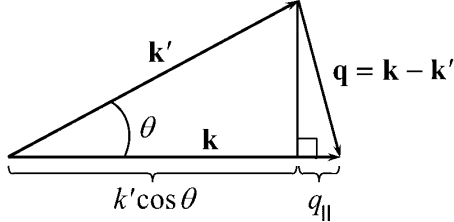


図1. 入射波, 散乱波の運動量と移行運動量  $q$  .

運動量が  $k \rightarrow k'$  と変わるポテンシャル散乱の微分断面積  $d\sigma(k \rightarrow k')/d\omega$  は摂動  $V(\mathbf{r})$  による平面波間の遷移確率に比例します．1次摂動論では

$$\frac{d\sigma^B(k \rightarrow k')}{d\omega} = |f^B(k \rightarrow k')|^2, \quad (4)$$

$$f^B(k \rightarrow k') = C_a (e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} |V(\mathbf{r})| e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) \quad (5)$$

$$= C_a \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6)$$

と表せ, 散乱振幅  $f^B(k \rightarrow k')$  の係数は

$$C_a = -\mu/(2\pi\hbar^2) \quad (7)$$

となることが理論的に導けます [1-3] .

式(5)で  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  の替りに散乱の効果を含む正しい波動関数  $\psi(\mathbf{r})$  を使えば正しい散乱振幅が得られます [1-3] . 逆に, その正しい式で  $\psi(\mathbf{r})$  を無摂動の  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  で近似したのが  $V(\mathbf{r})$  の1次まで正しい散乱振幅の近似式(5), (6) だと言えます .  $\psi(\mathbf{r})$  を摂動展開して  $V(\mathbf{r})$  の  $n-1$  次まで取り入れれば  $n$  次まで正しい第  $n$  次ボルン近似の散乱振幅を得ます . 式(5), (6) は第1次ボルン近似, 略してボルン近似, また平面波ボルン近似とも呼びます .

ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  の漸近形がクーロン型なら,  $H_0$  としてクーロン相互作用下でのハミルトニアンを使い, 残りの短距離型ポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  を  $H'$  と扱うべきです . それを無摂動のクーロン波動関数二つで挟み積分すれば,  $v(\mathbf{r})$  についての1次摂動近似, クーロン波ボルン近似を得ます .

$V(\mathbf{r})$  を  $C$  倍すれば散乱振幅(6)も  $C$  倍, 断面積(4)は  $C^2$  倍され  $V(\mathbf{r})$  の符号に依りません . 第2次ボルン近似の散乱振幅は  $V(\mathbf{r})$  の1次と2次の項の和なので微分断面積はその交差項,  $V(\mathbf{r})$  の

3次項を含み,  $V(\mathbf{r})$  の符号に依存します . 次節で述べる一般の散乱問題でもこの事情は同じなので, 相互作用の符号が反転する電子衝突と陽電子衝突の直接過程の断面積がある衝突エネルギー以上で一貫して等しくなるならば, そこでは1次ボルン近似が成立していると推定されます .

微分断面積は一般に散乱エネルギー  $E$  と散乱角  $\theta$  の2変数関数ですが, ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  が球対称ならボルン近似(4)は  $q$  にしか依りません . 各  $E$  での微分断面積を  $q$  の関数として描けば, ボルン近似が成り立つ限り, 一つの普遍曲線に乗ります . 逆に, 普遍曲線に乗ることが確認できればボルン近似の成立が推定できます .

式(6)は定数係数を除き相互作用  $V(\mathbf{r})$  のフーリエ変換です . ボルン散乱振幅の本質は相互作用の運動量表示なのです . フーリエ逆変換した  $V(\mathbf{r})$  の運動量分布の各  $q$  成分が移行して散乱  $k \rightarrow k' = k - q$  を起こし, この運動量分布に比例した散乱振幅  $f^B(k \rightarrow k')$  を生じます .

例えば電荷  $ze, Ze$  間のクーロンポテンシャルなら, そのフーリエ分解(複号はどちらでも同じ)

$$V_C(r) = \frac{zZe^2}{r} = \frac{zZe^2}{2\pi^2} \int e^{\pm i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} p^{-2} d\mathbf{p} \quad (8)$$

を式(6)に代入し, 本シリーズ第1回 [4] に述べた平面波間の「正規直交」関係の3次元版

$$(e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}, e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}) = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{p}) \quad (9)$$

を使えば  $\mathbf{p} = \mathbf{q}$  の成分だけが抽出され,

$$\begin{aligned} f^B(k \rightarrow k') &= C_a \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} V_C(r) d\mathbf{r} \\ &= \alpha \int \left[ (2\pi)^{-3} \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right] p^{-2} d\mathbf{p} \\ &= \alpha \int \delta(\mathbf{q} - \mathbf{p}) p^{-2} d\mathbf{p} = \alpha/q^2, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\alpha = -2\mu z Z e^2 / \hbar^2 \quad (11)$$

となります(実は, フーリエ変換と逆変換の関係を導いたに過ぎません) . 式(10)は実数なので位相は間違いですが, ラザフォード断面積を再現します [5] . これには相互作用の長距離性から諸々の議論がありますが, 教科書 [2] はこれを全くの偶然と断じます(第8節) . なお, 短距離型ポテンシャルが混じるとその効果との干渉を表す上でクーロン散乱振幅の位相の誤りは深刻です . 同種粒子同士の衝突でもこの位相の誤りが本来は顕著な干渉効果を失わせてしまいます [5] .

### 3 非弾性過程のボルン近似

電子,陽電子,陽子,反陽子,裸の原子核などの単一粒子と中性原子との衝突で起こる励起,脱励起過程を考えます.入射粒子と標的原子の相互作用  $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t)$  は原子核-入射粒子間の相対座標  $\mathbf{r}$  と原子内諸電子の座標(すべて含めて一つの文字  $\mathbf{r}_t$  で表します)との関数ですが,これを摂動として扱います.無摂動系は状態  $n$  にある孤立原子  $\phi_n(\mathbf{r}_t)$  と,それと相互作用せずに自由運動をする相対運動の平面波  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$  です.両方の運動が独立なら全体の波動関数は両方の波動関数の積です.したがって,前節と同様に1次摂動論から次の平面波ボルン近似が得られます:

$$\frac{d\sigma^B(n\mathbf{k}\rightarrow n'\mathbf{k}')}{d\omega} = \frac{k'}{k} |f^B(n\mathbf{k}\rightarrow n'\mathbf{k}')|^2, \quad (12)$$

$$f^B(n\mathbf{k}\rightarrow n'\mathbf{k}') = C_a(\phi_{n'}(\mathbf{r}_t)e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}|V(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t)|\phi_n(\mathbf{r}_t)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) \quad (13)$$

$$= C_a \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{V}_{n'n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (14)$$

$$\mathcal{V}_{n'n}(\mathbf{r}) = \int \phi_{n'}^*(\mathbf{r}_t) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}_t) \phi_n(\mathbf{r}_t) d\mathbf{r}_t. \quad (15)$$

状態  $n$  から  $n'$  への遷移を起こす有効ポテンシャル  $\mathcal{V}_{n'n}(\mathbf{r})$  についての1次摂動近似(6)という物理的意味を式(14)は表し,その本質は  $\mathcal{V}_{n'n}(\mathbf{r})$  の運動量表示で,移行運動量ベクトル  $\mathbf{q}$  だけの関数になります.さらに標的がランダムな向きを向いていればこれにつき平均すると  $\mathbf{q}$  の大きさ  $q$  だけの1変数関数になります[6].

入射粒子にも内部構造があれば,その初期状態と終状態の波動関数をそれぞれ  $\phi_n(\mathbf{r}_t)$ ,  $\phi_{n'}(\mathbf{r}_t)$  に掛けておけばその遷移も同時に扱えます.

ここまでは相互作用の具体形について何も指定しておらず,ごく一般的な話です.変数  $\mathbf{r}_t$  や波動関数  $\phi_n(\mathbf{r}_t)$  の定義を適切に変更すれば,原子標的に限らず,例えば断熱近似が妥当な分子の振動状態遷移,回転状態遷移や,電子・振動・回転運動が結合した断熱近似なしの分子状態間の遷移にも使えます.もちろん,原子系,分子系に限らず,一般の量子論的散乱の摂動論です.

式(14)は  $\mathbf{r}_t$  積分(15)を先に行った結果です.しかし,荷電粒子衝突による原子や分子の電子状態遷移では,つまり標的との全相互作用が個々のクーロン相互作用の和である限り,逆に  $\mathbf{r}$  の積分を先に行うと別の物理的意味が見えてきます.

### 4 荷電粒子による電子状態遷移

ある標的内電子の座標を  $\mathbf{r}_i$ , これと電荷  $ze$  をもつ入射粒子との相対距離ベクトルを  $\mathbf{x}_i = \mathbf{r} - \mathbf{r}_i$  とし,その間に働くクーロン相互作用  $V_C(x_i) = -ze^2/x_i$  につき,一旦固定した  $\mathbf{r}_i$  を原点に選び直して,つまり積分変数を  $\mathbf{r}$  から  $\mathbf{x}_i$  にすり替えて式(13)(のうち電子  $i$  に関するポテンシャルの項)に含まれる  $\mathbf{r}$  積分を行います.被積分関数に  $1 = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}$  を掛けると

$$C_a(e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}|V_C(x_i)|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}})_\mathbf{r} = C_a \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V_C(x_i) d\mathbf{r} \\ = C_a e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_i} V_C(x_i) d\mathbf{x}_i \quad (16)$$

を得ますが,すでに式(10)で求めてあるフーリエ変換に基けば,  $(\alpha/q^2)e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}$  となります.変数  $\mathbf{r}$  で積分したので相対運動の平面波  $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$  が消えるのは当然ですが,替りに標的内電子に関する  $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}$  が現れたことがポイントです(次節).

残った仕事は式(16)を標的内全電子  $i$  につき加え合わせることで,  $\phi_{n'}^*(\mathbf{r}_t)\phi_n(\mathbf{r}_t)$  を掛けて  $\mathbf{r}_t$  で(すべての  $\mathbf{r}_i$  で)積分することで,結局,

$$f^B(n\mathbf{k}\rightarrow n'\mathbf{k}') = (\alpha/q^2) \epsilon_{n'n}(\mathbf{q}) \quad (n' \neq n), \quad (17)$$

$$\epsilon_{n'n}(\mathbf{q}) = \left( \phi_{n'} \left| \sum e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \right| \phi_n \right) \quad (18)$$

を得ます[3,6].ただし,式(11)の  $\alpha$  で,  $Z$  は電子なので  $-1$  です.入射粒子と標的原子核の相互作用を落しましたが,  $n' \neq n$  の場合に話を限れば,その  $\mathbf{r}_t$  積分が  $\phi_{n'}(\mathbf{r}_t)$  と  $\phi_n(\mathbf{r}_t)$  の直交性からゼロになり,この相互作用は効きません.

散乱振幅(17)は二つの因子をもちます.一つは個々の標的内電子によるクーロン散乱振幅(10)で,これは原子構造に依りません.もう一つはクーロン散乱により運動量  $\mathbf{q}$  が標的内電子に移るとき標的が遷移  $n \rightarrow n'$  を起こす遷移振幅  $\epsilon_{n'n}(\mathbf{q})$  で,非弾性散乱形状因子と呼ばれます.標的のランダムな向きにつき平均すれば  $\epsilon_{n'n}$  は  $\mathbf{q}$  の大きさ  $q$  だけの関数になり,微分断面積は

$$\frac{d\sigma^B(n\mathbf{k}\rightarrow n'\mathbf{k}')}{d\omega} = \left(\frac{k'}{k}\right) \frac{\alpha^2}{q^4} |\epsilon_{n'n}(q)|^2 \quad (19)$$

と表せます.一定散乱角  $\theta$  では,衝突エネルギー  $E$  が高くなれば  $q^4 \propto E^2$  と言えます(図1).微分断面積は一般に  $E$  と  $\theta$  の関数なのに,ボルン近似では(速度比  $k'/k$  を除き)1変数  $q$  だけの関数になることはポテンシャル散乱と同じ事情です.

## 5 一般化振動子強度と非ボルン定理

$q$  が小さいとき式(18)で  $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \simeq 1+i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i$  が使え, また1の積分は状態  $n, n'$  間の直交性で消え,

$$\lim_{q \rightarrow 0} \left| \frac{\epsilon_{n'n}(q)}{qa_0} \right|^2 = \left| \left( \phi_{n'} \left| \sum \frac{z_i}{a_0} \right| \phi_n \right) \right|^2 \quad (20)$$

を得ます. ボア半径  $a_0$  を入れ, 全体を無次元量にしました.  $z_i$  は電子  $i$  の座標成分で, 電子と電磁波の相互作用を決める双極子モーメント  $-ez_i$  に比例するので, 式(20)の右辺にリュドベリ単位  $R (= 13.6 \text{ eV})$  の遷移エネルギー  $\Delta E_{n \rightarrow n'}/R$  を掛けると双極子振動子強度(dipole oscillator strength, DOS)  $f_{n \rightarrow n'}$  になります[3, 6]. そこで1変数  $q$  だけの関数である一般化振動子強度(generalized oscillator strength, GOS)

$$F_{n \rightarrow n'}(q) = \frac{\Delta E_{n \rightarrow n'}}{R} \left| \frac{\epsilon_{n'n}(q)}{qa_0} \right|^2 = \left( \frac{k}{k'} \right) \left( \frac{q}{\alpha a_0} \right)^2 \frac{\Delta E_{n \rightarrow n'}}{R} \frac{d\sigma^B(n\mathbf{k} \rightarrow n'\mathbf{k}')}{d\omega} \quad (21)$$

を定義すると, その極限が DOS になります:

$$\lim_{q \rightarrow 0} F_{n \rightarrow n'}(q) = f_{n \rightarrow n'}. \quad (22)$$

光学的禁制遷移ではこの極限は当然ゼロです.

GOSもDOSと同様無次元量です. またDOSを連続状態を含め全終状態  $n'$  に亘り加えれば原子内電子数  $N_e$  になるというトーマス-ライヒエクーン(Thomas-Reiche-Kuhn, TRK)総和則をGOSへ拡張したベーテ(Bethe)総和則

$$\sum_{n'} F_{n \rightarrow n'}(q) = N_e \quad (23)$$

が各  $q$  の値につき成り立ちます[6].

ボルン近似が成り立つかどうかには拘わらず, GOSの式(21)中でボルン近似微分断面積の代りに精確と思われる微分断面積を使って得られる  $\mathcal{F}_{n \rightarrow n'}(q, E)$  を「見かけの」一般化振動子強度(apparent GOS)と呼びます. これは一般に相対運動エネルギー  $E$  と散乱角  $\theta$ , または  $E$  と移行運動量  $q$  の2変数関数です. しかし, 高エネルギー領域で  $\mathcal{F}_{n \rightarrow n'}(q, E)$  が  $E$  に依らない  $q$  の普遍関数になれば, これが本当のGOS  $F_{n \rightarrow n'}(q)$  に一致し, ボルン近似が成り立つと推論してよいでしょう. その意味で,  $\mathcal{F}_{n \rightarrow n'}(q, E)$  は理論計算を全く使わずに測定結果だけに基づいてボルン近似の妥当性を推定できる便利な道具です.

見かけのGOSには驚くべき性質があります[6, 7]. ボルン近似が成り立たないどんな低エネルギー  $E$  でも, ラセター(Lassetre)の定理[7]

$$\lim_{q \rightarrow 0} \mathcal{F}_{n \rightarrow n'}(q, E) = f_{n \rightarrow n'} \quad (24)$$

が保証されるのです. ボルン近似が成立するかどうか気にせずに測り易いエネルギーで微分断面積を決めれば, 極限操作でDOSが, そして光吸収断面積が得られるのです.

ただ, 式(22)でも(24)でも, 極限  $q \rightarrow 0$  は現実にはあり得ません. 非弾性散乱で極限  $\theta \rightarrow 0$  での  $q$  の最小値は, 図1とエネルギー保存則から

$$q_{\min} = |k - k'| = \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{|\Delta E_{n \rightarrow n'}|}{k + k'} > 0 \quad (25)$$

となり, 決してゼロになりません.  $q \rightarrow 0$  は関数形を維持しながらの数学的操作に過ぎません.

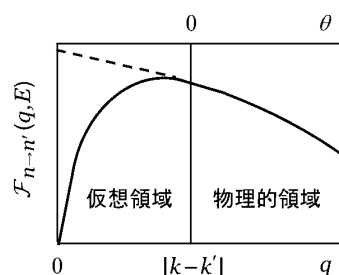


図2. ラセター定理の誤った応用例. 禁制遷移のみかけの一般化振動子強度  $\mathcal{F}_{n \rightarrow n'}(q, E)$  が移行運動量  $q$  の仮想領域に極大をもてば物理的領域での実測値を点線のように外挿できない. 一般化振動子強度  $F_{n \rightarrow n'}(q)$  でもこれは起こり得る.

光学的禁制遷移で  $q \rightarrow 0$  とともに  $\mathcal{F}_{n \rightarrow n'}(q, E)$  がゼロに近づく振舞が図2のように  $q < |k - k'|$  (仮想領域)で初めて現れる場合, 実現できる  $q$  の範囲内(物理的領域)での値を破線のように外挿すれば許容遷移と誤判断してしまいます. 許容遷移でも, 仮想領域での  $\mathcal{F}_{n \rightarrow n'}(q, E)$  の形によっては物理的領域での情報だけから決めた極限値は間違いかも知れません. GOS  $F_{n \rightarrow n'}(q)$  についても同じ注意が必要です. 小さな  $q$  に鋭いピークをもち, それより大きな  $q$  でしか実測値がなければ誤った外挿を行いかねない許容遷移, 禁制遷移のGOSの実例が文献[8]などに見られます. ただ, 式(25)によれば, 電子, 陽電子等の軽い粒子が励起しきい値よりかなり高いエネルギーで衝突するときには  $q_{\min}$  は小さく, 小角まで測定すれば多くの場合, 極限操作が信頼できます.

なお、近似的には禁制遷移のように見えても、正確には許容遷移になる例がいろいろあります。例えば、式(20)右辺の双極子演算子は1電子演算子なので、1光子過程では1電子しか励起、脱励起できません。でも、実際には原子や分子の独立電子近似からのずれ、電子相関効果により2電子励起配置が光学的許容状態に混じり、2電子励起が起こり得ます。この事情はやはり1電子演算子である  $e^{iq \cdot r_i}$  についても同じで、非弾性散乱形状因子(18)で標的波動関数に電子相関効果を入れて初めて2電子励起を起こせます。

光学的許容状態が相対論補正で禁制状態に混じったり、分子の振動運動と電子運動が絡み合っ(振電結合, vibronic coupling)混じることもあります。GOSの $q$ 依存性にも、禁制遷移らしく極大をもつ形と許容遷移的前方増大型が共存することもあります。そんな場合でも、 $q \rightarrow 0$ で光学極限に近づく一般則は当然破れません。

## 6 低エネルギー電子-分子衝突

低エネルギー電子または陽電子と中性極性分子(双極子モーメントベクトル $D$ )との散乱を考えます。相互作用は漸近的に双極子相互作用

$$V(\mathbf{r}) \sim V_d(\mathbf{r}) = \mp e\mathbf{r} \cdot \mathbf{D}/r^3 \quad (26)$$

になります。 $r$ は分子の重心から測った入射粒子の位置ベクトル、複号は電子なら負、陽電子なら正です。これは非常に長距離型のポテンシャルで、分子から遠く離れた道筋をゆっくり通る粒子(遠方衝突)でもすそ野部分の弱い相互作用によりわずかに散乱されます(図3)。この弱い小角散乱は摂動論で良く近似されるはずで、

双極子相互作用(26)は分子の向きに依るので、これを受ければ分子は回転運動を変化させます。2原子分子か線形分子ならその回転状態( $j, m$ )は線形回転子、つまり球面調和関数  $Y_{jm}(\Theta, \Phi)$  で表せるのでそれを回転遷移の始状態、終状態としてポテンシャル(26)とともに遷移ポテンシャル  $V_{j'm',jm}(\mathbf{r})$  の式(15)に代入し( $\mathbf{r}_i$ が $(\Theta, \Phi)$ に $\phi_n$ が $Y_{jm}$ に対応)、それに基づき散乱振幅(14)を計算します。縮退回転副準位 $m$ を区別しなければ、

$$\frac{d\sigma^B(j \rightarrow j')}{d\omega} = \frac{4}{3} \left(\frac{k'}{k}\right) \frac{j_{>}}{2j+1} \frac{(D/ea_0)^2}{q^2} \delta_{j',j\pm 1} \quad (27)$$

が得られます[9]。ここで  $j_{>} = \max(j, j')$  です。

双極子相互作用による1次摂動なので、回転量子数変化  $\Delta j$  が $\pm 1$ の非弾性遷移だけ許されます。NH<sub>3</sub>分子のような対称コマでは、励起回転準位に限り回転弾性散乱も起こります。

注意すべきは角度依存性  $q^{-2}$  です。小角散乱、遠方衝突ほどその幾何学的面積が増え、弱い散乱でも多く寄せ集めた結果、微分断面積が大きくなります。大きな断面積が強い散乱を意味するわけではなく、これはボルン近似が破れる理由になりません。なお、非弾性散乱なので  $\theta \rightarrow 0$ でも $q$ はゼロでない最小値  $q_{\min}$  に近づき(第5節)、断面積は発散しませんが、回転準位間隔は非常に狭いので  $q_{\min}$  は小さく、 $\theta \rightarrow 0$ で巨大断面積になります。励起状態にある対称コマなら弾性散乱で  $q \rightarrow 0$ となり、また依存性  $q^{-2}$  は線形回転子と共通なので、微分断面積も積分断面積も発散します。これはボルン近似の欠陥によるものではなく、厳密な散乱解でも起こる発散です。

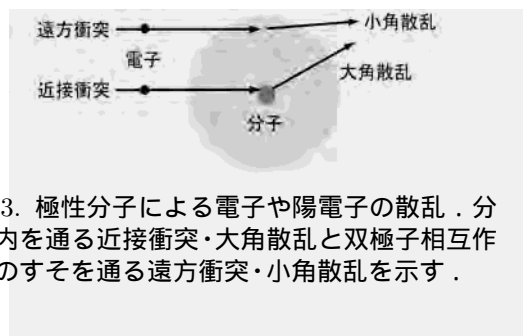


図3. 極性分子による電子や陽電子の散乱。分子内を通る近接衝突・大角散乱と双極子相互作用のすそを通る遠方衝突・小角散乱を示す。

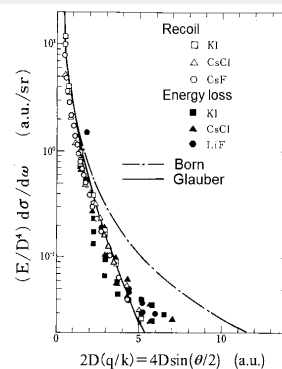


図4. 低エネルギー電子衝突による極性分子の回転遷移: 換算移行運動量に対する換算微分断面積。記号: 2種類の実験手法による3分子の結果。---: 相互作用(26)による1次ボルン近似。- - -: 近似的に高次項を入れた結果。

強い極性をもつ3種の分子による  $E = 1.8 \sim 20$  eVの電子の散乱を電子エネルギー損失分光法と分子線の反跳を観測する方法により測った結果

を換算移行運動量に対する換算微分断面積として図4に示します。こうすると  $D$  や  $E$  の異なるボルン断面積 (27) を一つの普遍曲線で表せます。測定不可能な極端に前方の散乱以外、 $k' = k$  と言えるからです。またこのとき終状態  $j'$  につき加えた断面積は (式 (27) もそうですが) 一般に始状態  $j$  に依らず、気体分子が多くの  $j$  に分布していることを気にせず測定値とボルン近似を比較できます。実験値は小角ではボルン近似の一点鎖線に乗り、 $\theta$  が増えると高次項を近似的に取り入れた実線に沿っています。

## 7 低エネルギーしきい則

しきいエネルギー  $E_{\text{th}}$  をもつ励起過程で、励起後の入射粒子と標的との相対運動で許される最小角運動量子数を  $l'$  とすると、相互作用が短距離型なら、励起後の相対運動エネルギー  $E - E_{\text{th}}$  が小さい領域では、この過程の断面積は

$$\sigma \propto (E - E_{\text{th}})^{l'+1/2} \quad (28)$$

と書けるいうウィグナーのしきい則 (threshold law) が導けます [10]。『ウィグナーが導いた』しきい則だとしてある教科書もあります。でも、必ず引用される原論文 [10] には、これは周知の事実で多くの論文に示されていると書いてあり、誰が最初に導いたかはっきりしません。

ウィグナー則 (28) によれば  $E - E_{\text{th}}$  が小さければ断面積は小さいので、低エネルギーにも拘わらず摂動近似が成立します。そこでボルン近似 (13) で平面波  $e^{ik \cdot r}$ 、 $e^{ik' \cdot r}$  を部分波分解し、球ベッセル関数  $j_l(kr)$ 、 $j_{l'}(k'r)$  で表される部分波で  $k'r \propto (E - E_{\text{th}})^{1/2}r$  が小さいときの主要項  $j_{l'}(k'r) \propto (k'r)^{l'}$  を使います。相互作用  $V_{n'n}(\mathbf{r})$  が短距離型なら  $\mathbf{r}$  での積分は有限範囲内だけで重要なので、 $k'$  が非常に小さければ十分小さい  $k'r$  しか積分 (13) に効かないからです。すると散乱振幅の部分波成分 ( $l', l$ ) は

$$f_{ll}^B \propto \int_0^\infty (k'r)^{l'} j_l(kr) V_{n'n}(\mathbf{r}) r^2 dr \propto k'^{l'} \quad (29)$$

と分かります。最小の  $l'$  の項が主要項なので、励起断面積は  $(k'/k)|f|^2 \propto k'^{(2l'+1)}$  と書け、式 (28) がボルン近似により再現されました。

なお、ウィグナー則の長距離力への修正版もボルン近似を使って導かれています [11]。

## 8 ボルン級数が収束しない

ボルン近似の成立条件、ボルン級数の収束条件の厳密な議論は難しい問題ですが、ポテンシャル散乱での簡単な物理的考察例があります [2]。断面積や散乱振幅を直接調べるのを避け、波動関数  $\psi(\mathbf{r})$  の平面波からのずれが小さければ  $\psi(\mathbf{r})$  のボルン級数が収束し、散乱振幅も収束するはずという十分条件の議論です。強さ  $\sim V_0$ 、到達距離  $\sim a$  の短距離型ポテンシャルならば、

$$\text{低エネルギー散乱の場合: } V_0 a^2 / (\hbar^2 / \mu) \ll 1,$$

$$\text{高エネルギー散乱の場合: } V_0 a^2 / (\hbar^2 / \mu) \ll ka$$

が導けます [2]。低エネルギー散乱での条件が出るのが興味深いことです。この条件はエネルギーに依りません。高エネルギー散乱の方は、高いほど良いという常識的な条件です。ただ、これらはもちろん必要条件とは違います。

1次ボルン断面積がゼロになり、いかに高エネルギーでも何の役にも立たない例があります。電子と陽電子の束縛系、ポジトロニウム Ps の原子による散乱です。電子-陽電子間距離ベクトル  $\mathbf{r}_{e^-e^+}$  を反転すると2粒子が入れ替り、原子との相互作用は符号が逆転するので、この反転に対するパリティが同じ Ps 状態間の遷移 ( $\Delta l = \text{偶数}$ 、遷移なしも含む) では式 (15) に相当する  $\mathbf{r}_{e^-e^+}$  積分が選択則によりゼロになるのです。 $\Delta l = \text{奇数}$  の非弾性散乱はボルン近似でも起こります。

平面波ボルン近似がラザフォード断面積を再現するのは全くの偶然だという教科書 [2] の主張 (第2節) に戻ります。その根拠は、2次ボルン近似の段階で既に発散するのでボルン級数に意味がないということです。そもそもポテンシャルがクーロン型漸近形をもてばいかに遠方でも波動関数は決して平面波に近づかないのに、平面波を無摂動波動関数とするボルン近似には論理的妥当性がありません。でも、この驚くべき偶然が物理学の歴史を支配してきたのです [5]。

イオン-原子、イオン-イオン衝突で漸近的クーロン力の効果を無摂動状態に含めないと2次摂動項が発散することは1960年代には知られていました。しかし、80年代になり、多くの実験値を良く再現するとてはやされていた strong-potential Born (SPB) 近似はクーロン場を正當に扱っておらず、実は正確に計算すればそこに

含まれる2次摂動項のために発散するのに、近似計算で尤もらしい値を出しているという指摘が出て、ことの重大さが再認識されました [12] .

漸近的クーロン相互作用に煩わされない過程でも、中性原子から1価イオンへの電子移行(電荷移行)過程  $A^+ + B \rightarrow A + B^+$  のような粒子交換があるいわゆる組替え衝突のボルン級数はいかに高エネルギーでも発散するとの今や古典とも言える「証明」がありますが、微妙な点もあります。組替え衝突の摂動論は大変複雑です。

上の電荷移行過程で  $A^+, B^+$  を構造のない粒子として扱い、原子  $A, B$  のハミルトニアンと固有関数を  $H_A, \phi_A(\mathbf{r}_A), H_B, \phi_B(\mathbf{r}_B)$ 、イオン-原子間相互作用と相対運動エネルギー演算子を  $V_{A^+-B}, T_{A^+-B}, V_{A-B^+}, T_{A-B^+}$  とします。電子移行前後で衝突粒子対、相互作用が変わるので、全系のハミルトニアン  $H$  を無摂動部と摂動に

$$H = T_{A^+-B} + H_B + V_{A^+-B} = T_{A-B^+} + H_A + V_{A-B^+}$$

と、移行前後で異なる別け方が必要そうです。移行前に適切な別け方では移行後には不適切です。移行後に合う別け方では移行前に向きません。さらに、 $A^+, B^+, e^-$  の三つがバラバラという無摂動状態もあり得ます。別け方に応じて形式理論的には3種類のボルン級数が作れます。

1次ボルン近似なら、式(13)のような積分を

$$\text{移行前型: } (\phi_A(\mathbf{r}_A) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} | V_{A^+-B} | \phi_B(\mathbf{r}_B) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}})$$

$$\text{移行後型: } (\phi_A(\mathbf{r}_A) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} | V_{A-B^+} | \phi_B(\mathbf{r}_B) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}})$$

のどちらかの摂動により計算します。どちらが良いとは言えませんが、正確な  $\phi_A, \phi_B$  を使えば両者が等しいと証明できます。でも、どちらも無摂動系の矛盾を含み、不自然です。また、問題を正確に解けばあってもなくても変わりのない  $A^+-B^+$  間相互作用を1次ボルン近似に含めるか取り去るかという二つの流儀があり、結果が全く違います。そしてどちらも特殊例を除き、高エネルギーでも近似が悪く、これに取って替わるいろいろな近似法が提案されています [12] .

水素型原子の電子移行  $B(nlm) \rightarrow A(n'l'm')$  の1次ボルン断面積は高エネルギーでの主要項が  $E^{-6-l-l'}$  に比例します。式(19)の励起過程なら、全散乱角に亘り積分すると主要項は光学的禁制遷移なら  $\propto E^{-1}$ 、許容遷移なら  $\propto E^{-1} \ln E$  ので [6]、電荷移行過程の急速な減少は特殊です。

さらに、上で述べた3種のボルン級数のいずれも、2次ボルン断面積はどんな  $l, l'$  でも  $\propto E^{-11/2}$  という項を含みます。なんと、高エネルギーになると2次項が1次項に打ち勝ってしまうのです。

その機構は古典的に解釈されます。古典散乱でエネルギー保存則と運動量保存則を満たしながら電子が一方のイオンから他のイオンに乗り移るには、最低2回の2体弾性散乱を経る必要があるというトーマス(Thomas)の議論です。原子  $B$  の電子がまず質量  $M$  の入射イオン  $A^+$  に  $60^\circ$  弾き飛ばされ、 $A^+$  は実験室系で  $\theta = \sqrt{2}m_e/3M$  の反跳を受けます。電子は続いて  $B^+$  に  $-60^\circ$  散乱され、入射  $A^+$  と同じ速度ベクトルで併走してそれに捕まります。クーロン散乱2回のエネルギー依存性がそれぞれ  $\propto E^{-2}$ 、2回の  $\sim 60^\circ$  散乱により  $A^+$  に束縛されるための位相空間体積による因子が  $\propto E^{-3/2}$  で、全体で  $E^{-11/2}$  の依存性が出ます。高い  $n, l$  状態ならトーマスの古典論が量子論的にも正しいことが後に示されました。

3種類のボルン級数のいずれも、電子が  $A^+, B^+$  に一度ずつ散乱される項が2次ボルン項に含まれます。実際、 $A$  の角分布の  $\theta = \sqrt{2}m_e/3M$  に古典2重散乱機構によると解釈されるいわゆるトーマスピークが MeV 領域の電荷移行過程で理論的にも実験的にも確認されています [12] .

- [1] 江沢 洋, 量子力学 II (裳華房, 2002) §12.
- [2] 砂川重信, 散乱の量子論 (岩波書店, 1977).
- [3] 高柳和夫, 電子・原子・分子の衝突 (培風館, 1972, 改訂版 1996).
- [4] 島村 勲, しょうとつ, 第7巻第3号 (2010).
- [5] 島村 勲, しょうとつ, 第8巻第2号 (2011).
- [6] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. **43**, 297 (1971).
- [7] E. N. Lassette, A. Skerbele, and M. A. Dillon, J. Chem. Phys. **50**, 1829 (1969).
- [8] A. Skerbele and E. N. Lassette, J. Chem. Phys. **58**, 2887 (1973).
- [9] K. Takayanagi, Electron-Molecule Collisions, eds. I. Shimamura and K. Takayanagi (Plenum, N.Y., 1984), Chap. 1.
- [10] E. P. Wigner, Phys. Rev. **73**, 1002 (1948).
- [11] J. N. Bardsley and R. K. Nesbet, Phys. Rev. A **8**, 203 (1973).
- [12] D. P. Dewangan and J. Eichler, Phys. Rep. **247**, 59 (1994).



## 「原子衝突のキーワード」に寄せて - 発案者による趣旨説明のようなもの -

田沼 肇 tanuma-hajime@tmu.ac.jp

首都大学東京 理工学部 物理学専攻

平成 23 年 11 月 4 日原稿受付

学会や研究会では専門が近い人間が集まるほど議論が盛り上がる。そこには共通認識として基礎的な知識が必ず存在する。その知識のレベルが高いほど、専門性が高いことになる。一方で、必ずしも専門が近いとも言えない聴衆の前で講演をする立場になると、どこまでが説明不要の常識で、どこからが説明必須の専門用語なのか、といつも迷ってしまう。講演では新しい知見を披露したいのあって、その分野の専門用語を非専門家に説明する場所ではないからである。そこではいつも葛藤と妥協が生まれている。

私の場合、極低温ヘリウム気体中のイオン移動度の話をするとき、「換算移動度」、「換算電場」、「実効温度」、そして「分極極限」について簡単に説明せざるを得ない。初めての人にとっては説明不足に違いないが、何度も聞いている人にとっては退屈であろう。話す立場としては、より詳しい説明をしたいのだが、新しいことではないので自重もしている。つまり、高度に専門的な用語というのは、講演会に参加する全員にとって不幸な存在と言えるかも知れない。

原子衝突とその周辺にある分野の研究者に限ってみても、専門家からすると常識であって欲しいが常識とは呼べない言葉が沢山ある。見方を変えると、そういう言葉を正しく理解できれば講演が深く理解できるし、議論もしやすくなり、別の視点からの議論が当該分野の研究を後押しすることにもつながるかも知れない。基礎的な知識を共有することで、文化として一段高い所に上れるかも知れない。

「原子衝突のキーワード」は上記のような不満を解消する助けになることを目的に企画された。上記のような特徴を持つ言葉を“キーワー

ド”として選び、個人的に思い入れのある専門家によって、非専門家が飽きないように1ページという長さながら、どこにも書いていないほど深く解説することを理想としている。

2008年の春、第3代・編集委員長を拝命したときに「用語集」を企画することを思いついた。4年近く経ってやっと現実となり感慨深いものがあるが、行く末が心配でもある。完全なボランティアによる企画であるが、趣旨に賛同して頂ければ、日頃の不満を解決する手段にもなるかも知れない。そこで、二つのお願いをしたい。

1. 「常識になって欲しい言葉（“キーワード”）」をお持ちの方は、是非とも執筆して下さい。
2. 「物理学辞典やWikipediaではもの足りない」と思ったら、編集委員まで申し出て下さい。

私のもう一つの研究テーマである多価イオンの電荷移行衝突の話をするとき、「古典的オーバー・バリアモデル」や「Landau-Zenerの遷移確率」について説明する気分になれないのは、これらの概念の認知度が十分に高く、もはや「常識」の域に達しているからであろう。「知らない方が悪い」、「それくらい勉強してから出直してこい」と言えるのが、ここでいう「常識」である。しかし、人によって「常識」の中身は違うかも知れない。より多くの“キーワード”達がこのシリーズに登場して「常識」となり、それによって原子衝突分野の研究者の知的レベルを高めて、この分野を更に発展させていく助けになることを夢見ている。繰り返し、会員諸氏に御協力を御願ひするものである。

## 「原子衝突のキーワード」

### 実効温度 (effective temperature)

金属の中を流れる電子の運動速度は1 cm/s程度である。これは電位差による加速と、金属中の束縛電子との衝突による減速の釣り合いによることを、教養レベルの電磁気学で習う筈である。同じ原理によって、ある程度密度の高い気体の中で均一な電場の影響を受けながら運動する荷電粒子の速度は一定値  $v_d$  を取り、移動速度 (drift velocity) と呼ばれている。このとき、荷電粒子の運動エネルギーは一定ではなく、気体分子の熱運動エネルギーと同様にある分布を持っている。イオンの場合、その平均値を古典的で簡単な運動量移行理論に基づいて求めると、次の結果が得られる [1] :

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}M\langle V^2 \rangle + \frac{1}{2}mv_d^2 + \frac{1}{2}Mv_d^2$$

ここで  $m$  および  $M$  はイオンおよび気体分子の質量、 $v$  および  $V$  はイオンと気体分子の運動速度である。この式から相対運動エネルギーの平均値  $\bar{\varepsilon}$  を求めると、次式となる :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}\mu (\langle v^2 \rangle + \langle V^2 \rangle) = \frac{1}{2}M\langle V^2 \rangle + \frac{1}{2}Mv_d^2$$

ここで  $\mu$  は換算質量である。右辺の第1項は気体分子の熱エネルギーであるから

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}Mv_d^2$$

と書き直すことができる。ここで  $k$  は Boltzmann 定数、 $T$  は気体の温度である。この相対運動エネルギーを温度に変換したものが、実効 (有効) 温度  $T_{\text{eff}}$  である :

$$T_{\text{eff}} = \frac{2}{3k}\bar{\varepsilon} \equiv T + \frac{1}{3k}Mv_d^2$$

この実効温度の式にはイオンの質量  $m$  が含まれていないことに注意して欲しい。

より正確な輸送理論に拠れば、この実効温度には若干の補正が必要であり

$$T_{\text{eff}} = T + \frac{1}{3k}Mv_d^2(1 + \beta')$$

という形で高次の補正項  $\beta'$  を入れるべきである [1]。しかし、この項を実験的に決定することは困難であり、また補正項は小さくその影響が十分に小さいことから、通常は無視されている。

実効温度は1953年の G. Wannier の論文 [2] に起源を持つ概念であるが、その妥当性が実験と計算によって検討され、普及したのは1970年代になってからである。実効温度を用いると、気体中におけるイオンと分子の平均衝突エネルギーを容易に評価できるため、異なる気体温度におけるイオン移動度を比較したり、イオン-分子反応速度定数の温度依存性などの議論が可能になるなど、極めて有用な概念と言える。

但し、構造を持った分子の回転・振動の自由度が関与する非弾性衝突が顕著になると、非弾性エネルギー損失因子  $\xi$  を用いて

$$T_{\text{eff}} = \left[ 1 + \frac{M}{m}\xi \right]^{-1} \left( T + \frac{1}{3k}Mv_d^2 \right)$$

という形での修正が必要であることが理論的に示唆されている [3]。電場と気体密度の比  $E/N$  が大きな場合には  $\xi$  の値は決して無視できるほど小さくないことは実験的に明らかになっている。しかしながら、研究例は非常に少なく、理論的に  $\xi$  を求めることも困難である。近年、化学種の分析や異性体の分離を目的とした移動速度の測定が盛んに行われており、それらは多原子分子イオンやクラスターイオンを対象としているので、非弾性衝突は無視できない筈であるが、分析・分離の目的には殆ど問題とならないため、 $\xi$  に関する理解は未だに進んでいないのが現状である。

なお、多くの異なる分野でも実効温度あるいは有効温度という言葉が別な意味で使われていることを付記しておく。

(首都大学東京・田沼肇)

### 参考文献

- [1] E. A. Mason and E. W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases* (John Wiley, New York) 1988.
- [2] G. H. Wannier, *Bell Syst. Tech. J.* **32** (1953) 170.
- [3] L. A. Viehland *et. al.*, *Chem. Phys.* **54** (1981) 341.

## 「原子衝突のキーワード」

### エフィモフ状態 (Efimov state)

エフィモフ状態とは、ロシアの理論物理学者であるヴィタリー・エフィモフ (Vitaly N. Efimov) によって1970年に予測された少数体系の量子状態です [1]。エフィモフの予測は次の通りです：「2粒子系の  $s$  波束縛状態がしきい値近傍に形成され、 $s$  波散乱長  $a$  の絶対値が無限に大きくなっているとします。このような2体相互作用を持つ粒子が3つ集まると無限個の束縛状態を作らるでしょう。」これらの3体束縛状態はエフィモフ状態と呼ばれ、同一のスピンなしボース粒子系では、たとえ類似の2体束縛状態がない場合でも存在できます。

エフィモフ状態は、原子核物理学で提唱されて以来、多くの物理学分野で大きな関心を生んできましたが、これらの状態の観測はなかなか成功しませんでした。原子核物理学では、クーロン相互作用に阻まれエフィモフ状態の観測は不可能でした。原子物理学では、ヘリウム原子3量体の振動励起状態がエフィモフ状態であると予測されていましたがやはり観測には至りませんでした [2]。しかし現在、冷却原子系では磁場によるフェッシュバハ共鳴を使って散乱長を自由に制御することができ、エフィモフ状態を観測する理想的な状況を作り出すことができました。特に、インスブルックのGrimmのグループによる2006年の超冷セシウム原子気体の実験では、エフィモフ状態を示す証拠が確認されています [3]。

エフィモフ状態の物理的原因は3体系に現れる有効ポテンシャルの漸近での振舞にあります。粒子  $i$  と粒子  $j$  の距離を  $r_{ij}$  と書き、3体系のサイズ  $R$  を  $R^2 = r_{12}^2 + r_{23}^2 + r_{31}^2$  と表すことにしましょう。3体系の有効ポテンシャルは半径  $a$  の球の内部では引力的な  $1/R^2$  の様に振舞います。したがって、 $a$  が無限大となる時、引力的逆数2乗型ポテンシャルで相互作用する2体系と同様に、無限個の束縛エネルギー準位が現れ

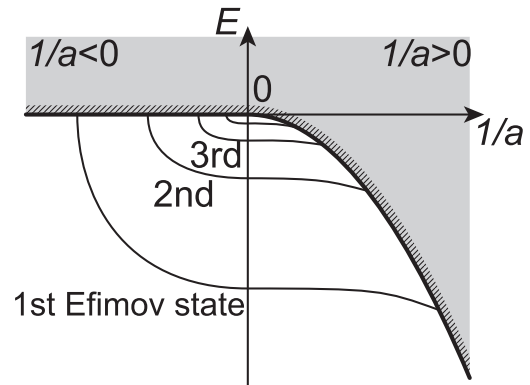


図1: 散乱長の逆数(つまり  $1/a$ ) の関数としての3体系のエネルギースペクトル。束縛状態と連続状態の間のしきいは線影で表されており、 $1/a < 0$  では3体解離のしきいに、 $1/a > 0$  では2体・1体と解離するしきいになります。

るのです。

図1は  $1/a$  の関数としての3体系のエネルギースペクトルを表しています。  $1/a$  が負から正となる方向に変化するとき、ある負の  $a$  の値で3体解離のしきいからエフィモフ状態が現れ、 $|a| = \infty$  となる点を通り  $1/a > 0$  の領域に接合し、最後に2体・1体解離のしきいで連続状態に吸収され消滅します。普遍スケール則により、エフィモフ状態は散乱長が22.7倍大きくなるごとに1個増加します。よって、図の原点  $(1/a, E) = (0, 0)$  では相似の束縛状態が無数に現れることになります。

現在複数のグループでエフィモフ状態の実験が進められています。特に、短距離力で決定される場所のエフィモフ状態の束縛エネルギーが、2体系ファン・デル・ワールス係数を用いて規格化すると、ほぼ原子種に依存しないという「普遍性」は興味深い問題であるといえます。(海洋研究開発機構・数納広哉)

### 参考文献

- [1] V. Efimov, Phys. Lett. B **33** (1970) 563; J. Nucl. Phys. **12** (1971) 589.
- [2] R. Brühl *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 063002.
- [3] T. Kraemer *et al.*, Nature **440** (2006) 7082.

## 「原子衝突のキーワード」

### ドレスト原子 (dressed atom)

強レーザー場中におかれた原子の電子状態を記述する方法として、ドレスト原子 (dressed atom) という見方がある。これは文字通り、光の衣を纏った原子という意味であるが、このような見方をする理論背景と、ドレスト原子に立脚した電子状態の簡単な記述例を紹介する。

電磁場存在下における原子の時間依存シュレディンガー方程式を考える (以下、本稿では一貫して原子単位系を用いる)。簡単のため、周波数  $\omega$  の単一モードのレーザー場を考えることにすると、ハミルトニアンは周期  $T = 2\pi/\omega$  の時間周期性を持つ。すると、固体物理で登場する、周期結晶場におけるブロッホの定理と類似した「フロケの定理」により、波動関数  $\Psi(t)$  は、時間周期性を持つ関数  $\Phi(t+T) = \Phi(t)$  と、擬固有エネルギー  $\varepsilon$  による位相因子  $e^{-i\varepsilon t}$  の積の形で表される:

$$\Psi(t) = e^{-i\varepsilon t} \Phi(t). \quad (1)$$

$\Phi(t)$  をフーリエ展開して式 (1) を時間依存シュレディンガー方程式 に代入すると、 $\varepsilon$  に関する固有値方程式が得られる。具体例として、長さゲージを用いることにしてハミルトニアンを

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{atom}} + \vec{E}_0 \cos \omega t \cdot \sum_i \vec{r}_i \quad (2)$$

と表し、原子の電子状態は双極子許容な二準位系(基底状態を  $g$ , 励起状態を  $u$  とし、それぞれの固有エネルギーを  $E_g, E_u$  とする)で表されるとすると、この固有値方程式は次の形を取る:

$$\begin{pmatrix} E_g + \omega(n-2) & \vec{E}_0 \cdot \vec{T}_{gu}/2 & 0 & 0 \\ \vec{E}_0 \cdot \vec{T}_{ug}/2 & E_u + \omega(n-1) & \vec{E}_0 \cdot \vec{T}_{ug}/2 & 0 \\ 0 & \vec{E}_0 \cdot \vec{T}_{gu}/2 & E_g + \omega n & \vec{E}_0 \cdot \vec{T}_{gu}/2 \\ 0 & 0 & \vec{E}_0 \cdot \vec{T}_{ug}/2 & E_u + \omega(n+1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{n-2} \\ \varphi_{n-1} \\ \varphi_n \\ \varphi_{n+1} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \varphi_{n-2} \\ \varphi_{n-1} \\ \varphi_n \\ \varphi_{n+1} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

$\vec{T}_{gu} = \vec{T}_{ug}$  は遷移モーメント、 $\{\varphi_n\}$  は各フーリエ成分を表す。式 (3) 左辺の「フロケ行列」の対

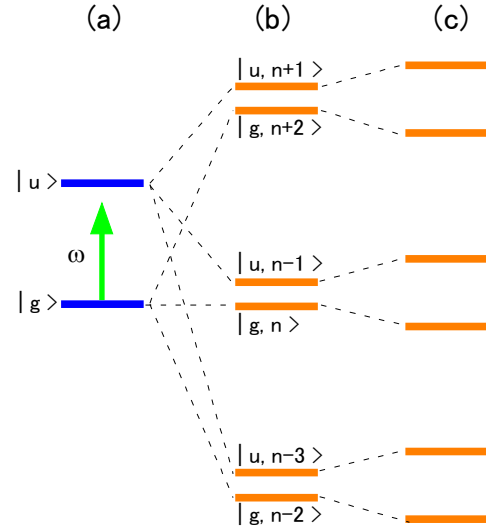


図 1. 近共鳴レーザー場と相互作用する二準位系. (a): ドレスト原子の立場をとらない通常の光学遷移. (b), (c): ドレスト原子の立場で表したエネルギー準位構造 ( $|g, n\rangle$  と相互作用する状態のみを表示). (b) および (c) はそれぞれ、場との結合が弱い場合、および強い場合を表す. (b) の状態記号  $|g, n\rangle, |u, n-1\rangle$  等は式 (3) の固有状態の主成分を表す.

角要素に着目すると、個々の要素は、原子の固有エネルギーに対して一光子エネルギー  $\omega$  の  $n-2, n-1, n, n+1, \dots$  倍の嵩上げがあることが分かる。これは、各電子状態に対して、それぞれ光子が  $n-2, n-1, n, n+1, \dots$  個結合していると解釈することができ、この電子系と光子系の直積状態を  $|u, n-1\rangle, |g, n\rangle$  などと書く。式(3)ではフロケ行列の  $4 \times 4$  成分のみが表示されているが、本来は同じ構造が周期的に繰り返される無限次元行列である。近共鳴 ( $\omega \approx E_u - E_g$ ) の場合に、二準位系の準位構造を模式的に表したものを図 1 に示す。レーザー強度が弱い図 1 (b) の場合には、ドレスト原子はフロケ行列の対角要素で近似される準位構造を持つ。一方、強レーザーの場合には、式(3) の非対角要素  $\vec{E}_0 \cdot \vec{T}_{gu}/2$  が無視できなくなり、これらの準位が互いに反発し合い有意なレベルシフトを起こす[図 1(c)]。このような状態をドレスト状態と呼ぶ。さらにレーザー強度が増すと、原子準位の単純な線形結合を超えた全く新しい状態 (光誘起状態) が生成することが理論的に予想されている。(日本大学・佐甲徳栄)

---

## 2011 年度 役員・委員会等

### 会長

伊藤秋男 (京都大学)

### 幹事

市村 淳 (宇宙航空研究開発機構)

今井 誠 (京都大学)

高口博志 (広島大学)

本橋健次 (東洋大学)

### 運営委員

石井邦和 (奈良女子大学)

市村 淳 (宇宙航空研究開発機構)

今井 誠 (京都大学)

加藤太治 (核融合科学研究所)

北島昌史 (東京工業大学)

高口博志 (広島大学)

河内宣之 (東京工業大学)

酒井康弘 (東邦大学)

高橋正彦 (東北大学)

田沼 肇 (首都大学東京)

長嶋泰之 (東京理科大学)

星野正光 (上智大学)

間嶋拓也 (京都大学)

美齊津文典 (東北大学)

本橋健次 (東洋大学)

森下 亨 (電気通信大学)

柳下 明 (高エネルギー加速器研究機構)

渡辺信一 (電気通信大学)

渡部直樹 (北海道大学)

### 会計監事

鵜飼正敏 (東京農工大学)

中村義春 (東京電機大学)

### 常置委員会等

編集委員会

委員長： 市村 淳 (宇宙航空研究開発機構)

行事委員会

委員長： 高口博志 (広島大学)

広報渉外委員会

委員長： 本橋健次 (東洋大学)

若手奨励賞選考委員会

委員長： 島村 勲 (理化学研究所)

国際会議発表奨励者選考委員会

委員長： 伊藤秋男 (京都大学)

協会事務局

担当幹事： 今井 誠 (京都大学)

---

しょうとつ 第8巻 第6号 (通巻 43号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突研究協会 2011

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

発行: 2011年11月15日

配信: 原子衝突研究協会 事務局

<acr-post@bunken.co.jp>