原子衝突学会誌 2014 年第 11 巻第 2 号

Journal of atomic collision research, vol. 11, issue 2, 2014.

しょうとつ THE ATOMIC COLLISION SOCIETY OF JAPAN

原子衝突学会 2014 年 3 月 17 日発行 http://www.atomiccollision.jp/

原子衝突学会賛助会員(五十音順)

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド(IOP英国物理学会出版局)

Institute of Physics アステック株式会社 http://www.astechcorp.co.jp/ ASTECH ORPORATIO アドキャップバキュームテクノロジー株式会社 有限会社 イーオーアール **Electronics Optics Research Ltd.** 株式会社 オプティマ Optima Corp. カクタス・コミュニケーションズ株式会社 **e** B Helping you get published キャンベラジャパン株式会社 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

株式会社 サイエンス ラボラトリーズ



http://journals.iop.org/

http://www.adcap-vacuum.com

http://www.eor.jp/

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

http://www.editage.jp http://www.cactus.co.jp

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

http://www.enago.jp/ http://ulatus.jp/ http://www.voxtab.jp /

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

真空光学株式会社

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

http://www.spectra-physics.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



A Newport Corporation Brand

ソーラボジャパン株式会社



ツジ電子株式会社



株式会社東京インスツルメンツ

http://www.thorlabs.jp/

http://www.tsujicon.jp/

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

http://www.touwakeisoku.co.jp/



株式会社東和計測



株式会社トヤマ



株式会社 ナバテック



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

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/



丸善株式会社

http://kw.maruzen.co.jp/



丸菱実業株式会社



MARUBISHI CORPORATION

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/

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



しょうとつ

第11卷第2号

目 次

(シリーズ)	移動管法を使った原子分子科学とその周辺 イオン移動度の基礎理論	田沼 肇 …18	8	
(解説)	内殻イオン化による DNA 損傷と局在化	横谷 明徳,鵜飼 正敏, 岡 壽崇,甲斐 健師, 渡邊 立子, 藤井 健太郎33	3	
(解説)	超低エネルギー電子と原子・分子の衝突	北島 昌史40)	
(原子衝突のキーワ	ノード) 量子ウォーク	松岡 雷士53	3	
大谷俊介氏のご逝	去を悼む	鈴木 洋54	4	
大谷先生を偲ぶ		中村 信行60)	
国際会議発表奨励	事業に関するお知らせ	庶務幹事60	6	
「しょうとつ」原稿募集 編集委員会事務局 …6				
ユーザー名とパスワード				

移動管法を使った原子分子科学とその周辺 イオン移動度の基礎理論

田沼 肇

首都大学東京 理工学研究科 物理学専攻 〒 192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1 tanuma-hajime@tmu.ac.jp 平成 26 年 1 月 21 日原稿受付

気体中のイオン移動度に関する基礎的な理論の解説を行う.移動度の定義,拡散係数との関係,到 着時間スペクトルの理論式,移動度の理論的表式,粒子間ポテンシャルとの関連性,分極極限,零 電場移動度,混合気体における Blanc 則,熱化過程,空間電荷効果など,イオン移動度を理解する のに必要な基本的事項を取り上げた.

1. はじめに

気体中におけるイオン移動度は,19世紀末か ら測定が始まり,理論的な研究も20世紀初頭か ら開始されて,実験手法も基礎理論も1970年代 にほぼ確立した.基礎的な原子物理学としては 1980年代頃から成熟期を過ぎ,現在は研究者数 が減少してしまい深刻な末期的状態にある.一 方,イオン移動度を応用した分析化学や質量分 析の分野は逆に非常に活気を帯びており,国内 外の研究者数も著しく増加している.その表れ として,専門的な論文誌"Internatioal Journal of Ion Mobility Spectrometry"がSpringerから 刊行され,国際会議"International Conference on Ion Mobility Spectromery"も毎年欧米で開 催されている.

イオン移動度に関するシリーズの第1回とし て、基礎理論について実験研究者レベルとして は充分と思える程度まで詳しく解説する.この 分野には Mason–McDaniel による優れた教科書 があり、基礎的な物理については"聖典"とされ ている [1, 2].したがって、この教科書を読めば 事足りるのであるが、日本語での詳しい解説書 が足りないことも事実である.基礎理論につい ての簡単な解説を含んだ移動度研究に関する記 事は幾つかあるので、本シリーズと合わせて一読 を勧めたい [3, 4, 5, 6]. なお,本記事における基礎理論に関する記述の仕方が Mason–McDaniel とほとんど同じになっている部分が散見されると思うが,その点は御容赦願いたい.

2. イオン移動度の定義

気体の中で均一な電場による加速と気体分子 との衝突による減速を繰り返すことで、巨視的 に見ると一定速度で移動する荷電粒子を考える. この平均的な速度は移動速度 (drift velocity) と 呼ばれ、一般的には v_d で表される. 容易に想像 できるように、移動速度 v_d は電場 E が強いほ ど大きくなる. そこで

$$v_{\rm d} = KE,\tag{1}$$

として,この比例定数 K を移動度 (mobility) と 定義する.ただし,移動度ではなく,全く同じ 発音で"易動度"と呼ばれることもある.この 名称の方が物理的な意味を適切に表していると いう意見もあるが,ここでは移動度とする.

電場勾配があるのに加速されずに一定速度で 運動する荷電粒子が直感的に理解できない場合 には、導体や半導体の内部を流れる電子を思い起 こして頂きたい.導線の中で電気信号はほぼ光 速で伝わるが、個々の電子の移動速度は1 cm/s 程度に過ぎない.電磁気学や固体物理学の教科 書では,電子の質量を*m*_e,電子の平均自由時間 (緩和時間) を τ として,次のような運動方程式 を考える [7]:

$$m_{\rm e} \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = -e\boldsymbol{E} - \frac{m_{\rm e}}{\tau}\boldsymbol{v}.$$
 (2)

右辺の第2項は導体内で伝導電子が感じる摩擦 による抵抗力で,速度に比例する.電場による 力と抵抗力が釣り合えば,電子は等速運動する ことになるから,この式から導体中の電子の移 動度 *K*_eを求めることができる:

$$K_{\rm e} = -\frac{e\tau}{m_{\rm e}}.\tag{3}$$

ただし、電子移動度の場合は K ではなく μ を用 いるのが慣例であること、移動度の符号は電荷 によって自明なので絶対値のみが議論されるこ とを申し添えておく.なお、ここでは力の釣り 合いとして説明したが、あとで議論するように、 電場による加速と衝突による減速における運動 量変化の釣り合いとして考え直せることは言う までもない.

平均自由時間の逆数は衝突頻度に相当する. したがって,移動速度は気体との衝突頻度に反 比例,すなわち気体の数密度 N に反比例するこ とが判る.その性質があるため,移動度 K は一 般的に標準状態 (0°C, 1気圧)の数密度におけ る移動度に換算して議論され,それは換算移動 度 (reduced mobility) K_0 と呼ばれる.これら の関係は次式で示すことができる:

$$v_{\rm d} = K_0 N_0 \frac{E}{N},\tag{4}$$

ここで N_0 (n_0 と表されることも多い) は標準状 態における理想気体の数密度で, Loschmidt 数と 呼ばれる基礎物理定数である. CODATA 2010 では 2.6867805 (24)×10²⁵ m⁻³ = 2.6867805 (24)× 10¹⁹ cm⁻³ という値が推奨されている [8].ま た,この式に現れた電場強度と気体数密度の比 E/N は,換算電場強度 (reduced electric field strength) と呼ばれ,移動度を議論する上で非常 に重要なパラメータであることが知られている.

換算移動度 K₀ を気体圧力 P と気体温度 T を 用いて改めて定義すると,次式となる:

$$K_0 = \frac{v_{\rm d}}{E} \cdot \frac{P}{1013.25 \text{ hPa}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{T}.$$
 (5)

この式からもわかるように, 換算移動度と移動度 の次元は等しく, SI 単位系での単位は m²V⁻¹s⁻¹ である. この単位を用いることも稀にはあるが, 標準的に用いられている単位は cm²V⁻¹s⁻¹ であ る. また, 換算電場強度 E/N の単位は, SI 単位系 では V·m² であるが, 10⁻²¹ V·m² = 10⁻¹⁷ V·cm² が慣用的・実用的な単位であり, Td (townsend) と呼ばれている. これらの実用単位を用いると, $K_0 \approx E/N$ の値が 1–100 程度になることが多い ため扱いやすい.

3. イオンの移動と拡散

気体の中を漂う荷電粒子の集団は、電場によっ てその運動が制御されるが、電場がない場合に は荷電粒子の濃度勾配によって拡散が起こる. 荷電粒子の流れの密度 (flux density) をJ(r), 荷電粒子の密度をn(r)とすると、Fickの拡散法 則によって

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}) = -D\nabla n(\boldsymbol{r}),\tag{6}$$

と表せる. ここで比例定数である Dは拡散係数 (diffusion coefficient) と呼ばれている. 流れの 密度 J は拡散流の密度 n と速度 v の積に等し いから, Fick の法則は次のように表すことがで きる:

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}) = -\frac{D}{n(\boldsymbol{r})} \nabla n(\boldsymbol{r}).$$
 (7)

濃度勾配による拡散と電場による移動は異なる 現象ではあるが,電場が非常に弱い場合には次 のような関係があることが知られている:

$$K = \frac{qeD}{kT}.$$
(8)

ここで qe は荷電粒子の電荷, k は Boltzmann 定数, T は気体温度である.この式は Nernst-Townsend-Einsteinの関係式 (あるいは Einstein の関係式) と呼ばれている.電場が存在しても 拡散現象は同時に起こる.ただし,厳密に言え ば,電場に沿った方向と電場に直交した方向と では拡散係数は異なる.前者が縦拡散係数 $D_{\rm L}$ (longitudinal diffusion coefficient),後者が横拡 散係数 $D_{\rm T}$ (transverse diffusion coefficient) で ある.

気体中で荷電粒子を漂わせて、電場によって 荷電粒子の運動を制御し,移動速度や拡散定 数を測定する実験手法をスウォーム法 (swarm method) と呼ぶ. "swarm" とは蟻・蜂・魚・鳥 などの群れ (大群)を指す言葉で、荷電粒子の 集団をこれらに模して名付けられた. 伝統的な スウォーム法の実験装置は大きく2種類に分け られる. 一つは移動管 (drift tube) であり、こ れは気体を満たした容器の中に均一電場を形成 して, 内部あるいは外部で生成した電子・イオ ンを拡散・移動させる装置である. もう一つは、 排気速度の大きなポンプを用いて定常的な気体 の流れをつくり、その流れに荷電粒子を乗せて 移動させる装置として "flow tube", さらに均 一電場を組み合わせた "flow drift tube" と呼 ばれる装置もある.気体の流れの中に反応性の 気体を流し入れて、反応による発光を観測する 流動残光法 (flowing afterglow method) も代表 的な手法である. 最近, 伝統を打ち破った様々 な新しい原理の装置も開発されており、それら については本シリーズの中で解説される予定で ある.

ここでは最も基本的な構造を持った装置であ る伝統的な移動管におけるイオンの空間および 時間分布について簡単に紹介する.問題を簡単 にするために,移動管の入口と出口を結ぶ直線 を z 軸に取り,電場は z 軸に平行であるとする. まず,流れの密度 J は次式で与えられる:

 $J(\mathbf{r},t) = \mathbf{v}_{d} n(\mathbf{r},t) - \mathbf{D} \cdot \nabla n(\mathbf{r},t), \quad (9)$ ここで \mathbf{v}_{d} は移動速度ベクトル, **D** は次式で表 される拡散係数テンソルである:

$$\boldsymbol{D} = \begin{vmatrix} D_{\rm T} & 0 & 0 \\ 0 & D_{\rm T} & 0 \\ 0 & 0 & D_{\rm L}. \end{vmatrix}$$
(10)

イオンが気体と反応して数密度が減少する可能 性も考慮して、その速度定数 (単位 : s⁻¹) を κ とすると、入射イオン密度に関する連続の式は

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J} - \kappa n, \qquad (11)$$

と表せるから, 直交座標系におけるイオン密度 n(x, y, z, t) は, 次の微分方程式に従って変化す ることが判る:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_{\rm T} \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} \right) + D_{\rm L} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - v_{\rm d} \frac{\partial n}{\partial z} - \kappa n + \zeta. \quad (12)$$

ここで ζ は最初のイオン分布を与える関数項 (source term) である.ただし,ここで考えて いる系には円筒対称性があるので,n(r,z,t)や $\zeta(r,z,t)$ とおける.イオンがz = 0に置かれた半 径 r_0 の厚みのない円板上に面密度 $s = \frac{n_0}{\pi r_0^2}$ で分 布しているとすれば,

$$\zeta(r', z', t') = \frac{n_0}{\pi r_0^2} \cdot S(r_0 - r')\delta(z')\delta(t'), \quad (13)$$

とおける. ここで n_0 はイオンの総数, S(u) は S(u < 0) = 0, $S(u \ge 0) = 1$ となる階段状の関数, $\delta(u)$ は u = 0 で発散するデルタ関数である. こ の初期条件で微分方程式を解くと,軸上 (r = 0)の数密度 n(0, z, t) は次式で与えられる:

$$n(0, z, t) = \frac{se^{-\kappa t}}{\sqrt{4\pi D_{\mathrm{L}}t}} \left[1 - \exp\left(-\frac{r_0^2}{4D_{\mathrm{T}}t}\right) \right] \\ \times \exp\left[-\frac{(z - v_{\mathrm{d}}t)^2}{4D_{\mathrm{L}}t}\right]. \quad (14)$$

実際に測定されるのはイオンの数密度ではなく, 単位時間に検出器に到着する粒子数,すなわち フラックス *J* と出口面積 *A* の積 *Φ* である.数密 度 *n* とフラックス *J* の関係は

$$J(0,z,t) = -D_{\rm L}\frac{\partial n}{\partial z} + v_{\rm d} n, \qquad (15)$$

で与えられるから,最終的に得られる到着時間 スペクトル (arrival time spectrum) は次式で表 せる:

$$\begin{split} \varPhi(0,z,t) &= \frac{Ase^{-\kappa t}}{4\sqrt{\pi D_{\rm L}t}} \left(v_{\rm d} + \frac{z}{t} \right) \\ &\times \left[1 - \exp\left(-\frac{r_0^2}{4D_{\rm T}t} \right) \right] \exp\left[-\frac{(z - v_{\rm d}t)^2}{4D_{\rm L}t} \right]. \end{split}$$
(16)

これらの結果は, 1960年代後半から 70年代にか

けてイオン移動度の測定技術を確立した Georgia Institute of Technology (Georgia Tech) で解析 に用いられたものである [9, 10, 11, 12]. 一次元 的なデータである z 軸上での到着スペクトルか ら,縦拡散係数 $D_{\rm L}$ だけでなく横拡散係数 $D_{\rm T}$ も 求められる点は注目すべきであろう. Georgia Tech の装置では移動管の長さが可変となってお り,異なる z における $\Phi(0, z, t)$ を測定すること で,高い精度で拡散係数を決定することが可能 であった.

イオン-分子反応やイオンと気体分子が結合す るクラスター反応など,弾性衝突以外の過程が 起こると,その効果は到着時間スペクトルに反 映される.また,質量分析を行わずに全てのイ オン電流を測定した場合であっても,到着時間 スペクトルの形状から反応に関する情報を含め て,幾つもの物理量が決定できる.

4. イオン移動度の理論表式

イオン移動度は、気相における粒子の速度分 布関数の時間発展を記述する Boltzmann 方程式 に基づいて議論するのが正統的な理論手法であ るが、この解説では運動量移行理論による定性 的な説明に留めておきたい.

導出方法については付録1および2を参照して頂きたいが,非弾性衝突が無視できる場合,運動量移行理論によるイオン移動度は,式 (A.24)
 で定義される実効温度 *T*_{eff} の関数として,次式で与えられる:

$$K_{0} = \frac{qe}{N_{0}} \left(\frac{1}{3\mu kT_{\text{eff}}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{Q_{\text{D}}(\bar{\varepsilon})}.$$
 (17)

ここでµは衝突系の換算質量, Q_Dは式 (A.8)で 定義される運動量移行断面積, εは重心系におけ る衝突エネルギーの平均値である.ただし,こ の式は2つの点で不十分である.一つ目は断面 積が平均衝突エネルギー εの関数である点であ る.気体中でのイオンの速度は分布を持ってい るので,平均衝突エネルギーにおける断面積で はなく,衝突エネルギー εの分布を考慮した断 面積の平均値であるべきである.そのため,運 動量移行断面積 $Q_{\rm D}(\bar{\varepsilon})$ の代わりに次式で定義される衝突積分 (collision integral) $\bar{\Omega}^{(1,1)}(T_{\rm eff})$ を用いる必要がある:

$$\bar{\Omega}^{(1,1)}(T_{\text{eff}}) = \frac{1}{2(kT_{\text{eff}})^3} \\ \times \int_0^\infty Q_{\text{D}}(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT_{\text{eff}}}\right) \varepsilon^2 \,\mathrm{d}\varepsilon. \quad (18)$$

断面積は衝突エネルギーの関数であるが、衝突 積分は実効温度の関数である点に注意して頂き たい.2つ目は不正確な数値係数である.拡散 係数に関する正確な Chapman-Enskog の理論 と比較すると、運動量移行理論による移動度は $3\sqrt{6\pi}/16$ だけ大きい. この係数は計算すると 0.81405なので、違いはたかだか 20 %であるが、 典型的なイオン移動度の測定誤差は 1–5 %であ るから、その違いは致命的なものと言える.な お、衝突積分の上付 (1,1) は不自然に見えると思 うが、この上付の意味については付録 3 を参照 して頂きたい.

以上の修正を行ったイオン移動度であって も、まだ厳密とは言えない.速度分布を気体 温度 T だけでなくイオンに関する温度 (basic temperature, T_b)を考慮した二温度理論 (twotemperature theory)によると、小さな補正項 α を加えた最終的な表式が与えられる:

$$K_0 = \frac{3qe}{16N_0} \left(\frac{2\pi}{\mu k T_{\rm eff}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1+\alpha}{\bar{\Omega}^{(1,1)}(T_{\rm eff})}.$$
 (19)

二温度理論によれば,実効温度についても小さ な補正項βを加えて

$$T_{\rm eff} = T + \frac{1}{3k} M v_d^2 \, (1+\beta), \qquad (20)$$

という結果が得られている.

より正確な運動論 (kinetic theory) として は、移動方向に対して平行 (longitudinal) と垂 直 (transverse) なイオン温度 $(T_b^{(L)}, T_b^{(T)})$ をぞ れぞれ定義する三温度理論 (three-temperature theory) も知られている. ただし、実用的には $\alpha = \beta = 0$ とした近似的な理論式での充分なこ とが多い. なお、イオン移動度分析 (Ion Mobility Spectrometry) の分野では、 $\alpha = 0$ およ び $T_{\text{eff}} = T$ とした移動度の理論式を "Mason-Schamp の式" と呼び,標準的な理論として用いているようである.

ここでは、実効温度 T_{eff} の関数としての換算 移動度 K_0 だけを示してきたが、実験において移 動度は E/N の関数として測定される.しかし、 直接 E/N の関数として K_0 を導く理論は非常に 高度であるため、ここでは触れない.

5. イオン移動度と粒子間ポテンシャル

理論的にイオン移動度を求めるには衝突積分 $\bar{\Omega}^{(1,1)}(T_{\text{eff}})$ を計算する必要がある.衝突積分は 温度平均した運動量移行断面積 $Q_{\text{D}}(\varepsilon)$ であるか ら,まずは運動量移行断面積を評価しなくてな らない.この断面積については付録3で議論し ているので,そちらを参照して頂きたい.

運動量移行断面積 $Q_{D}(\varepsilon)$ が求まったら、それ を実効温度T_{eff}の関数となるように (重みを付け た) 平均をとることで衝突積分を計算する. 衝 突積分が得られたら,その逆数に簡単な係数を 掛けることで換算移動度 K₀(T_{eff}) を求めること ができる. このような球対称ポテンシャルにお ける理論的な計算は、球対称ではない場合、す なわちイオンあるいは気体分子が幾何学的な構 造を持った二原子以上の多原子分子であるとき であっても、10%程度の不正確さを許容した定 性的な議論には適用することができる. しかし, 定量的な議論は、原子イオンと単原子分子気体 の次に簡単な単原子気体中の二原子分子イオン (あるいは、二原子分子気体中の単原子イオン) の場合であっても困難であり、移動度の測定値 を再現するような理論計算はほとんど例がない のが現実である.

これまでの議論から容易に判るように,実効 温度 T_{eff} の関数として求められる移動度 K₀の T_{eff} に対する依存性は簡単に議論することはで きない.そこで,実効温度の代わりに平均衝突 エネルギー,そして衝突積分の代わりに運動量 移行断面積を用いて,定性的な理解を試みよう. 次式のように粒子間距離 R の冪乗で与えられる粒子間ポテンシャルを考える:

$$V(R) = \pm \frac{C_n}{R^n} \qquad (C_n > 0). \tag{21}$$

このような冪乗ポテンシャルの場合,あらゆる 種類の古典的断面積*Q*は次のような衝突エネル ギー依存性を持つことが知られている:

$$Q \propto \left(\frac{C_n}{\varepsilon}\right)^{2/n}$$
. (22)

次に換算移動度を平均衝突エネルギー ε の関数 として表すと、 $\varepsilon = \frac{3}{2}kT_{\text{eff}}$ であるから

$$K_0 \propto \bar{\varepsilon}^{-\frac{1}{2}} Q^{-1}, \qquad (23)$$

と書くことができる.したがって,換算移動度 K_0 の ε に対する依存性は次式で与えられる:

$$K_0 \propto \bar{\varepsilon}^{\frac{2}{n} - \frac{1}{2}}.$$
 (24)

すなわち、実効温度に対する依存性は
$$K_0 \propto T^{\frac{2}{r_0} - \frac{1}{2}}$$
. (25)

となることが定性的に導かれる.したがって, n = 4のとき K_0 は一定値となり,n > 4のと き K_0 は T_{eff} の増加とともに小さくなることが 判る.

原子イオンと単原子気体の粒子間ポテンシャ ルは、次式で近似的することができる:

$$V(R) = \frac{C_m}{R^m} - \frac{C_4}{R^4},$$
 (26)

第1項は斥力ポテンシャルで通常mの値は8あ るいは12程度が妥当とされているが,理論的 な根拠はない.また,第2項は引力的な分極相 互作用である.低温(すなわち低エネルギー衝 突)ではlong-rangeの分極相互作用が支配的で ある.このため,極低温でのイオン移動度は一 定値(次節で述べる"分極極限")を取る.一方, 高温(すなわち高エネルギー衝突)では引力的な 相互作用の寄与は無視することができ,衝突は 斥力コアで決定される.斥力コアのサイズは衝 突エネルギーに対して依存性が小さいため,移動 度の理論式にある $T_{\rm eff}^{-1}$ の因子が原因となって, 高温から低温に向けて移動度は大きくなる.低 温と高温の2つの極限における移動度から,中 間的な温度での移動度の振る舞いを考えると, 温度が上がるにつれて一定値から徐々に小さく なるか,もしくは途中に極大が現れることが予 想できる.実際,ほとんどのケースで移動度に 極大が観測されており,この移動度が極大にな る実効温度をエネルギーに変換すると,粒子間 ポテンシャルの井戸の深さに良く一致すること が,移動度とポテンシャルを直接的に結びつけ る重要な関係として知られている.

6. 分極極限

荷電粒子であるイオンと中性分子の間に作用 する粒子間ポテンシャルの中で,最も長距離ま で作用するのは分極相互作用 (polarization interaction) である.分極相互作用ポテンシャル は次式で与えられる:

$$V_{\rm pol}(R) = -\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{\alpha_{\rm d}q^2e^2}{2R^4} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\alpha_{\rm d}'q^2e^2}{2R^4}, \quad (27)$$

ここで α_d は分極率, α'_d は分極率体積である.衝 突エネルギーが充分に低い場合は,分極ポテン シャルが衝突断面積を支配するため,衝突積分 もこのポテンシャルだけを用いた計算によって 見積もることができる.冪乗でn = 4であるか ら前節で述べたように換算移動度 K_0 は一定値 となり,詳細な数値計算に基づいて次式で与え られることが判っている [13]:

$$K_{\rm pol} = \frac{13.853}{\sqrt{\alpha'_{\rm d}\mu}} \quad {\rm cm}^2 {\rm V}^{-1} {\rm s}^{-1},$$
 (28)

ここで α'_{d} はÅ³ を単位とした分極率体積, μ は 原子質量単位 u を単位とした換算質量である.

この K_{pol} は、分極極限 (polarization limit), あるいは断面積を最初に導出した P. Langevin に因んで Langevin 極限と呼ばれている.短距 離相互作用として斥力がはたらく現実的な粒子 間ポテンシャルを考慮した場合であっても、古 典力学の範囲では、非弾性衝突の起こらない単 原子分子気体中の原子イオンについては、衝突 エネルギーが零の極限、言い換えれば絶対零度 $T \rightarrow 0$ K、換算電場 $E/N \rightarrow 0$ Td の極限では、 換算移動度 K₀ の値はこの K_{pol} となる.

7. 零電場における移動度

これまでの議論では換算移動度 K_0 を実効温 度 T_{eff} の関数として扱ってきたが,温度 T と圧 力 P (あるいは数密度 N) を一定にして電場 Eの関数として測定すると,弱電場における移動 度の電場依存性は小さいため,電場 $E \rightarrow 0$ V/m (あるいは $E/N \rightarrow 0$ Td)の極限おける移動度 K_0 を求めることができる. この移動度は零電 場移動度 (zero-feild mobility) と呼ばれている. $E/N \rightarrow 0$ Tdの極限ではあるが,温度 T が有限で あるから分極極限 K_{pol} とは異なる概念である.

零電場移動度 *K*₀(0) は前述した Einstein の関 係 (式 8) によって,電場のない場合における拡 散係数 *D*(0) と直接結び付いている:

$$K_0(0) = K(0) \cdot \frac{N}{N_0} = \frac{qeD(0)}{kT} \frac{N}{N_0}.$$
 (29)

また,移動度の零電場 (*E*/*N* = 0) 近傍での電場 依存性を *E*/*N* の冪乗で展開すると, *E*/*N* の偶 数次の項だけが現れることが理論的に導びかれ ている [14]:

$$K_0(E/N) = K_0(0) \times \left[1 + c_2(E/N)^2 + c_4(E/N)^4 + \cdots\right].$$
(30)

このような関係は拡散係数 *D*_L および *D*_T についても知られており,ともに低 *E*/*N* 領域における挙動を表すのに便利であるため,大気圧など 圧力が高い場合には頻繁に用いられている.

分極極限 K_{pol} は低い E/N における移動度の 目安になるが,実際に K_{pol} に漸近するのは気 体温度が液体へリウム温度 (4.2 K) 程度の場合 に限られており,液体窒素温度 (77 K) にまで 冷却されていたとしても,有限温度においては $K_0(0) > K_{pol}$ となっている.その原因は気体の 熱運動と考えることができる.つまり,極端な 低温でない限り,低電場領域では電場によって 増加するイオンの平均運動エネルギーが熱エネ ルギーより小さいか同程度であるため,実効温 度が気体温度とほとんど変わらず,狭い E/N の 範囲では移動度 K₀(E/N) がほぼ一定値を取るこ とになる.

大気圧で測定が行われる移動度分析では,換 算電場 E/N が問題にされることはほとんどな い.それは典型的な電場が数百 V/cm であって も N の値が大きいために E/N の値は数 Td に しかならないため,移動度の測定値は零電場移 動度 $K_0(0)$ と見なすことができるためである.

8. 混合気体中のイオン移動度

基礎的な移動度の研究は純粋な気体を用いて 行われるのが普通であるが,環境モニターや事 件性のある異臭分析などの現場 (オンサイト) で の測定には大気圧移動度分析装置が用いられて おり,その場合の緩衝気体は空気である. N₂約 80 %, O₂約 20 %の混合気体である大気中の移 動度と,純粋な N₂ あるいは O₂ の中での移動度 との間には,どのような関係があるだろうか.

付録1の式 (A.1) で説明しているように,数 密度 N の純粋な気体中に電場 E が掛かってい る場合,運動量の釣り合いの式は

$$qeE = \mu v_{\rm d} \nu(\bar{\varepsilon}), \tag{31}$$

と表せる. ここで $\nu(\varepsilon)$ は1つのイオンに着目したときの気体分子との衝突頻度である. この基本的な式に基づいて考えると,数密度 N の混合気体中において一定速度でイオンが移動する場合,運動量の釣り合いは次式で表せるだろう:

$$qeE = \langle v_{\rm d} \rangle_{\rm mix} \sum_{j} x_j \mu_j \langle \nu_j(\bar{\varepsilon}_j) \rangle_{\rm mix}.$$
 (32)

ここで $x_j = N_j/N$ は気体 j の相対的数密度, $\mu_j = mM_j/(m + M_j)$ は気体毎に異なる換算質 量, $\langle \nu_j(\bar{\varepsilon}_j) \rangle_{\text{mix}}$ は混合気体中でのイオンと気体 jとの衝突頻度である.この2つの式を比較する と, 混合気体中の移動度 $K_{\text{mix}} = \langle v_d \rangle_{\text{mix}}/E$ と純 粋気体 j 中の移動度 $K_j = v_d/E$ について,次式 が成り立つことが判る:

$$\frac{1}{K_{\text{mix}}} = \sum_{j} \frac{x_j}{K_j} \frac{\langle \nu_j(\bar{\varepsilon}_j) \rangle_{\text{mix}}}{\nu_j(\bar{\varepsilon}_j)}.$$
 (33)

 $E/N \rightarrow 0$ Td の極限においては、平均衝突エネ ルギーは気体の熱エネルギー $\frac{3}{2}kT$ に等しくなる から、衝突頻度 $\langle \nu_j(\bar{\varepsilon}_j) \rangle$ も気体の種類 j には無関 係と考えることができる.従って、零電場移動 度 $K_0(0)$ を用いて、次のような近似的な関係式 が導かれる:

$$\frac{1}{K_{\min}(0)} = \sum_{j} \frac{x_j}{K_j(0)}.$$
(34)

この式は Blanc 則 (Blanc's law) として知られ ている.有限の電場領域では Blanc 則は厳密に は成立しないが,数%以内の精度では成り立っ ていると考えても間違いはなさそうである.

9. 入射イオンの熱化

現在の主流であるイオン入射型移動管実験装 置では、外部のイオン源で生成させたイオンを質 量選別したのちに、10 eV 程度の運動エネルギー で移動管に入射する. イオンは気体分子との衝 突を繰り返し、やがて気体分子と同程度の meV 領域にまで減速される. この熱化 (thermalization) と呼ばれる衝突過程は、入射エネルギー が keV 以上であれば、放射線物理において阻止 能 (stopping power) という言葉を用いて説明さ れる現象と類似している. しかし、入射エネル ギーが低いため、高エネルギー衝突では顕著な 電子励起やイオン化などの非弾性衝突は全く起 こらない. つまり、イオンと気体分子との弾性 衝突だけの問題となるため、阻止能を持ち出す のは必ずしも適当とは思えない.

移動管内部での入射イオンの熱化は,実際に 移動管実験を行う上では重要な問題である.気 体の圧力が低すぎるとイオンは熱化せずに一定 の速度に達することができない.衝突断面積に も依存するが,気体圧力の下限を決定するのは 熱化過程である.また,移動管だけでなく気体 を満たしたイオン・トラップを用いてイオンを 蓄積する際のイオン入射にも適用されるなど, 定量的な取扱が必要であるが,現象として複雑 なわりには物理的には余り面白くない.そのた めか実験・理論の両方で調べてみても研究例も 多くはなく,理論的な研究としてはS.L.Lin et al. による現象論的な議論がほとんど全てである と言っても過言ではない [15]. ここでは,熱化 過程の重要性を指摘するに留めて,詳細な議論 は付録4で行う.

10. 空間電荷効果

イオン同士の間にはクーロン反発がはたらく ため,余りイオンの密度が高いと,このイオン-イ オン相互作用が無視できなくなる.このような 状況では,イオンと中性気体分子の二体衝突の 結果としてイオン移動度を正確に測定すること はできない.このような荷電粒子ビーム間の反 発は空間電荷効果 (space-charge effect) と呼ば れるが,気体中での空間電荷効果が無視できる 条件について考えてみよう.

古典電磁気学の Poisson 方程式は、電荷密度 を ρ , その電荷による静電ポテンシャルを ϕ と すると次式で与えられる:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}.\tag{35}$$

z軸だけの一次元で考えると,この電荷分布による電場のz成分は $\frac{\partial \phi}{\partial z} = -E_z^{(\text{charge})}$, q価の荷電粒子の数密度をnとすれば $\rho = qen$ であるから

$$\frac{\partial E_z^{(\text{charge})}}{\partial z} = \frac{qen}{\varepsilon_0},\tag{36}$$

と書き直すことができる.したがって,空間電荷が無視できる,言い換えれば荷電粒子の数密度 n が無視できる条件は,移動管内部の電場を E,典型的な装置のサイズを L とすると次式で示すことができる:

$$\frac{E}{L} \gg \frac{\partial E_z^{(\text{charge})}}{\partial z} = \frac{qen}{\varepsilon_0}.$$
 (37)

この式を変形すれば

$$n \ll \frac{\varepsilon_0 E}{qeL},\tag{38}$$

という関係が得られる.大気圧移動度分析装置 において典型的な値である E = 200 V/cm= 20 kV/m, L = 10 cm = 0.1 m, q = 1の場合, $n \ll 10^{13}$ m⁻³ = 10^7 cm⁻³ という値が得られる. もう一つ,全く異なった考え方も知られている. 密度 *n* のイオン間の平均距離 *d* は 1/*n*^{1/3} であるから,イオン間にはたらく平均的な Coulomb 斥力は次式で与えられる :

$$\frac{q^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot d^2} = \frac{q^2 e^2 n^{2/3}}{4\pi\varepsilon_0}.$$
(39)

この力を感じながら平均自由行程 λ を移動する 間に得るエネルギーが熱エネルギーよりも小さ ければ,空間電荷効果は無視できると言える. 断面積を Q,気体の圧力および数密度を P およ び N とすると

$$\frac{q^2 e^2 n^{2/3}}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \lambda = \frac{q^2 e^2 n^{2/3}}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{QN} = \frac{q^2 e^2 n^{2/3}}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{kT}{\sigma P} \ll kT, \quad (40)$$

となる.したがって,

$$n \ll \left(\frac{4\pi\varepsilon_0 QP}{q^2 e^2}\right)^{3/2},\tag{41}$$

がイオン密度の上限を与えることになる. P =101325 Pa, q = 1, $Q = 5 \times 10^{-15}$ cm² として計 算すると, $n \ll 3 \times 10^{15}$ cm⁻³ という先ほどよ りかなり大きな値が得られる. なお, 気体分子 同士の平均自由行程は $1/(\sqrt{2}QN)$ で与えられる が, 気体分子より高速の粒子が気体中を運動す る場合は 1/(QN) となる. ここではイオンの速 度は気体分子の速度と同程度であるから前者の 方が適切ではあるが, わずかな違いであるため $\sqrt{2}$ を無視したことを付記しておく.

最初の考え方では電場 E, 次の考え方では気 体圧力 P にそれぞれ依存するが,両者を同時に 考慮する方法は未だに確立していないようであ る.現実的には,2つの方法で計算して小さな 方のイオン密度を空間電荷の現れる値と考えて も良いだろう.ただし,これらの値は通常の実 験条件よりも非常に高いイオン密度であり,実 際に空間電荷効果がイオン移動度の測定に影響 を与えることは稀と言える.

11. まとめ

実験原理・手法・装置,興味の対象,イオン や気体の種類など,様々な違いに依らずほとん ど全てのイオン移動度実験に共通すると思われ る事項を取り上げた.式の導出などは付録とし たが,他の文献を参照しなくても或る程度は理 解できるように詳しい説明を心がけた.筆者の 意図がとこまで具現化しているのか自信が持て ないが,これから続くシリーズを楽しんで頂く ために少しでも役立てば望外の幸せである.

今回の式の羅列には閉口された方も多いと思う.そのような方にも興味を持って頂けるよう,次回は実際の測定例を示しながら,原子イオンや小さな分子イオンの衝突ダイナミクス研究としての移動度実験を紹介する予定である.

付録1. 運動量移行理論

極めて単純なモデルである運動量移行理論に 基づいて,近似的な換算移動度 K₀ を求めてみ る.定量的には不充分であるが,この理論には イオン移動度を定性的に理解するために必要な 概念が網羅されていると思われるからである.

運動量移行理論によれば、電場 Eによる加速 と気体分子との衝突による減速が釣り合うこと で移動速度 v_d が決定される. イオンの質量を m,電荷を qe として、この条件を Newton の運 動方程式で表すと

$$m\frac{\mathrm{d}v_{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}t} = qeE - \mu v_{\mathrm{d}}\nu(\bar{\varepsilon}) = 0, \qquad (A.1)$$

となる. μ は衝突系の換算質量, $\nu(\bar{\varepsilon})$ は平均衝 突エネルギー $\bar{\varepsilon}$ におけるイオンと気体分子の衝 突頻度である. 電場 *E* による加速が *qeE* で表せ るのは自明として,衝突による減速は次のよう にして求められる.

まず、気体分子の質量をMとすると、換算質 量 μ はmM/(m + M)である。相対速度ベクト ルを v_r として、衝突によって重心系での角度 θ に弾性散乱された場合、衝突後も相対速度ベク トル v'_r の大きさは変わらないが、最初のベクト ル方向の射影成分の大きさは $v_{\rm r} \cos \theta$ となる.したがって、この方向のイオンの運動量変化は次式で与えられる:

$$\mu \boldsymbol{v}_{\rm r} \left(1 - \cos\theta\right). \tag{A.2}$$

移動管の中での相対速度ベクトル v_r は様々な方 向を向くが,全方位について平均すればゼロに なると考えて,電場に平行な移動速度だけが寄 与するとすれば,一回の衝突による運動量移行 は次式で近似できる:

$$\mu v_{\rm d} \left(1 - \cos \theta \right). \tag{A.3}$$

一方,一個のイオンが単位時間に θ と θ + dθ の 角度範囲に散乱される衝突を起こす回数は次式 で表すことができる:

 $N\bar{v}_{r} \cdot 2\pi\sigma(\theta, \bar{v}_{r})\sin\theta d\theta$, (A.4) ここで、Nは気体の数密度、 \bar{v}_{r} は相対速度の平均 値、 $\sigma(\theta, \bar{v}_{r})$ は微分散乱断面積である.古典論で 考えると、衝突パラメータ (impact parameter) が $b \ge b + db$ の範囲にある場合、散乱角が $\theta \ge$ $\theta + d\theta$ の範囲に入り、両者を結びつける比例係数 として微分散乱断面積が定義される.即ち、次 の関係式が成り立っている:

 $2\pi\sigma(\theta, \bar{v}_r)\sin\theta d\theta = 2\pi bdb.$ (A.5) この右辺は半径 b で幅 db のリング状の面積に等 しい.また, $N\bar{v}_r$ は単位時間にイオンが進む距 離を厚みとした気体分子の面密度である.した がって,面積と面密度の積から粒子数が求めら れ,この粒子数が衝突回数と等しい,というの が式 (A.4)の意味である.これらの関係から, 平均的な運動量移行は次式で与えられる:

$$\int_{0}^{\pi} \mu v_{\rm d} \left(1 - \cos\theta\right) \cdot N \bar{v}_{\rm r} \cdot 2\pi \sigma(\theta, \bar{v}_{\rm r}) \sin\theta {\rm d}\theta$$

= $\mu v_{\rm d} N \bar{v}_{\rm r} \cdot 2\pi \int_{0}^{\pi} \left(1 - \cos\theta\right) \sigma(\theta, \bar{v}_{\rm r}) \sin\theta {\rm d}\theta$
= $\mu v_{\rm d} N \bar{v}_{\rm r} \cdot Q_{\rm D}(\bar{v}_{\rm r}), \quad (A.6)$

ここで $Q_D(\bar{v}_r)$ は運動量移行断面積である.これ は平均的な相対速度 \bar{v}_r の関数であるが、次式で 定義される衝突エネルギーの平均値 $\bar{\varepsilon}$ の関数と 考えることもできる:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \mu \left\langle v_{\rm r}^2 \right\rangle. \tag{A.7}$$

微分散乱断面積 $\sigma(\theta, \bar{v}_r)$ も衝突エネルギー ϵ の関数であるから、運動量移行断面積は次のように表わせる:

$$Q_{\rm D}(\bar{\varepsilon}) = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos\theta) \,\sigma(\theta, \bar{\varepsilon}) \sin\theta \mathrm{d}\theta. (A.8)$$

平均的な運動量移行が衝突による減速に対応す るから,式(A.1)と合わせて考えると,釣り合 いの条件は次式で与えられる:

 $qeE = \mu v_{d} N \bar{v}_{r} Q_{D}(\bar{\varepsilon}) = \mu v_{d} \nu(\bar{\varepsilon}).$ (A.9) つまり,運動量移行に関する衝突頻度 $\nu(\bar{\varepsilon})$ は次 式で定義される:

$$\nu(\bar{\varepsilon}) = N\bar{v}_{\rm r}Q_{\rm D}(\bar{\varepsilon}).\tag{A.10}$$

以上の議論では平均的な相対速度 \bar{v}_r が明確でないが,式 (A.9) から換算移動度 K_0 が次のように表せることが判る :

$$K_{0} = \frac{v_{\rm d}}{E} \cdot \frac{N}{N_{0}} = \frac{qe}{\mu\nu(\bar{\varepsilon})} \cdot \frac{N}{N_{0}}$$
$$= \frac{qe}{N_{0}} \cdot \frac{1}{\mu\bar{v}_{r}} \cdot \frac{1}{Q_{\rm D}(\bar{\varepsilon})}.$$
 (A.11)

次に, \bar{v}_r (あるいは $\bar{\epsilon}$)と移動速度 v_d の関係について考える.

実験室系におけるイオンおよび気体分子の速 度ベクトルをそれぞれ $v \ge V \ge 0$,その大きさ をvおよび $V \ge v$ る.相対速度ベクトルを v_r す ると、次式が得られる:

$$\langle v_{\rm r}^2 \rangle = \langle \boldsymbol{v}_{\rm r}^2 \rangle = \left\langle (\boldsymbol{v} - \boldsymbol{V})^2 \right\rangle = \left\langle v^2 \right\rangle + \left\langle V^2 \right\rangle.$$
(A.12)

この最後の等式が成り立つのは, *v*·*V* は平均す ると0になるからである.また,質量*M*,温度 *T* の中性気体分子については,気体分子運動論 によって次の関係が知られている:

$$\frac{1}{2}M\left\langle V^{2}\right\rangle =\frac{3}{2}kT. \tag{A.13}$$

また、衝突前後のイオンの速度ベクトルをvとv'、気体分子の速度ベクトルをVとすると、イオンと気体分子の重心の速度ベクトル v_{cm} と相対速度ベクトル v_r は次のように表せる:

$$oldsymbol{v}_{
m cm} = rac{moldsymbol{v} + Moldsymbol{V}}{m+M}
onumber \ oldsymbol{v}_{
m r} = oldsymbol{v} - oldsymbol{V}.$$

これらの関係を用いると、次の式が直ちに得ら

れる:

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}_{cm} + \frac{M}{m+M} \, \boldsymbol{v}_{r},$$
$$\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v}'_{cm} + \frac{M}{m+M} \, \boldsymbol{v}'_{r}.$$

衝突における運動量保存則から,重心の速度ベ クトルは保存され,弾性衝突では相対速度ベク トルの大きさは変化しない.すなわち,次の関 係が成り立っている:

$$oldsymbol{v}_{
m cm} = oldsymbol{v}'_{
m cm},$$

 $v_{
m r}^2 = v_{
m r}'^2.$

以上の関係を用いて, *v* と *v*′ の自乗の差を取る と, 次式が得られる:

$$v^2 - v'^2 = \frac{2M}{m+M} \boldsymbol{v}_{\rm cm} \cdot (\boldsymbol{v}_{\rm r} - \boldsymbol{v}_{\rm r}'). \quad (A.14)$$

衝突が等方的であるならば、衝突後の相対速度 v'_rの平均値は0となる.この仮定をすると

$$\langle v^2 \rangle - \langle v'^2 \rangle = \frac{2M}{m+M} \langle \boldsymbol{v}_{\rm cm} \cdot \boldsymbol{v}_{\rm r} \rangle, \quad (A.15)$$

という関係が得られる. $v_{\rm cm} \cdot v_{\rm r}$ は

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{cm}} \cdot \boldsymbol{v}_{\mathrm{r}} = rac{mv^2 - MV^2 + (m+M)\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{V}}{m+M}, (A.16)$$

となるが、平均をとると気体分子の速度ベクト ルの平均は0であるから、

$$\langle \boldsymbol{v}_{\rm cm} \cdot \boldsymbol{v}_{\rm r} \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle - M \langle V^2 \rangle}{m + M},$$
 (A.17)

となる.したがって,次式が得られる:

$$\langle v^2 \rangle - \langle v'^2 \rangle = \frac{2M}{m+M} \cdot \frac{m \langle v^2 \rangle - M \langle V^2 \rangle}{m+M}.$$
(A.18)

ここで改めて, 電場によるエネルギー利得と衝突 によるエネルギー損失の釣り合いについて考え る.移動速度が v_d であるから, イオンの電場に よる単位時間当たりのエネルギー利得は qeEv_d. 一方, 1回の衝突による平均的なエネルギー損 失は

$$\frac{1}{2}m\left\langle v^{2}\right\rangle -\frac{1}{2}m\left\langle v^{\prime2}\right\rangle =\frac{1}{2}m\left(\left\langle v^{2}\right\rangle -\left\langle v^{\prime2}\right\rangle\right),(A.19)$$

となる.したがって, 衝突頻度 $\nu(\bar{\varepsilon})$ を考慮する と,エネルギーの釣り合いは次式で表せる:

$$qeEv_d = \frac{1}{2}m\left(\left\langle v^2 \right\rangle - \left\langle v'^2 \right\rangle\right)\nu(\bar{\varepsilon})$$

$$= \frac{mM}{(m+M)^2} \left(m \left\langle v^2 \right\rangle - M \left\langle V^2 \right\rangle \right) \nu(\bar{\varepsilon}). \quad (A.20)$$

この関係式と式 (A.9), すなわち $qeE = \mu v_d \nu(\bar{\epsilon})$ を用いて $E \ge \nu(\bar{\epsilon})$ を消去すると,次の関係を導くことができる:

$$\frac{1}{2}m\left\langle v^{2}\right\rangle =\frac{1}{2}M\left\langle V^{2}\right\rangle +\frac{1}{2}(m+M)v_{\rm d}^{2}.~({\rm A.21})$$

この関係式は、G. Wannier によって導出された もので、非常に簡単ではあるが高い精度で成り 立つことが判っている [16]. この式は実験室系 におけるイオンの運動エネルギーを与えるが、 この関係式から得られる $\langle v^2 \rangle$ を用いて相対的な 衝突エネルギーを求めると

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}\mu \left\langle v_{\rm r}^2 \right\rangle = \frac{1}{2}\mu \left(\left\langle v^2 \right\rangle + \left\langle V^2 \right\rangle \right) \\ = \frac{1}{2}M \left\langle V^2 \right\rangle + \frac{1}{2}Mv_{\rm d}^2 = \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}Mv_{\rm d}^2, \quad (A.22)$$

という、これもまた非常に簡単な関係式となる. ここで注意すべきことは、イオンの質量 m が消 失していることである.この平均的な衝突エネ ルギーを、実効温度 (effective temperature) と いう概念を導入して、次のように表すことが一 般的に行われている:

$$\frac{3}{2}kT_{\rm eff} = \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}Mv_{\rm d}^2.$$
 (A.23)

つまり,実効温度 Teff は次式で定義される:

$$T_{\rm eff} = T + \frac{1}{3k} M v_{\rm d}^2.$$
 (A.24)

以上の結果から、相対速度の平均値 v_rを

$$\bar{v}_{\rm r} \approx \sqrt{\langle v_{\rm r}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT_{\rm eff}}{\mu}},$$
 (A.25)

と近似することができれば、この理論における 近似的な換算移動度 *K*₀ は次式で与えられるこ とになる:

$$K_{0} = \frac{qe}{N_{0}} \left(\frac{1}{3\mu kT_{\text{eff}}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{Q_{\text{D}}(\bar{\varepsilon})}.$$
 (A.26)

この結果は、イオンの電荷 qe、気体密度 N、換 算質量 μ 、実効温度 T_{eff} 、運動量移行断面積 Q_D に対するイオン移動度の依存性を定性的に説明 するが、定量的には充分とは言えない.

付録2. 自由飛行理論

運動量移行理論と同程度の近似的な理論とし て自由飛行理論 (free-flight theory) が知られて いる.この理論は自由行程理論 (free-path theory) とも呼ばれるが,何れにせよ日本語として は余り定着している様子がない.

気体における分子の平均自由行程 (mean free path) は気体分子運動論において非常に重要な 概念であり,次のように表される:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}QN},\tag{A.27}$$

ここでQは気体分子同士の衝突断面積 (弾性散 乱の全断面積)である.気体分子中のイオンは 気体分子とは異なる速度を持つから,速度差が 大きく,気体分子の速度が無視できる場合,イ オンが気体分子との衝突に間に自由に飛行する 距離は次式で与えられる:

$$\lambda = \frac{1}{QN}.\tag{A.28}$$

これらの式は、気体分子運動論では馴染み深い ものである.距離は速度と時間の積で表せるか ら、相対速度の平均値 \bar{v}_r と平均自由時間 τ の積 を平均自由行程 λ と見なしてよいだろう.平均 自由時間 τ は衝突頻度 ν の逆数で定義できるか ら、次式が成り立つ:

$$\lambda = \bar{v}_{\rm r} \tau = \frac{\bar{v}_{\rm r}}{\nu}.\tag{A.29}$$

この2つの等式から, 衝突頻度 ν は次のように 表せることが判る:

$$\frac{1}{\tau} = \nu = \bar{v}_{\rm r} Q N. \tag{A.30}$$

一方,電場 E によって時間 r の間にイオンが受け取る運動量は次の力積で与えられる:

 $F \cdot \tau = qeE \cdot \tau.$ (A.31) この運動量の一部は気体分子との衝突によって 失われる.その割合は気体分子の質量 *M* とイオ ンの質量 *m* の比に依存し,最終的な結果として 移動速度 v_d は近似的に次式で与えられる [16]:

$$v_{\rm d} \approx \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) qeE\tau = \frac{qeE\tau}{\mu}.$$
 (A.32)

以上の議論から,自由飛行理論における換算移 動度 K₀ は次式で表せる:

$$K_0 \approx \frac{v_{\rm d}}{E} \frac{N}{N_0} = \frac{qe}{N_0} \cdot \frac{1}{\mu \bar{v}_{\rm r}} \cdot \frac{1}{Q}.$$
 (A.33)

この結果は、運動量移行断面積 Q_D と全断面積 Qの違いはあるものの、運動量移行理論の結果 とほぼ一致している.ここでも残された課題は、 平均的な相対速度 \bar{v}_r の評価である.平均自由行 程 λ の電場 E に平行な成分の大きさを λ_z とす ると、衝突間にイオンが受け取る平均的なエネ ルギーは $qeE\lambda_z$ である.このエネルギー利得と エネルギー損失は等しい筈であるから、次の関 係が成り立つ:

$$qeE\lambda_z = \frac{1}{2}m\left\langle v^2 \right\rangle - \frac{1}{2}m\left\langle v'^2 \right\rangle.$$
 (A.34)

また, λ_z は次のように表すことができる:

$$\lambda_z = \bar{v}_z \tau = v_{\rm d} \tau. \tag{A.35}$$

・ 式 (A.18) から

また, 式 (A.18) から

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle - \frac{1}{2}m\langle v'^2 \rangle = \frac{mM}{(m+M)^2} \left(m\langle v^2 \rangle - M\langle V^2 \rangle\right), \quad (A.36)$$

となるから,エネルギーの釣り合いは次式を与 える:

$$qeEv_{\rm d}\tau = \frac{mM}{(m+M)^2} \left(m\left\langle v^2\right\rangle - M\left\langle V^2\right\rangle\right).(A.37)$$

この関係式と式 (A.32) から Eτ を消去すると

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}M\langle V^2 \rangle + \frac{1}{2}(m+M)v_{\rm d}^2, \ (A.38)$$

という関係が得られる. これは式 (A.21) と全く 同じ結果である. そこで,平均的な相対速度 \bar{v}_r を式 (A.25) と同様に近似すれば. 運動量移行理 論と殆ど同じ換算移動度の理論式が得られるこ とがわかる. 2つの理論の違いは,用いる断面 積の種類のみ (運動量移行断面積と全断面積) で ある. 全断面積ではなく,運動量移行断面積な どの輸送断面積を用いるべきであることは自明 であるが,詳細な粒子間ポテンシャルを考慮せ ず,剛体球モデルに基づき近似的な断面積を用 いて移動度を議論するには,自由飛行理論でも 充分なことが多い.

付録 3. 運動量移行断面積

厳密な輸送現象理論には様々な輸送断面積 (transport cross section) が登場する.輸送断 面積は正の整数1に対して,

$$Q^{(l)}(\varepsilon) = 2\pi \left[1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(l+1)} \right] \\ \times \int_0^\pi \left(1 - \cos^l \theta \right) \sigma(\theta, \varepsilon) \sin \theta d\theta, \quad (A.39)$$

という式で定義されている. ここで $\sigma(\theta, \varepsilon)$ は微 分断面積であり,古典論と量子論の違いは微分 断面積に現れる. この輸送断面積は,l=1のと き運動量移行断面積 (momentum transfer cross section) または拡散断面積 (diffusion cross section),l=2のとき粘性断面積 (viscosity cross section) と呼ばれている.本解説では主要項だ けを考えているので運動量移行断面積 $Q^{(1)}$ のみ を用い,特に断らない限り $Q_{\rm D}$ と表記すること にする.

断面積は衝突エネルギー ε の関数であるが,有限の温度 T では衝突エネルギーに分布が存在する. そこで平均的な断面積に相当する物理量として衝突積分 (collision integral) が定義されている:

$$\Omega^{(l,s)}(T) = \left[(s+1)!(kT)^{s+2} \right]^{-1} \\ \times \int_0^\infty Q^{(l)}(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \varepsilon^{s+1} \mathrm{d}\varepsilon, \quad (A.40)$$

sも正の整数であり、この式から判るように衝 突積分は (l,s) という 2つの整数で表すことがで きるが、最も重要なのは (l,s) = (1,1) のもので あり、本稿でも $\Omega^{(1,1)}$ のことを断り無く衝突積 分と呼ぶことにした.

粒子間距離 R だけの関数である球対称ポテン シャル V(R) の場合には,正確な断面積を求め ることができる.球対称ポテンシャルというこ とは,イオンも気体分子も単原子である場合に 限定されるが,三原子系以上の正確な理論計算 は非常に困難であるし,二原子系が全ての基本 になるので,以下では V(R) だけを考えること にする.

量子力学的な散乱は,部分波展開に基づいて 次式で与えられる散乱振幅で記述される:

$$f(\theta,\varepsilon) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \left(e^{2i\eta_{\ell}} - 1\right) P_{\ell}(\cos\theta),$$
$$k = \frac{\sqrt{2\mu\varepsilon}}{\hbar},$$
(A.41)

ここで η_{ℓ} は角運動量 ℓ の部分波における位相の ずれ (phase shift) であり、散乱現象の物理はこ の中に凝縮されている.また、微分断面積は散 乱振幅の絶対値の自乗であり、

$$\sigma(\theta, \varepsilon) = \left| f(\theta, \varepsilon) \right|^2, \qquad (A.42)$$

となる. これらの関係から量子力学的な運動量 移行断面積は次式で与えられる:

$$Q_{\rm D}(\varepsilon) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\ell + 1\right) \sin^2\left(\eta_{\ell} - \eta_{\ell+1}\right) . (A.43)$$

量子力学的な位相のずれの計算はそれほど簡 単ではないが、半古典的な JWKB (Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin) 近似では比較的簡 単な数値積分によって求めることができる:

$$\eta_{\ell} = k \int_{R_0}^{\infty} \left[1 - \frac{b^2}{R^2} - \frac{V(R)}{\varepsilon} \right]^{1/2} dR - k \int_{b}^{\infty} \left[1 - \frac{b^2}{R^2} \right]^{1/2} dR, \quad (A.44)$$

ただし、半古典論における角運動量 ℓ と古典的 な衝突パラメータ b (impact parameter) の間に は次のような関係がある:

$$\ell + \frac{1}{2} = kb. \tag{A.45}$$

また,第1項の積分の下限である *R*₀ は第1項の 被積分関数が0となる粒子間距離,すなわち

$$1 - \frac{b^2}{R^2} - \frac{V(R)}{\varepsilon} = 0,$$
 (A.46)

の解であり, 最近接距離 (the closest approach) と呼ばれる.

古典的には微分散乱断面積 $\sigma(\theta, \varepsilon)$ は、衝突パ ラメータ b と散乱角 θ との間にある

$$\sigma(\theta,\varepsilon)\sin\theta d\theta = bdb, \qquad (A.47)$$

という関係式によって次のように定義される:

$$\sigma(\theta, \varepsilon) = \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}b} \right|^{-1}.$$
 (A.48)

この式を用い、積分変数を θ からbに変換する ことで古典的な運動量移行断面積は次式で与え られることが判る:

$$Q_{\rm D}(\varepsilon) = 2\pi \int_0^\infty \left\{ 1 - \cos \theta(b, \varepsilon) \right\} b \,\mathrm{d}b. \ (A.49)$$

ここで重心系における散乱角である $\theta(b,\varepsilon)$ は, 次式で与えられる:

$$\theta(b,\varepsilon) = \pi$$
$$-2b \int_{R_0}^{\infty} \left[1 - \frac{b^2}{R^2} - \frac{V(R)}{\varepsilon} \right]^{-\frac{1}{2}} \frac{\mathrm{d}R}{R^2}, \quad (A.50)$$

ここで, *R*₀ は JWKB 近似の式の場合と同じで, 最近接距離である.

量子論は言うに及ばず,

古典論ですら理論式 に基づいて運動量移行断面積を計算すること は簡単ではない.しかし、分極相互作用のみに よる Langevin 断面積 (オービティング断面積) は気体分子の分極率と質量さえ判れば直ぐに 計算できる. 原子イオンの場合, 低エネルギー 領域で運動量移行断面積と Langevin 断面積は 10%程度の精度で一致することが知られてい る. このため、引力的相互作用が支配的な領域 では Langevin 断面積で代用することができる. しかし、タンパク質イオンなどのように巨大な 分子では、幾何学的な断面積が Langevin 断面 積よりも遙かに大きくなる.したがって、小さ なイオンでは Langevin 断面積を、大きなイオ ンでは幾何学的断面積を、それぞれ運動量移行 断面積の目安とすることができる.

付録4.熱化過程に関する考察

4.1. Maxwell モデルにおける速度の減衰

移動管の内部で電場 *E* による加速を受けつつ, 気体分子との衝突によって減速される価数 *q*, 質 量 *m* のイオンに関する Newton の運動方程式は 次式で与えられる:

$$m\frac{\mathrm{d}v(t)}{\mathrm{d}t} = qeE - \nu_{\mathrm{m}}mv(t), \qquad (A.51)$$

ここで、 $\nu_{\rm m}$ は運動量移行に対する平均的な衝突 頻度 (collision frequency) である.式 (A.1) と 比較すれば判るように、 $\nu_{\rm m}$ は通常の衝突頻度 ν と次のような関係にある:

$$\nu_{\rm m} = \frac{M}{m+M} \,\nu = \frac{\mu}{m} \,\nu, \qquad (A.52)$$

ここで, M は気体分子の質量, µ は換算質量で ある.熱化の過程を考えると, ν_m は時間ととも に変化する筈である.したがって,式(A.51)を 解析的に解くのは困難である.しかしながら, もしも ν_m が一定だと仮定できれば,この微分 方程式は簡単に解くことができる.この仮定は Maxwell モデルと呼ばれており,ここで得られ る解は次式で与えられる:

 $v(t) = v(\infty) + [v(0) - v(\infty)] e^{-\nu_{m}t}$. (A.53) この簡単な結果から,入射イオンの速度は時間 とともに指数関数的に減速して,最終的に熱化 が完了すると,電場による加速と衝突による減速 が釣り合って,一定の移動速度 (drift velocity) に達することが判る.

時間 t までの間に進む距離 ℓ は v(t) を積分す れば求められる. $v(\infty) = 0$ とすると

$$\ell = \int_0^t v(t') dt' = v(0) \int_0^t e^{-\nu_{\rm m} t'} dt'$$

= $v(0) \left[-\frac{e^{-\nu_{\rm m} t'}}{\nu_{\rm m}} \right]_0^t = \frac{v(0)}{\nu_{\rm m}} \left(1 - e^{-\nu_{\rm m} t} \right), \quad (A.54)$

となる.したがって、イオンが熱化するのに必要な距離 ℓ_t は $v(0)/\nu_m$ であることが判る.次なる問題は、 ν_m の具体的な見積であるので、次の節で簡単な考察を行う.

大きな運動エネルギーを持ったイオンが移動 管に入射される場合だけでなく、電場 E のかかっ た移動管の内部で光イオン化や電荷移行反応な どによって気体分子からイオンが生成される場 合もある.このときも基本となる微分方程式は 同じであるが、初期条件が異なる.気体の熱運 動を無視すれば v(0) = 0 とおくことができるし、 $v(\infty) = v_{\rm d}$ となる.この条件で速度の時間変化 を考えると

$$v(t) = v_{\rm d} \left[1 - e^{-\nu_{\rm m} t} \right],$$
 (A.55)

となるから,時間*t*までに進む距離*l*は次式で 与えられる:

$$\ell = \int_{0}^{t} v(t') dt' = v_{\rm d} \int_{0}^{t} \left(1 - e^{-\nu_{\rm m}t'}\right) dt'$$
$$= v_{\rm d} \left[t' + \frac{e^{-\nu_{\rm m}t'}}{\nu_{\rm m}}\right]_{0}^{t} = v_{\rm d}t + \frac{v_{\rm d}}{\nu_{\rm m}} \left[e^{-\nu_{\rm m}t} - 1\right].$$
(A.56)

最後の式の第1項は一定の移動速度に到達した 後を意味するので、その一定値に達するまでの 時間は $t \approx 1/\nu_{\rm m}$ であることが判る.

4.2. 近似的な運動量移行断面積を用いた考察

単純な運動量移行理論に基づいて衝突頻度に ついて考えてみる. 平均的な衝突頻度 ν は,相 対速度の平均値 \bar{v}_r と相対エネルギーの平均値 $\bar{\varepsilon}$ に依存する物理量であり,次式で定義される: $\nu(\bar{\varepsilon}) = N\bar{v}_r Q_D(\bar{\varepsilon}),$ (A.57) ここで,Nは気体の数密度, $Q_D(\bar{\varepsilon})$ は運動量移 行断面積である.したがって,運動量移行に関 する衝突頻度は次のように表すことができる:

$$\nu_{\rm m} = \frac{\mu}{m} \,\nu(\bar{\varepsilon}) \approx \frac{\mu}{m} \,N\bar{v}_{\rm r} Q_{\rm D}(\bar{\varepsilon}). \tag{A.58}$$

Maxwell モデルはこれを一定と置くものであり, それは $\bar{v}_r Q_D(\bar{\varepsilon})$ が一定,言い換えれば,運動量 移行断面積が相対速度の逆数に比例することを 意味している.このような衝突速度依存性を持 つ断面積としては,次式で与えられるような古 典的オービティング断面積が知られている:

$$Q_{\rm orb}(\varepsilon) = \frac{qe}{\bar{v}_r} \left(\frac{\pi\alpha'_{\rm d}}{\varepsilon_0\mu}\right)^{\frac{1}{2}},\qquad(A.59)$$

ここで、α'_dは中性気体分子の分極率体積である. 付録3でも述べたように、引力的な相互作用が 主要となる低エネルギー領域では運動量移行断 面積とオービティング断面積には10%程度の 違いしかないと言われている.斥力的な相互作 用が支配的となる高エネルギー領域では、オー ビティング断面積は運動量移行断面積よりもか なり小さくなるが、モデルを用いた定性的な議 論としては意味があるであろう.そこで、運動 量移行断面積を古典的オービティング断面積で 近似すると

$$\nu_{\rm m} \approx \frac{\mu}{m} N \bar{v}_{\rm r} \cdot \frac{qe}{\bar{v}_r} \left(\frac{\pi \alpha_{\rm d}'}{\varepsilon_0 \mu} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{qe}{m} N \left(\frac{\pi \alpha_{\rm d}' \mu}{\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \\ = \frac{qe}{m} \frac{P}{kT} \left(\frac{\pi \alpha_{\rm d}' \mu}{\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (A.60)$$

となるので,具体的な数値を見積もることがで きる.ただし,Pは気体の圧力,Tは気体温度 である.

質量は原子質量単位 u, 分極率体積 α'_d はÅ³, 気体圧力 *P* は Pa, 気体温度 *T* は K をそれぞれ の単位とすると

$$\nu_{\rm m} \approx \frac{q \cdot P/{\rm Pa} \cdot \sqrt{\alpha_{\rm d}'/{\rm \AA}^3 \cdot \mu/{\rm u}}}{m/{\rm u} \cdot T/{\rm K}}$$

 $\times 1.69630 \times 10^8$ Hz, (A.61) となる. ここで, 具体的な数値を考えてみよう. 例えば、運動エネルギー 20 eV の Ar+ (q = 1, m = 40 u) を温度 4.3 K, 圧力 1 Pa の He 気 体 $(M = 4u, \alpha'_d = 0.205 Å^3)$ 中に入射した場 合, $\mu = 3.636$ u なので式 (A.61) から $\nu_{\rm m} \approx 8.5 \times$ 105 Hz という数値が得られる.また、入射速度 は $v(0) = 9.8 \times 10^3$ m/s なので, 熱化するまで の距離は $\ell_t = 12 \text{ mm}$ と見積もることができる. 実際の測定における経験では、この条件では完 全な熱化は達成されていないので、ここで採用 した Maxwell モデル、あるいは断面積の見積は、 定量的には充分とは言えないようである. ただ し, 圧力を 10 Pa 以上にすれば 5 mm 以下で完 全な熱化が見られるので、ここで示したモデル による見積は1桁程度の精度で信用できると考 えられる.

このモデルを用いると、イオン生成を移動管 内部で行う場合についても、一定速度に到達す るまでの時間や距離を見積もることができる. 室温 (T = 300 K) で大気圧 (P = 101325 Pa) の N₂ 気体 (m = 28 u, $\alpha'_{d} = 1.74$ Å³)中で放射 性同位体もしくはコロナ放電によって生成した N₂⁺ について考えてみると、 $\mu = 14$ u であるか ら $\nu_{m} \approx 1 \times 10^{10}$ Hz、時間に直すと 100 ps とな る. $v_{d} = 10$ m/s とすると、 $\ell_{t} = 1.2 \ \mu$ m となり、 非常に短い時間と距離で一定の移動速度に到達 することが判る.

参考文献

- E. A. Mason and E. W. McDaniel, 'Mobility and Diffusion of Ions in Gases' (John Wiley & Sons, New York, 1973).
- [2] E. A. Mason and E. W. McDaniel, 'Transport Properties of Ions in Gases' (John Wiley & Sons, New York, 1988).
- [3] 金子 洋三郎, 日本物理学会誌, **37** (1982) 560-567.
- [4] 田沼 肇, J. Mass Spectrum. Soc. Jpn. 48 (2000) 160-168.
- [5] 田沼 肇, 日本物理学会誌, 59 (2004) 883-887.
- [6] 菅井俊樹, J. Mass Spectrum. Soc. Jpn. 58 (2010) 47-73.
- [7] 例えば,長岡洋介,'電磁気学 I' (岩波書店, 1982) p.138.
- [8] P. J. Mohr et al., Rev. Mod. Phys. 84 (2012) 1527–1605.
- [9] J. T. Moseley *et al.*, *Phys. Rev.* 178 (1969) 234–239.
- [10] R. M. Snuggs et al., Phys. Rev. A 3 (1971) 477–487.
- [11] I. R. Gatland, Phys. Rev. Lett. 29 (1972)
 9–12.
- [12] J. H. Schummers et al., Phys. Rev. A 7 (1973) 683–688.
- [13] G. Heiche ans E. A. Mason, J. Chem. Phys. 53 (1970) 4687–4696.
- [14] J. H. Whealton and E. A. Mason, Ann. Phys. 84 (1974) 9–38.
- [15] S. J. Lin *et al.*, J. Phys. B **10** (1977) 3567–3575.
- [16] G. H. Wannier, Bell Syst. Tech. J. 32 (1953) 170–254.

内殻イオン化による DNA 損傷と局在化

横谷明徳^{1*}, 鵜飼正敏², 岡壽崇³, 甲斐健師⁴, 渡邊立子⁴, 藤井健太郎¹
1 日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 〒 319-1195 茨城県東海村白方白根 2-4
2 東京農工大学工学府 〒 184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16
3 東北大学高等教育開発推進センター 〒 980-8576 仙台市青葉区川内 41
4 日本原子力研究開発機構放射線影響解析グループ 〒 319-1195 茨城県東海村白方白根 2-42
yokoya.akinari@jaea.go.jp

平成 26 年 1 月 17 日原稿受付

細胞致死や突然変異などの放射線生物影響の根本原因の一つとされる, DNA 分子損傷の局在化の 物理メカニズムとその細胞学的影響における役割を明らかにすることが我々の目標である.生体を構成 する元素に生じた内殻イオン化と,これに続く Auger 過程の物理的な理論・シミュレーションとシンクロト ロン放射(以下,放射光)を用いた分光測定の両面から探索している.特にナノメートル程度の局所に損 傷が局在化する機構を,内殻イオン化やこれに続く電子の再捕獲などこれまで考慮されていなかった 事象についての我々の研究の現状を解説する.

1. はじめに

DNA の局所に損傷が集中する、いわゆる「クラ スターDNA 損傷 は 1980 年代に Goodhead や Ward 等により提唱されて以来世界中でその難修 復性について様々な研究が行われてきた. 中で も人工的に合成したクラスター損傷に対する in vitro での修復酵素反応や細胞内にこれを導入 しその突然変異誘発特性を調べる ex vivo の研 究は、その生物学的な興味から盛んに行われき た [1]. 一方我々は, DNA に様々な放射線を照 射し、実際にどのような損傷が生じるのかについ て調べている. その結果, 低エネルギー光子に よる内殻イオン化と、その結果生じる低エネルギ ー電子が絡む様々な事象において, 例えば DNA ラジカルの異常な増感効果 [2] や光子エ ネルギーに依存した元素選択的な損傷の局在 化 [3] が起こることを見出した. さらに, 損傷局 在化が実際に修復酵素反応を阻害するか否か についても調べてきた.しかし従来の予想を覆し, 得られた多くの結果は,局在化した損傷であって も細胞内の修復過程のごく初期においては、修 復酵素の活性阻害を起こすことはまれであること を示している [4] (図 1). 修復酵素活性を阻害し



図1 クラスター損傷は難修復性か?

ない局在化 DNA 損傷の実体は何か,またどのようなプロセスで生じるのか?またそのような局在 化損傷の生物学的意義は?このような放射線の 生物作用の最も基本的な問いかけに対して, 我々は物理学と細胞生物学の両面から取り組ん でいる.本稿では,これまでに行われた実験及 び理論研究の結果を概説し,放射線の細胞影 響の最上流に位置する初期過程について議論 する.

2. 様々な放射線に共通する DNA 損傷

加速器から得られるイオンビームは、X線などと 比べその高い治療効果により先端的ガン治療方 法として注目されている. イオンビームが照射さ れた細胞核では, DNA にどのような損傷が生じ るのか?おそらく多くの研究者は, まるでその一 部がハンマーで潰されたような DNA 分子を想像 するであろう. これをもう少し洗練したイメージとし て,「クラスターDNA 損傷」という言葉が提唱され 現在定着している. 我々はこれまでクラスター損 傷の実体を探るべく研究を続けてきた結果, 難 修復性 DNA 損傷に対するこのような単純な解釈 の仕方に対して疑問を抱くに至った.

代表的な DNA 損傷とその細胞内における生 成率を,イオン化や励起イベント及び細胞に現 れる照射効果の収率とともに表 1 にまとめた. 良 く知られているように,放射線照射により DNA の 2 重らせんが切断されてしまう2本鎖切断(DSB), あるいは片側の鎖だけが切断される 1 本鎖切断 (SSB)に加え, DNA の遺伝情報の"言語"として 機能する核酸塩基の酸化的・還元的損傷,さら にはこの塩基が脱落する AP サイト(abasic site), DNA とタンパク質が結合してしまうクロスリンクな どがある.

表 1: ひとつの動物培養細胞に対して低 LET 放射 線 1 Gy を照射した時に現れるイベント数^{a,b}

初期物理過程

・細胞核中のイオン化	\sim 100,000				
・DNA 分子中のイオン化	\sim 2,000				
・DNA 分子中の励起	\sim 2,000				
DNA 損傷					
· SSB	1,000				
· DSB	40				
・塩基損傷	3,400-4,000 ^{c, d}				
・ AP サイト	500 ^d				
・DNA-タンパク質クロスリンク	150				
<u>細胞照射効果</u>					
細胞致死	$\sim 0.2 - 0.8$				
染色体異常	~ 1				
Hprt 遺伝子部位の突然変異	$\sim 10^{-5}$				

^aJ. F. Ward, Progr. Nucleic Acid Res. Mol. Biol. 35, 95 (1988) ^bD. T. Goodhead, Int. J. Radiat. Biol. 65, 7 (1994) ^cJ. R. Milligan et al., Int. J. Radiat. Biol. 76, 1475 (2000) ^dT. Shiina et al., Radiat. Environ. Biophys. 52, 99 (2013) 注) c, d は, 細胞内とほぼ等しいラジカル補足能をもつ水溶液 中のプラスミド DNA に対して γ 線あるいは X 線照射により得ら れた値である.

高LET放射線であっても低LET放射線の場合 と同様に表1に示されるようなほぼ決まった種類 の DNA 損傷が生成する. この「決まった種類の 損傷」という言葉は,線質などに依らない全ての 放射線が持つ普遍的な物質との相互作用を予 測させる. Platzman は、低エネルギー仮想光子 の授受による内殻のイオン化とこれに続く Auger 緩和の結果生じる低エネルギー光電子や Auger 電子による作用があらゆる放射線の与える生物 学的効果の開始点であることを, WatosonとClick が DNA の 2 重らせんモデルを提唱する 3 年前 (1950年)に既に看破していた [5]. 問題となるの は、個々の損傷が DNA 分子上にどのように分布 するのか,また損傷相互の位置関係であり,これ が損傷の生体修復とその後の生物学的な影響 に深くかかわると推測される.

3. クラスターDNA 損傷

クラスターDNA 損傷は、DNA の 1~2 ヘリカル ターン(約7 nm 以内)に, 2 個以上の損傷が 1 トラ ックにより生成した状態と定義される. ここで言う 損傷は表1に示した個々の損傷である.実際に 放射線を照射した場合には,様々なパターンの クラスターが生じる可能性があるため,2000年代 からクラスター損傷を人工的に合成しこれを短鎖 DNA(オリゴヌクレオチド)に導入した上で、試験 管内で修復酵素との反応を調べる研究が進んだ [1]. 特に収率が大きい SSB と塩基損傷について, さらには塩基損傷を修復する酵素的プロセスに よっても生じることから AP サイトについて注目さ れ、これら個別の損傷の様々な組合せに対する 塩基(AP サイト)除去修復系の働きが多くの研究 グループにより調べられてきた. その結果, 二つ の損傷が DNA の相補鎖上に極近接して(3 塩基 対以内)生じた場合には、塩基損傷や AP サイト を認識・除去する修復酵素(グリコシレース)の活 性を大きく阻害する場合があることが分かってき た. また阻害の程度は、クラスターを構成する損 傷の種類に大きく依存した.

一方実際に放射線を照射した時に、どのような 組合せのクラスター損傷が生じるかについても、 プラスミド DNA やファージ DNA など比較的小さ な DNA をモデル分子として利用した研究が古く



図2: 水中における入射500 fs後の2次電子の空間分布.(赤):クーロン力を考慮した場合,(青): しない場合.横軸は最初の電離位置からの距離 を示す.

から行われてきた. 鎖の切断など DNA のコンフ オメーションや分子量が大きく変化する場合は, 通常のアガロースゲル電気泳動法で比較的簡 便に検出することができる.一方,塩基損傷や APサイトは,通常の方法ではDNAを構成ユニッ ト分子に分解して分析する必要があるため,損傷 相互間の位置情報が失われてしまい、なかなか 理解が進まなかった. そのような中で, 修復酵素 (グリコシレース)の基質認識特異性を利用し鎖切 断に変換することで,塩基損傷や AP サイトを可 視化する手法が開発された [6]. これを利用し, Shiraishi 等は、放射線医学総合研究所の重粒 子線治療施設(HIMAC)から得られる C⁶⁺イオン を DNA に照射した後、これに対して異なる損傷 を認識・除去する 2 種類グリコシレースを順番に 処理することで,実際にこのような酵素活性阻害 を引き起こすクラスター損傷が生じているかにつ いて調べた.得られた結果は、予想に反し3塩 基対以内に損傷が極局在化することはほとんど なく, 1~2 ヘリカルターン(約 10~20 塩基対)全 体に分布していることを示唆するものであった [4]. さらに Watanabe 等が行っている高 LET イオ ンのトラック構造からクラスター損傷を推定するた めに行ったモンテカルロシミュレーションでも,3 塩基対以内に損傷が極局在化する確率は大きく はないことを示している [7]. DNA 分子上での損 傷局在化のパターンやメカニズムを理解するためには、生化学的な手法に加え原子・分子レベルでの実験的及び理論的なアプローチが必要である.

4. 低速電子線の再捕獲効果

DNA 損傷局在化に、内殻イオン化とその結果 生じる低エネルギー電子がどのような役割を果た しているのか?ごく最近,Kai 等により放射線が DNA と相互作用した直後のフェムト秒領域での 事象のシミュレーションが開始された.これまでの 研究では、イオン化の結果生じた正イオンと放出 された負電荷をもつ電子との直接の相互作用は 扱われてこなかった.しかし DNA が高い価数に イオン化された場合、電子はこれらの正電荷を感 じながら運動すると予想されるため、これらのクー ロン場における電子の運動を考慮することが必 要である.引き戻された電子が DNA とどのような 再結合あるいは付着を起こすかに依存して損傷 の空間密度が変わるため、クラスターDNA 損傷 のパターンを予測する方法として注目される.

Kai 等は,まず単純な系として水に電子線が入 射された場合の電子の軌跡を,ニュートンの運動 方程式を解くと同時にその軌道をモンテカルロ 計算により計算した.電子線のエネルギーとして 水の酸素から発生する Auger 電子とほぼ等しい 500 eV を選んだ.その理由は,Patzuman [5] が 指摘しているように生体の場合媒質(水)のイオン 化,すなわち水の酸素のイオン化とその後の Auger 緩和が放射線照射効果に極めて重要な 役割を果たしていると考えられるからである.入 射 500 fs 後にこの電子の飛跡に沿って生じた 2 次電子の挙動を解析した.その結果,親イオン 近傍(0.3 nm 以内)に引き戻される 2 次電子の数 は,図2に示すように全体の約 30 %にも達するこ とがわかった [8].

さらに、有限の長さを持つ DNA 分子上に不均 ーに生じた複数の正電荷により生じたクーロン場 中をどのように電子が運動するかを、同様にシミ ュレートした.その結果、イオン化により発生した 電子のうち低エネルギーのものは再び DNA イオ ンに引き戻され"再捕獲"される可能性が示唆さ れた [9].このような低速電子のうち 5~20 eV の



図3: 500 eV電子の入射10フェムト秒後の飛跡入 射電子はその飛跡にそってさらにイオン化(□) や励起(△)を誘発する.イオン化により二次的に 発生した電子(○)はイオン化部位の正電荷との クーロン相互作用により再捕獲される場合があ る.(計算結果は動画としも公開されているので, 参照されたい.)

[http://nsed.jaea.go.jp/ers/radiation/refa/index.html]

領域にあるものが DNA と衝突すると共鳴的な解離性電子付着 (DEA; Dissociative Electron Attachment)を起こし、その結果 DNA の1本鎖、2本鎖切断が生じることが知られている [10]. 図3を3次元的な空間広がりまで考慮すると、電子の入射点でこそかなり高い電離・励起密度となるものの、電子が完全に熱化するまでの間のトラック中では、イオン化や励起、あるいは電子捕獲サイト間の距離は3塩基対の間隔(約1 nm)よりも大きくなる確率が高い.

解離性電子付着は DNA 塩基にも生じることは 報告されているが [11], 実際に塩基損傷や AP サイトがこれにより生じるか否かについてはまだ 明らかにされていない. これらの損傷収率を早急 に実験的に明らかにすると同時に, Watanabe 等 がこれまで行ってきた重イオンビーム照射により 生じるクラスター損傷のモンテカルロシミュレーシ ョン [12] にそれらの知見を取り込むことで,より 現実に即した DNA 損傷モデルの構築が期待さ れる.

5. 軟 X 線照射 DNA 中の不対電子生成と PCI 効果

DNA 分子を構成する原子の内殻イオン化と Auger 緩和後に、どのような反応を経て損傷生成 に至るのかについては、ほとんどまだ明らかにさ れていない. 不対電子を有するフリーラジカルに ついては DNA 損傷反応の中間体の一つと考え



図4: SPring-8 軟X線ビームライン(BL23SU) に設置されたX-band EPR装置

られ、電子常磁性共鳴(EPR あるいは ESR) 法に より、特に DNA 中のデオキシリボース部位に生 じた陽イオンラジカルとその後続反応である脱プ ロトンにより炭素上に生じた中性ラジカルに関し て過去多くの知見が集積されてきた [13]. しかし 従来の方法では、短寿命のラジカル種を検出す るために、照射を行った試料を液体窒素や液体 ヘリウム等に冷却しながら EPR 装置に導入して 観測を行うため、極めて短寿命のラジカル種を 検出することは極めて困難であった. 特に内殻イ オン化により生成するラジカル種を検出するため には、真空チェンバー中で照射した試料を大気 に晒すことなくEPR 装置に導入する必要がある.

Yokoya 等は, SPring-8 の軟 X 線ビームライン に X-band の EPR 装置を直接接続し, 照射しな がら"その場"で不対電子種を観測する装置を開 発した(図 4) [14].

この装置を用いて、Oka 等は DNA 薄膜を試料 とし、DNA を構成する窒素や酸素の K 殻イオン 化領域、特に吸収微細構造(XANES)が現れる 領域で EPR 信号強度の軟 X 線エネルギー依存 性を詳細に調べた [2]. その結果を図5に示す.

軟 X 線吸収確率(断面積)は, DNA 薄膜に対し て透過法により得たものである(図中の青線). XANES にほぼ比例して, EPR 信号の強度即ち 不対電子の生成量(図 5 中の赤線)も変化した.

これらの結果は、K 殻イオン化とその結果生じ た二次電子との反応により、不対電子種が生成 していることを示している.恐らく DNA の K 殻が イオン化された結果生じた陽イオンラジカルだけ でなく、上述したように光電子や Auger 電子など の低速電子の再捕獲によって付加的に生じるこ とが予測される陰イオンラジカルも信号強度には 含まれていると考えられる.



図5: DNA薄膜のEPR信号強度の軟X線エネル ギー依存性. 横軸:軟X線エネルギー,赤線: EPR信号強度,青線:軟X線吸収確率. EPR信 号の異常な増大が見られた領域を〇で囲んだ.

さらに興味深いことに、イオン化レベルをわず かに超えた領域で, EPR 信号の異常な増大が観 測された(図5中の○印)ことである.この原因とし て、K 殻励起による1 電子酸化(ホール)の生成に よるものだけではなく,放出された光電子や Auger 電子の再捕獲による1電子酸化状態の還 元的励起も寄与している可能性がある. 従来より 気体の原子・分子を扱う研究領域では, 還元的 励起した 1 電子酸化状態は衝突後相互作用 (Post Collision Interaction (PCI)過程)として知ら れている. PCIは、イオン化閾値に十分近い場合 にイオン化する光電子のエネルギーの速度が遅 く後続の Auger 電子が光電子を追い越すことで 原子のポテンシャルが変化して光電子の著しい 減速や,親イオン原子への再捕獲が起こる現象 である. PCI が起こった結果 1 価正イオンが残る 場合、イオン化閾値以上で起こる2価の正イオン を起点する反応過程とは違う可能性がある. そこ で,ごく簡単な(半)古典的なモデルにより光電子 再捕獲確率を推定した. 光吸収による場合には 方位量子数についての光学的選択側(/l=1)に より, K 殻電子(1=0)がイオン化した後は(1=1)にな るためポテンシャルは単純なクーロンポテンシャ ルでなく「l=1, p 軌道」のものになる. 荷電粒子の 衝撃の場合にも,光学近似(Born-Bethe 近似)に よると光電子は 1=1 のポテンシャルを感じながら 逃散する. 軟X線吸収や高速荷電粒子に対する 光学近似にもとづき,内殻イオン化により放出さ れた電子は I=1 の有効ポテンシャル上を運動す るものとして計算を行った.

モデルではまず放出された光電子がイオンか



図6: DNA薄膜の光電子の窒素イオン化閾値以 上の領域における再捕獲断面積. 黒線は(図の 右軸)はDNAの相対吸収断面積.

ら逃散する際に距離 $r \sim r + dr$ にある時, 微小時間 dt = dr/v(r)内の Auger イオン化の発生数 N(r)dr を求めることから開始し, 全放出電子数 N_{tot} から距離 r における Auger 遷移確率

$$P(r)dr = N(r)dr/N_{tot}$$
(1)

を求めた. 我々のこれまでの実験値から, Auger イオン化の幅(Γ)すなわち吸収スペクトル上に現 れる内殻空孔状態のエネルギー幅は約 150 meV と見積もり, この時, 逃散する電子が r_0 を始 点として r まで運動する際に Auger イオン化をま ぬがれる確率を求めることで Auger 遷移確率 P(r)drを得た. 光電子のP(r)drをrに関してプロ ットすれば PCI の影響を受けた光電子のエネル ギー(E'_{hv})のスペクトルを得る. E'_{hv} <0 の場合には 光電子の再捕獲に相当するが, このエネルギー は rの増加とともに連続して変化して E'_{hv} >0 とな ることに注意し, E'_{hv} =0 となる距離 r_{zero} を求めるこ とで再捕獲の確率 P_{cap} を得た.

$$\boldsymbol{P_{cap}} = \int_{r_0}^{r_{zero}} \boldsymbol{P}(r) dr \tag{2}$$

これに吸収断面積を乗じれば再捕獲断面積となる.

得られた光電子の再捕獲確率の結果を,図 6 に示す.窒素の Kホール寿命 τを 173 a.u. (エネ ルギー幅で約 150 meV) と仮定して計算した光 電子の再捕獲確率は,さらに実験的に報告され ている窒素 K 殻の吸収断面積 [15] を考慮する ことで半値幅約 5 eV のピークを示し, EPR の波 長依存性スペクトルにみられた増感ピークのそ れ(図 5 参照)と良く一致した.図 6 には, τがさら に短い場合の計算結果も合わせて示した.

以上示したように, DNA 薄膜の EPR 実験で得 られているイオン化閾値近傍での大きな増感が 起こるプロセスの一つとして, PCI 過程は有力で あることが示された.このように再捕獲された光電 子を持つ分子種は 1 価の陽イオンであり,通常 の内殻イオン化の結果生じる2 価の陽イオンとは 異なる.これがどのように DNA 損傷過程,特に 損傷の局在化に影響を与えるかは非常に興味 のある点である.Platzman が指摘しているように, Auger 遷移の結果としての2 価へのイオン化が損 傷誘発に重要であれば,この PCI 効果により吸 収断面積から予測されるよりもむしろ低い DNA 損傷収率を与える可能性もある.

逆に損傷誘発頻度が増加すれば, Auger遷移 が関わる新しい損傷誘発のメカニズムが存在す る事になる.これを明らかにするためには, XANES 領域で実際に DNA に対して高分解能 軟 X 線を照射し,損傷生成物を分析する必要が ある.これまで用いてきた DNA 薄膜試料には, DNA 分子を安定化するための緩衝液の塩も混 在しており,これら DNA 以外の物質の塩に含ま れる炭素,窒素及び酸素の XANES 構造に由来 するイオン化や励起の効果が不可避的に含まれ てしまう. そこで Sugaya 等は, これらの緩衝液の 塩類を一切含まないプラスミド DNA のみの薄膜 (200~300 nm)を作成し, 多少 DNA 分子は不安 定化するものの照射から損傷生成物分析ができ る実験系を構築した [16]. 現在 SPring-8 におい てこの薄膜試料に対して窒素及び酸素の XANES 領域で高分解能の軟 X 線を照射した後 に生化学的に分析を行っており,近々結果が得 られると期待している.

6. おわりに

以上, 我々が進めてきた放射線による DNA 損 傷の生成とその局在化の機構について, 内殻イ オン化事象を中心に原子・分子レベルでの実験 的及び理論的なアプローチによる成果を紹介し てきた. 生きている細胞においては放射線により 生じた DNA 損傷のうち, 80-90 %は生体修復作 用により速やかに修復される. しかし, 残りの数 10 %は修復されずに残り, これが放射線生物学 的作用の根源であると推測されている. このよう な遺伝的影響を及ぼす DNA 損傷の実体の解明 は, 言うまでもなく福島における低線量リスクの問 題等を考える上での重要な基礎的知見になる. 現在我々が想定している DNA 損傷と生物学的 効果に関するシナリオは, 以下のようなものであ る.

福島で問題となるγ線であれガン治療で用いら れる重粒子線であれ,内殻のイオン化は細胞に 対して大きな作用を及ぼす.内殻のイオン化そ れ自体に加え,生じた電子のクーロン場へ捕獲 あるいはもっと早い段階での PCI 効果による再捕 獲などが、DNA 分子上における損傷分布に大き く関わる. 塩基損傷や AP サイトなどが, 約数 10 塩基対に渡り複数生成(クラスター化)するため, 塩基除去修復など早い酵素的修復プロセスによ り鎖切断に変換される.その結果,クラスター損 傷の多くは 2 本鎖切断(DSB)に変換される. この ような酵素的に後から誘発する DSB(我々はこれ を放射線により直接誘発される DSB と区別し, EI-DSB; Enzymatically Induced DSBと名付けた) がどのような性質を持っているのかについては, 全く分かっていない. 今後細胞生物学的な見地 からも、この EI-DSB を研究して行くことが肝要で ある. また DNA 中の塩基が放射線照射などによ る環境の変化(pH 変化)などによりどのように化学 的に変化するかについては,真空チェンバー中 での液体試料に対する電子分光研究が東京農 工大学のグループを中心に行われている.これ らの最新の知見については、Ukai 等の最近の総 説を参照されたい [17].

6. 謝辞

放射光 EPR 装置の開発にあたり,日本原子力 研究開発機構(以下機構)・高崎研究所の森下憲 雄博士には多大なサポートを頂きました.また米 国・ロチェスター大学の(故)Prof. W.A. Bernhard には,内設イオン化で観測されるDNA 関連分子 の EPR スペクトルについて,彼が 2013 年に他界 する直前まで多くの suggestion を頂きました.お 二人に深く感謝いたします.

本稿で紹介した研究のうち,クラスターDNA 損 傷の生化学的分析は,茨城大学大学院(当時) の学生の, 椎名卓也さん, 白石伊世さん, 菅谷 雄基さん, 現同大学4年生の郡司翼さん, 機構・ 先端基礎研究センター・放射場生体分子科学研 究グループの成田あゆみ博士, 泉雄大博士, 鹿 園直哉博士, 野口実穂博士らによって行われた ものです. また東京農工大学の島田紘行博士と は, XANES の解釈等の議論をさせて頂きました. これらの方々に, 深く感謝いたします.

本研究の一部は,科学研究費・萌芽研究 (15651023),基盤研究(B) (18310041 及び 21310041),挑戦的萌芽研究 (23651049)の助 成により行われました.

参考文献

- A. G. Georgakilas *et al.*, Radiat. Res. **180**, 100 (2013).
- [2] T. Oka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 213001 (2012).
- [3] K. Fujii *et al.*, J. Phys. Chem. B. **113**, 16007 (2009).
- [4] I. Shiraishi *et al.*, J. Radiat. Res. (Extended abstract for the proceedings of HITSRS 2013) In press.
- [5] R. L. Platzman, Chapter 7. On the primary processes in radiation chemistry and biology. In: Symposium on Radiobiology. The Basic Aspects of Radiation Effects on Living Systems, Eds., J.J.Nickson, John Wiley & Sons. Inc., New York, (1952).
- [6] K. M. Prise *et al.*, Carcinogenesis **20**, 905 (1999).
- [7] R. Watanabe and H. Nikjoo, to be submitted.
- [8] T. Kai *et al.*, Radiat. Phys. Chem. submitted.
- [9] T. Kai *et al.*, Int. J. Radiat. Biol. **88**, 928 (2012).
- [10] B. Boudaïffa et al., Sci. 287, 1658 (2000).
- [11] L. Sanche, Radiat. Protect. Dosim. 99, 1658 (2002).
- [12] R. Watanabe *et al.*, Radiat. Protect. Dosim.143, 168 (2011).
- [13] W. A. Bernhard et al., J. Phys. Chem. A 117,

12608 (2011).

- [14] A. Yokoya *et al.*, Nucl. Instr. Meth. A 467-468, 1333 (2001).
- [15] K. Fujii *et al.*, J. Phys. Chem. B **108**, 8031 (2004).
- [16] Y. Sugaya *et al.*, Open Access J. Phys. Conf. Series Proc. of LPBMS2013. In press.
- [17] 鵜飼正敏 他, 放射線化学 94, 13 (2012).

超低エネルギー電子と原子・分子の衝突

北島昌史

東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 〒 152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1 mkitajim@chem.titech.ac.jp 平成 25 年 11 月 15 日原稿受付

近年,低エネルギー電子と原子・分子の衝突実験において,熱フィラメントの替わりにレーザーや 放射光を用いて原子を光電離させ,生成した光電子を電子源とする実験手法が開発され,100 meV 以下の"超"低エネルギーにおいても *single collision*(一回衝突)条件下での実験が行われるように なった.この結果,これまで実験的に直接観測出来なかった超低エネルギーでの電子衝突断面積が 測定されるようになり,種々の新しい知見が得られている.本稿では,single collision条件下での 超低エネルギー電子と原子・分子の衝突について,最近の我々の研究を中心に解説する.

1. はじめに

電子と原子・分子の衝突に関する研究は量子 力学創成期から散乱問題の代表的なモデルとし て、基礎科学および広い応用分野において長い 歴史と広い裾野をもった重要な研究テーマであ り、理論・実験の両面から広く研究されてきた、 特に、支配的な相互作用がクーロン力と既知で あることから、 電子 – 原子・ 分子衝突は有限系 の少数多体問題における複雑なダイナミックス を検証する格好の場でもある.また,電子-原 子・分子衝突の理解は種々の反応素過程の解明 やプラズマ科学,大気科学,核融合科学,放射線 作用などの広範な分野の基礎としても重要であ ることは周知のとおりである. なかでも、弾性 衝突や様々な非弾性衝突を含む広いエネルギー 範囲にわたる電子-原子・分子衝突断面積が応 用上求められており、断面積の測定だけでなく、 多くの衝突過程についての断面積データをまと めた断面積データセットも報告されている (例 えば最近では [1-10] など.)¹

低エネルギーの電子-原子・分子衝突では,電 子の de Broglie 波長が長くなることに起因して 量子力学的効果による特有の現象が現れること が知られている.例えば,Ar,Kr,Xeの衝突断 面積に見られる Ramsauer – Townsend 極小な どがそうである [12].さらに,例えば,10 meV のエネルギーの電子では,その de Broglie 波が 122 Å にもなり,それは原子・分子のサイズと 比較すると極めて長いことが分かる.このよう な状況での電子衝突は特異的な物理現象の発現 が期待され大変興味深い.

ところで、このような低エネルギーでの衝突 では微弱な力によっても電子の運動が大きな影 響を受けやすく、電子と原子・分子間の相互作 用のうちでも長距離での漸近形が重要になって くる、衝突エネルギーが100 meV 程度以下とも なると、このことは非常に顕著となり、重粒子 衝突における Cold Collision(冷い衝突) との対 比から、"Cold Electron Collisions(冷たい電子 の衝突)"という言葉も使われるようになってき ている [13]. また、Cold Electron Collision に おいては、衝突電子の de Broglie 波長が極めて 長くなるだけでなく、衝突時間も非常に長くな

¹我が国では世界に先駆けて,1970年代から現在の核融合 科学研究所を中心に,電子衝突および重粒子衝突に関する原 子・分子衝突データの収集が続けられ,データベース上に公開 されており (http://dbshino.nifs.ac.jp),世界的にも評価され 活用されている [11].また,未発表だった,林先生の収集され た電子衝突断面積に関する膨大な文献データベースも,最近,

http://dpc.nifs.ac.jp/hayashi/上で公開された.

る. 例えば 10 meV の電子衝突では衝突時間は およそ 10⁻¹⁴sec となり,これは分子の振動周期 に匹敵する. これらのことから,分子の超低エ ネルギー電子衝突では分子の振動・回転運動と の間で強い相互作用を誘起され,より特異的な 物理現象の発現が期待される.

ところで,超低エネルギーにおける電子衝突 断面積は応用上も重要である.例えば,物質の 放射線作用では,放射線と物質の相互作用によ り生成した大量の二次電子がその主役であり, 生成した二次電子は物質中の原子・分子と衝突 を繰り返すことでエネルギーを次第に失い,熱 平衡状態となる.また,放電・プラズマ現象等 においても電子は原子・分子と衝突を繰り返す ことでエネルギーを次第に失い,放電場に印加 されている加速電圧と標的粒子の温度とで決ま る平衡状態へと収束して行く.これらの熱化し た大量の電子が,後続過程を大きく支配してい るのである [14].

近年,100 meV 以下の超低エネルギーにおい ても singel collision(一回衝突)条件下での電子 衝突実験が行われるようになった.この結果, これまで実験的に直接観測出来なかった超低エ ネルギーでの電子衝突断面積が測定されるよう になり,種々の新しい知見が得られている.本 稿では,我々が最近行っている実験を中心に, single collision条件下での"超"低エネルギー 電子と原子・分子の衝突実験とその結果を紹介 する.

2. 超低エネルギー電子衝突実験

数 eV 以下の低エネルギー領域の電子と原子・ 分子との衝突過程の研究手法としては、スオー ム法、アフターグロー法、パルス・ラジオリシ ス法などが知られている [15]. これらの手法で は、電子源より気体中に放出された多数の電子 が、電子の入射方向に印加された電界の下で、 標的となる原子・分子と繰り返し衝突しながら 運動する.その結果、熱エネルギー程度までエ ネルギーを失い、標的粒子の温度と相関したエ ネルギー分布を持った群 (スオーム, swarm)が

形成される. この電子スオームについてドリフ ト速度,移動度,拡散係数等の輸送係数,なら びに励起、電離、電子付着等の速度定数といっ たマクロな量を測定する. 同様に、パルス・ラ ジオリシス法やアフターグロー法等では気体の 電離または励起に必要な入力エネルギーをパル ス的に入力し,発生したプラズマ中の電子やイ オンの濃度の減衰を計測してエネルギー緩和過 程を速度定数というマクロな物理量で調べる. これらの実験方法では、実験によって得られる 輸送係数や速度定数などのマクロな量を、例え ば、 電界強度と気体密度の比の関数として調べ、 熱平衡を仮定してボルツマン方程式を介するこ とで、衝突断面積というミクロな物理量に関係 づけることが出来る.ただし、この方法では電 子と熱分布している標的粒子との多重衝突の末 に得られたマクロな物理量を測定するため、電 子と標的粒子の衝突断面積そのものを直接測定 していることにはならない. また, これらの実 験では電子と標的粒子との衝突エネルギーは標 的粒子の温度で支配されている. 逆に, (一回衝 突過程の) 断面積は基本的な物理量で,素過程 ダイナミックスとしての物理学的興味のみなら ず、マクロな諸物理量を得るための基本となる ミクロな物理量であるという重要な意味をもっ ている.

電子と標的粒子の衝突断面積を直接測定する には singel collision 条件下での電子衝突実験が 必要となる.また, single collision 条件下では 標的粒子の温度と衝突エネルギーとは独立であ る.しかしながら,フィラメントからの熱電子を 電子源とする従来の一般的な実験手法では 100 meV 程度が実際に実験可能な衝突エネルギーの 下限であった.それは,電子発生源として使わ れる熱電子放出法に起因する,空間電荷制限, エネルギー分解能と電子ビーム強度の相反関係 等々,実験における本質的な限界があるからで ある.特に,気体を標的とする実験では固体標 的の場合に比べて標的の粒子密度が遥かに小さ いため,入射電子ビーム強度がある程度大きい ことが必要であるとともに,気体試料の空間的 広がりを上まわる長焦点のビームが必要となる. この制限を打ち破ったのが,熱フィラメントの 替わりにレーザーや放射光により原子を光電離 させて生成した光電子を電子源として用いる手 法である.

Hotop らは, Ar や K 原子のレーザー多光子 イオン化で生成した光電子を生成し、これを用 いて数 10 µeV に迫る超低エネルギー領域にお ける電子付着断面積を測定する実験手法, Laser Photoelectron Attachment (LPA) を開発した [16-18]. レーザーイオン化による光電子生成は, 超音速分子線として標的分子が導入された衝突 セル中で in-situ で行われる、生成した光電子は その場で標的分子と衝突し、電子付着過程また は解離性電子付着過程により負イオンを生成し、 これを四重極質量分析計で検出する.検出され る負イオンの強度を、レーザー出力とその波長 における Ar または K 原子の多光子イオン化の 断面積で規格化することで, 衝突エネルギーの 関数として電子付着断面積もしくは解離性電子 付着断面積の相対値が得られる. 断面積の絶対 値化にはスオーム実験で測定された電子付着反 応の速度定数を用いる. すなわち, 断面積絶対 値を得るためには、スオーム実験が必要である. なお, Hotop のグループでは, レーザー多光子 イオン化で生成した光電子を電子ビームとして. 超音速分子線を標的にした超高エネルギー分解 能の角度微分断面積測定法も開発している [19]. 残念ながら、レーザーイオン化による光電子を 用いて電子ビームを生成するこの手法では、数 eV以下の低エネルギー領域での実験は達成して いない様である.

Field と Ziesel を中心とするグループは,単色 化した放射光を用いて Ar の自動電離状態 (Ar** $(3p^5 \ ^2P_{1/2})$ 11s')を励起し,これが Ar+の基底 状態 (Ar+ $^2P_{3/2}$)に自動電離することで放出さ れる約4 meV の光電子を電子源とする,超低 エネルギー電子ビーム生成手法を開発した [13, 20,21].彼らは、この手法を透過減衰法と組み 合わせて様々な分子の電子衝突全断面積の測定 を行ってきた.彼らの実験装置は光イオン化セ ル,4極の電子レンズおよび衝突セルで構成され た比較的シンプルなもので,ASTRID (Aarhus University, Denmark)の挿入光源を有するビー ムラインを占有している.ASTRIDの専用ビー ムラインに取りつけられている球面回折格子型 分光器はエネルギー幅0.75 meVの単色光を,厚 さ10 μmの矩形スポットサイズまで縮小するこ とが出来る.彼らの実験手法では,光イオン化 で生成した光電子を一様電場で捕集するため, 超低エネルギーで高いエネルギー分解能の電子 ビーム生成のために,非常に小さなスポットサ イズの光源が必要である.

3. しきい光電子源を用いた超低エネル ギー電子衝突実験



図 1: しきい光電子源を用いた超低エネルギー電 子衝突実験装置の概略図. Ar の第一イオ ン化ポテンシャルにほとんど等しいエネル ギーに単色化された放射光により生成した しきい光電子を,浸み出し電場により形成 される浅いポテンシャル勾配によって電子 レンズ系へと導き,電子ビームへと成形す る.衝突エネルギーまで加速された電子は, 標的粒子で充填された衝突セルに入射する. また,光イオン化セル後方には光子エネル ギーをモニターするための Ar⁺ イオン検出 器と放射光強度のモニターを設置している.

筆者らのグループが KEK – PF で行ってい る,超低エネルギー電子衝突実験手法を紹介す る [22].我々の実験装置の概略図を図1に示し た.希ガス原子 (Ar)を満たした光イオン化セ ルに希ガス原子のイオン化ポテンシャルにほと んど等しいエネルギーの単色化した放射光を照 射し,希ガス原子を光イオン化する.生成した 光電子を微弱な電場により電子レンズ系に捕集 し、ビーム状に成形しながら加・減速した後、標 的原子・分子を満たした衝突セルに導く. 衝突 セル中で標的原子・分子と衝突せずに透過して きた電子を電子検出器 (CEM) で検出し、減衰 透過法を用いて、衝突エネルギーの関数として の全断面積を得る.

光電子を電子源とする電子ビームのエネル ギー幅は、主に光イオン化に用いる放射光のエ ネルギー幅, そのスポットサイズおよび電子捕 集のために印加された電場の強さに依存する. 放射光のビームスポットを小さくすると、電子 衝突実験装置のビームラインへの据付・調整が 非常に難しくなり、限られたビームタイムの中 での実験は不可能になることから、専用ビーム ラインを占有することが必要となってしまうが, 放射光の専用ビームラインを占有することは現 実的でないのが、我が国の、そして各国の新鋭 の放射光施設の現状である. そこで、我々のグ ループでは、電子ビームの電子源として"しき い光電子"を利用するという新しい手法を開発 し,超低エネルギー電子衝突実験を実現した. しきい光電子のエネルギーはほぼ "0" であるた め,緩いポテンシャル勾配で捕集する事が可能 になり、放射光のビームサイズを絞らずに、高 いエネルギー分解能を有する電子ビームの生成 が可能である. 我々の手法では, しきい光電子 を電子源として効果的に捕集するために、しき い電子スペクトル測定に用いられる "浸み出し 電場法"[23]を応用した.この浸み出し電場に より光イオン化領域から電子レンズに向かって 非常に緩いポテンシャル勾配が形成され、エネ ルギーがほぼゼロのしきい光電子は立体角 4π sr という高い効率でポテンシャル勾配に沿って静 電レンズ系へ取り込まれる. 一方, エネルギー を持って生成した光電子は、その運動方向をあ まり変えられず、静電レンズ方向に放出された もの以外は捕集されない. すなわち, 浸み出し 電場法ではエネルギー選択的に光電子を捕集す ることになる.このエネルギー選択性は高く, 数 meV 以上のエネルギーの光電子はほとんど

捕集されない.



 図 2: (a) しきい光電子源の光電子強度の放射光 エネルギー依存性 (しきい光電子スペクト ル) および同時に測定した光イオン収量スペクトル. (b) Ar⁺ ²P_{3/2} イオン化ポテン シャル近傍でのしきい光電子スペクトルお よび光イオン収量スペクトル. 曲線は放射 光のエネルギー幅およびしきい光電子の捕 集効率の光電子エネルギー依存性を見積も るためのフィッティング結果.

しきい光電子源の高い電子エネルギー選択性 を示す例として,本装置を用いて測定したしき い光電子と光イオン (Ar⁺)の収量スペクトルを 図 2 に示す.図 2(a) に示すように,Ar⁺ ²P_{3/2} および Ar⁺ ²P_{1/2}の 2 つのイオン化しきい値 でのみ光電子が捕集されていることが分かる. 光イオン収量スペクトルに観測される構造は, Ar⁺ ²P_{1/2} イオン状態に収束するリュードベリ 状態である.これらのリュードベリ状態は自動 イオン化して Ar⁺ ²P_{3/2} イオン状態とのエネル ギー差に等しいエネルギーの電子を放出するが, Ar** (3p⁵ ²P_{1/2}) 11s' から生成する 4 meV の電 子以外は,これらの電子はほとんど捕集されて いない.

捕集された電子のエネルギー分布は,光電子 エネルギーと光イオン化領域に印加された電界 の強さで決まるが,光電子エネルギーの分布は 図2で示したしきい光電子スペクトルから見積 もることができる.しきい光電子の捕集効率は 式(1)で与えられることが知られている[24].

$$F(E) = \frac{1}{a + (E - E_t)^b}$$
(1)

ここで, Eは放射光のエネルギー, E_t はイオン 化ポテンシャルを表し, パラメータ 'a' および 'b' が光電子の捕集効率のエネルギー依存性を決 定する. Ar の光イオン化断面積と光電子の捕集 効率 F(E) の積を光イオン収量スペクトルから 見積もった放射光のエネルギー幅でなましてや ると, しきい光電子スペクトルにフィットする ことができる. 図 2(b) にはフィットの結果も示 した.

捕集された光電子のエネルギー分布は放射光 のエネルギー幅に依存するが,放射光のエネル ギー幅が無限 (白色光) である場合でも,このエ ネルギー選択性は高く,数 meV 以上のエネル ギーの光電子はほとんど捕集されない.ここで 示す様に,この手法では,放射光のエネルギー 幅を広くしても電子ビームのエネルギー幅は数 meV 以上には広がらないことが大きな特徴であ る.なお,光電子源となる Ar 原子は室温で熱運 動しているが,これによる光電子のエネルギー 広がりは 0.1 meV 以下である.

実際の衝突セル中での電子ビームのエネル ギー幅は、捕集された光電子エネルギーのエネ ルギー分布と光イオン化領域に印加された電界 の強さで決まるエネルギー広がりよりも、電子 レンズ系に印加される電位のゆらぎや電極表面 の仕事関数のゆらぎに支配されているのが現状 である.本装置の電子ビームのエネルギー幅は、 6~8 meV 程度であることを確認している [25].

我々の実験のように減衰透過法を用いた衝突 断面積測定では,非常に小さな散乱角に散乱さ れた電子が検出器に飛び込むことにより,測定 値が真の断面積値よりも小さくなる,前方散乱 の問題は避けられない.我々の装置では,衝突 セルと電子検出器の間に電子レンズ系を挿入す ることで,前方散乱による電子が検出されにくい 様にしてある.電子軌道シミュレーションを用 いて見積もった結果は,衝突エネルギー6 meV においても,等方的な散乱を仮定した場合の前 方散乱による影響は1%程度であり,その他の 測定誤差にくらべて無視できる程度である [22].

4. 希ガス原子の超低エネルギー電子衝突 断面積

それでは、最近の研究の例として希ガス原子 の超低エネルギー電子衝突断面積を紹介しよう. 電子と希ガス原子の衝突は最も基本的かつ重要 な系であり、その衝突断面積の測定は古くから行 われてきた(「しょうとつ」の記事[12]などを参 照されたい). He の電子衝突断面積 (全断面積) は、1 eV 近傍で極大を持ち高エネルギー側では 単調減少することが知られている. He と電子の 衝突は,比較的容易に実験可能な最も簡単な系で あり, その電子衝突断面積は既知のものとして, 多くの研究におけるリファレンスデータとして 用いられている. 中でも 1979 年の Nesbet が変 分法による計算で得た「推定値」[26]は弾性散乱 のみが起きる 19 eV 以下の領域について, 誰も が簡単な計算で微分断面積を得られよう、データ を補間するための数値表をともなって発表され ているため、以降多くの研究におけるリファレン スデータとして広く使われてきた. (Nesbet の 推定値は、計算結果そのものではなく、計算のス ケールを変えながら得られた結果に基づき、そ の収束先を推定して得たものである.)リファ レンスデータとして使われてきた He の電子衝 突断面積であるが,実は100 meV 以下の超低エ ネルギー領域における single collision 条件下で の実験による検証はなされていない、超低エネ ルギー領域における電子衝突断面積は、遠方で の電子-原子間の相互作用に,また,入射電子と 標的原子内の電子相関に非常に敏感になり、本 質的には難しい問題である.すなわち, e⁻−He 衝突における 100 meV以下のエネルギー領域で の電子衝突断面積の測定は,リファレンスデー タとしての重要性もさることながら,有限系の 少数多体問題として厳密な理論的な取り扱いの 検証としても格好の場である.

歴史的には、数 eV 程度の低エネルギー領域 のe⁻-He 衝突では、1970 年代前半までにスオー ム実験による運動量移行断面積 [27-29] が報告 されていたが, single collision 条件下のビーム 実験による全断面積の報告値の間でつじつまが 合わない状態が続いていた. (スオーム実験では 測定で得られる移動度やドリフト速度といった マクロな物理量を再現する運動量移行断面積を 求める.一方,ビーム実験で直接測定できるの は全断面積である.スオーム実験とビーム実験 の関係についてのより詳細な議論は [30,31] な どを参照されたい.) 1977 年に Kauppila らが ビーム実験 [32] によって得た全断面積は、それ までのビーム実験の結果よりもスオーム実験の 結果とつじつまが合うものであり、それ以降の ビーム実験で得られた断面積値もスオーム実験 の結果を支持する結果となった経緯がある.現 在では、ビーム実験による全断面積値は1 eV 以 上のエネルギー領域で, 互いの実験誤差内程度 で良く一致している [33.34]. スオーム実験で は低温の標的を用いることで8 meV までの運動 量移行断面積を報告されているが、ビーム実験 による信頼出来る全断面積値の最も低いエネル ギーは 100 meV 程度であった.

一方,理論による e⁻-He 衝突の弾性散乱断面 積の計算は 1990 年代まで精力的行われており, 1979 年に発表された O'Malley らの R - matrix 法による計算 [35] と Nesbet の変分法による計 算 [26] は,互いに一致した結果を得るとともに, スオーム実験による運動量移行断面積,ビーム 実験による全断面積をよく再現した. He の最低 励起状態は 19.8 eV にあり,これ以下のエネル ギーで測定された全断面積は弾性散乱積分断面 積である. Nesbet だけでなく O'Malley らの断 面積値も計算結果そのものではなく,計算のス ケールを変えながら得られた結果に基づき,その収束先を推定して得た推定値を報告したものである。90年頃にはSahaによるMulticonfiguration Hartree–Fock法による計算がなされ,その結果はNesbetやO'Malleyらによるものと良く一致した [36,37]. これらの理論計算は,100meV以下のエネルギー領域ではスオームによる運動量移行断面積を再現するものの,single collision条件下での断面積の直接測定による実験による検証はなされていなかった.



図 3: 超低エネルギー領域から 2 eV までの He の 電子衝突における弾性散乱積分断面積.こ れまでリファレンスデータと考えられてい た,理論 [26] による断面積は我々の実験結 果と良く一致している.

我々は、これらの理論計算を検証を目的に、He の全断面積を測定したので紹介する[38].図3 に、Heの2eV以下の電子衝突断面積について、 我々の最近の結果を代表的な実験および理論の 結果と合わせて示した.このエネルギー領域で は弾性散乱のみが可能であり、実験、理論ともに 弾性散乱の積分断面積である.100 meV以下の エネルギー領域においても、NesbetやO'Malley ら、そしてSahaの理論による断面積値は、我々 の実験値と誤差範囲内で良く一致し、これらの 理論計算がこの領域でも信頼できることが明ら かになった.また,これらの理論がスオームに よる運動量移行断面積を良く再現することから, 我々の実験結果はスオームによる He 運動量移行 断面積も信頼出来ることを間接的に示している.

つぎに、より重い希ガス原子の超低エネルギー 電子衝突断面積を紹介しよう.図4に, Ne, Ar, Kr および Xeの2 eV 以下での電子衝突断面積 を示した. Ne, Ar, Kr, Xe についても図4に 示したエネルギー領域では、弾性散乱のみが可 能な衝突過程である. He の場合と同様にこれ らの希ガス原子でも single collision 実験による 信頼出来る積分断面積値の最も低いエネルギー は~100 meV 程度であった. 図 4(a) に示すよ うに、Neの電子衝突断面積は低エネルギー領域 で非常に小さく、およそ 15 eV 以上ではじめて Heの衝突断面積を上回るようになる. Neにお いても、ビーム実験による全断面積値は1 eV 以 上では互いの実験誤差内程度で良く一致してい る [33,34]. 希ガスの弾性散乱断面積の計算は, 80年代から McEachran のグループが精力的に 行っており, Ne については彼らの結果 [44] は 実験結果と良く一致しているが、同じ手法で計 算した He の結果 [43] は実験結果との一致が図 3に示す様にあまり良くない.一方, He で良い 一致を得た Saha による理論計算は Ne でも、低 エネルギー領域では良い一致を示している [45]. なお、近年 Bartchat らは希ガスの非弾性衝突断 面積を R-matrix 法により計算に取り組んでお り、Neについては弾性衝突も含めた全断面積の 計算結果が報告されている [46]. 図 4(a) のエネ ルギー範囲では弾性散乱のみが可能であるが、 少なくとも彼らの弾性散乱断面積の計算は2 eV 以下では実験値を良く再現している.

Ar, Kr, Xe について見てみよう. これらの 希ガスは低エネルギー領域の電子衝突断面積が Ramsauer 効果に支配されており,数百 meV に おいて断面積が非常に小さくなることが知られ ている.図4(b)~(d)のように,Ar,Kr,Xeの電 子衝突全断面積は,Ramsauer – Townsend極小 として知られる量子力学的効果による衝突断面



図 4: 超低エネルギー領域から 2 eV までの Ne, Ar, Kr, Xe の電子衝突の弾性散乱断面積. これまでの理論計算は, Ne, Ar では我々の実 験値と比較的一致しているものの, Kr, Xe と 標的原子が大きくなるにつれて, Ramsauer - Townsend 極小よりも低いエネルギー領域 で実験値よりも大きくなる傾向が見られる.

積の極小が現れ, それより小さな衝突エネルギー 領域では, 衝突エネルギーの減少とともに, 断面 積値が急激に大きくなる. これまでの実験で, こ れらの希ガス原子の Ramsauer – Townsend 極 小のエネルギーと断面積値は, ほぼ確定してお り, 図 4(b)~(d) に示した種々の理論計算も比較 的良く実験値を再現している. 我々の実験結果 を理論計算と比較すると, Ar では比較的一致し ているものの, Kr, Xe と標的原子が大きくな るにつれて, 100 meV 以下の低エネルギー領域 で理論による断面積値が実験値よりも大きくな る傾向が見られる.

Arを詳細に見ると, He, Neでは非常に良い一 致を示した Saha の計算結果も,低エネルギー側 で Ar の場合では実験より少し大きな値となっ ている [54]. McEachran グループの Mimnagh らの非相対論による計算 [55] は低エネルギーで 良く一致するものの,同じ McEachran グループ が相対論による効果を取り入れた計算結果 [56] はむしろ一致が悪くなっている. Kr, Xe でも 同様で, Xe に至っては McEachran らの相対論 を考慮した計算結果 [61] では 10 meV において は実験値の 2 倍の値となっている.

また, Kr, Xeの超低エネルギー領域の断面積 については, もうひとつ問題が明らかになった. この領域での運動量移行断面積はスオーム実験 によって報告されているのであるが, いづれも 我々の実験結果とはつじつまが合わない程大き いのである.

希ガス原子と電子の衝突では遠方での支配的 な相互作用は分極力である.ここで議論してい るような低エネルギー領域の電子衝突において は、この長距離での相互作用により散乱波の位 相のずれの振舞がきまる.O'Malley らは、もと もと短距離力によるs波散乱における散乱波の 位相のずれを入射電子の波数kのべき級数展開 する有効距離理論 (Effect Range Theory)を希 ガス原子と電子の衝突に適用して、長距離力であ る分極力 ($V = \alpha/2r^4$)が支配的になるときにも 散乱波の位相のずれを波数kのべき級数展開で きて、いくつかの主要項が支配的になることを見 いだした [62,63]. これが O'Malley による変形 有効距離理論 (Modified Effect Range Theory, MERT) である. 例えば s 波の位相のずれ δ_0 は低 いエネルギー領域では次式で表される [63–65].

$$\tan \delta_0(k) = -Ak \left[1 + \frac{4\alpha_d k^2}{3a_0} \ln(ka_0) \right] \\ - \frac{\pi \alpha_d k^2}{3a_0} + Dk^3 + Fk^4 \qquad (2)$$

ここで, Aは散乱長である. O'Malley は, p波, d 波についてもそれらの位相のずれの kの展開式 を導いている. これらの位相のずれを用いれば, エネルギーの小さな範囲での断面積 (弾性衝突断 面積や運動量移行断面積) が得られる. また, A および高次項の係数である D および F をフィッ ティングパラメータとすることで, MERT によ り得られる断面積曲線 (断面積の衝突エネルギー 依存性)を実験で得られた断面積にフィットす ることで各部分波の位相のずれが導ける.

我々は,我々の測定した Ar, Kr, Xe の弾性 散乱断面積に MERT を適用してみたところ,非 常に限られたエネルギー範囲でのみ式 (2) が有 効であり,これまでスオーム実験で用いられて きたようなエネルギー範囲に適用するには,よ り高い次数の項まで無視出来なくなることを見 いだした [25,66].

図5は, s 波について式(2)よりも高い次数の kの項まで考慮した MERT を用い, さらに p 波, d 波についても拡張された MERT を用いて我々 の積分断面積から導出した運動量移行断面積を 示したものである.フィッティングは1eV以下 の領域で行ったが、より高いエネルギーまで含 めると低エネルギー領域にうまくフィッティン グ出来なくなる. また, 式(2)を用いた場合に は、およそ 0.3 eV 以下の領域でフィッティング を行わないと低エネルギー領域の積分断面積を 再現できなくなることが分かった.図5には過 去のスオームによる報告例も比較のために合わ せて示した. 図5を見ると、スオームによる報 告例と我々が導出した運動量移行断面積は100 meV以下のエネルギー領域で大きく異なること が分かる.また、このエネルギー領域では、ス



図 5: 高次項まで考慮した MERT を用いて我々 の積分断面積から導出した運動量移行断面 積と,過去のスオームによる報告例との比 較. これまで報告されている Kr, Xe の超 低エネルギー領域の運動量移行断面積は, いづれも我々の実験結果とはつじつまが合 わない程大きい.

オーム実験同士でも異なった断面積値が報告さ れている.スオーム・パラメータを再現する断 面積セットをつくる際には、その出発点として、 O'Malley らによる MERT を用いることが多い. このことと、スオーム実験による運動量移行断 面積と我々の弾性衝突断面積とがつじつまが合 わないこととは関係があると思われる.このように,超低エネルギー領域においては,これまで既知と考えられていた電子-希ガス原子系の電子衝突断面積でさえも,多くの問題が残されていることが分かる.

5. 分子の超低エネルギー電子衝突

つぎに分子の超低エネルギー電子衝突の話題 を紹介しよう.先に紹介した LPA による実験 で Hotop らは, CH₃I の電子付着断面積測定で, 分子の振動励起閾値付近にカスプ構造を発見し た.彼らはこの現象を振動 Feshbach 共鳴で説 明した.入射電子と CH₃I との間の長距離相互 作用 (双極子相互作用および分極相互作用)が十 分に強い場合,入射電子が CH₃I にゆるく束縛 された負イオン状態を形成し,その振動エネル ギー準位は中性の CH₃I から僅かに小さくなる. 入射電子エネルギーが負イオン振動状態 (共鳴 状態)を生成するエネルギーに一致すると,い わゆる Feshbach 共鳴現象が起こる.

振動 Feshbach 共鳴は、もともとハロゲン化 水素の低エネルギー電子による振動励起断面積 に観測される断面積の強調を説明するために提 案されたモデルであった. (振動 Feshbach 共鳴 という言葉を使い始めたのは Hotop らのようで ある.)低エネルギー電子-分子衝突では種々 の共鳴が現れるのだが, 1975 年に Linder のグ ループが HCl で見つけた [74], 振動励起闘エネ ルギー近傍において鋭いピークが現れ、次のチャ ンネルの閾値近傍でカスプ構造が見られる、と いう振動励起断面積の特異な振る舞いは大いに 注目された. HClの場合, 負イオン状態のポテ ンシャルと中性分子のポテンシャルは分子の核 配置(核間距離)に大きく依存し,核間距離の小 さいところでは負イオン状態は共鳴状態である. さらに、入射電子と標的分子との間の長距離相 互作用 (双極子相互作用および分極相互作用)が 強いために、ポテンシャルが動的に変化し、入 射電子が標的分子にゆるく束縛された負イオン 状態を形成したりする. これらの状態は散乱の S行列に極をつくり、S行列の極の出来方は分子

の核間距離に非常に大きく影響される. すなわ ち、分子の振動状態によってはS行列の極の出 来方が変わり、共鳴となったりすることで、 振 動励起断面積が特異な振舞を示す. 前記のよう に,入射電子が標的分子にゆるく束縛された負 イオン状態を形成し、それが中性分子のポテン シャルよりも僅かに安定であると、その振動エ ネルギー準位は中性分子のそれから僅かに小さ くなる.入射電子エネルギーが負イオン振動状 態(共鳴状態)を生成するエネルギーに一致する と、いわゆる Feshbach 共鳴現象が起こる. これ が振動 Feshbach 共鳴である. 最近では, HF や HCl などのハロゲン化水素のみならず, CH₃I, CH₂Br₂, N₂O などの分子でも振動 Feshbach 共 鳴で説明出来る断面積の構造が観測されるよう になった [18].

もう一つ, 分子の超低エネルギー電子衝突で観 測されて話題になったものが virtual state であ る.放射光を用いた光電子源を開発した Field のグループは, CO₂の電子衝突全断面積を 10 meV 以下まで測定することに成功し, その断面 積が衝突エネルギーの減少にともない増加して 100 Å² にも達することを見いだした [75]. この 断面積の急激な増大は, CO₂ による電子散乱に おいて, virtual state が存在するためであると 考えられ, この実験結果はこの分子系の virtual state の存在を検証することとなった.

実は,前述の HCl の振動励起閾エネルギー近 傍において鋭いピークが現れるという振動励起 断面積の特異な振る舞いも virtual state による ものである. HCl の場合,核配置を変えると S 行列の極が消えたり,virtual state に移ったり して,振動運動のさなかに事情が変わって非常 に複雑になっているのである.このあたりの事 情については,しょうとつのシリーズ「衝突論 ノート」や解説記事 [76] に詳しいので是非ご覧 になられたい.

6. おわりに

本稿では, 我々が最近行っている実験を中心 に, single collision 条件下での "超" 低エネル ギー電子と原子・分子の衝突断面積の測定とその 結果を紹介した.本稿で紹介した様に100 meV 以下の超低エネルギー電子衝突においては,He や Ne の軽い希ガス原子の電子衝突断面積は実 験と理論が一致するものの,Ar,Kr,Xeと標的 原子が重くなると現在までの理論計算では実験 結果を再現出来ていない.特に,Kr,Xeといっ た重原子による電子衝突断面積の理論の不一致 が,原子の大きな分極率により系の散乱状態の 波動関数が正しく記述出来ていないためなのか, 相対論的効果によるものか,有限系の少数多体 問題の取り扱いにおいて,より根本的な問題が 含まれているのか,興味深いところである.

また, 超低エネルギー電子-分子衝突では, 分 子の振動との強い相互作用を誘起し、振動 Feshbach 共鳴などの特異的な物理現象が見いだされ ていることを紹介した. これまで、ほとんどの 振動 Feshbach 共鳴は電子付着断面積の観測に よって見いだされているが、弾性散乱や振動・回 転励起といった非弾性散乱のチャンネルにおい てもその影響が現れる筈である. これらのチャ ンネルでの観測は今後の課題である.また、分 子の回転励起エネルギーは一般に数 meV 程度 以下と非常に小さいため,回転励起しきいエネ ルギー近傍での電子衝突断面積はこれまでほと んど測定されていないが、回転励起のしきいエ ネルギー近傍の超低エネルギーの電子衝突断面 積の振る舞いを明らかにすることで、新たな量 子効果が期待され興味深い.

今後,超低エネルギー電子衝突実験としては, 角度微分断面積測定は必須であろう.我々の開 発した実験手法は,光イオン化に用いる光のス ポットサイズを比較的大きく出来ることから,光 の強度を増すことが容易であり,分解能を落と さずにこれまでの手法よりも大強度の電子ビー ムを生成することが可能である.そこで,大強 度の電子ビームが必要なために測定が不可能と されていた超低エネルギー領域での角度微分断 面積測定を目指して研究を進めている.弾性散 乱および非弾性散乱の角度微分断面積測定は全 断面積測定に比して遥かに多くの情報を与えて くれるであろう.

本稿で紹介した研究内容は,黒川 学博士(東 工大),田中 大教授,星野正光准教授,加藤英 俊博士,小田切丈准教授(上智大学),伊藤健二教 授(KEK-PF)との共同研究によるものである.

参考文献

- M. Inokuti, M. T. Elford, S. J. Buckman, H. Tawara, in 'Landolt-Böernstein Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, New Serise, Group I, Vol. 17A', (Springer, Berlin) 2000, Chap 2.
- [2] T. Shirai, T. Tabata, H. Tawara and Y. Itikawa, Atomic Data Nucl. Data Tables 80, 147 (2002).
- [3] Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data, **31**, 749 (2002).
- [4] M. Hayashi, NIFS Data, **72**, 1 (2003).
- [5] M. Hayashi, NIFS Data, **79**, 1 (2003).
- [6] M. Hayashi, NIFS Data, **90**, 1 (2004).
- [7] Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data, 34, 1 (2005).
- [8] Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data, 35, 31 (2006).
- [9] J.-S. Yoon, M.-Y. Song, J.-M. Han, S.-H. Hwang, W.-S. Chang, B. J. Lee, and Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data, **37**, 913 (2008).
- [10] Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data, 38, 1 (2009).
- [11] E. Gargioni, B. Grosswendt, Rev. Mod. Phys. 80, 451 91 (2008).
- [12] 市川行和、しょうとつ、3、4 (2006).
- [13] D. Field, S. L. Lunt, and J.-P. Ziesel, Acc. Chem. Res. 34, 291 (2001).
- [14] Y. Hatano, Y. Katsumura, and A. Mozumder, eds., 'Charged Particle and Photon Interactions with Matter', (CRC Press, Boca Raton) 2011

- [15] 島森 洋, 籏野嘉彦, 放射線化学, 18, 2 (1983)
- [16] D. Klar, M.-W. Ruf, and H. Hotop, Meas. Sci. Technol. 5, 1248 (1994).
- [17] A. Schramm, J. M. Weber, J. Kreil, D. Klar, M.-W. Ruf, and H. Hotop, Phys. Rev. Lett. 81, 778 (1998).
- [18] H. Hotop, M.-W. Ruf, M. Allan, and I. I. Fabrikant, Adv. At. Mol. Opt. Phys. 49, 85 (2003).
- [19] A. Gopalan, J. Bömmels, S. Götte, A. Landwehr, K. Franz, M.-W. Ruf, H. Hotop, and K. Bartschat, Eur. Phys. J. D 22, 17 (2003).
- [20] D. Field, D. W. Knight, G. Mrotzek, J. Randell, S. L. Lunt, J. B. Ozenne, and J. P. Ziesel, Meas. Sci. Technol. 2, 757 (1991).
- [21] S. V. Hoffmann, S. L. Lunt, N. C. Jones,
 D. Field, and J.-P. Ziesel, Rev. Sci. Instrum. 73, 4157 (2002).
- [22] M. Kurokawa, M. Kitajima, K. Toyoshima, T. Odagiri, H. Kato, H. Kawahara, M. Hoshino, H. Tanaka, and K. Ito, Phys. Rev. A 82, 062707 (2010).
- [23] S. Cvejanović and F. H. Read, J. Phys. B 7, 1180 (1974).
- [24] S. Cvejanović and T. J. Reddish, J. Phys. B 28, L1 (1995).
- [25] M. Kurokawa, M. Kitajima,
 K. Toyoshima, T. Odagiri, H. Kato,
 M. Hoshino, H. Tanaka, and K. Ito,
 Phys. Rev. A 84, 062717 (2011).
- [26] R. K. Nesbet, Phys. Rev. A 20, 58 (1979).
- [27] L. S. Frost and A. V. Phelps, Phys. Rev. 136, A1538 (1964).
- [28] R. W. Crompton, M. T. Elford, and R. L. Jory, Aust. J. Phys. 20, 369 (1967).
- [29] R. W. Crompton, M. T. Elford, and A. G. Robertson, Aust. J. Phys. 23, 667 (1970).

- [30] M. Hayashi, 'Electron Collision Crosssections for Molecules Determined from Beam and Swarm Data', in L. C. Pitchford, B. V. McKoy, A. Chutjian, and S. Trajmar, eds., 'Swarm Studies and Inelastic Electron-Molecule Collisions', (Springer-Verlag, New York) 1987, p167
- [31] M. Hayashi, 'Electron Collision Crosssections from Beam and Swarm Data by Boltzmann Analysis', in M. Caitelli and J. N. Bardsley, eds., 'Nonequilibrium Processes in Partially Ionized Gases', (Plenum, New York) 1990, p333
- [32] W. E. Kauppila, T. S. Stein, G. Jesion,
 M. S. Dababneh, and V. Pol, Rev. Sci. Instrum., 48, 822 (1977).
- [33] C. Szmytkowski, K. Maciąg, and G. Karwasz, Phys. Scr. 54, 271 (1996).
- [34] W. Y. Baek and B. Grosswendt, J. Phys. B 36, 731 (2003).
- [35] T. F. O' Malley, P. G. Burke, and K. A. Berrington, J. Phys. B **12**, 953 (1979).
- [36] H. P. Saha, Phys. Rev. A 40, 2976 (1989).
- [37] H. P. Saha, Phys. Rev. A 48, 1174 (1993).
- [38] K. Shigemura, M. Kitajima, M. Kurokawa, K. Toyoshima, T. Odagiri, A. Suga, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, and K. Ito, Phys. Rev. A 89, 022709 (2014).
- [39] R. E. Kennerly and R. A. Bonham, Phys. Rev. A 17, 1844 (1978).
- [40] J. Ferch, W. Raith, and K. Schröder, J. Phys. B 13, 1481 (1980).
- [41] S. J. Buckman and B. Lohmann, J. Phys. B 19, 2547 (1986).
- [42] V. Kumar, E. Krishnakumar, and K. P. Subramanian, J. Phys. B 20, 2899 (1987).
- [43] R. P. McEachran and A. D. Stauffer, J. Phys. B 16, 4023 (1983).
- [44] R. P. McEachran and A. D. Stauffer, Phys. Lett. **107A**, 397 (1985).

- [45] H. P. Saha, Phys. Rev. Lett. 65, 2003 (1990).
- [46] O. Zatsarinny and K. Bartschat, Phys. Rev. A 85, 062710 (2012).
- [47] A. Salop and H. H. Nakano, Phys. Rev. A 2, 127 (1970).
- [48] T. S. Stein, W. E. Kauppila, V. Pol, J. H. Smart, and G. Jesion, Phys. Rev. A 17, 1600 (1978).
- [49] R. J. Gulley, D. T. Alle, M. J. Brennan,
 M. J. Brunger, and S. J. Buckman, J.
 Phys. B 27, 2593 (1994).
- [50] K. Jost, P. G. F. Bisling, F. Eschen, M. Felsmann, and L. Walther, in 'Abstracts of Contributed Papers, 13th ICPEAC, Berlin', 1983, p. 91.
- [51] J. Ferch, B. Granitza, C. Masche, and W. Raith, J. Phys. B 18, 967 (1985).
- [52] K. P. Subramanian and V. Kumar, J. Phys. B 20, 5505 (1987).
- [53] K. L. Bell, N. S. Scott, and M. A. Lennon, J. Phys. B 17, 4757 (1984).
- [54] H. P. Saha, Phys. Rev. A **47**, 273 (1993).
- [55] D. J. R. Mimnagh, R. P. McEachran, A. D. Stauffer, J. Phys. B 26, 1727 (1993).
- [56] R. P. McEachran, A. D. Stauffer, Aust. J. Phys. 50, 511 (1997).
- [57] J. Ferch, F. Simon, and G. Strakeljahn, in 'Abstracts of Contributed Papers, 15th ICPEAC, Brighton', 1987, p. 132.
- [58] S. J. Buckman and B. Lohmann, J. Phys. B 20, 5807 (1987).
- [59] K. L. Bell, K. A. Berrington, and A. Hibbert, J. Phys. B 21, 4205 (1988).
- [60] D. T. Alle, M. J. Brennan, and S. J. Buckman, in 'Abstracts of Contributed Papers, 18th ICPEAC, Aarhus', 1993, p. 127.
- [61] R. P. McEachran and A. D. Stauffer, J. Phys. B 20, 3483 (1987).

- [62] T. F. O' Malley, L. Rosenberg, L. Spruch,J. Math. Phys. 2, 491 (1961).
- [63] T. F. O' Malley, Phys. Rev. 130, 1020 (1963).
- [64] T. F. O' Malley and R. W. Crompton, J. Phys. B 13, 3451 (1980).
- [65] S. J. Buckman and J. Mitroy, J. Phys. B 22, 1365 (1989).
- [66] M. Kitajima, M. Kurokawa, T. Kishino, K. Toyoshima, T. Odagiri, H. Kato, K. Anzai, M. Hoshino, H. Tanaka and K. Ito, Eur. Phys. J. D 66, 130 (2012).
- [67] G. N. Haddad, T. F. O'Malley, Aust. J. Phys. 35, 35 (1982).
- [68] J. L. Pack, R. E. Voshall, A. V. Phelps,
 L. E. Kline, J. Appl. Phys. **71** 5363 (1992).
- [69] B. Schmidt, K. Berkhan, B. Götz,
 M. Müller, Phys. Scr. T 53, 30 (1994).
- [70] T. Koizumi, E. Shirakawa, I. Ogawa, J. Phys. B **19**, 2331 (1986).
- [71] S. R. Hunter, J. G. Carter, L. G. Christophorou, Phys. Rev A 38, 5539 (1988).
- [72] J. P. England, M. T. Elford, Aust. J. Phys 41, 701 (1988).
- [73] M. J. Brennan, K. F. Ness, Aust. J. Phys.
 46, 249 (1993).
- [74] K. Rohr and F. Linder, J. Phys. B 8, L200 (1975).
- [75] D. Field, N. C. Jones, S. L. Lunt and J.-P.
 Ziesel, Phys. Rev. A 64, 022708 (2001).
- [76] 島村勲, しょうとつ, 2, 6 (2005).

量子ウォーク(Quantum Walks)

量子ウォークは量子多準位系において,確率 過程ランダムウォーク(酔歩,乱歩)の役割を果たし 得る基礎的な物理モデルである.量子ウォークは 主に量子コンピューティングへの応用が期待され, 幅広い研究が行われてきた [1].量子ウォークに は連続時間量子ウォーク(CTQW: Continuous -time quantum walk)と離散時間量子ウォーク (DTQW:Discrete-time quantum walk)の2種類が ある.ここでは光と原子分子の相互作用に直接関 連の大きい CTQW を中心に解説を行う.

最も単純な一次元ネットワークにおける CTQW の時間発展は以下のように書くことができる:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(n,t) = \gamma \left[-\frac{1}{2}\psi(n-1,t) - \frac{1}{2}\psi(n+1,t)\right].$$
(1)

ここで $\psi(n,t)$ は連続時間 t と離散サイトn におけ る複素振幅であり、 γ は隣接するサイトへの遷移 速度に比例する定数である. ウォーカーの存在確 率は $|\psi(n,t)|^2$ で与えられる. n = 0からの時間発 展(初期条件: $\psi(n,0) = \delta_{n,0}$)は解析的に、

$$\psi(n,t) = i^{|n|} J_{|n|}(\gamma t) .$$
(2)

によって与えられることが知られている.ただし J_n はn次の第一種ベッセル関数である.

もう一方のDTQWはCTQWの時間要素を単純 に離散化したものではないことには注意を要する. DTQW は一つのサイトが二準位系(量子ビット)で 構成されたネットワーク上で定義される. CTQW が古典系では拡散方程式に対応することに対し, DTQW は電信方程式のアナロジーであると解釈 されていることを考えると,両者の違いがイメージ しやすい.ただし双方の量子ウォークは共通した 多くの性質を持っている.

量子ウォークの時間発展によって出現する典型的な確率分布は以下の特徴を示す.

(1) 分布の両端にピークが存在する.

- (2) 標準偏差が時間 t に比例して増加する.
- (3) 境界で比較的シャープに反射する.

古典的なランダムウォークの確率分布は標準偏差 が√tに比例して増加するガウス型であるため,量 子ウォークによる伝搬速度は古典的な拡散速度と



図 1: 一次元ネットワーク上の対称的な連続時間 量子ウォーク(CTQW)と離散時間量子ウォーク (DTQW)の確率分布の一例

比較すると極めて高速に感じられる.

ところで原子分子は最もデータの揃った量子多 準位系の代表格であり、光遷移によるポピュレー ション分布移動のダイナミクスは量子ウォークと深 い関連がある.例えば複数の原子準位を完全に 共鳴した波長のレーザー光で結合して光遷移の ネットワークを構築する場合、分布移動のダイナミ クスは CTQW によって記述できる.量子ウォーク による記述が役立つ顕著な例は、広帯域レーザ ーによって分子の振動や回転を多段階に励起す る場合である.中赤外光やテラへルツ光による振 動回転の直接多段階遷移,及び、可視光波長域 の広帯域パルスレーザーによる多段階の振動回 転ラマン遷移は、いずれも時間発展方程式の単 純化によって CTQW に帰着することが出来る.

近年,確率論や応用数学の研究者によって, 様々なネットワーク上での量子ウォークの時間発 展の性質が解析的に導出されている [2]. 原子分 子と光の相互作用を量子ウォークへと帰着するこ との魅力は,このような数学者たちとの連携を模 索できる点にある.光遷移の時間発展の解析的 な理解は,単純な数値計算の入出力から得られ る知見を超え,我々に深い理解や新たな応用をも たらすことが期待できる.

(広島大学 松岡雷士)

参考文献

- S. E. Venegas-Andraca, Quantum Inf. Process, 11, 1015 (2012).
- [2] 今野紀雄, "量子ウォークの数理", 産業図書 (2008).

2013 年度 役員・委員会等

会長

髙橋正彦(東北大学)

幹事

	渡部直樹	(北海道大学)(副会長)	森下 亨	(電気通信大学)	
	足立純一	(高エネルギー加速器研究機構)	星野正光	(上智大学)	
運営委員					
	足立純一	(高エネルギー加速器研究機構)	岸本直樹	(東北大学)	
	小島隆夫	(理化学研究所)	冨田成夫	(筑波大学)	
	日高 宏	(北海道大学)	渡部直樹	(北海道大学)	
	渡辺 昇	(東北大学)	東 俊行	(理化学研究所)	
	岡田邦宏	(上智大学)	小田切丈	(上智大学)	
	佐甲徳栄	(日本大学)	城丸春夫	(首都大学東京)	
	星野正光	(上智大学)	中村信行	(電気通信大学)	
	森下 亨	(電気通信大学)			

常置委員会等

編集委員会	委員長:	渡部直樹	(北海道大学)
行事委員会	委員長:	森下 亨	(電気通信大学)
広報渉外委員会	委員長:	足立純一	(高エネルギー加速器研究機構)
若手奨励賞選考委員会	委員長:	大野公一	(豊田理化学研究所)
国際会議発表奨励者選考委員会	委員長:	髙橋正彦	(東北大学)
学会事務局	担当幹事:	星野正光	(上智大学)

編集委員会

足立純一,岸本直樹,長嶋泰之,中井陽一,羽馬哲也,早川滋雄,日高 宏 森林健悟,渡部直樹

> しょうとつ 第11巻第2号 (通巻57号) Journal of Atomic Collision Research ⓒ原子衝突学会 2014 http://www.atomiccollision.jp/ 発行: 2014年3月17日 配信:原子衝突学会 事務局 <acr-post@bunken.co.jp>