

解説

時間分解軟 X 線吸収分光による溶液中金属錯体の光励起過程の研究
熊木文俊，長坂将成，深谷亮，足立純一

解説

液体飽和脂肪酸の紫外光吸収における不純物の影響
齊藤翔大，沼館直樹，羽馬哲也

解説（第 25 回若手奨励賞受賞研究）

極低温反物質生成のためのポジトロニウム・反水素原子四体系多チャンネル
組替散乱の理論研究
山下琢磨

シリーズ「アト秒科学」

シリーズ「アト秒科学」の開始にあたって
歸家令果

シリーズ「アト秒科学」

第1回 アト秒科学の誕生
山内薫

新しい風

博士課程とポスドクでの電子線実験について
立花佑一

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<https://iopscience.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com/>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

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

イノベーションサイエンス株式会社



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

クリムゾン・インタラクティブ・プライベート・リミテッド



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

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

<https://www.trinka.ai/jp/>

コーンズテクノロジー株式会社



コーンズ"テクノロジー株式会社

<https://cornestech.co.jp>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンスラボラトリーズ



株式会社サイエンスラボラトリーズ

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

株式会社ジーテック



<http://www.ggg-tech.co.jp/index.html>

真空光学株式会社

真空光学株式会社

~ Vacuum & Optical instruments ~

超高真空技術と光学技術を用いた設計・製作

スペクトラ・フィジックス株式会社

The logo for mks | Spectra-Physics features three blue circles of varying sizes to the left of the text 'mks | Spectra-Physics' in a bold, blue, sans-serif font.

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

ソーラボジャパン株式会社

The logo for THORLABS consists of the word 'THORLABS' in a bold, red, sans-serif font with a white outline.
ソーラボジャパン株式会社

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

株式会社テクノエーピー

The logo for TechnoAP features the text 'TechnoAP' in a white, sans-serif font centered within a dark blue rectangular background.

<https://www.techno-ap.com/index.html>

株式会社東京インスツルメンツ

The logo for TII TOKYO INSTRUMENTS, INC. features the letters 'TII' in a large, blue, stylized font with horizontal lines, followed by the text 'TOKYO INSTRUMENTS, INC.' in a smaller, blue, sans-serif font.

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

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む
The logo for Navatec features the word 'Navatec' in a large, purple, cursive script font.

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

伯東株式会社

The logo for Hakuto features a stylized red 'H' shape.
Hakuto 伯東株式会社

<https://www.hakuto.co.jp/products/equipment/nec/>

フォトテクニカ株式会社

The logo for PHOTO TECHNICA features the word 'PHOTO' in a large, green, sans-serif font above the word 'TECHNICA' in a smaller, green, sans-serif font, with a horizontal line separating them.
フォトテクニカ株式会社

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

丸菱実業株式会社

The logo for Marubishi features the text '丸菱実業株式会社' in a large, bold, black, sans-serif font, with a blue horizontal line above and below the text.

<https://nec-marubishi.com>

原子衝突学会誌

しょうとつ

第22巻 第1号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目次

解説

- 時間分解軟 X 線吸収分光による溶液中金属錯体の光励起過程の研究
熊木文俊, 長坂将成, 深谷亮, 足立純一 ... R001
- 液体飽和脂肪酸の紫外光吸収における不純物の影響
齊藤翔大, 沼館直樹, 羽馬哲也 ... R002

解説(第25回若手奨励賞受賞研究)

- 極低温反物質生成のためのポジトロニウム・反水素原子四体系多チャンネル組替散乱の理論研究
山下琢磨 ... R003

シリーズ「アト秒科学」

- シリーズ「アト秒科学」の開始にあたって
第1回 アト秒科学の誕生
歸家令果 ... R004
山内薫 ... R005

新しい風

- 博士課程とポスドクでの電子線実験について
立花佑一 ... P-1

会務報告(2024.11.16~2025.01.15)

- 原子衝突学会若手の会第44回秋の学校開催報告
2024年度原子衝突学会運営委員選挙について
神谷直紀 ... P-3
選挙管理委員会 ... P-4

会務報告(2025.01.16~2025.03.17)

- 2024年度第7回運営委員会(文書持回)開催報告
2024年度原子衝突学会運営委員選挙の結果
庶務委員会 ... P-5
選挙管理委員会 ... P-5

会務報告(2025.03.18~2025.05.15)

- 第32回原子衝突セミナー報告
第32回原子衝突セミナー参加報告
2024年度学生発表奨励賞受賞者決定のお知らせ
2025年度第1回運営委員会(文書持回)開催報告
交渉渉外委員会からのお知らせ
行事委員会 ... P-6
行事委員会 ... P-7
顕彰委員会 ... P-9
庶務委員会 ... P-10
広報渉外委員会 ... P-11

「しょうとつ」原稿募集

- ユーザー名とパスワード
編集委員会事務局 ... P-12
... P-12
-

溶液試料の光励起緩和過程の研究に向けた 時間分解軟 X 線吸収分光法の開発

熊木文俊^{1*}, 長坂将成², 深谷亮^{1,3}, 足立純一¹

¹ 物質構造科学研究所 〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

² 分子科学研究所 〒 444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38

³ 東京大学物性研究所 〒 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

kumaki102@post.kek.jp

令和 6 年 7 月 31 日原稿受付

100 ピコ秒のパルス幅を持つ放射光を用いた時間分解軟 X 線吸収分光法(TR-SXAS)は、溶液中の金属錯体や有機分子におけるスピン状態の転移や電荷移動, エネルギー移動などのピコ秒からマイクロ秒の時間スケールで起きる光反応の有効な分析手法である. TR-SXAS では, 軽元素(C, N, O)の K 吸収端や 3d 遷移金属(Fe, Co, Ni など)の L 吸収端の吸収スペクトルの時間変化から光反応中の電子状態の変化を詳細に観測できる. 我々は, 簡便かつ広範囲な溶液試料を対象とした測定が可能な TR-SXAS の実現を目指し, 厚さ可変の軟 X 線吸収分光用セルにレーザーによる試料励起の仕組みを取り入れたシステムを開発した. 本稿では開発したシステムの特徴や鉄フェナントロリン錯体溶液の光励起後の緩和過程を観測した実証実験の結果について解説する.

1. はじめに

X 線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)は, 物質を構成する特定元素の周りの構造やスピン状態, 化学種, 価数などを詳細に調べることができる分光法である. XAS では, X 線によって内殻軌道(1s 軌道, 2p 軌道など)の電子が非占有軌道(π^* 軌道, σ^* 軌道など)へ励起されることに対応した元素選択的な吸収スペクトルを測定する. この方法は, スペクトルの形状から電子状態を議論する XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)と, 結合長や配位数の決定など構造情報の議論に用いられる EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)に分かれる.

軟 X 線領域の XAS では XANES 測定がよく行われる. 軟 X 線(2 keV 以下)のエネルギー領域には, C, N, O の K 吸収端(1s 電子の励起に対応)や, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu の 3d 遷移金属の L 吸収端(2p 電子の励起に対応)が含まれている. この領域を用いた XANES 測定で

は, 金属錯体のように中心金属に軽元素(C, N, O など)で構成された配位子が結合している化合物の電子状態をそれぞれの元素の吸収端で測定することで, 中心金属周りと配位子周りの電子状態を別々に調べることができる. それぞれの吸収端から電子状態を観測することで, 錯体の中心金属と配位子間の相互作用による電子状態の変化が明らかにされている[1,2].

近年, 放射光を用いた実験技術の発展により, 物質の光反応をピコ秒(ps)からマイクロ秒(μ s)オーダーの短い時間スケールの XAS スペクトルの変化から追跡する時間分解軟 X 線吸収分光法(Time-Resolved Soft X-ray Absorption Spectroscopy: TR-SXAS)が実現された[3]. TR-SXAS により, 錯体や有機分子, 生体試料の光反応で生じるスピン転移や電荷分離・移動, エネルギー移動などの現象を, それらを構成する軽元素や遷移金属の吸収端で元素選択的に詳細に調べることができる. 例えば, 金属と配位子間で光反応により電荷移動が起きる錯体に TR-SXAS を

適用し、金属と配位子の構成元素の吸収端で測定を行えば、電荷がどのように移動していくのかわかることができる。TR-SXASにより、金属錯体、光触媒、さらに光合成色素たんぱく質複合体などの生体試料の光反応のメカニズム解明が期待されている。本研究では、多くの生体試料や錯体試料の光反応の場として重要である溶液を対象としたTR-SXASに焦点を当てた。

しかしながら、溶液試料を対象としたTR-SXASにはいくつか技術的な課題が存在する。第一に、軟X線での溶液のXAS測定自体が難しい点がある。軟X線は空気や蒸気によって強く吸収され減衰されるため、実験には真空環境やヘリウム雰囲気が必要である。それに加えて、基本的なXAS測定法である透過法を用いるには、軟X線が透過できるように溶液試料の厚さを数10マイクロメートル以下の極薄に抑える高度な実験技術や装置が必要になる。TR-SXASでは、光励起のために試料に放射光とタイミングが同期したレーザー光を照射する必要があるため、その測定系の構築は複雑で難しい。これらの理由から、これまで溶液試料を対象としたTR-SXASの報告は少なく、測定できる試料に大きな制限があるのが現状である。

そこで我々は、さまざまな試料に応用可能なTR-SXASの実現を目指した。そのために、厚さ可変の軟X線用透過型液体セルによるXAS測定装置を基に、簡便に測定条件を調整可能なレーザー励起・軟X線プローブのシステムを開発した。本稿では開発したTR-SXASシステムと、その評価のために実施した光誘起スピン転移現象を示す典型的な試料である鉄フェナントロリン錯体水溶液のN-K吸収端でのTR-SXAS測定の研究成果を紹介する。

2. 時間分解軟X線吸収分光法 (TR-SXAS)

放射光X線は、発生源となる放射光蓄積リング中を周回する電子バンチの進行方向の広がりに対応した50~100psほどのパルス幅を持っている[4]。この放射光X線のパルス特性を活用し、光反応の100ピコ秒スケールの時間分解X線吸収分光法 (Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy: TR-XAS)の研究は、2000年代に、硬X線(>2 keV)を用いた研究から始まった。

軟X線に比べて高エネルギーな硬X線にはさまざまな金属のK吸収端があり、ポルフィリンやピ

ピリジン配位子とする鉄、ニッケル、ルテニウムなどの金属錯体の光反応をこれらの金属のK吸収端でTR-XAS測定した研究が報告されている。これらの研究では、光反応中に生成した短寿命種の構造や磁性の変化、配位数の変化などが測定されている[5-12]。日本でも、放射光実験施設PF-ARのNW-14AでTR-XASのシステムが開発されて、溶液や結晶などの光反応の観測に活用されている[13,14]。以上のようにTR-XASはよく確立された技術であり、近年ではシンクロトロン放射光の代わりにX線自由電子レーザー(XFEL)の0.001 psオーダーのパルス幅を持つ硬X線を用いて、光励起直後に生成する寿命が10ps以下の中間状態の緩和ダイナミクスの観測が行われるなど、その活用の幅は大きく広がっている[15-18]。放射光の時間構造やこれを用いた硬X線による時間分解XASについては、和文の書籍など[4,19]に簡潔にまとめられている。

一方、TR-SXASは、錯体の光反応で重要な3d軌道の電子状態の変化を直接的に観測できる点や金属を含まない有機分子でも適用可能な点など、従来の硬X線によるTR-XASでは測定できなかった情報が得られると期待されている研究手法である。

TR-SXASの研究はまだ歴史が比較的浅く、2010年代にアメリカの放射光実験施設Advanced Light Source(ALS)で始まった。最初に報告された研究では、溶液中の鉄錯体の光反応によるスピン状態の変化が、Fe-L吸収端で測定された[3]。同施設からは、TR-SXASによる数種の鉄錯体溶液や色素増感太陽電池用色素の薄膜試料の研究も報告されている[20-25]。その後、ドイツの放射光施設BESSY IIでもTR-SXASシステムが開発され、近年もメタルフリーのポルフィリン錯体やNiポルフィリン光触媒の溶液中での光反応の研究成果が報告されている[26,27]。

しかし、実験的により困難なTR-SXASは硬X線のXASに比べ報告は少なく、大きく広がりを見せていない現状がある。

3. 厚さ可変型セルを用いた溶液試料の軟X線吸収分光法

溶液試料の軟X線XAS測定では、いくつか手法が用いられている[28]。本研究や前節で紹介したALSとBESSY IIのTR-SXASシステムでは最も原理に忠実な手法である透過法によるXAS測

定法が用いられている。

透過法では、文字通り試料を透過した光強度を計測する。 I_0 は試料に入射前の光強度、 I は試料を透過後の光強度とし、吸光度 A を入射光のエネルギー E (または波長) の関数

$$A(E) = \log_{10} \frac{I_0(E)}{I(E)} \quad (3.1)$$

として記録する。溶媒の吸収が無視あるいは補正でき、適度な溶質濃度で非線形光学過程が起きない強度の入射光が用いられているときには、Lambert-Beer の法則に基づき、それを(溶質) 試料濃度 c [mol/L] および光路長 l [cm] と以下の式により関係づけることができる。

$$A(E) = \varepsilon(E)cl \quad (3.2)$$

ここで、 $\varepsilon(E)$ は入射光エネルギー (E) におけるモル吸収係数 [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] である。Lambert-Beer の法則が成り立つ状況にすることにより、 $\alpha(E)$ として吸収スペクトルが得られる。

透過法による溶液試料の XAS 測定では、標準的な紫外/可視吸収スペクトルと比較して、大きく異なる点がある。まず、溶媒自体による吸収と溶質の価電子励起・電離に基づく吸収が必ず存在し、それらは同程度のオーダーの吸収係数を持つことである。入射前の X 線強度 (I_0) と溶液試料

軟X線用液体セル

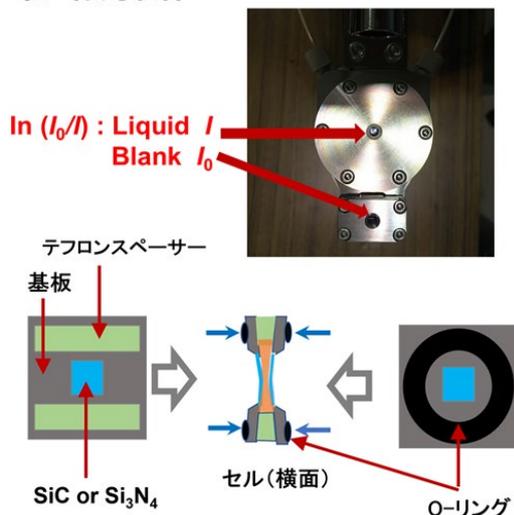


図 1: 厚さ可変の軟 X 線用透過型液体セル。液体セルは 2 枚の SiC 膜または Si₃N₄ 膜で構成されており、膜の基板の間にテフロンスペーサーを挟み、両側から O リングで押さえつけている。

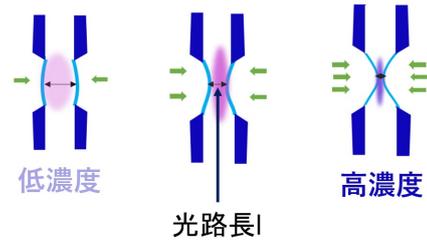


図 2: ヘリウム圧による液体層の厚さ制御の模式図。溶液の濃度に応じて、液体層の厚さを低濃度なら厚く、高濃度なら薄くし光路長を変えることで吸光度を調整する。

を透過した X 線強度 (I) を測定し、式(3.1)に代入して得られる $A(E)$ には、軟 X 線が溶媒によって吸収され減衰される影響や、溶質自体の価電子励起による影響が含まれている。そのため、

$$A = cl (\varepsilon_{\text{溶質}} + \varepsilon_{\text{溶媒}} + \varepsilon_{\text{価電子}} + \dots) \quad (3.3)$$

のような状況を考慮しなくてはならない。測定したい吸収端の元素の濃度や溶媒に応じて、溶質由来の吸収の S/B 比 (信号とバックグラウンドの比) が最大となるように光路長 l つまり X 線が透過する液体層の厚さを調整する必要がある。例えば、溶質の濃度が薄ければ液体層を厚くし、濃ければ液体層を薄くして、信頼性の高い吸光度が得られるようにする。一方で、液体層を厚くしすぎると、X 線の溶媒による吸収のため、透過光強度が小さくなり、検出下限に近付き、正確な測定ができなくなる場合もある。そのため、液体層の厚さを、溶液中の測定したい元素の濃度や溶媒の特性に応じてナノメートル (nm) からマイクロメートル (μm) のオーダーで精密に制御する技術が必要である。

軟 X 線 XAS 測定の溶液試料の導入法には、主に 2 つの方法が用いられる。1 つは、薄膜で構成された透過型液体セルに溶液試料を封入し、その透過光を検出する手法である[3]。もう 1 つは、中真空条件のチャンバー内で 2 つのノズルから溶液を噴射し衝突させることで生成した数 μm 厚の液体シートの透過光を測定する手法 (フラットジェット) である[29]。

フラットジェットは、セルが破損する可能性を考慮しなくてよいため、高強度・高繰り返し回のレーザーによる試料励起が可能である。一方、透過型液体セルを用いた TR-SXAS は、レーザー照射による膜損傷のリスクを評価しながら実験を進める必要がある。しかしながら、液体セル内に試料を封

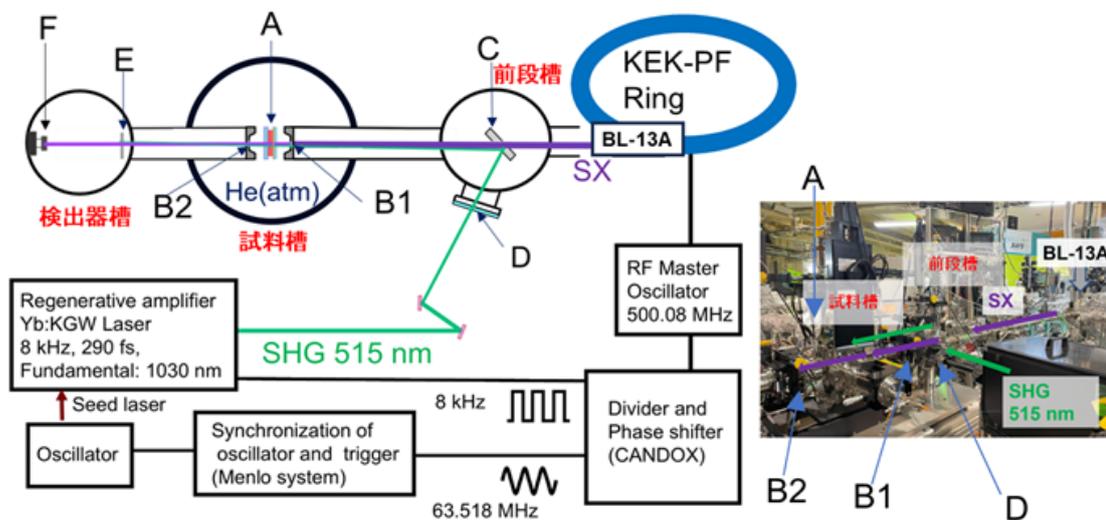


図 3: 本研究で開発した TR-SXAS システムの概要. 装置はビームラインと接続する前段槽, セルが配置された試料槽, 透過した X 線を検出する検出器槽から成る. SX:放射光軟 X 線パルス, SHG: 励起レーザー (PHAROS の 2 倍波, 波長 515 nm), A: 液体セル (Au (20 nm 厚)/Cr (5 nm 厚)/SiC 膜 (100 nm 厚) と SiC 膜で液体層を挟みこむ構成), B1, B2: SiC 真空隔壁 (100 nm 厚, $200 \times 200 \mu\text{m}^2$), C: レーザー導入用アルミニウムミラー (放射光通過用の直径 1 mm 穴つき), D: レーザー導入用真空窓 (UV 溶融石英窓), E: レーザー光除去用アルミニウムフィルター (150 nm 厚), F: 検出器 (アバランシェフォトダイオード). 文献[36]の図 1 を修正して引用.

入できるため, 溶液だけでなく生体試料などの湿潤試料を室内環境と同じ状態で測定することができる. また, 溶液を真空中に曝す必要がないため, 溶媒蒸気による軟 X 線の吸収を考慮する必要がないことも液体セルを用いる利点である. このような背景から, TR-SXAS 測定可能な試料の多様化を実現するためには, 液体セルを用いた技術の発展が必要である.

そこで, TR-SXAS の基本となる溶液 XAS の仕組みとして, 分子科学研究所で開発された厚さ可変の軟 X 線用透過型液体セルによる XAS 測定システム[30,31]を用いた. 図 1 に透過型液体セルの写真と模式図を示す. 液体セルは, 液体層を 100 nm 厚の 2 枚の膜 (SiC または Si_3N_4) で挟み, Oリングで外側から抑え込むことで構成する. セルの内側には $100 \mu\text{m}$ の 2 枚のテフロンスペーサーを配置して, この間を横方向から溶液が流れる仕組みになっている. セルを構成する膜は, SiC 膜は N-K 吸収端での測定, Si_3N_4 膜は C-K 吸収端での測定に使い分けることで, 膜に含まれているそれぞれの元素による吸収の影響を受けずに

XAS スペクトルの計測ができる.

図 1 の写真に示すように液体セルには, ブランク用 (I_0) と液体試料用 (I) の 2 つのセルが取り付けられている. セルの位置を変えることで, それぞれの軟 X 線の透過スペクトルを計測することができる. 計測した透過スペクトルを式(3.1)に当てはめて吸光度を算出することで, 膜の吸収によるバックグラウンドを除いた溶液の真の XAS スペクトルが得られる. この操作は, 可視・紫外吸収スペクトル測定における, セルによるバックグラウンドの吸収を除去する方法と同じである.

液体セルの液体層の厚さは, 透過型液体セルの周囲のヘリウム圧を精密に制御することで調整している. ヘリウム圧は, 1 気圧から 1.3 気圧の範囲で可変である. 図 2 に液体セルのヘリウム圧の制御による液体層の厚さ制御の模式図を示す. ヘリウム圧を高くすればセルが潰れて液体層が薄くなり, 圧力を低くすればセルが内圧で膨らんで液体層が厚くなる. この仕組みによって, 液体層の厚さを $20 \text{ nm} \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲で調整できる. これにより, さまざまな濃度や溶媒の溶液試料に対し, 溶質に対する溶媒の吸収ができるだけ低く,

かつ溶質の吸光度が十分な S/N 比で計測できるように、セルの液体層の厚さを最適化する。

また、液体セルは外部とチューブで接続されており、シリンジポンプを用いてガスタイトシリンジに封入した溶液を流すことで、容易に試料を入れ替えることができる。そのため、液体セルの交換をすることなく数種類の試料を連続して測定できる。

本測定法を用いることで、従来測定が困難であった溶液中のさまざまな有機分子の C, N, O-K 吸収端でも、XAS スペクトルが測定されている[30-33]。厚さ可変透過型液体セルによる溶液 XAS 測定法については、学術論文[34]や和文の総説[35]などに詳細が記述されている。

4. TR-SXAS システムの開発

4.1 実験装置のセットアップ

図 3 に高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory (KEK-PF) の軟 X 線ビームライン BL-13A に構築した TR-SXAS システムの概要を示す[36]。中心部にはヘリウム大気圧の試料槽があり、その中央に液体セル(A)が配置されている。液体セルの前後には、100 nm 厚、 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ の SiC 膜 (NTT AT) が真空隔壁窓 (B1, B2) として設置され、超高真空の前段槽、検出器槽を試料槽から分離している。

ビームラインから導入された軟 X 線 (SX) はまず真空隔壁窓 (B1) を通って、試料槽中の液体セルを透過後、真空隔壁窓 (B2) を通って検出器槽に入り、検出器 (F) に到達する。検出器槽はビームラインと同様に超高真空条件下に保たれ、軟 X 線強度の減衰はない。

励起レーザー (SHG 515 nm, 8 kHz) は TR-SXAS システムの前段槽側面のビューポート (D) からチャンバー内に導入される。前段槽内部にはアルミニウムミラー (C) が配置され、レーザー光はミラーに反射されて試料槽まで導かれる。ミラーの中心には直径 1 mm の穴が開いていて、レーザー光は穴のすぐ脇に当たって反射される。一方、ミラーの位置は軟 X 線が穴を通過するように調整されている。この機構により、軟 X 線とミラーで反射されたレーザー光がほぼ同軸で進み、SiC 真空隔壁窓 (B1) を通って試料槽に導入され、液体セルに照射される。

液体セル (A) は TR-SXAS 用に改良を加えた。構成する 2 枚の SiC 膜のうち、ビームライン側を向

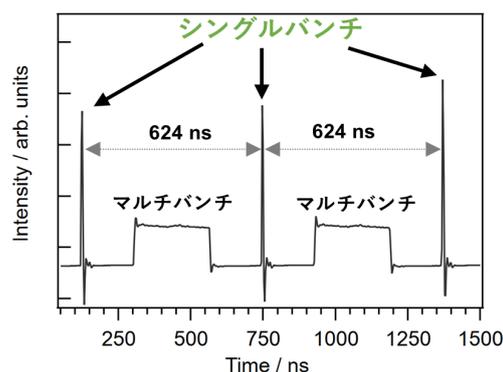


図 4: KEK-PF の HB 運転モードにおける軟 X 線パルス強度の経時変化。TR-SXAS では、624 ns 間隔のシングルバンチをプローブ光として用いる。2 ns 間隔のマルチバンチは測定に用いた検出器の立ち上がり時間の関係で、矩形の構造になる。

いた膜には Au (20 nm) / Cr (5 nm) / SiC 膜を使用した。不活性な金の蒸着面を溶液側に向けて設置することで、レーザー照射により生じる溶液との相互作用が原因と推測される膜の可視光透過率の低下や膜の破損を防止し、通常 SiC 膜だけで構成されたセルに比べて、レーザー照射への耐性が 3 倍以上向上した。また、レーザー照射による加熱を抑制するため、液体セルにはチラーにより冷却水を循環させ、温度を常に 25°C に制御した。TR-SXAS の測定中には、温度変化がないことを常に確認しながら測定を行った。

検出器の手前には軟 X 線と同軸で抜けてくるレーザー光を検出しないようにするため、150 nm 厚のアルミニウムフィルター (E) を配置している。Al フィルターによって 515 nm のレーザー光が 100 万分の 1 以下の割合まで減衰されるのに対し、軟 X 線は 60% (400 eV) 以上透過できるため、軟 X 線のみを選択的に検出できる。

4.2 軟 X 線

本研究を行った BL-13A では高フラックスな 30 ~ 1600 eV の軟 X 線を利用できる。液体セルの位置での軟 X 線の光量は、400 eV で約 10^{12} photons/sec となる[37,38]。エネルギー分解能は 400 eV で $\Delta E/E = 1/2000$ に設定した。

TR-SXAS 測定では、軟 X 線をパルスとして検出し、レーザーと同期した任意のパルスの強度変

化を選択的に測定する必要がある。そのため、隣接するパルス同士が区別できるように、十分に長い時間間隔が空いていることが必要となる。本研究では、ハイブリッド(HB)モードと呼ばれる PF-2.5 GeV リングの特殊な運転モードを利用して実験を行った[39]。

図 4 に HB モードの際に計測された軟 X 線パルスの時間構造を示す。HB モードは時間分解実験に活用される運転モードであり、軟 X 線パルスの時間構造には、マルチバンチとシングルバンチと呼ばれる 2 種類のパターンが見られる。このうち、本研究では高いバンチカレントと広いパルス間隔を有するシングルバンチを用いた。シングルバンチのパルス間隔は 624 ns と長く、かつ 1 バンチあたりの最大電流値が 50 mA である[40]。繰り返し周波数は 1.6 MHz であり、この高繰り返しのパルス特性を利用することで高 S/N 比の測定が可能である。

マルチバンチには、パルス間隔が 2 ナノ秒(ns)、1 個当たりの電流値が 3.2 mA の計 311 個のバンチ列が含まれ、まとまった矩形構造になる。トータルカレントが高いマルチバンチは、シングルバンチと区別することなく、単純な基底状態の XAS 測定など、時間分解実験以外の用途に用いられる。

HB モードのシングルバンチを実際に時間分解実験で利用する際には、検出側の工夫あるいは光チョッパーなどによって利用しないマルチバンチを間引く必要がある。本研究では検出側の工夫によって、TR-SXAS のプローブ光として用いるシングルバンチを選択的に検出した。

4.3 励起レーザーとの同期システム

KEK-PF は、放射光とレーザー光を同期する技術を有しており、これまで硬 X 線による TR-XAS や時間分解軟 X 線共鳴散乱実験などに活用されてきた[5,39]。本研究では、放射光リングのマイクロ波加速器空洞を駆動する RF の基準信号を利用し[4]、図 3 に示すように励起レーザーの発振のタイミングをトリガクロック遅延装置 (CANDOX systems 社) と周波数同期モジュール (Menlo systems 社) を用いて制御することで、レーザー光と軟 X 線を同期させた。

TR-SXAS の励起レーザーとしては、Light Conversion 社の PHAROS (Yb:KGW 結晶レーザー) の 2 倍波 (515 nm, 290 フェムト秒) を用いた。

PHAROS の基本波は 1030 nm であり、3 倍波 (343 nm) への切り替えも可能であるため、測定する試料に合わせて励起波長を変更することができる。

レーザー誘起による溶液中の光反応を XAS 測定によって追跡するためには、レーザー光パルスとプローブである軟 X 線パルスが同期している必要がある。TR-SXAS システムでは、放射光リングの RF 基準信号に同期してレーザーが発振するようにしている。KEK-PF では 500.08 MHz の高周波が RF 信号として利用されている。HB モードのシングルバンチの繰り返し周波数 1.6 MHz (= 500.08 MHz / 312) も RF 信号を分周した値になっているため、レーザーを正確にこの周期の分周した周期で発振させれば、軟 X 線パルスとレーザーのタイミングを同期することができる。

トリガクロック遅延装置には、分周器(入力した信号の周波数を任意の整数で割って間引いて出力する装置)と位相シフター(信号の遅延を変える装置)としての機能があり、 ± 5 ps のジッターで安定性の高い外部トリガーを出力できる[13]。

まず、RF 基準信号を分周し、正弦波 (62.51 MHz = 500.08 MHz / 8) とパルス信号 (8 kHz = 500.08 MHz / 6240) を出力した。正弦波は周波数同期モジュールに入力され、PHAROS のレーザー共振器長に対しフィードバックをかけ、その発振周波数を同期するために使用された。また、パルス波は、PHAROS の再生増幅器に入力され、その繰り返し周波数の制御に用いられた。

本装置を用いることで、基準信号に対するレーザー発振のジッターが 500 フェムト秒以下の精度で同期ができる。さらに、トリガクロック遅延装置の位相シフターの機能を用いて、トリガーの遅延を調整することで、レーザー発振のタイミングからレーザー光と軟 X 線を高精度に一致させることが可能である。

本手法では、トリガクロック遅延装置から出力する信号の遅延を変えることで、容易にレーザー光のタイミングを軟 X 線に対して変えることができる。この操作を連続して行い、軟 X 線に対するレーザー光の遅延を掃引することで、レーザー光照射後の XAS スペクトルの時間変化を追跡することができる。電気的な遅延の掃引技術を用いることにより、物理的に光学距離を作る必要がないため、レーザー光パルスのタイミングをピコ秒からマイクロ秒の範囲で変えることができ、幅広い時間スケール

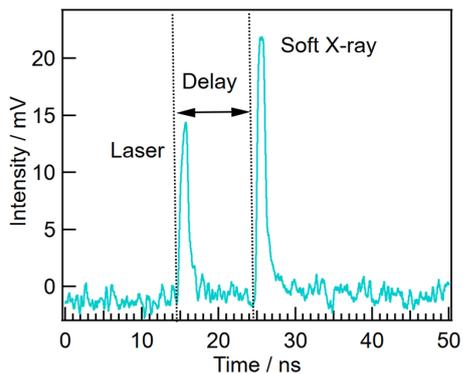


図 5: 液体セルの位置で同時検出した軟 X 線とレーザー光のパルス構造. 軟 X 線パルスとレーザー光パルスの遅延時間が分かる. 文献[36]の図 2 を修正して引用.

の現象に対応できるのが特長である.

4.4 レーザーと軟 X 線の照射位置のアライメントと精密な時間同期のための工夫

ポンプ・プローブ分光では、ポンプ光とプローブ光の位置が、試料上で高精度に一致することが重要である. TR-SXAS では、軟 X 線が透過可能な真空あるいはヘリウム環境下のチャンバー内で、ビームサイズが直径 200 μm 以下のレーザー光と軟 X 線を一致させる必要がある. 本研究では、液体セルに入射する軟 X 線とレーザー光の位置を高い精度で調整するため、位置制御機構付きの検出器 (高速フォトダイオード, Opto Diode 社 AXUVHS6) を試料槽に設置した. 検出器は、軟 X 線と可視光の両方に対して感度があり、両方のビームを同時に計測できる.

AXUVHS6 の受光面は、 $29 \times 29 \mu\text{m}^2$ であり、 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ の軟 X 線とレーザー光のビームサイズに比べて十分小さく、アライメント用モニターとして機能する. 最初に、ビーム位置を変えられない軟 X 線の強度が最大になるように、検出器の位置を調整した. 次に、チャンバー外部に構築したレーザー導入用光学系を調整することで、検出器の位置でのレーザー強度が最大になるようにして、検出器の受光面内で両ビームを一致させた.

ポンプ・プローブ分光では、ポンプ光とプローブ光の時間的重なり「原点」を、光励起の出発点として正確に決定する必要がある. 短寿命な現象の観測を目指すほど、この原点の精度が求めら

れる. 本研究では、ポンプ光であるレーザー光とプローブ光である軟 X 線の時間原点をピコ秒オーダーの精度で決定する必要がある. そこで、ビームの位置調整に用いた AXUVHS6 をタイミングモニターとして利用した. 検出器の立ち上がり時間が 50 ps と非常に高速であるため、軟 X 線とレーザー光の信号の立ち上がり位置を高精度に決定できる. 図 5 にデジタルオシロスコープで記録した軟 X 線とレーザー光のパルスを示す. 軟 X 線とレーザー光の立ち上がりの遅延時間 (delay) が 0 ps になると、レーザー光と軟 X 線が重なる時間原点となる.

時間原点の決定は、4.3 節で解説したトリガクロック遅延装置と周波数同期モジュールを用いたレーザー遅延の調整により行った. デジタルオシロスコープを用いて、レーザー光と軟 X 線の信号の時間構造を測定して、軟 X 線パルスの立ち上がりに対しレーザーパルスの立ち上がり一致する位置を、仮の時間原点とした. その精度は AXUVHS6 の立ち上がりの 50 ps 以下である. 最終的には、TR-SXAS 測定により得た、光反応による信号強度の時間変化のフィッティング解析から正確な時間原点を推定した.

4.5 TR-SXAS のための高感度な測定系の構築

液体セルを透過した軟 X 線の信号強度は 2 桁程度低下するため、検出の際にバックグラウンドの電流ノイズの影響を受けやすくなる. 放射光実験におけるこれらの主要なノイズ源は、測定系やレーザーの電源、周囲を飛び交う電波、ビームラインを伝ってくる電気ノイズなど多様であり、特定が難しいものやたとえ特定ができたとしても対策が追いつかないものも多い. TR-SXAS で光反応による微小な信号の変化をとらえるためには、透過軟 X 線の信号をこれらのバックグラウンドノイズよりも高い S/N 比で記録することが重要である.

そこで、本研究ではアバランシェフォトダイオード (APD) (浜松ホトニクス社の S11625-10N) を用いて信号の検出を行った. APD は電荷増幅型の高速度フォトダイオードであり、高電圧を印加することで、電流に変換される前の検出した電荷量を 100 倍以上に増幅できる. APD を使うことで軟 X 線パルス由来の信号を増幅し、S/N 比を大幅に改善できる.

図 6 に本研究で構築した検出系の模式図を示す. セルを透過し、APD で検出・増幅された信号

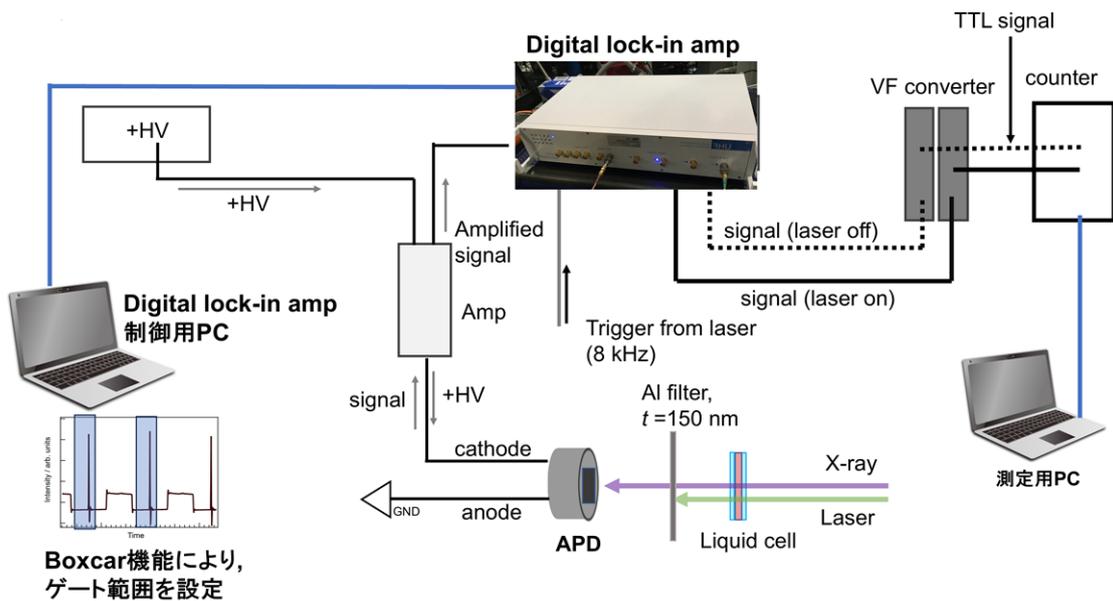


図 6: TR-SXAS 測定のために構築した検出・記録系の概要図. セルを透過した軟 X 線はアバランシェフォトダイオード (APD) で検出され、デジタル・ロックインアンプを用いてレーザーからのトリガー 8 kHz をかけて読み込まれる. 読み込まれた軟 X 線パルスのうち、レーザーと同期したパルスとレーザー励起から 124 μ s 後のパルスに、ボックスカー・アベレージャ機能を用いて同時にゲートをかけて、それぞれ別の電圧信号として出力して、記録した.

をデジタル・ロックインアンプ (Zurich Instruments 社の UHFLI) に入力する. デジタル・ロックインアンプを用いると、ノイズに埋もれた信号から特定の周波数帯の信号だけを抽出して読み込むことができる. 励起レーザーの発振周期の 8 kHz の信号をトリガーとして同期をかけ、軟 X 線の時間構造を読み込んだ.

図 7 に構築した測定系における検出信号のタイミングチャートを示す. 1.6 MHz の軟 X 線シングルパルスのパルスが 624 ns 間隔で検出され、各パルス間にマルチパルスのパルス列がある. 軟 X 線パルスと同期した 8 kHz のレーザーのパルスは 124 μ s 間隔である. そのため、検出する軟 X 線シングルパルスからのシグナルも、レーザーのパルスタイミングと同じ 124 μ s 間隔である.

デジタル・ロックインアンプのボックスカー・アベレージャ機能を用いると、特定のパルスにゲートを設定し、その強度を電圧信号として出力することができる. 本研究では、レーザーと同期した軟 X 線パルス (Laser on) とレーザーと同期したパルスの 1 つ前のパルス (Laser off) にゲートを設定した. Laser on, Laser off でゲートをかかけた信号は、それ

ぞれ別個の電圧信号として出力される. 電圧信号を VF コンバーターに入力して TTL (Transistor-

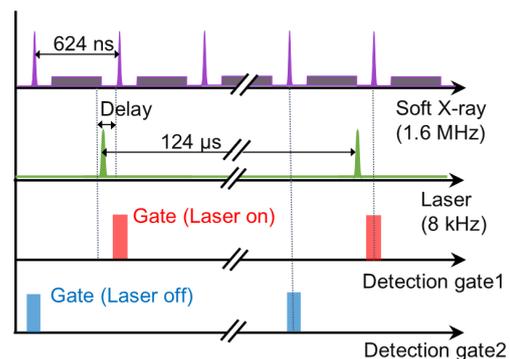


図 7: 構築した信号記録系のタイミングチャート. 上段 (紫) は検出した HB モードの軟 X 線パルスのタイミングを示す. 2 番目 (緑) は軟 X 線と同期したレーザー光のタイミングを示す. 下 2 段のゲート信号 (赤, 青) は、デジタル・ロックインアンプのボックスカー・アベレージャ機能で軟 X 線パルスのシングルパルスに設定した Laser on と Laser off のゲートのタイミングを示す.

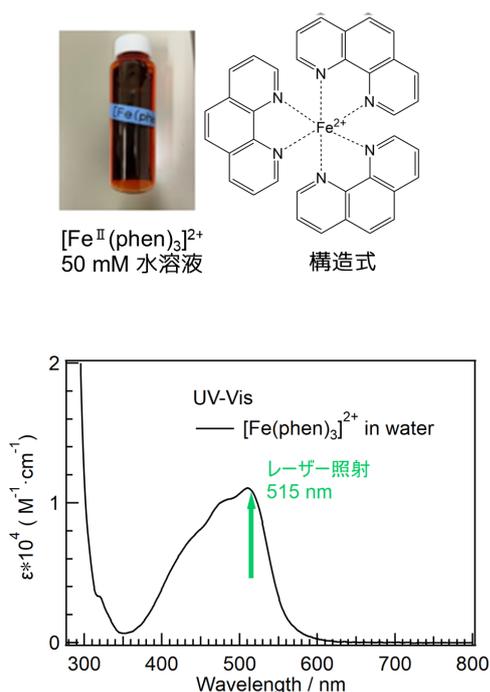


図 8: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の溶液試料 (写真), 構造式, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液の可視・紫外吸収スペクトル. 400 nm~600 nm の吸収帯が MLCT 遷移に帰属される.

Transistor Logic) 信号に変換し, カウンター (974A, ORTEC) で同時に記録した. 軟 X 線のエネルギー掃引をしながら, それぞれの信号強度を記録することで, Laser on と Laser off の軟 X 線パルス由来の XAS スペクトルを測定した.

Laser on はレーザーによる光反応中の試料の XAS スペクトルに対応する. レーザー励起から 124 μs 以上が経過した試料を透過した軟 X 線由来の信号である Laser off は, 光励起過程が十分緩和した基底状態の XAS スペクトルに対応する. 同時計測した Laser on と Laser off の XAS スペクトルの差分をとることで, 液体セルの変動や放射光のビーム位置の揺れなどに由来するノイズの影響が打ち消され, 光反応による XAS スペクトルの変化を高感度に検出することができる.

5. 鉄フェナントロリン錯体の TR-SXAS

本節では, 開発した TR-SXAS システムを用いて, Fe^{II} 錯体の光励起によって生じたスピン状態の変化を N-K 吸収端で測定した研究成果を紹介する.

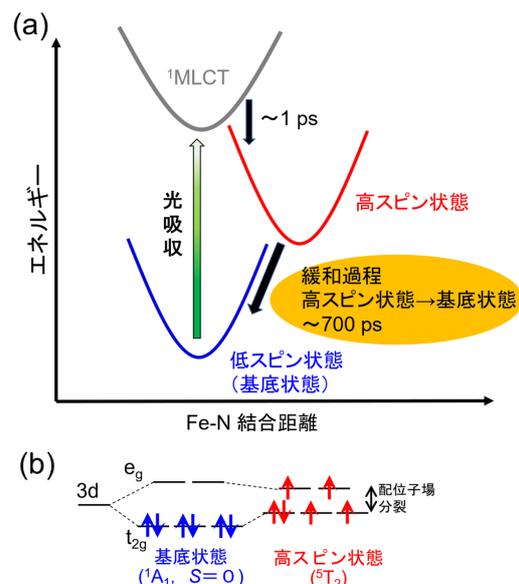


図 9: (a) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ における光吸収後の緩和過程のエネルギーダイアグラムと, (b) 基底状態, 高スピン状態における Fe 3d 軌道の電子配置.

5.1 鉄フェナントロリン錯体

開発した装置による TR-SXAS を実証するため, 典型的な光反応を示すモデル系である鉄フェナントロリン ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$) の水溶液をサンプルとして選択した.

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ は 2 価の鉄に 1,10-フェナントロリン ($\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8$) が 3 個配位した六配位の鉄錯体である. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液は, 精製水に塩化鉄 (II) 四水和物, 1,10-フェナントロリンを溶解させて, 混合することで調製できる[42,43].

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液の可視・紫外吸収スペクトルには, 400 nm~600 nm の可視光領域に光吸収帯がある. 図 8 にそのスペクトルを示す. 本研究で使用した励起レーザーの波長 515 nm はこの吸収帯の極大に当たる. この吸収帯は, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の中心金属の Fe 3d 軌道の電子が配位子のフェナントロリン側の π^* 軌道へ電荷移動励起されることに起因する. このような光吸収によって生じる錯体中の異なる原子間で電荷が移動する遷移は, 電荷移動遷移と呼ばれ, 中心金属から配位子側への電荷移動は MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) 遷移と呼ばれる. MLCT 遷移は配位子に π 受容性の空軌道がある場合に生じる[44].

可視光照射による $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の励起とその緩和過程はよく調べられており, 図 9 にそのエネ

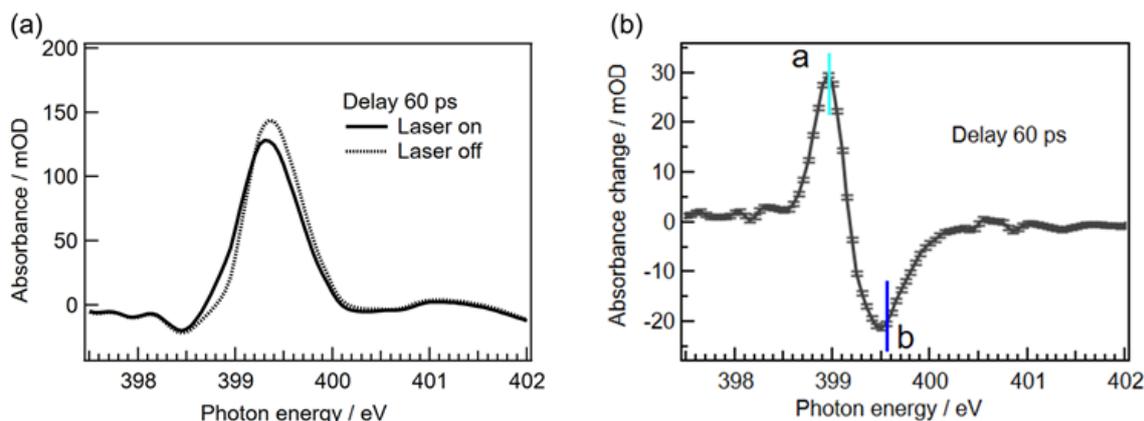


図 10: (a) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液の基底状態の N-K 吸収端 XAS スペクトル (黒点線, Laser off) とレーザー励起の 60 ps 後のスペクトル (黒実線, Laser on). (b) レーザー励起の 60 ps 後の XAS スペクトルから基底状態の XAS スペクトルを引いた差分 (Laser on - Laser off) (黒実線). 文献[36]の図 4 を修正して引用.

ルギーダイアグラムを示す. 六配位八面体錯体である $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の Fe 3d 軌道は配位子場分裂して, t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂している. 基底状態の電子配置は $(t_{2g})^6(e_g)^0$ で, これは低スピン (LS : 1A_1 , $S = 0$) 状態である. 可視光吸収により生じた $^1\text{MLCT}$ 状態は, $^3\text{MLCT}$ 状態や ^3T 状態などの三重項状態を経由しながら多段階的に緩和し, $(t_{2g})^4(e_g)^2$ の高スピン (HS : 5T_2 , $S = 2$) 状態を生じる [45]. $^1\text{MLCT}$ 状態から HS 状態への多段階的な緩和過程は 1 ps 以内で完結する非常に速い過程である. 一方, HS 状態は比較的寿命の長い中間状態であり, 室温環境下では約 700 ps で基底状態に緩和する.

この準安定な HS 状態と LS 状態間のスピン状態の可逆的な変化は光誘起スピントロクロオーバーと呼ばれる現象である. 一般的に, スピントロクロオーバー現象は光や温度, 圧力, 磁場などの外部刺激によって生じるものが知られており, 鉄やコバルト錯体などのスピントロクロオーバー錯体が知られている. 特に鉄錯体で生じる $S = 0 \leftrightarrow S = 2$ のスピン状態の変化は, 磁気メモリなどのスイッチングデバイスへの応用が期待されている [46]. 本研究が取り扱う溶液中のスピントロクロオーバー錯体の研究は, 固体のように分子間の相互作用による協同効果を無視できるため, 一分子内における基礎的な緩和過程を解明する上で重要である [10].

溶液中の $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の光反応の過程は, これまで可視紫外吸収分光や, 硬 X 線の Fe-K 吸収端 (7100 eV) での TR-XAS の研究が報告されている [5,47,48]. Fe-K 吸収端での時間分解

EXAFS では, その手法的特長が活かされ, HS 状態の Fe-N の結合長が基底状態に比べ, 約 0.17 Å 伸びていることが明らかにされている [5,42].

本研究では, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ の光励起緩和過程のうち, 放射光の 100 ps のパルス幅でも十分測定可能な HS 状態から基底状態への緩和過程に着目し, TR-SXAS によって配位子の N-K 吸収端の測定により調べた. 本研究により, HS 状態生成による配位子の N 原子周りの電子状態の変化を評価し, 基底状態への緩和過程におけるその時間変化の解析を目指した.

5.2 TR-SXAS の結果

5.2.1 N-K 吸収端 XAS スペクトル

図 10 (a) に, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 50 mM 水溶液の N-K 吸収端の XAS スペクトルを, 基底状態 (黒線) とレーザー励起後の状態 (黒点線) で比較した結果を示す. 縦軸は吸光度, 横軸は軟 X 線のエネルギーである. 濃度は硬 X 線 Fe-K 吸収端の研究と比較するため, 同じ濃度である 50 mM とした [5,13]. レーザーによる液体セルへのダメージを考慮し, レーザーの繰り返し周波数を 8 kHz にして, 入射エネルギー密度は試料の位置で 20.6 mJ/cm^2 になるように設定した. N 1s 軌道から $C=N \pi^*$ 軌道への遷移に由来するピークが 398.5~400 eV 付近にかけて観測された. 基底状態のスペクトルに対し, レーザー励起の 60 ps 後の XAS スペクトルは 399.2 eV より低エネルギー側で吸光度が増加し, 高エネルギー側で吸光度が減少していることが分かる.

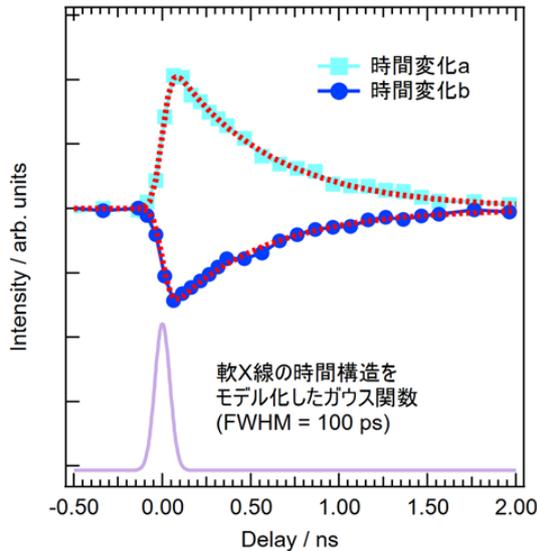


図 11: 図 10 (b)の差分スペクトルに現れた構造 a と構造 b の時間変化. 軟 X 線の時間構造をモデル化したガウス関数 (紫実線). ガウス関数で単一指数減衰関数を畳み込んだ関数によって, 構造 a, 構造 b における時間変化をフィッティングした結果 (赤点線).

図 10 (b)にレーザー励起後のスペクトルから基底状態のスペクトルを引いた差分を示す (黒実線). 差分スペクトルには, 吸光度の低エネルギー側での増加を示す構造 a と高エネルギー側での減少を示す構造 b が顕著に現れている.

このスペクトル変化は, 類似の光誘起スピノクロソオーバー錯体の N-K 吸収端の TR-SXAS の研究で議論されているように, 基底状態では Fe-N 間に非局在化していた電荷密度分布が, 光吸収により HS 状態が生じたことで変化して, N 原子周りに電荷が局在化したことを示唆している[2,23].

5.2.2 時間発展

得られた差分スペクトル (図 10 (b)) の過渡的な変化を追跡するために, 差分スペクトルの構造の位置 a (398.97 eV) と b (399.56 eV) において, レーザーの遅延時間を掃引し, 各位置の差分強度の時間変化を測定した. 得られた時間変化を解析し, その時定数を求めた.

図 11 に, 位置 a と b の時間変化を示す. 縦軸は差分の強度, 横軸はレーザーに対する軟 X 線の遅延時間に相当する. 図中の赤い点線は, 単一指数減衰関数:

$$I = I_0 \exp[-(\Delta t / \tau)] \quad (5.1)$$

をガウス関数で畳み込んだフィッティング結果を示している (I : 強度, I_0 : 初期強度, Δt : 遅延, τ : 時定数).

ガウス関数は軟 X 線の時間構造をモデル化したものであり, そのパルス幅は測定された強度変化の立ち上がりをフィッティング解析することにより求めた. フィッティングで求められたパルス幅は半値全幅 (FWHM) で約 100 ps であり, PF 2.5 GeV リングのシングルバンチにおける電子バンチの長さ[39]とほぼ一致している.

プローブ光の軟 X 線パルスが時間広がりを持つことを考慮するため, このガウス関数と式(5.1)を畳み込むことで解析を行った. 畳み込みによって, 単純に式(5.1)でフィットを行うより, 実験結果に近い滑らかな時間変化を再現できる. そして, 4.4 節で記述した高速フォトダイオードを用いて設定した仮の時間原点付近で観測される応答から軟 X 線パルスとレーザーの照射タイミングが一致する時間 (時間原点) を決定でき, 差分強度の減衰の時定数をより正確に算出することができる.

フィッティング解析の結果, 位置 a と b における差分強度の時間変化の時定数は, 約 550 ps に一致した. この値は, Fe-K 吸収端の TR-XAS で計測された HS 状態の緩和の時定数である 700 ps と同じオーダーである[5,13]. これは, HS 状態が基底状態に戻る過程では, 配位子の N 原子周辺の電子状態の変化が, Fe 周辺の電子状態の変化の時間スケールとほとんど差がないことを示している.

6. おわりに

本稿では, KEK-PF で開発した TR-SXAS システムについて説明するとともに, その測定システムを用いて, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液の光励起緩和過程を N-K 吸収端で調べた結果について紹介した. 1000 ps 以内で完結する光誘起によるスピン転移現象を TR-SXAS で追跡することで, 開発したシステムが光反応で生成した短寿命種の解析に活用可能であることを示すことができた. 現在, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ 以外の金属錯体溶液の光反応過程についても, 紫外光領域 (343 nm) の光反応を含めて, TR-SXAS による共同研究を進めている.

近年, 高次高調波を用いた実験室ベースでの TR-SXAS の技術が進展し, Fe-M 吸収端や, C-K 吸収端, N-K 吸収端での測定結果が報告されている[45,49-51]. 今後, より幅広い試料に対する

TR-SXAS の実験法の確立が期待される。本稿で報告した実験的工夫がその参考となり、技術革新の一助となれば幸いである。

謝辞

本論文は、岡野泰彬博士、山下翔平助教、野澤俊介准教授、足立伸一教授との共同研究の成果である。本研究は JSPS 科研費 (JP19H02680)、自然科学研究機構の先端光科学研究分野プロジェクト (01211804, 01211907, 01212009) から支援を受けた。実験は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの放射光共同利用実験課題 (2021G047, 2021PF-S002, 2018S2-003) において実施した。ここに改めて、本研究にご協力いただいた関係者の皆様に多大なる感謝を申し上げる。

参考文献

- [1] R. M. Jay *et al.*, Chem. Phys. Lett. **754**, 137681 (2020).
- [2] M. Fondell *et al.*, Struct. Dyn. **4**, 054902 (2017).
- [3] N. Huse *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 6809 (2010).
- [4] 大橋治彦, 平野馨一, “改訂版・放射光ビームライン光学技術入門～はじめて放射光を使う利用者のために”, 日本放射光学会, (2019) 387.
- [5] S. Nozawa *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 61 (2010).
- [6] W. Gawelda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 057401 (2007).
- [7] M. Khalil *et al.*, J. Phys. Chem. A **110**, 38 (2006).
- [8] W. Gawelda *et al.*, Phys. Scr. **T115**, 102 (2005).
- [9] C. Bressler *et al.*, Chem. Rev. **104**, 1781 (2004).
- [10] C. Brady *et al.*, “Topics in Current Chemistry” Springer-Verlag (2004), **235**.
- [11] L. X. Chen *et al.*, Science **292**, 262 (2001).
- [12] M. Chergui *et al.*, Acta Crystallogr. A **66**, 229 (2010).
- [13] T. Sato *et al.*, J Synchrotron Rad. **16**, 110 (2009).
- [14] T. Sato, 日本結晶学会誌 **55**, 14 (2013).
- [15] W. K. Zhang *et al.*, Nature **509**, 345 (2014).
- [16] H. T. Lemke *et al.*, J. Phys. Chem. A **117**, 735 (2013).
- [17] A. S. M. Ismail *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 2685 (2020).
- [18] P. Wernet, Phil. Trans. R. Soc. A **377**, 20170464 (2019).
- [19] 福本恵紀, 野澤俊介, 足立伸一, “X 線分光—放射光の基礎から時間分解計測まで”, 日本化学会, 共立出版 (2019).
- [20] N. Huse *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 880 (2011).
- [21] H. Cho *et al.*, Faraday Discuss. **157**, 463 (2012).
- [22] K. Hong *et al.*, Acc. Chem. Res. **48**, 2957 (2015).
- [23] B. E. Van Kuiken, J. Phys. Chem. Lett. **7**, 465 (2016).
- [24] A. A. Cordones *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **12**, 1182 (2021).
- [25] R. M. Jay *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **146**, 14000 (2024).
- [26] R. F. Wallick *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **15**, 4976 (2024).
- [27] R. Büchner *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **24**, 7505 (2022).
- [28] J.W. Smith and R.J. Saykally, Chem. Rev. **117**, 13909 (2017).
- [29] M. Ekimova *et al.*, Struct. Dyn. **2**, 054301 (2015).
- [30] M. Nagasaka *et al.*, Anal. Sci. **36**, 95 (2020).
- [31] M. Nagasaka and N. Kosugi, Chem. Lett. **50**, 956 (2021).
- [32] M. Nagasaka *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 13634 (2024).
- [33] Y. Kudo *et al.*, J. Phys. Chem. A **128**, 611 (2024).
- [34] M. Nagasaka *et al.*, J Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **224**, 93 (2018).
- [35] 長坂将成, 小杉信博, 日本物理学会誌 **75**, 496 (2020).
- [36] F. Kumaki *et al.*, J. Chem. Phys. **158**, 104201 (2023).
- [37] A. Toyoshima *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **425**, 152019 (2013).
- [38] K. Mase *et al.*, AIP Conf. Proc. **1234**, 709 (2010).
- [39] N. Yamamoto *et al.*, Photon Factory Highlights 2020 **6**, 64 (2020).
- [40] 蓄積リングを安定に稼働させる都合で, シングルバンチを 30 mA 相当として運転している期間

もある。

[41] R. Fukaya *et al.*, *J Synchrotron Rad.* **29**, 1414 (2022).

[42] 野澤俊介, 腰原伸也, 田中義人, 林雄二郎, 石川哲也, *光学* **40**, 222 (2011).

[43] P. Pfeiffer and W. Christeleit, *J. Prakt. Chem.* **151**, 127 (1938).

[44] 棚瀬知明, 石井洋一, “錯体化学 有機・無機複合体”, 三共出版 (2021).

[45] Z. Yin *et al.*, *Nature* **619**, 749 (2023).

[46] 山下正廣, 小島憲道 編著, “金属錯体の現代物性化学錯体化学”, 三共出版 (2008), 151-168.

[47] J. K. McCusker *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 298 (1993).

[48] J. Tribolle *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **513**, 42 (2011).

[49] Z. Yin *et al.*, *Nature* **619**, 749 (2023).

[50] K. L. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 17180 (2019).

[51] H. Stiel *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.* **22**, 13463 (2021).

液体飽和脂肪酸の紫外光吸収における不純物の影響

齊藤翔大^{1*}, 沼舘直樹², 羽馬哲也¹

¹ 東京大学大学院総合文化研究科附属先進科学研究機構/広域科学専攻相関基礎科学系

〒 153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

² 筑波大学数理物質系化学域 〒 305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

saito-shota1810@g.ecc.u-tokyo.ac.jp, numadate.naoki.gu@u.tsukuba.ac.jp,

hamatetsuya@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

令和6年11月5日原稿受付

多くの液相の飽和脂肪酸は、対流圏の太陽光の波長領域(295 nm より長波長)に弱い吸収帯をもつと報告されており、飽和脂肪酸の光反応は大気化学の分野で注目されている。しかし本研究では、既報の液相ノナン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$)の 250 nm より長波長の光吸収は、試薬に含まれる微量不純物(0.1%以下)に由来することを明らかにした。得た液相ノナン酸の吸収断面積から、対流圏における光分解速度の上限値を導出し、その大気化学的意義について考察した。本研究成果は、液相の脂肪酸をはじめとする有機分子の光反応について実験を行う際に、試薬内の不純物の影響を適切に評価する必要があることを示す。

1. はじめに

本記事では、筆者らが行った液体の飽和脂肪酸(ノナン酸)の精製とその紫外光吸収、およびその大気化学への意義について解説する。

気候変動に関する政府間パネル(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)の第6次評価報告書では[1], 気候に影響を与える重要因子として「海洋エアロゾル」が挙げられている(図1)。地球の表面の70%は海洋であり、海洋エアロゾルは海洋表面の気泡の破裂や波しぶきなどをもとに生成される微粒子のことを指す[3,4]。海洋エアロゾルの一年間の発生量は約1.3兆kg/年($1300 \times 10^{12} \text{ g yr}^{-1}$)と、陸上の鉱物微粒子($1500 \times 10^{12} \text{ g yr}^{-1}$)と並び、自然起源のエアロゾルとしては最も発生量が多い[5,6]。

海洋エアロゾルは太陽光を散乱・吸収することで直接的に、あるいは雲の凝結核や氷晶核の形成を通じて間接的に気候に影響を与えている。しかしながら、その影響の大きさについては未だに不定性が非常に大きく、気候科学における今後の研究課題の1つとなっている[1]。こ

の理由として、海洋エアロゾルで起こる物理化学過程について未解明な点が多いことが挙げられる。

図1に示すように、海洋エアロゾル誕生の場となる海洋表面の化学組成は、海洋内部と大きく異なり、生物由来の有機物が濃縮して存在している。

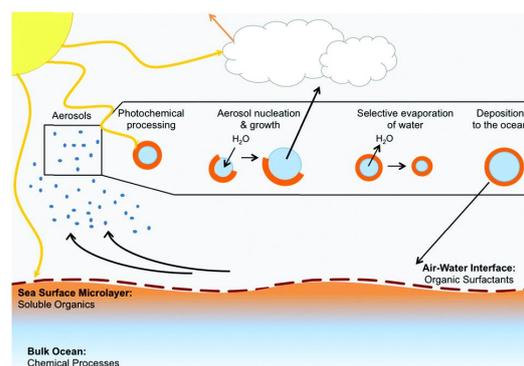


図1: 海洋エアロゾルの物理化学過程の模式図。有機物が豊富な領域をオレンジ色、水が豊富な領域を青色で示している。海洋表面は有機物が濃縮して存在しており、海洋表面マイクロ層(sea surface microlayer)とも呼ばれる。Reproduced from Ref. [2] with permission from the Royal Society of Chemistry.

表 1: 2 種類の粒子サイズ(直径 $d_p = 150 \text{ nm}$ および $1.5 \mu\text{m}$)の化学組成(OC/Na⁺, H/C, O/C)および相対湿度 80%における海洋エアロゾル質量分率の推定値[7].

Component	Mass fraction of small particles	Mass fraction of large particles
	($d_p = 150 \text{ nm}$)	($d_p = 1.5 \mu\text{m}$)
Water	0.51	0.74
Sea salt (以下塩類の内訳)	0.09	0.23
Na ⁺	0.027	0.068
K ⁺	0.0011	0.0027
Mg ²⁺	0.0038	0.0095
Ca ²⁺	0.0014	0.0034
Cl ⁻	0.049	0.12
SO ₄ ²⁻	0.0081	0.0204
Br ⁻	0.00035	0.00034
Organic matter	0.4	0.02

そのため、海洋表面で破碎により生じた海洋エアロゾルは水や塩類に加え、有機物も豊富に含まれている。とくにエアロゾルの直径が 150 nm ほどと小さい場合、有機物の存在量はさらに増加し、質量にして最大 40%ほど含まれると考えられている。表 1 に、直径 150 nm および $1.5 \mu\text{m}$ の海洋エアロゾルについて予測されている化学成分をまとめた。そして海洋エアロゾルに含まれる有機物のなかで飽和脂肪酸は有機物全体の 2-20%ほどを占めると考えられている[7].

海洋表面で海洋エアロゾルが生成した後、その化学組成は大気中に微量に存在する活性酸素種(O₃ や OH など)による酸化反応や、太陽光による光反応によって、時々刻々と変化する。エアロゾルの化学組成が時間の経過に伴い変化する過程のことをエアロゾルの「エイジング」と呼ぶ。エアロゾルのエイジング過程の理解は、エアロゾルの光学的性質(太陽光を吸収あるいは散乱する効率)やヒトへの毒性を予測するうえで重要となる[8].

近年、エアロゾルのエイジング過程として「飽和脂肪酸の光反応」が注目されており、その重要性について議論が巻き起こっている。きっかけは 2016 年にフランスとカナダの研究グループ(Rossignol ら)によって行われた実験研究である[9]. Rossignol らが行った実験の概念図を図 2 に示す。Rossignol らは、ノナン酸(CH₃(CH₂)₇COOH)の水溶液界面に形成した Gibbs 膜(水溶液に溶解している分子の一部が水界面に移動し自発的に形成する単分子膜[10])に対し、キセノンランプ

を用いて紫外光(波長 $\lambda > 280 \text{ nm}$)を照射する実験を行った。ノナン酸の Gibbs 膜が光反応を起こすことで生成した分子は、H₃O⁺や NO⁺を用いたプロトン移動反応/選択一次イオン質量分析計によって検出される[11,12]. 結果として、Rossignol らはノナン酸の光反応によってアルケン類やアルデヒド類、ケトン類など、さまざまな揮発性有機化合物が生成すると報告した[9]. これら揮発性有機化合物は大気中で活性酸素種によって酸化されることで低揮発性かつ高親水性になり、新たなエアロゾル形成(二次生成エアロゾル)の前駆体として働き、最終的には雲凝結核の形成を通じて気候に影響を及ぼすと提唱されている[13-17].

この報告を皮切りに「飽和脂肪酸の光反応」が注目されるようになり、現在活発に研究が行われているが[18-21], ノナン酸をはじめとする液体の飽和脂肪酸の光吸収や光反応素過程については未だに不明点が多く、物理化学的にも興味深い系である[21,22].

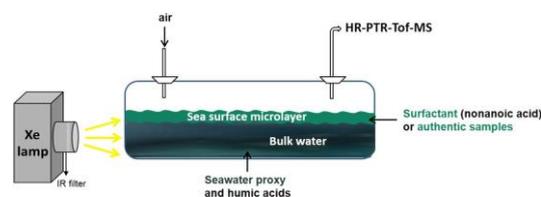


図 2: Rossignol et al.の実験の概念図。図は文献[13]より引用。

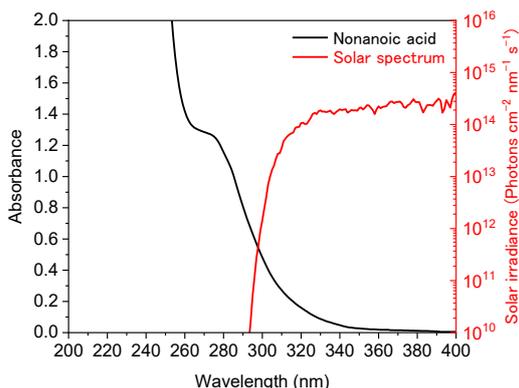


図 3: 液相ノナン酸の紫外吸収スペクトルと太陽光スペクトルとの重なり。太陽光フラックスのデータは高度 0.1 km, 太陽天頂角 17°で測定されたものを使用している[27].

脂肪酸(カルボキシ基)の紫外吸収は, 一般に 210 nm 付近に電子スピン許容である一重項-一重項(S_0-S_1) $n-\pi^*$ 遷移によるピークが存在する[23-25]. この主要な吸収帯に加えて, 多くの飽和脂肪酸について 270 nm を中心として 330 nm まで裾を引く弱い吸収帯が存在することが知られている[9,23,24]. 対流圏に到達する太陽光の波長はおよそ 295 nm より長波長であるため[26,27], 海洋エアロゾルに含まれる飽和脂肪酸の光反応には, この弱い吸収帯が主要な役割を果たす(図 3).

脂肪酸(カルボキシ基)の 270-330 nm の弱い吸収帯の起源については 1931 年に初めて報告されて以降[28], さまざまな物理化学的な解釈が提案されてきた. 例えば, カルボン酸アニオン[28], 中性カルボン酸分子の一重項-三重項(S_0-T_1) $n-\pi^*$ スピン禁制遷移[9,24,25], 環状二量体の形成などに由来するというものである[29]. しかし未だに決着はついておらず, 液体脂肪酸の光化学の理解と地球大気化学への影響の評価を妨げる要因となっている.

2. 脂肪酸の光吸収スペクトル

このような研究背景のなか, 2021 年ごろから我々は飽和脂肪酸の光反応や光吸収について研究を開始した. 実際の海洋エアロゾルに含まれる有機分子の割合から考えると, 水と不溶性の有機分子は相分離している可能性が高い[30]. その

ためノナン酸をはじめとする飽和脂肪酸の光反応を定量的に理解し, 大気化学のモデルに組み込むためには, 太陽光波長領域における液相(単成分)の吸収断面積がまず必要である. いっぽう, Rossignolらをはじめとする先行研究では, 水溶液界面に形成したノナン酸の Gibbs 膜について実験を行っているが, 水溶液界面の飽和脂肪酸の光反応を理解するためにも, バルク液相(表面・界面の効果が顕著ではない液相内部の領域)の吸収断面積は基礎情報として有益である.

まず我々は, さまざまな飽和脂肪酸について 250 nm から長波長にかけての紫外吸収スペクトルを測定するところから研究を始めた. 測定結果の例として, 図 4 に酢酸(C2), ペンタン酸(C5), オクタン酸(C8), ノナン酸(C9)の紫外吸収スペクトルを示した(C_n は炭素数を表す). スペクトル測定は開封した試薬をそれ以上精製せずに行った. 国際純正・応用化学連合(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)によると脂肪酸(fatty acids)は「炭素鎖の炭素数が 4 から 28 までの脂肪酸族のモノカルボン酸」と定義されているが[31], 図 4 では炭素数が 4 未満の酢酸の測定結果についても示している.

図 4 について, 250 nm より長波長の吸収に注目すると, 全ての脂肪酸について吸光度が異なっていることがわかる. 例えばノナン酸では, 270-290 nm あたりにピークが明瞭に観測されている. 我々は炭素数が C2(酢酸)から C9(ノナン酸)までの直鎖脂肪酸試薬について全て測定を行った結果, 炭素数の大きい脂肪酸になるにつれて(つまり炭素鎖が長くなるにつれて), 吸光度が大きくなる傾向があることがわかった. しかし, 一般に物質の紫外吸収は官能基(脂肪酸であればカルボキシ基(-C(=O)OH))の電子基底状態から電子励起状態への電子エネルギー遷移によっておもに決まるはずであり, 「脂肪酸の炭素鎖によって吸光度が大きく異なる」というのは直観的に理解しがたい実験結果である. とくにオクタン酸(C8)にいたっては, その吸収は可視光領域にまで伸びており(図 4), 炭素数が 1 違うだけのノナン酸(C9)と比較して, なぜこれほどまでに紫外吸収スペクトルが異なるのかについては不可解であった.

我々は図 4 で示したような「飽和脂肪酸の 250

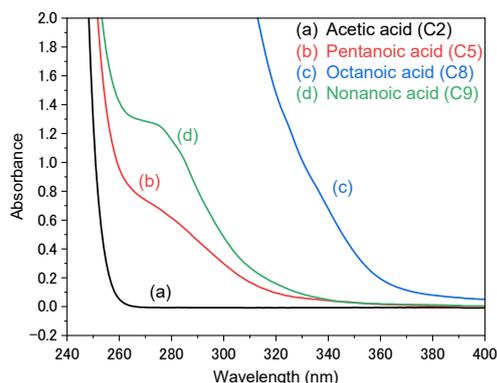


図 4: 酢酸 (C2), ペンタン酸 (C5), オクタン酸 (C8), ノナン酸 (C9) の 240 nm から 400 nm の光路長 1 cm で測定した紫外吸収スペクトル. 使用した試薬の純度と購入元は以下の通りである. 酢酸: (ナカライテスク, $\geq 99.7\%$). ペンタン酸: (Oakwood Chemical, 99%). オクタン酸: (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$). ノナン酸: (東京化成工業株式会社, $> 98.0\%$). 吸収スペクトルは開封した未精製試薬を希釈せずに測定している. 250 nm より長波長の脂肪酸に由来する弱い吸収を明瞭にするためにバックグラウンドの測定には超純水を用いて測定している.

nm より長波長の光吸収強度が炭素数に依存して異なる」という現象が、物理化学の分野でよく知られていることなのかどうかを知るべく文献調査を行ったが、そのような報告を見つけることはできなかった. その後、各脂肪酸の融点や蒸気圧などの物性値、溶媒和構造、炭素数が増えることによる摂動効果など、さまざまな仮説を立てたが、どれも 250 nm より長波長における光吸収の違いを説明するには至らなかった.

3. 脂肪酸の単離精製と脂肪酸の光吸収スペクトル測定時にかかる不純物の影響

次に我々は、有機化学や脂質化学まで分野を広げて、脂肪酸の光吸収についての文献調査を行うことにした. 有機化学および脂質化学系の学術誌で脂肪酸に関係する論文を検索すると、古くは 1920 年代から脂肪酸の試薬の純度と精製法に関する論文が多く見つかった[32-41]. 例えば 1927 年に Bertram は、それまでの先行研究で“純粋”と記述されているステアリン酸 (C18 の直鎖飽和脂肪酸) とオレイン酸 (二重結合を一つ有する

C18 の直鎖不飽和脂肪酸) であっても、文献ごとに融点が異なる事を指摘している[32]. これは、“純粋”と謳っている試薬であっても、試薬中に別種の脂肪酸も含まれていることに起因する. Bertram が指摘した先行研究の脂肪酸試薬は、天然に存在する動植物の脂質から得たアシルグリセロール (グリセリンと脂肪酸がエステル結合した物質) を加水分解することで製造されている. しかし動植物に含まれる油脂には様々な炭素数の脂肪酸が混在しており、脂肪酸を単離する過程で目的としている脂肪酸とは別の脂肪酸も不純物としてわずかに含まれてしまうのである.

1930 年代に入ると、Brown らによって脂肪酸を -60°C から -20°C ほどの低温環境で結晶化することで精製する方法が確立された[33-38]. Brown らが行った低温結晶化法は、多価不飽和脂肪酸 (不飽和結合を 2 つ以上持つ不飽和脂肪酸) など酸化されやすい脂肪酸に対して有効であり、現在でも市販されている試薬をより精製するための手法として、実験室レベルの研究で用いられている. Brown らは多くの脂肪酸について、低温領域における有機溶媒への溶解性を調べ、低温結晶化によって動植物油脂から高純度のオレイン酸とリノール酸 (炭素数が 18 で二重結合を 2 つ持つ多価不飽和脂肪酸の一種) を直接精製する手法を開発した. このような先達の研究者らの基礎研究や企業努力により、現代では高純度の脂肪酸試薬を市販で購入できるようになった. 例えば筆者の調べでは、純度 $> 99.9\%$ のノナン酸試薬が市販されていることを確認している.

しかしながら、超高純度 ($> 99.9\%$) の脂肪酸試薬は一般に非常に高価であり、さらに入手できる試薬は一部の有名な物質に限られる. このため実験研究で用いられる脂肪酸試薬の純度は、一般に 98-99% 程度である. しかし目的とする実験の精度が高い場合は、実験試薬に求められる純度もまた高くなり、試薬の精製が必要となることもしばしば起こり得る. 脂肪酸について、試薬の精製の重要性を示した先行研究として Bielski らの実験研究が挙げられる[40,42-44]. Bielski らは液相における代表的な活性酸素種である HO_2 (ヒドロペルオキシラジカル) や O_2^- (スーパーオキシドアニオン) と無機イオンや脂肪酸を含む生体関連分子と

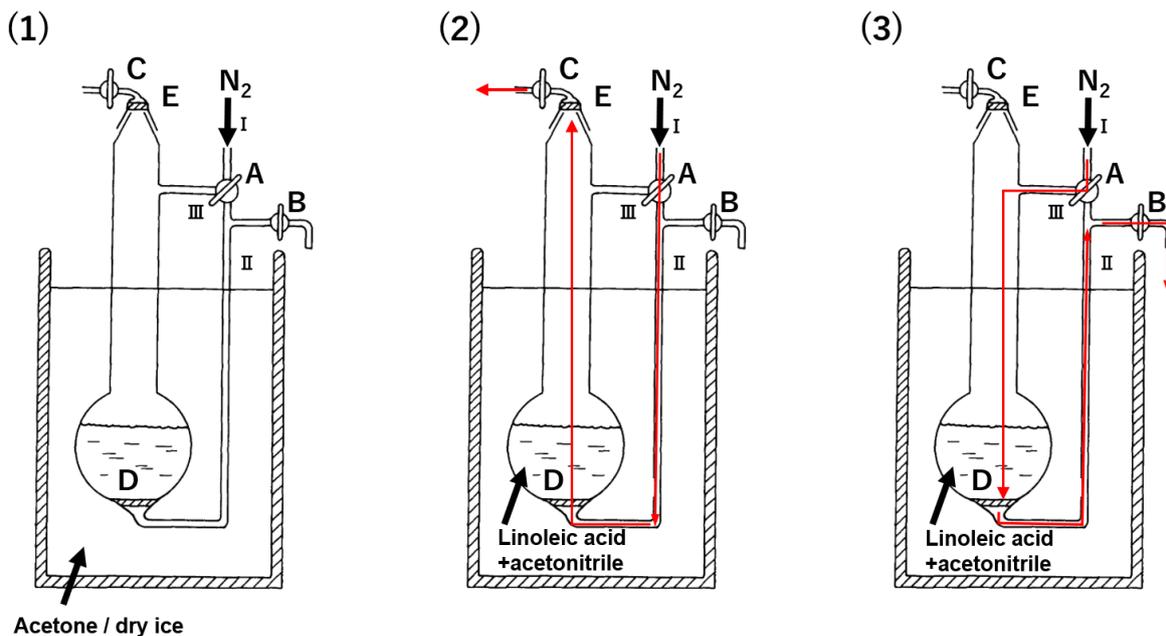


図 5: Bielski ら(Arudi et al.[40]) が作製した再結晶装置の概略図. (1) 図中の A-C は窒素ガスの流れを制御するためのストップコックを示す. D, E はガラスフィルターを示している. (2)に赤矢印で窒素ガスの流れを示した. B のストップコックを閉め, C のストップコックを開放し, 窒素ガスを I→II の方向へ流す. すると, リノール酸とアセトニトリルの混合溶液が窒素ガスでバブリングされるので嫌気性条件化で再結晶することができる. (3) 再結晶が完了し十分に結晶が析出した後, C を閉じて, B を開放する. すると, 窒素ガスが I→III→II の方向へ流れるので, 窒素ガスの圧力で母液のみを外へ排出することができる. この時, 試料は D のガラスフィルターに回収される. 文献[40]の図 1 を一部改編して引用した.

の反応速度の研究を網羅的に行っている[43]. 一連の研究のなかで, Bielski らはリノール酸と O₂⁻ の反応は, 測定された条件下において, 観測可能な速度では進行しないことを報告した[44]. いっぽうで, リノール酸ヒドロペルオキシド(リノール酸にヒドロペルオキシ基(-OOH 基)が付加したリノール酸の過酸化脂質[45,46])と O₂⁻ の反応では $7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の反応速度定数を持ち, 前者の反応に比べて数桁も速く反応が進行する[47]. Bielski らはこれらの実験結果をふまえて, リノール酸試薬にリノール酸ヒドロペルオキシドが 0.1%ほどでも含まれていた場合, リノール酸ヒドロペルオキシドと O₂⁻ の反応速度定数が大きすぎるため, リノール酸と O₂⁻ との正確な反応速度定数を調べることができないことを指摘した[40,42,44].

そこで Bielski ら(Arudi et al.)はリノール酸(純度 99%)試薬を 20 回もの再結晶を行うことで, 極めて高純度なリノール酸を得る研究を行った[40]. 文献[40]では, 図 5 に示した精製装置を作製し, リノール酸 1 g に対して 8-9 mL のアセトニトリル溶媒を使用し, -30°C から -35°C の条件下で 20 回の再

結晶を行った. ヒドロペルオキシ基(-OOH 基)を含む過酸化化物やケトン類, アルデヒド類といった試薬中に含まれ得る不純物の候補物質は 250-300 nm に強い光吸収を持つため, 精製前後でリノール酸試薬の紫外吸収スペクトルの比較を行うことで, 再結晶により不純物が除去されたかどうかを評価することができる. 結果として, 精製前は 250 nm より長波長領域に光吸収があるが, 精製後の紫外吸収は劇的に減少することを明らかにした(図 6). この結果は, 純度 99% のリノール酸試薬であっても, 1% の不純物によりリノール酸の紫外吸収スペクトルを正確に測定することはできないことを意味している.

ここで, 文献[40]が報告しているリノール酸試薬のスペクトル(図 6)と, 我々が測定したノナン酸のスペクトル(図 4)とを比較すると, 250 nm より長波長領域において両者が似ているように思われる. このことはリノール酸に限らず, ノナン酸のような炭素数の短い飽和脂肪酸の光吸収スペクトルについても, 試薬に含まれる不純物の影響が無視できない可能性を示唆している. そこで我々は市

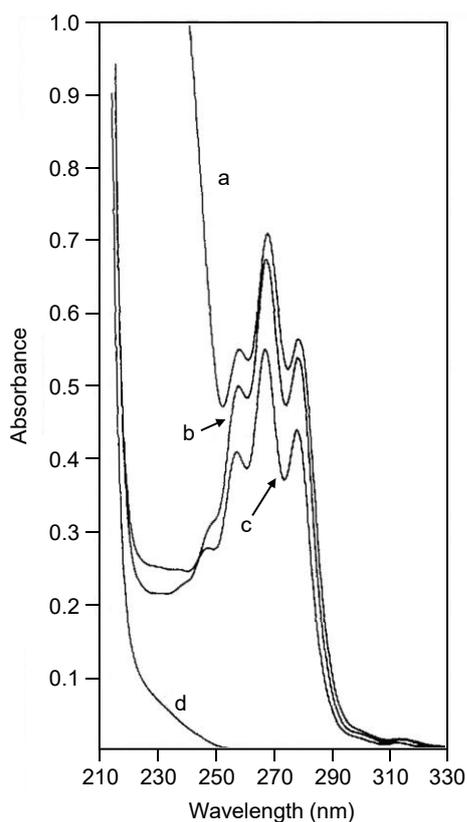


図 6: リノール酸の波長 210-330 nm における紫外吸収スペクトル. a-c はそれぞれ異なる試薬会社から購入した純度 > 99% のリノール酸の紫外吸収スペクトル. a-c の吸収スペクトルからどの試薬会社のリノール酸も定性的には類似した吸収を持つことがわかる. d のスペクトルは, a で示したリノール酸試薬について 18 回再結晶することで精製した後の紫外吸収スペクトル. リノール酸の吸収スペクトルはメタノール溶媒中 8×10^{-4} v/v% 濃度, 温度 22°C で測定された. 文献[40]の図 2 を一部改編して引用.

販のノナン酸試薬を精製し, 不純物の寄与のない液相ノナン酸の紫外吸収スペクトルを得ることを決心した.

4. 低温再結晶法によるノナン酸の精製

試薬中の不純物の存在を見抜き, 独自の再結晶装置を作製し, さらに紫外吸収スペクトルから不純物を取り除かれていることを確認した Bielski らの研究成果は特筆すべきである. しかし Bielski らの再結晶装置を, 我々が行おうとしているノナン酸の精製に応用しようとした場合, 次のような欠点がある.

(1) 再結晶装置として一点物のガラス製の装置を

作製しているが(図 5), Bielski らの論文には, ガラス容器や恒温バスの容量の記載が無く, 再結晶装置を再現することができない.

- (2) 試薬を低温環境で結晶化させる際に, アセトン/ドライアイスを使用しており, 正確な温度測定や制御が困難である.
- (3) 回収できる試料が極少量であり, 液相(単成分)の紫外吸収スペクトルを測定できるだけの十分な量を回収できない.

以上の理由から, 本研究では市販で購入可能なガラス器具などを用いて, 安価な低温再結晶装置の作製を行い, 簡便に脂肪酸(ノナン酸)試薬を精製する方法を考案した.

図 7 に, 本研究にて行ったノナン酸の再結晶装置と一連操作の概略図を示す. 再結晶にはガス洗浄ビン(014660-1000, Sibata Scientific Technology Ltd.)を使用した. ガス洗浄ビンは本来ガスの純度を高めるために使用されるものであるが, ビンの蓋(GL-45 規格)には穴が開いているためガスや液体を輸送するためのガラス管を通すことができる. さらに, ガラス管は化学的に安定なテフロンガasket を用いて蓋と固定することができるため, 再結晶を行うためにも適している.

ガラス管の入口にシリコンチューブ(内径 7 mm, 外径 10 mm)を取り付けて, 窒素ガス(純度, 99.998%, 株式会社巴商会)を流した. ガスの流入調整はレギュレーターのゲージ圧が 0.01-0.05 MPa 程度になるように手動で調整を行った. 以下にノナン酸の再結晶精製の手順を示す.

1. 500 mL のノナン酸(東京化成工業株式会社; 純度 > 98.0%)と 1000 mL のアセトニトリル(溶媒)をガス洗浄ビンに加える.
2. 恒温バス(LTB-250α, As One Corporation)に不凍液(SB-EG, As One Corporation)を満たし, 設定温度-26°C から-28°C で 1 時間の再結晶を行う. ノナン酸とアセトニトリルの融点はそれぞれ 12.4°C, -46°C なので[48,49], ノナン酸を優先的に析出させることができる.
3. 再結晶が完了し, 母液を取り出したあと再びアセトニトリルを加えて再結晶を行う.
4. 1.-3. の操作を 15 回繰り返す.
5. 1.-4. の終了後, 最後に 1000 Pa, 40°C で減圧することでアセトニトリルを除去し, ノナン酸の

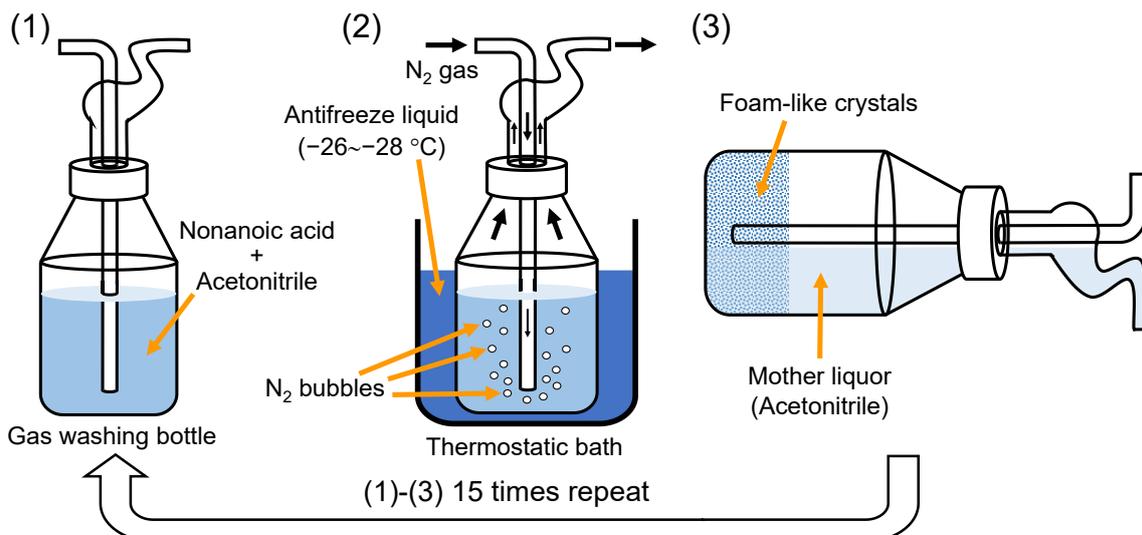


図 7: 低温再結晶法によるノナン酸試薬の精製の概念図.

濃縮を行う.

上記の手順でノナン酸試薬を精製した結果、最終的に 80 mL のノナン酸を回収することができ、その収率は 16%であった.

参考として、再結晶装置の作製当初は、NW 規格のガラスフランジ (EVAC Glass™) を用いて文献 [40] の再結晶装置に似たものを作り、ノナン酸の精製を試みたが、フランジ同士を締結するバイトンゴム製の O リングがアセトニトリルと触れることで膨潤してしまい、不凍液が再結晶装置に侵入してしまうことが分かった. そのため図 7 に示したガス洗浄瓶を用いた再結晶装置では、試薬や溶媒の接液部はガラスかテフロンのみになるように設計した.

5. ノナン酸の精製前後の紫外吸収スペクトルと吸収断面積

紫外吸収スペクトルの測定には島津社製分光光度計 UV-2550PC (ダブルモノクロメーター方式) を使用した. 光源には島津製重水素ランプ L6380 を使用し、光電子増倍管にて透過光を検出した. 各波長の走査速度は 160 nm/min, 分解能は 1 nm に設定し、出射スリット幅を 2 nm にして測定を行った.

図 8 に再結晶を 0 回 (未精製), 5 回, 10 回, 15 回行ったノナン酸の紫外吸収スペクトルを示す. 再結晶の回数を重ねるごとに 250 nm より長波長領域の光吸収が明らかに減少しており、試薬に含まれる不純物の影響が示唆される. また今回使用

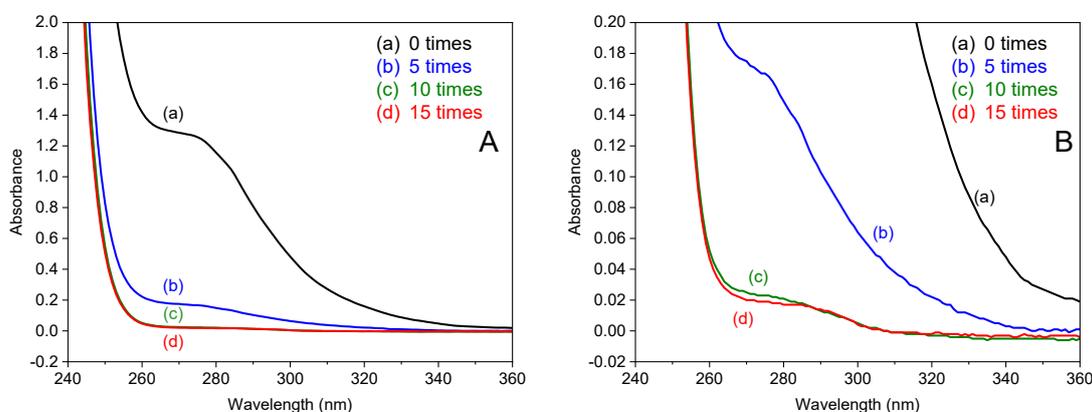


図 8: 再結晶の回数ごとに測定したノナン酸吸収スペクトル. 0 times は未精製試薬で測定している事を意味する. (a)-(d) はそれぞれ再結晶を行った回数を示している. B は A の吸収スペクトルの縦軸のスケールを拡大した図. スペクトルは光路長 10 mm で測定を行った.

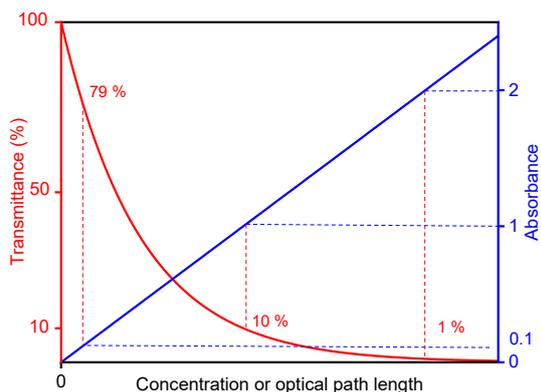


図 9: 吸収スペクトル測定における濃度もしくは光路長に対する透過率と吸光度の関係。

したノナン酸試薬(東京化成工業)が特別に不純物に汚染されているわけではなく、他の会社(Thermo Scientific Chemicals)で購入したノナン酸試薬についても、ほぼ同じスペクトルが得られた[50]. そのため市販で購入可能なノナン酸試薬は、一般に不純物が含まれていると推察される。

ノナン酸の紫外吸収スペクトルから吸収断面積を求めるためには、Beer-Lambert の法則の式(1)を用いる。

$$A = -\log_{10} \frac{I^s}{I^b} = -\log_{10} T = \frac{\sigma N_A D l}{M \ln 10} \quad (1)$$

ここで、 A :吸光度、 I^s :サンプル測定(試料あり)における透過光強度、 I^b :バックグラウンド測定(試料なし)における透過光強度、 T :透過率、 σ (cm^2):吸収断面積、 N_A (mol^{-1}):アボガドロ定数、 D (g cm^{-3}):液体の密度、 l (cm):光路長、 M (g mol^{-1}):モル質量を表す。しかし光路長 10 mm でスペクトル測定を行った場合(図 8)、250 nm より短波長側において吸収が飽和してしまっており、吸収断面積を計算するには不適である。一般に、ある物質の紫外吸収スペクトル測定において、吸光度からモル吸光係数や吸収断面積を導出するためには、任意の波長で測定した時の吸光度がおおよそ 0.1 から 1 程度に収まるように測定することが望ましい[51]. この理由としては、例えば吸光度 A が 0.1 の場合その透過率は 79%であり、透過光強度とバックグラウンドの光強度の差が小さくなり、吸光度の定量性が悪くなるためである(図 9)。また、吸光度が 1 の時、透過率は 10%であり、検出器にほとんど光が届いておらず、やはり定量性が悪くなる。

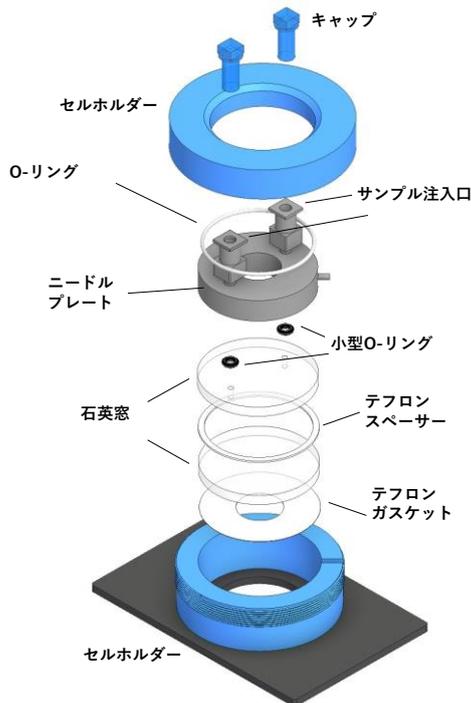


図 10: (上図)紫外吸収スペクトル測定時の写真。左側はサンプル測定に光路長の 100 mm、バックグラウンド測定に光路長 10 mm の石英セルを用いた写真。右側は液膜法での測定の様子。文献[50]より引用。(下図)組立て液体試料ホルダーの構造。

吸光度を 0.1 から 1 のあいだに収まるようにスペクトル測定をするために、通常、試料を溶媒で希釈して測定を行うことが多い(希釈法)。しかし希釈法では試料分子が溶媒分子と相互作用するため、試料分子のみで構成されている液相単成分とは紫外吸収スペクトルが異なり得る。そのため本研究で目的としている液相単成分のノナン酸の吸収断面積を得るためには、希釈法を用いることはできない。

そこで本研究では、試料を希釈して紫外吸収スペクトルを測定するのではなく、吸収の強い短波

表 2: 紫外吸収スペクトルの測定条件. l はサンプル測定 (試料あり) における光路長, l^b は l よりも短い光路長で測定されたバックグラウンド用 (試料あり) の光路長. 波長領域は吸光度が 0.1 から 1 の間に収まる波長領域を表す.

$l(\text{mm}) = l^s - l^b$ ($l'(\text{mm})$)	$l^s(\text{mm})$	$l^b(\text{mm})$	手法	測定回数	波長領域(nm)
0.01 (0.0185 ± 0.0002)	0.025	0.015	液膜法	7	190–229
0.085 (0.105 ± 0.004)	0.1	0.015	液膜法	6	227–238
0.5 (0.564 ± 0.014)	1	0.5	液膜法	4	236–245
1	2	1	セル	3	239–247
4	5	1	セル	3	245–253
10	20	10	セル	3	248–256
40	50	10	セル	3	254–281
90	100	10	セル	3	257–310

長領域では光路長を短くすることで吸収の飽和を回避し, 吸収が微弱な長波長領域では光路長を大きくすることで精度良く吸光度を測定した. 具体的には, バックグラウンド測定時とサンプル測定時の光路長を変えて測定し, その差分から試料の吸収スペクトルを得た. 例えばバックグラウンド測定には 10 mm セルに試料を満たして測定し, サンプル測定には 100 mm セルに試料を満たして測定を行う. その後, 両者の差スペクトルを計算すれば, 正味の光路長として 100 mm - 10 mm = 90 mm でサンプル測定を行ったことになる (図 10). この測定手法であれば, 単成分の液相試料について希釈せずに吸収スペクトルを測定することができる.

本研究では 190 nm から 310 nm に渡ってノナン酸の吸収断面積を求めるために, 光路長が 1 mm, 2 mm, 5 mm, 10 mm, 20 mm, 50 mm, 100 mm の角型石英セル (Starna Scientific) を組み合わせ, 正味の光路長が 1, 10, 40, 90 mm になるように測定を行った (表 2). さらに正味の光路長 1 mm 以下で測定をおこなうために, 組立て液体試料ホルダー (162-1200, PIKE Technologie) を用いて液膜を作製することでスペクトル測定を行った (液膜法, 図 10). 組立て液体試料ホルダーを用いた測定では, 二つの石英窓の間にテフロンスペーサーを挟むことで光路長を調整することができる. テフロンスペーサーは公称の厚みが 0.015

mm, 0.025mm, 0.05 mm, 0.1mm, 0.2 mm, 0.5 mm, 1 mm のものが市販されており, これらを組み合わせることで, 正味の光路長を 0.01 mm から 0.5 mm まで変えることができる (表 2). ただしテフロンスペーサーの実際の厚みは公称値とは異なり得るため, 公称値を用いて計算した光路長 l は不正確である. そこで液膜法で得たスペクトルの吸光度と石英セルを用いた光路長 $l = 1$ mm のスペクトルの吸光度とを比較することで, 液膜法における正確な光路長 l' を求めた (光路長 l' の求め方の詳細については文献[50]を参照). 結果として, 液膜法の光路長は $l = 0.5$ mm では $l' = 0.564 \pm 0.014$ mm, $l = 0.085$ mm では $l' = 0.105 \pm 0.004$ mm, $l = 0.010$ mm では $l' = 0.0185 \pm 0.002$ mm となった (表 2).

図 11 に各スペクトルの測定条件と各光路長で測定した精製後のノナン酸の吸収スペクトルを示した. これらの吸収スペクトルを式(1)に従って, 吸収断面積に変換した結果を図 12 に示す. 図 12 に示したように, 205 nm 前後の光吸収は一般的なカルボン酸が示す n- π^* 遷移であり, そのピーク値は, 再結晶の前後で大きく変化しなかった (205 nm で精製前 2.5×10^{-19} cm² と精製後 2.3×10^{-19} cm²). このことは, 205 nm の光吸収はノナン酸分子に由来し, 不純物による寄与は小さいことを意味する. しかし 250 nm より長波長領域については, 吸収断面積は, 精製前後で大きく異なることが明

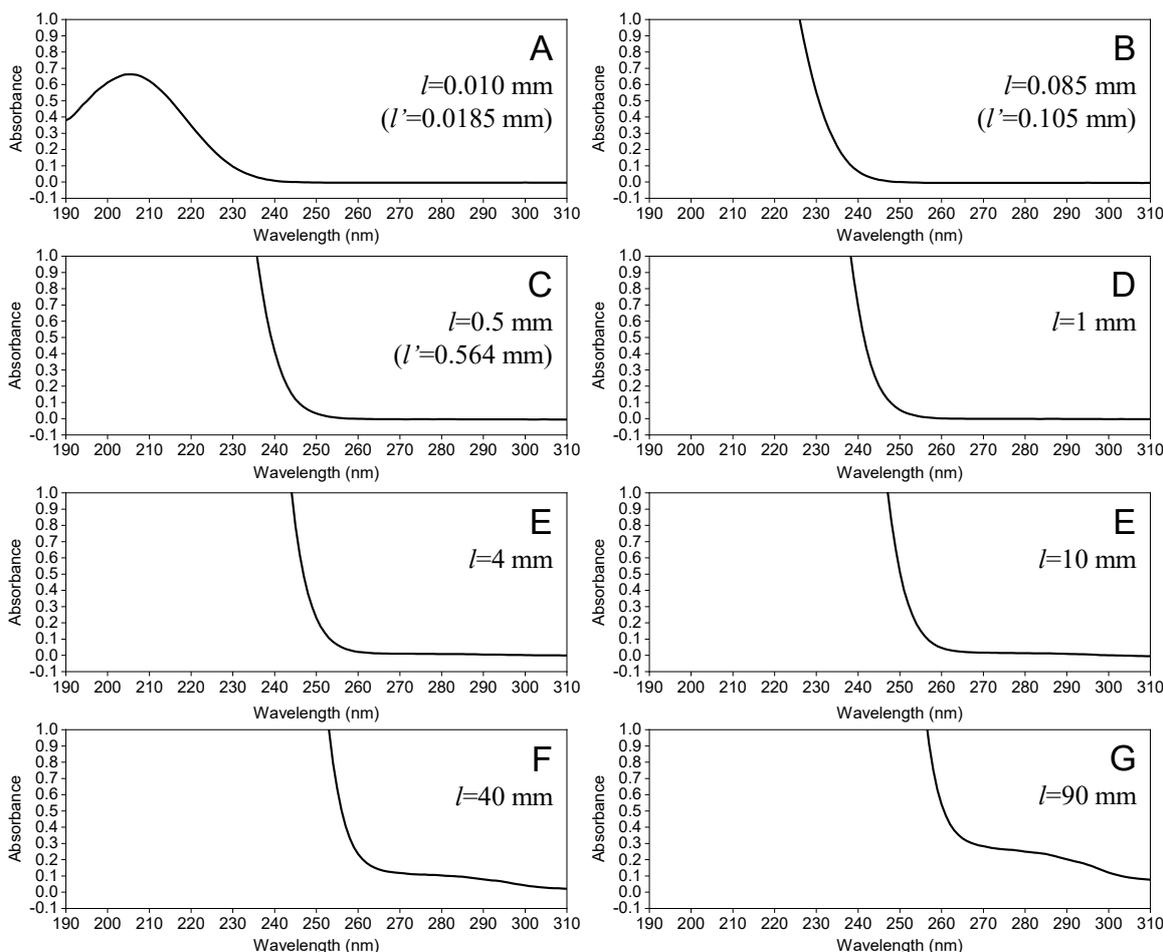


図 11: 精製したノナン酸の様々な光路長で測定した UV 吸収スペクトル(再結晶 15 回).

らかになった(図 12 の精製前(b)と精製後(c)). 例えば 295 nm での吸収断面積は, 精製後は $1.3 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$ であり, 精製前 ($3.1 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$) と比較して 24 分の 1 にまで減少している. この結果は, 精製前のノナン酸試薬の 250 nm より長波長領域では, 試薬内の不純物による吸収が支配的であることを示している. 光路長 90 mm の紫外吸収スペクトル(図 11 の G) が示すように, 15 回の再結晶後もわずかにブロードな吸収ピークが観測されたことから, 微量の不純物が残っている可能性がある. したがって, ここで得られた 250 nm 以上の波長におけるノナン酸の吸収断面積は上限値を示している.

図 13 は, 本研究で得た液相のノナン酸の吸収断面積と, 対流圏の大気化学で重要なカルボニル化合物であるホルムアルデヒド (H_2CO), アセトアルデヒド (CH_3CHO), アセトン ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) の気相における吸収断面積とを比較したものである

[52-54]. 295 nm における精製後のノナン酸の吸収断面積 ($1.3 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$) は気相の H_2CO , CH_3CHO , $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ の吸収断面積 (1 nm 平均でそれぞれ $4.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $4.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $3.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) よりも 3 桁も小さいことが分かった. したがって, ノナン酸の対流圏における光吸収は, これらのカルボニル化合物と比較して無視できるほど小さいといえる.

6. ノナン酸の光分解速度

ある化学種 A が光 ($h\nu$) を吸収し分解する過程について考える.



大気中では, A に対して大過剰の光子が一定量降り注ぐため, 光分解速度は一次反応とみなすことができる. つまり A の大気中の濃度を $[\text{A}]$ とすると,

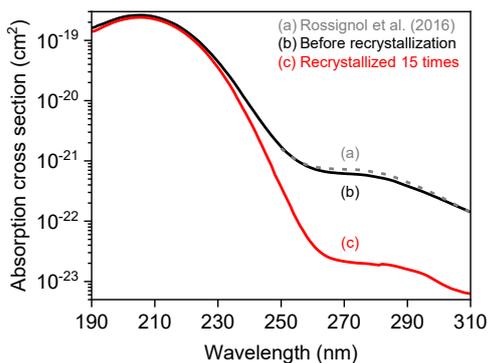


図 12: 精製前後のノナン酸の吸収断面積. (a) Rossignol ら[9]により報告されているノナン酸試薬(純度 97%)の吸収スペクトルから得た吸収断面積. (b, c) 本研究で得たノナン酸試薬(純度 98.0% 以上)について(b)再結晶前と(c)再結晶後の吸収スペクトルから得た吸収断面積.

$$-\frac{d[A]}{dt} = J[A] \quad (3)$$

と書き表せる. 式(3)で定義される光分解速度定数 J (s^{-1}) は, 大気化学分野では J 値と呼ばれ, 化学種 A の大気中の寿命 (A の濃度が光分解によって初期濃度の $1/e$ まで減衰する時間) を議論する際によく用いられる. 照射される光が単色光(ある波長 λ の光)の場合, J 値は

$$J(\lambda) = \sigma(\lambda)\phi(\lambda)I(\lambda) \quad (4)$$

と書き表せる. ここで σ (cm^2): 吸収断面積, ϕ : 光分解量子収率, I : 照射される光の強度 (photons $cm^{-2} s^{-1}$) を表す. 式(4)から σ , ϕ , I を実験で測定すれば J 値を得ることができる.

大気中で起こる光化学反応の場合は, 太陽光のスペクトルと分子固有の吸収断面積との広い波長域における重なりが重要となる. そこで, 大気中の光分解速度を評価する際は, 式(4)を各波長で積分して,

$$J(s^{-1}) = \int \sigma(\lambda, T)\phi(\lambda, T)F(\lambda, z, \chi)d\lambda \quad (5)$$

で与えることになる. ここで T は温度であり, 一般的に吸収断面積と光分解量子収率は温度にも依存することを示す. また, z , χ はそれぞれ地表からの高度と天頂角を表す. $F(\lambda, z, \chi)$ は光化学作用フラックスと呼ばれる値である. 現実の大気中では, 地球に直接降り注ぐ太陽光放射強度だけでなく, 雲・分子・エアロゾル粒子・地表などからの反射光, 散乱光, 光吸収なども考慮しなければならない. そこで, “光化学作用のある正味のフラックス” とし

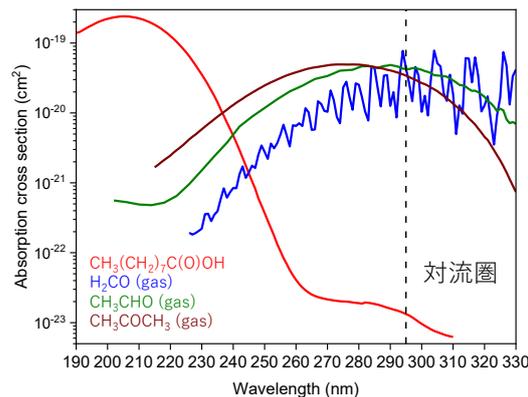


図 13: 精製後のノナン酸の吸収断面積と気相のホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, アセトンの吸収断面積との比較.

て光化学作用フラックスが J 値の計算に用いられる. 光分解速度の詳細な計算方法については文献 [55-57] を参照されたい.

図 14 に本研究で精製して得られたノナン酸の吸収断面積と光化学作用フラックスの重なりを示す. 光化学作用フラックスは太陽天頂角 17° , 高度 $0.1 km$ で波長領域 $292-310 nm$ の値[27]を採用した. ノナン酸の光分解量子収率は報告されていないので, 上限値として 1 と仮定した ($\phi(\lambda, T) = 1$). 結果として, 式(5)から計算したノナン酸の室温での光分解速度定数 J 値の上限は, 対流圏で $1.0 \times 10^{-9} s^{-1}$ となった. この値は大気化学で重要なカルボニル化合物, 気相のアセトン ($6.6 \times 10^{-7} s^{-1}$), アセトアルデヒド ($5.0 \times 10^{-6} s^{-1}$), ホルムアルデヒド ($9.8 \times 10^{-5} s^{-1}$) よりもそれぞれ 660, 5000, 98,000 倍も小さい(表 3) [52,53,58,59]. ノナン酸

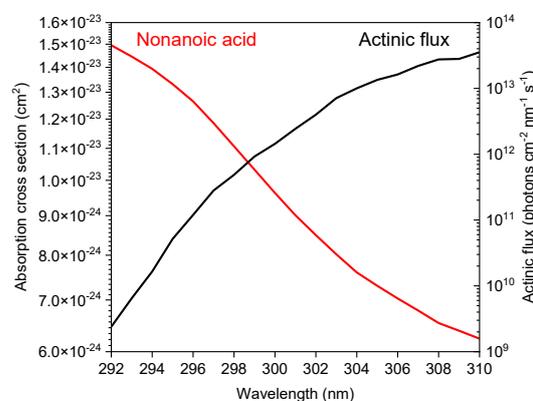


図 14: 精製ノナン酸の吸収断面積と光化学作用フラックス[27]の重なり. 光化学作用フラックスのデータは高度 $0.1 km$, 太陽天頂角 17° で測定.

表 3: 代表的なカルボニル化合物の吸収断面積と J 値.

カルボニル化合物	吸収断面積 (cm ²)	J 値 (s ⁻¹)
ノナン酸 CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	1.3×10^{-23}	1.0×10^{-9}
アセトン CH ₃ C(O)CH ₃	3.4×10^{-20}	6.6×10^{-7}
アセトアルデヒド CH ₃ CHO	4.31×10^{-20}	5.0×10^{-6}
ホルムアルデヒド H ₂ CO	4.4×10^{-20}	9.8×10^{-5}

の J 値の上限 $1.0 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ の逆数をとると $10^9 \text{ s} \approx 31 \text{ 年}$ となるため、ノナン酸は対流圏では太陽光に対して 31 年より大きい寿命を持つことになり、ノナン酸は対流圏ではほぼ光分解しないことがわかった。つまり従来の予想と異なり、ノナン酸の光分解はエアロゾルのエイジングにはほぼ寄与しないことが明らかとなった。

7. ノナン酸試薬の不純物の解析

1931 年以降、脂肪酸(カルボキシ基)の 270-330 nm の弱い吸収帯の起源について議論がなされてきたが[28], 本研究により先行研究で報告されてきたノナン酸の 250 nm より長波長領域の光吸収は、試薬に含まれる不純物に由来することがわかった。

本成果は、ノナン酸以外の脂肪酸についても不純物の寄与を慎重に評価する必要があることを示す。たとえば図 4 で示した飽和脂肪酸の光吸収の炭素鎖依存性は試薬中の不純物の存在で説明できる可能性が高く、実際にオクタン酸の紫外吸収については不純物が大きく寄与していることを我々は明らかにしている[50]。工業的に行われる物質の分離操作として一般的な蒸留法は、蒸気圧が大きい物質について有効な精製法である。例えば、炭素鎖の短い酢酸は蒸気圧が大きいため蒸留で精製しやすい。いっぽう、ノナン酸のような炭素鎖が長い油状の脂肪酸の蒸気圧は低いため、蒸留によって精製することは困難となる。図 4 に示した「炭素鎖の長い脂肪酸(カルボン酸)ほど 250 nm より長波長の吸収が強くなる傾向」は、「炭素鎖が長い脂肪酸ほど蒸留による試薬の精製が困難になり、光吸収をおこす不純物が多く存在している」と考えると説明ができる。

本研究では、ノナン酸試薬内のどのような不純物が紫外吸収に影響を与えていたのかを理解す

るために、核磁気共鳴分光法(NMR 分光法)と紫外吸収分光器付高速液体クロマトグラフィー(HPLC 法)を用いて、ノナン酸試薬内の不純物について分析を行った。NMR 分光法は官能基レベルで化学種を網羅的に調べることが可能であり、HPLC 法では液体混合物を成分ごとに分離して紫外吸収測定を行うことができる。図 15 にノナン酸(純度 98.0%)の精製前後における ¹³C NMR スペクトルを示す。NMR 分光法は高感度な分析手法ではないので、通常は微量な不純物の検出には向かない。しかし、東京大学大学院薬学系研究科 NMR プラットフォームにある超高感度 NMR (18.8 T cryo-probe NMR, Bruker Avance Neo 800-MHz, TXO クライオプローブ)で精製前のノナン酸について測定したところ、ノナン酸以外に多数の不純物ピークが検出された(図 15A)。いっぽう、精製後のスペクトルからはノナン酸以外のピークが消失しており、不純物が取り除かれていることがわかる。CDCl₃ のみの測定では不純物ピークは確認されなかったため[50], 不純物のピークはノナン酸試薬に含まれる化学種によるものである。これらの不純物のピーク強度はノナン酸の約 0.1-3% 程度であった。

図 15 の ¹³C NMR スペクトルから 183.7 ppm の不純物がノナン酸の 3%ほどのピーク強度を示し、ノナン酸試薬中で最も多く存在している不純物であることが確認された。このピークについて二次元 NMR と ¹H NMR の測定結果を詳細に分析したところ、2-メチルオクタン酸(2-MOA) (CH₃(CH₂)₄CH(CH₃)COOH)であると推定された[50]。しかし、2-メチルオクタン酸はカルボキシ基を有する典型的な飽和カルボン酸なので、ノナン酸の再結晶による精製後の吸収スペクトル(図 8)と照らし合わせると、250 nm より長波長の光を吸収するとは考えにくい。実際に、HPLC 測定にお

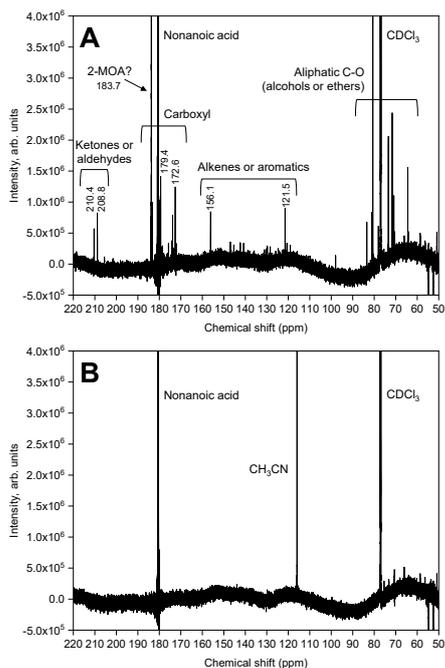


図 15: ノナン酸の ^{13}C NMR スペクトル. (A)は精製前, (B)は精製後の結果を示す. 測定には重水素化クロロホルム (CDCl_3) 溶液 (50%濃度)を用いて行った. 文献[50]より引用.

いても 2-メチルオクタン酸と考えられるピークが検出されたが, 260 nm より長波長領域に吸収ピークは見られなかった[50]. これらのことから, 精製前のノナン酸試薬の 250 nm より長波長領域の吸収は 2-メチルオクタン酸以外の微量な不純物に由来するものと考えられる.

そこで再び図 15 の他のピークに注目すると, 210.4 ppm と 208.8 ppm にケトン類あるいはアルデヒド類のカルボニル炭素に由来するピークが観測されている[60]. またその他にも, カルボキシ基 (172.6 ppm や 179.4 ppm), アルケンまたは芳香族 (156.0 ppm や 121.5 ppm), アルコールおよびエーテルなどの脂肪族の C-O 基 (90-60 ppm) に由来するピークが検出された[60]. これらの不純物の内, アルデヒド類, ケトン類, およびケト酸 (ケトン基とカルボキシ基を有するカルボン酸) は, カルボニル基 (非カルボン酸) の $n-\pi^*$ 遷移によって 240 nm から 340 nm に吸収があり, その吸収断面積は気相中で 10^{-20} cm^2 ほどと比較的大きい (図 12) [52,53,61]. そのためこれらの不純物が, 精製前のノナン酸の紫外吸収に寄与していたと考えられる (図 8).

8. まとめ

本研究では脂肪酸の一種であるノナン酸を再結晶法により精製し, 精製したノナン酸の紫外吸収スペクトルおよび吸収断面積の測定を行った. ノナン酸の光吸収を精密に評価したことで, これまで報告されてきた脂肪酸の 250 nm より長波長の弱い吸収は試薬に含まれるわずかな不純物 (およそ 0.1%以下) による光吸収であることが明らかとなった. 得た吸収断面積から, 対流圏における液相のノナン酸の光分解速度を見積もったところ, ノナン酸の光分解効率は非常に低いことを明らかにした.

実際の海洋エアロゾルには, 飽和脂肪酸以外の有機分子も豊富に含まれている. そのため, 海洋エアロゾルのエイジング過程を理解するためには, エアロゾルに含まれている飽和脂肪酸以外の有機分子についても吸収断面積を調べる必要がある. 例えば, アルデヒド, ケトン, ケト酸などは海や海洋エアロゾルにも存在しており[62,63], これらの化学種の吸収断面積は対流圏中の光化学作用フラックスが大きくなる 340 nm 付近まで吸収が伸びている. しかし筆者の知る限り, 液相の有機分子の吸収断面積についての研究は非常に少なく, データベース化もされていない. 気相の有機分子については紫外・可視領域における吸収断面積のデータベースが既に存在することを踏まえると, 液相の有機分子の研究がいかに遅れているかが分かる[64]. 本解説記事で述べたように, 液相単成分の有機分子の吸収断面積を調べるためには試薬に含まれる不純物の影響を評価する必要があり, 場合によっては再結晶法などで試薬を精製しなければならない. そのため手間がかかる実験となるが, 海洋エアロゾルをはじめ地球に存在する液相の有機分子の光反応を理解するためには, 吸収断面積を定量的に測定する研究は必要不可欠である. また本研究とは方向性が異なるが, 水溶液界面の Gibbs 膜の光反応について理解を進めるためには, 線形分光法あるいは非線形分光法を用いて有機分子の Gibbs 膜の紫外スペクトルを測定する研究も望まれる[65,66].

本研究で取り扱った紫外吸収分光法に限らず, 微量な不純物や実験系の二次的なコンタミネー

ションが実験結果に大きく影響を及ぼす例は、近年の分析技術の進歩も相まって数多く報告されている[67-70]. 不純物やコンタミネーションを実験系から完全に排除することは不可能であるため、信頼できる実験を行うためには、不純物の影響を正確に評価と管理することが肝要となる. とくに光化学反応の研究においては、不純物やコンタミネーションが光子によって選択的に励起されてしまう(光増感剤として働く)可能性があるため、不純物の影響の有無の見極めはとくに重要である. 地球大気化学や物理化学に限らず、原子分子物理の分野でも液相分子に関する研究が近年増えてきた. 本解説記事で紹介した試料内の不純物や精製法に関する知見が、液相分子について研究をするうえで参考になる点があれば非常に嬉しい.

9. 謝辞

本研究は、科研費「学術変革領域研究(A)(課題番号: JP23H03987)」、「基盤研究(B)(課題番号: JP21H01143)」、「若手研究(課題番号: JP22K18019)」の支援により実施された. ノナン酸の NMR 測定による不純物の解析は、東京大学大学院薬学系研究科 NMR プラットフォームおよび東京大学総合文化研究科の小林広和准教授に全面的にご協力いただいた. また、ノナン酸の HPLC 測定および脂肪酸の紫外光吸収の理論計算についても小林広和准教授に大変お世話になった. ノナン酸の光吸収と大気化学的意義については、筑波大学の江波進一教授から有益なご助言を頂いた. この場を借りて心より厚く御礼申し上げます.

参考文献

- [1] IPCC, ‘Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change’ (Cambridge University Press, 2023).
- [2] R. J. Rapf and V. Vaida, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 20067 (2016).
- [3] 岩本洋子, エアロゾル研究 **35**, 154 (2020).

- [4] 猿渡亜由未, エアロゾル研究 **35**, 155 (2020).
- [5] 植松光夫, エアロゾル研究 **14**, 209 (1999).
- [6] ‘Climate Change 1995: The Science of Climate Change. Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Technical report’, edited by J. T. Houghton et al. (Cambridge University Press, 1996).
- [7] T. H. Bertram et al., *Chem. Soc. Rev.* **47**, 2374 (2018).
- [8] 江波進一, 環境儀 **68**, 1 (2020).
- [9] Rossignol et al., *Science* **353**, 699 (2016).
- [10] 河合武司, 色材協会誌 **83**, 505 (2010).
- [11] 内田里沙, 萩野浩之, *JARI Research Journal*, JRJ20150904 (2015).
- [12] 河井洋輔, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **70**, 70 (2022).
- [13] R. Ciuraru et al., *Sci. Rep.* **5**, 12741 (2015).
- [14] P. A. Alpert et al., *Sci. Rep.* **7**, 12693 (2017).
- [15] E. L. Mungall et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114**, 6203 (2017).
- [16] M. Brüggemann et al., *Nat. Commun.* **9**, 2101 (2018).
- [17] 江波進一, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.* **59**, A200 (2024).
- [18] G. A. Novak and T. H. Bertram, *Acc. Chem. Res.* **53**, 1014 (2020).
- [19] P. Xiao et al., *J. Phys. Chem. A* **121**, 4253 (2017).
- [20] R. E. Cochran et al., *Environ. Sci. Technol.* **50**, 2477 (2016).
- [21] N. Numadate et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 8290 (2022).
- [22] 沼舘直樹, 齊藤翔大, 羽馬哲也, *分光研究* **73**, 2 (2024).
- [23] L. R. Caswell et al., *J. Org. Chem.* **41**, 3312 (1976).
- [24] J. D. Coyle, *Chem. Rev.* **78**, 97 (1978).
- [25] 長倉三郎, “光と分子・下”, 岩波書店(1980), p376
- [26] Y. Kanaya et al., *Atmos. Environ.* **37**, 2463

- (2003).
- [27] A. Hofzumahaus et al, *J. Geophys. Res.* **107**, PAU6-1 (2002).
- [28] O. Hartleb, *Strahlentherapie* **39**, 442 (1931).
- [29] C. George et al., 'Physical Chemistry of Gas-Liquid Interfaces', Elsevier (2018), p435.
- [30] M. A. Freedman, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 7694 (2017).
- [31] IUPAC, 'fatty acids' in 'IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 3rd ed.', Online version 3.0.1 (2019).
- [32] S. H. Bertram, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **46**, 397 (1927).
- [33] J. B. Brown and G. G. Stoner, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 3 (1937).
- [34] J. B. Brown and G. Y. Shinowara, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 6 (1937).
- [35] D. L. Cramer and J. B. Brown, *J. Biol. Chem.* **151**, 427 (1943).
- [36] H. D. Foreman and J. B. Brown, *Oil Soap*. **21**, 183 (1944).
- [37] J. B. Brown and D. K. Kolb, *Prog. Chem. Fats other Lipids* **3**, 57 (1955).
- [38] D. K. Kolb and J. B. Brown., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **32**, 357 (1955).
- [39] O. S. Privett, *Prog. Chem. Fats Other Lipids* **9**, 407 (1971).
- [40] R. L. Arudi et al., *J. Lipid Res.* **24**, 485 (1983).
- [41] E. Mularczyk and J. Drzymala, *Sep. Sci. Technol.* **24**, 151 (1989).
- [42] J. M. Gebicki and B. H. J. Bielski, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7020 (1981).
- [43] B. H. J. Bielski et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 1041 (1985).
- [44] B. H. J. Bielski et al., *J. Biol. Chem.* **258**, 4759 (1983).
- [45] 日本光合成学会編, “光合成事典”, <https://photosyn.jp/pwiki/index.php?脂質ヒドロペルオキシド>
- [46] 棚橋伸仁, あいち産業科学技術総合センター食品工業技術センターニュース 6月号, 3 (2020).
- [47] M. J. Thomas et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **83**, 927 (1978).
- [48] D. J. Anneken et al., 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry' (John Wiley and Sons, 2006), p73.
- [49] 'Handbook of Chemistry and Physics, 95th edition', edited by W. M. Haynes (CRC Press, 2014).
- [50] S. Saito et al., *Sci. Adv.* **9**, eadj6438 (2023).
- [51] 築山光一, 星野翔麻, “紫外可視・蛍光分光法”, 講談社(2021), p39.
- [52] J. B. Burkholder et al., 'Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 19' (JPL Publication, 2019), <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- [53] H. Keller-Rudek et al., *Earth Syst. Sci. Data* **5**, 365 (2013).
- [54] R. Atkinson et al., *Atmos. Chem. Phys.* **4**, 1461 (2004).
- [55] 秋元肇, “大気反応化学”, 朝倉書店(2014), p17.
- [56] 真船文隆, 廣川淳, “反応速度論”, 裳華房 (2020), p167.
- [57] M. King, *ECG Environ. Briefs.* **1**, 1 (2013).
- [58] T. Gierczak et al., *Chem. Phys.* **231**, 229 (1998).
- [59] M. A. Blitz et al., *Geophys. Res. Lett.* **31**, L06111 (2004).
- [60] R. M. Silverstein et al., 'Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th ed.' (John Wiley and Sons, 1991).
- [61] B. J. Finlayson-Pitt and J. N. Pitts Jr., 'Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications' (Academic Press, 2000).
- [62] Z. Yu and Y. Li, *Sci. Total Environ.* **768**, 145054 (2021).
- [63] P. Fu et al., *Mar. Chem.* **148**, 22 (2013).
- [64] S. Enami et al., *J. Phys. Chem. A* **128**, 5419 (2024).
- [65] Y. Moriya et al., *Anal. Chem.* **78**, 7850 (2006).
- [66] S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Phys. Chem. C*

119, 14815 (2015).

[67] S. R. Kumbhani et al., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **31**, 1659 (2017).

[68] M. Tasumi, 'Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods' (John Wiley & Sons, 2014).

[69] B. Eren et al., *ACS Symp. Ser.* **1396**, 267 (2021).

[70] S. L. Scott et al., *ACS Catal.* **12**, 3644 (2022).

極低温反物質生成のためのポジトロニウム・反水素原子四体系 多チャンネル組替散乱の理論研究

山下琢磨^{1,2*}

¹ 東北大学高度教養教育・学生支援機構 〒980-8576 仙台市青葉区川内 41

² 東北大学理学研究科化学専攻 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

tyamashita@tohoku.ac.jp

令和 6 年 10 月 20 日原稿受付

水素原子の反物質である反水素原子の低温での合成が可能になり、物質と反物質の対称性を検証する精密分光実験が行われている。対称性検証のさらなる精度向上や、物質-反物質間重力相互作用の検証のためには、極低温の反物質生成が重要である。電子と陽電子が結合したポジトロニウムと反水素原子の組替反応によって反水素正イオン（反陽子と二つの陽電子からなる三反粒子系）を合成できれば、物質正イオンとの共同冷却後に電離させることで極低温の反水素原子として利用可能である。本稿では、ポジトロニウムと反水素原子の衝突による反水素正イオン生成反応と、これに競合する非弾性散乱過程について、筆者らが行ってきた四体系多チャンネル組替散乱の理論研究を解説する。

1. はじめに

1.1 反水素原子

ビッグバン直後に生成した粒子・反粒子対は、宇宙の膨張による冷却とともに対消滅してしまいが、粒子と反粒子の僅かな非対称性により粒子だけが残る、その結果、宇宙は粒子のみによって構成されていると考えられている。素粒子物理学の標準理論は CPT (Charge conjugation, Parity inversion, Time reversal) 対称性を前提としており、粒子と反粒子の質量、電荷の大きさ、磁気モーメントの大きさ、寿命などが完全に等しい。CPT 対称性の破れを検証する実験や観測が精力的に行われている [1-3]。電子の反粒子である陽電子 (e^+) と、陽子の反粒子である反陽子 (\bar{p}) が結合した反水素原子 (\bar{H}) は、CPT 対称性の下では水素原子と同じエネルギー準位を持つため、精密分光実験によって両者を比較することで、CPT 対称性の厳密な検証が可能である。

近年、欧州原子核研究機構 (CERN) の反陽

子減速器 (AD) において反水素原子の生成・取扱技術が飛躍的に進展し、長時間 (1,000 s 以上) の低温トラップ [4] が実現した。反水素原子の合成 [5] は 1995 年に遡るが、当時は高エネルギーの反陽子を標的に入射し、対生成した陽電子を反陽子が拾い上げる反応が用いられたため、反水素原子は相対論的なエネルギーを持ち、分光実験には適していなかった。低温での反水素原子合成によって精密分光実験が可能になり、2016 年には 1S-2S 遷移周波数が測定され [6]、2018 年には水素原子と 2×10^{-12} の精度で一致したことが報告された [7]。超微細構造分裂幅の測定 [8] や 1S-2P 遷移の測定 [9] も行われている。他にも、反陽子ヘリウム ($\bar{p}\text{He}$) の精密分光により反陽子と電子の質量比 ($m_{\bar{p}}/m_e$) が 8×10^{-10} [10] の精度で、ペニングトラップを用いた実験により反陽子の磁気能率が 1.5×10^{-9} [11] の精度で陽子と一致し、CPT 対称性の検証が進んでいる。

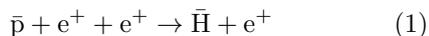
反水素原子は電氣的に中性の系であるため、

CPT 対称性に加えて、弱い等価原理 (Weak Equivalence Principle, WEP) の検証においても重要な役割を果たす。WEP は粒子と反粒子の重力質量が等しいことを要求するものであり、地球 (物質) 上での反水素原子 (反物質) の重力による落下実験によって物質-反物質間重力相互作用を測定し、WEP を検証することが計画されている。CERN では ALPHA-g [12], AEGIS [13–17], GBAR [18–21] の 3 つのプロジェクトが進められており、それぞれ異なる測定方法で物質-反物質間重力相互作用を検証する。ごく最近、ALPHA-g の測定により反重力が棄却される [22] など、着実に進展がある。

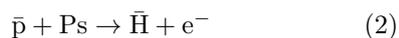
CPT 対称性の検証精度のさらなる向上や、より高い精度での物質-反物質間重力の測定には、極低温の反物質生成が重要な課題である。

1.2 反水素原子の合成法と反水素正イオン

低温の反水素原子の合成法の一つは、冷却した陽電子標的に低速の反陽子を導入し、三体衝突



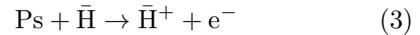
によって生成するものであった。ALPHA, ALPHA-g 実験ではこの方法が採用されている。一方、AEGIS および GBAR 実験では電子と陽電子の束縛状態であるポジトロニウム (Ps) 標的を用いた二体衝突



による反水素原子生成過程が検討されている。三体衝突では時間的に連続に反水素原子が生成するが、二体衝突では反陽子ビームの入射に合わせて反水素原子を生成できる利点がある。Ps は対消滅に対して不安定であり、スピン一重項の $p\text{-Ps}(1s)$ の寿命は 125 ps, スピン三重項の $o\text{-Ps}(1s)$ の寿命は 142 ns である。Ps をレーザーで励起すると、電子と陽電子の接触確率が小さくなるため、長寿命になる。反陽子と励起状態 Ps の三体系散乱 (2) は緊密結合法等により広いエネルギー範囲で理論計算が行われている [23, 24]。

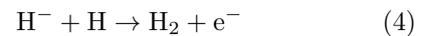
GBAR 実験ではさらに、Ps 標的中で生成し

た \bar{H} が別の Ps との衝突によって反水素正イオン ($\bar{H}^+ = \bar{p}e^+e^+$) を生成する組替反応



を利用する。 \bar{H}^+ は全体が正電荷であり、 Be^+ や H_2^+ , HD^+ といった物質正イオンとの共同レーザー冷却が可能である。 \bar{H}^+ を冷却後、光解離により一つの e^+ を剥ぎ取れば、自由落下実験に適した μK 程度 ($\sim \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) の極低温反水素原子を得ることができる。すなわち、 \bar{H}^+ の生成は、GBAR 実験において核となる衝突過程であり、Ps の励起状態を含め、各状態ごとの詳細な反応断面積が必要であった。

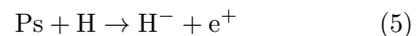
また、 \bar{H}^+ は水素負イオン (H^-) の反物質であり、真空中で安定である。 \bar{H}^+ は三反粒子系として興味深いだけでなく、他の反粒子との組替反応によりさらなる反物質系を生成することができる。例えば、星間化学で重要となる希薄・低温環境下での水素分子生成過程の一つに水素負イオンと水素原子の反応 [25]



があり、荷電反転した系は反水素分子 ($\bar{\text{H}}_2$) の生成過程に対応する。この点で \bar{H}^+ は反物質化学のゲートウェイ [26] と形容されることもある。他にも、 \bar{H}^+ を電場で加速したあと陽電子を剥ぎ取ることで高品質な \bar{H} ビームとして利用するなど、 \bar{H}^+ の反物質科学における利用価値は高い。

1.3 ポジトロニウム-反水素原子散乱

Ps と \bar{H} の四体組替反応 (3) は、荷電反転した系である Ps と H の散乱過程



と等価である。Ps-H 散乱の理論研究は数多くなされてきたが、Ps(1s) と H(1s) 間の低速衝突における弾性散乱断面積や低エネルギー極限での散乱長の研究 [27–37] に厚い一方で、非弾性散乱断面積の先行研究は限られていた。

図 1 に反水素原子とポジトロニウムの四体系のしきいエネルギーを示した。Ps(1s) の束縛エネルギーは 6.8 eV で \bar{H} の半分である。反水素原子とポジトロニウムは束縛状態を一つ

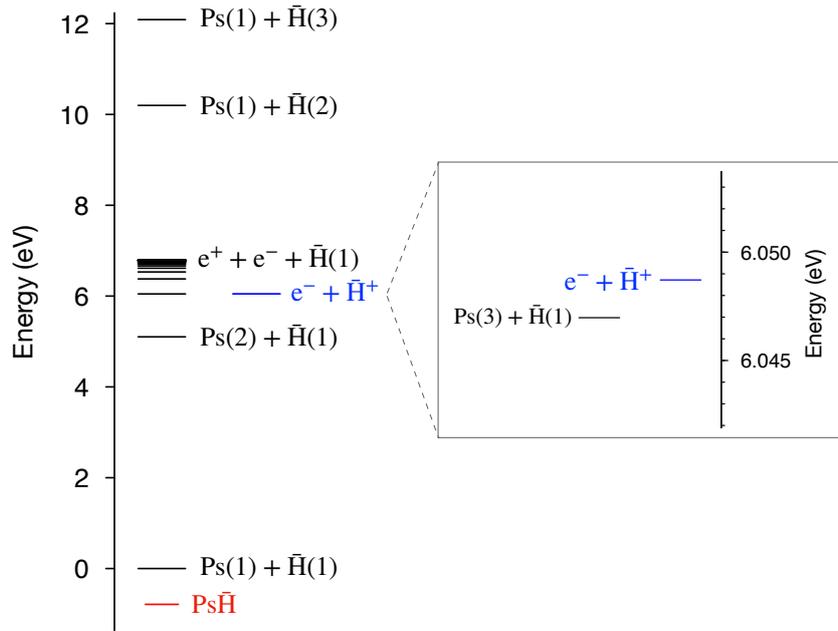
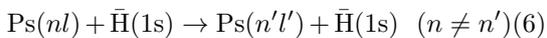


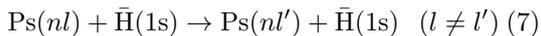
図 1: Ps+H 四体系のしきいエネルギーと PsH 束縛状態準位の関係. Ps, H に付記される数値は主量子数を表す.

持つ. この束縛状態を反水素化ポジトロニウム (PsH) と呼び, 高精度な変分法計算によって束縛エネルギーが 1.065 eV と求められている [38]. Ps(1s) + H(1s) の衝突を考えると, H⁺ の生成には 6.05 eV のエネルギーが必要であり, 同時に Ps(*n* = 2) と Ps(*n* = 3) への励起チャンネルが開く. なお, H(1s) + Ps(*n* = 3) のしきいエネルギーと H⁺ + e⁻ のしきいエネルギーは近接しており, その差は 1.6 meV である. H の励起チャンネルは Ps の分解チャンネルよりも高いエネルギーで開く.

H⁺ の生成断面積を求めるためには, Ps の (脱) 励起過程:



や, Ps の軌道角運動量 *l* のみが変化する過程 (分極・脱分極過程):



のチャンネルを同時に考慮した計算が必要である. 静止した Ps 標的に反陽子を入射する実験系を考えると, 重心系のエネルギー E_{CM} と実験室系でのエネルギー E_{lab} の関係は

$$E_{\text{CM}} = \frac{m_{\text{Ps}}}{m_{\text{Ps}} + m_{\text{p}}} E_{\text{lab}} \sim 1.1 \times 10^{-3} E_{\text{lab}} \quad (8)$$

となるため, 数 keV の反陽子を Ps 標的に入射する場合, 重心系では数 eV の原子衝突過程に対応する. しかし, 既存の非弾性散乱過程を扱った先行研究では Born 近似や Eikonal 近似といった高い衝突エネルギーで有効な近似を用いた例 [40–46] が多く, 緊密結合法等の計算 [32, 47–49] も取り込む状態数が限られており, H⁺ の生成しきいエネルギー付近では理論計算間に数桁の乖離が存在した. また, 長寿命の励起状態 Ps との衝突による H⁺ 生成断面積についてはほとんど知見がなかった. H⁺ 生成断面積の正確な値は, 陽電子源の強度, Ps 標的の数密度と形状, Ps 励起用のレーザー光強度など, 多くの実験設計上のパラメータを左右する. 荷電反転対称性から, H⁺ 生成断面積は Ps-H 衝突実験によっても検証可能であるが, 現段階では測定は実現しておらず, 理論計算の重要性は高い.

陽電子を含む系の散乱過程では, 電子散乱と異なり, 衝突中の陽電子-電子間引力相互作用

が重要で、二中心問題の側面を有する。Ps と原子・分子の散乱断面積の振る舞いは理論・実験の双方で議論があり [50, 51], 多体相関が複雑に働く低速では理論計算間の不一致も大きいことがある。Ps- \bar{H} (Ps-H) 散乱による \bar{H}^+ (H^-) 生成過程は、Ps と原子の相互作用を考える上で基礎的な系の一つであるが、組替散乱チャンネルと Ps の励起・脱励起チャンネルが競合する多チャンネル散乱であり、Ps の縮退した励起状態間の遷移まで含めた厳密な取り扱いが必要である。

1.4 本研究の目的

上記のような背景から、本研究では、反水素原子とポジトロニウムの衝突による反水素正イオン \bar{H}^+ の生成断面積を、近似を排して厳格な枠組みで求めることを目的とした。特に、理論的不確かさの大きい \bar{H}^+ 生成しきいエネルギー直上での非弾性散乱断面積を Ps($n \leq 3$) について明らかにした。

2 節で理論計算の枠組みを解説し、続く 3 節で得られた散乱断面積とそのしきいエネルギー付近での振る舞いについて述べる。4 節で全体をまとめ、5 節で展望を述べる。本稿の内容は筆者らの論文 [52, 53] を中心に取りまとめたものであり、論文 [54–58] の内容を一部含む。

本稿では、特に断りのない限り原子単位系 (a.u.; $m_e = \hbar = e = 1$) を用いる。原子単位系における距離の単位は Bohr 半径であり、特に a_B と書く。散乱断面積は $a_B^2 = 2.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ を単位として表記する。また、原子単位系におけるエネルギーの単位は hartree であり、1 hartree = 27.211 eV である。

2. 計算方法

2.1 ハミルトニアンと波動関数

Ps + \bar{H} の四体系を考え、二つの陽電子を e_a^+ , e_b^+ と記載する。全ハミルトニアンから重心運動を分離した四体系のハミルトニアン H は

$$H = \sum_{i=1}^4 \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - K_{\text{CM}} + \sum_{i=1}^4 \sum_{j>i}^4 \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (9)$$

と書ける。 $i = 1, 2, 3, 4$ は順に \bar{p} , e_a^+ , e_b^+ , e^- を割り当てる。 \mathbf{p}_i , m_i , q_i はそれぞれ各粒子の運動量演算子、質量、電荷、 K_{CM} は重心の運動エネルギー演算子である。 r_{ij} は粒子 i と粒子 j 間の距離を表す。

時間非依存の Schrödinger 方程式は

$$(H - E)\Psi = 0 \quad (10)$$

で、 E は連続状態の四体エネルギーである。連続状態の多チャンネル散乱波動関数 Ψ を

$$\Psi = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha} + \sum_{\nu} b_{\nu} \Phi_{\nu} \quad (11)$$

と書く [59–61]。 α は開チャンネルの番号であり、反応物・生成物の状態のほか、衝突の部分波や全軌道角運動量、スピン状態を指定する。 ψ_{α} は遠方まで振動する相対運動の散乱波動関数と、衝突する系の内部波動関数の積で記述される。以後、 ψ_{α} を開チャンネル関数とよぶ。 Φ_{ν} は二乗可積分の基底関数で展開した四体系の関数であり、衝突中の多体相関を精密に記述するために導入する。 b_{ν} は式 (10) を解く中で決定される係数である。 Φ_{ν} は遠方で確率振幅が 0 に収束するため、閉チャンネル関数とよぶ。 ψ_{α} , Φ_{ν} の具体的な形については後述する。

2.2 開チャンネル関数 ψ_{α}

散乱波動関数の記述には、粒子間の重心を結ぶ座標を含むヤコビ座標系が適している。本研究では、図 2 に示す 5 種類のヤコビ座標系を用いる。図 2(a) $c = 1$ の座標系は、反陽子から陽電子 (e_a^+) を指すベクトル \mathbf{R}_1 , 電子から陽電子 (e_b^+) を指すベクトル \mathbf{r}_1 , それらの重心間を指すベクトル $\boldsymbol{\rho}_1$ の 3 つで構成され、 $\bar{H} + \text{Ps}$ の散乱を表す際に適している。 (b) $c = 2$ や (c) $c = 3$ の座標系は、反陽子と二つの陽電子の重心から電子を指すベクトル $\boldsymbol{\rho}_{2(3)}$ を含み、 $\bar{H}^+ + e^-$ の散乱を表す際に適している。同様に、 (d) $c = 4$ や (e) $c = 5$ の座標系は Ps $^+ + \bar{p}$ の散乱を記述する上で好適である。本稿で述べる衝突エネルギー範囲では、Ps $^+ + \bar{p}$ のチャンネルは閉じているが、 (d) $c = 4$ や (e) $c = 5$ の座標系は後述の閉チャンネル関数 Φ_{ν} を介して仮想的な Ps $^+$ 形成

の寄与を取り込むために使用する。

$\text{Ps}(nl) + \bar{\text{H}}(NL)$ の散乱に対応する開チャンネル関数は、 $c = 1$ の座標系 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1, \rho_1)$ を用いて

$$\begin{aligned} \psi_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1, \rho_1) = & \\ & \mathcal{A}_{\text{asym}} \mathcal{R}_\alpha^{\text{Ps}(nl)}(r_1) \mathcal{R}_\alpha^{\bar{\text{H}}(NL)}(R_1) \mathcal{R}_\alpha^{\text{rel}}(\rho_1) \\ & \times \left[\left[Y_l(\hat{\mathbf{r}}_1) \otimes Y_L(\hat{\mathbf{R}}_1) \right]_\Lambda \otimes Y_\lambda(\hat{\rho}_1) \right]_{JM} \mathcal{S}_\alpha \quad (12) \end{aligned}$$

と定義する。 $\mathcal{R}_\alpha^{\text{Ps}(nl)}(r_1)$, $\mathcal{R}_\alpha^{\bar{\text{H}}(NL)}(R_1)$ はそれぞれ $\text{Ps}(nl)$, $\bar{\text{H}}(NL)$ の動径波動関数であり、既知の関数である。 $\mathcal{R}_\alpha^{\text{rel}}(\rho_1)$ は両者の相対運動の波動関数の動径部分で、後述の数値計算によって決定する。 $[\dots]_{JM}$ 内は球面調和関数の積を適切な Clebsch-Gordan 係数の積の重みで線形結合を取る [62] ことを意味し、 ψ_α の角度部分が全軌道角運動量の演算子 \hat{J}^2 および射影演算子 \hat{J}_z の固有関数となる。 $\mathcal{A}_{\text{asym}}$ は二つの陽電子の交換に対する反対称化演算子である。

\mathcal{S}_α はレプトンのスピン関数であり、陽電子 e_a^+ と電子 e^- がスピン量子数 S の Ps を形成している状態を考えると、

$$\mathcal{S}_\alpha = \left[\left[\xi_{\frac{1}{2}}(a) \otimes \xi_{\frac{1}{2}}(e) \right]_S \otimes \xi_{\frac{1}{2}}(b) \right]_{\Sigma, M_\Sigma} \quad (13)$$

である。 $\xi_{\frac{1}{2}}(a)$, $\xi_{\frac{1}{2}}(b)$, $\xi_{\frac{1}{2}}(e)$ はそれぞれ e_a^+ , e_b^+ , e^- のスピン関数である。 $S = 0$ が $p\text{-Ps}$, $S = 1$ が $o\text{-Ps}$ に対応する。 Σ と M_Σ はレプトンの全スピン角運動量とその量子化軸への射影成分で、散乱の前後で保存する。

終状態の $\bar{\text{H}}^+ + e^-$ の開チャンネル関数は $c = 2$ の座標系を用いて

$$\begin{aligned} \psi_\alpha(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_2, \rho_2) = & \\ & \mathcal{R}_\alpha^{\text{rel}}(\rho_2) \left[\phi_{\mathcal{L}=0}^{\bar{\text{H}}^+}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_2) \otimes Y_\lambda(\hat{\rho}_2) \right]_{JM} \mathcal{S}'_\alpha \quad (14) \end{aligned}$$

と書く。 $\phi_{\mathcal{L}=0}^{\bar{\text{H}}^+}$ は $\bar{\text{H}}^+$ の三体系波動関数であり、変分計算により精度よく求めておく。 $\bar{\text{H}}^+$ は二つの陽電子がスピン一重項を形成する際のみ、束縛エネルギー 0.75 eV の束縛状態一つを持つ。 $\mathcal{L} = 0$ は $\bar{\text{H}}^+$ が系全体として軌道角運動量 0 を持つことを明示的に示す意図で付記した。本研究で用いた $\phi_{\mathcal{L}=0}^{\bar{\text{H}}^+}$ は 574 個のガウス型基底関数で展開され、最も精密な変分計算による束縛エネルギーを 4×10^{-5} の精度で再現する

ように最適化した。 $\mathcal{R}_\alpha^{\text{rel}}(\rho_2)$ は $\bar{\text{H}}^+$ と e^- の相対運動の波動関数であり、 $\mathcal{R}_\alpha^{\text{rel}}(\rho_1)$ とともに後述の数値計算によって求める。

$\bar{\text{H}}^+$ の束縛状態がスピン一重項にのみ存在するため、 $\bar{\text{H}}^+ + e^-$ チャンネルにおけるレプトンのスピン関数 \mathcal{S}'_α は

$$\mathcal{S}'_\alpha = \left[\left[\xi_{\frac{1}{2}}(a) \otimes \xi_{\frac{1}{2}}(b) \right]_{S'=0} \otimes \xi_{\frac{1}{2}}(e) \right]_{\Sigma, M_\Sigma} \quad (15)$$

と書ける。 $S' = 0$ は二つの陽電子の合成スピン角運動量が 0 であることを示し、 \mathcal{S}'_α はそれ自体が陽電子の交換に対して反対称化されている。

本稿の計算ではハミルトニアン (9) がスピンに依存する演算子を含まないため、散乱の前後でスピン状態が保存する。したがって、 $\bar{\text{H}}(NL) + \text{Ps}(nl)$ の散乱において $\bar{\text{H}}$ を構成する陽電子と Ps を構成する陽電子がスピン一重項を組んでいる画分のみが $\bar{\text{H}}^+$ の生成に寄与する。式 (13) の \mathcal{S}_α と式 (15) の \mathcal{S}'_α の関係を整理すると、標的の Ps が $p\text{-Ps}$, $o\text{-Ps}$ のどちらの場合であっても、スピン関数 \mathcal{S}_α を持つ入射波の確率流のうち、 \mathcal{S}'_α に対応する画分は $1/4$ であることがわかる。したがって本研究では、 \mathcal{S}_α を \mathcal{S}'_α で置き換え、 $\bar{\text{H}}^+$ 生成断面積を求めた後、 $1/4$ 倍して実験値に相当する値を得る。

2.3 チャンネルの定義

ここまで、開チャンネル α の詳細を曖昧なまま議論を進めてきた。 α の定義を明確にするために、まず、全体の四体系について、パリティ P 、全軌道角運動量子数 J と量子化軸への射影成分 M を考える。これらは散乱の前後で保存する。

$\text{Ps}(nl)$ と $\bar{\text{H}}(NL)$ の衝突において、相対運動の軌道角運動量子数が λ_i であるとき、系全体のパリティは $P_i = (-1)^{l+L+\lambda_i}$ である。 $\bar{\text{H}}$ の基底状態のみを考える場合は、 $L = 0$ より $P_i = (-1)^{l+\lambda_i}$ となる。一方、終状態で $\bar{\text{H}}^+$ と e^- が λ_f 波で散乱する場合、 $\bar{\text{H}}^+$ のパリティは $P_{\bar{\text{H}}^+} = +1$ であるため、系全体のパリティは $P_f = P_{\bar{\text{H}}^+} \times (-1)^{\lambda_f}$ である。また、 $\bar{\text{H}}^+$ の全軌道

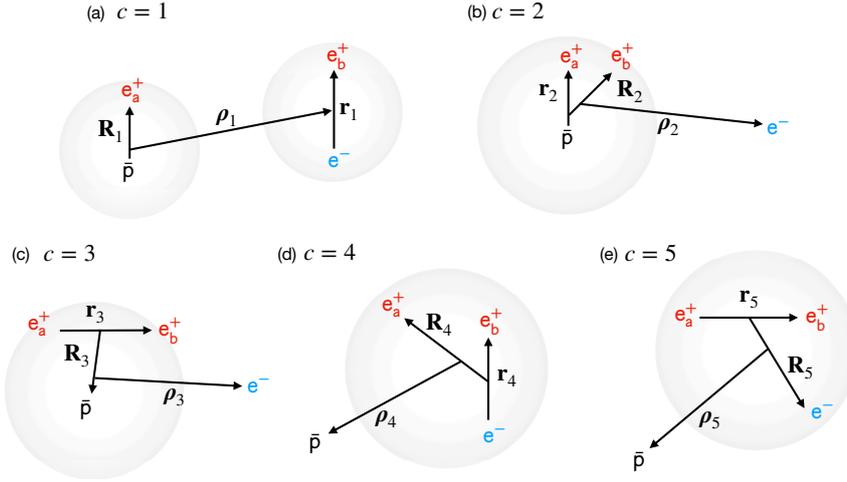


図 2: 計算に用いるヤコビ座標系. 灰色の円は特に記述に適した入射体または散乱体を表す. すなわち, $c = 1$ では $\bar{\text{H}}$ と Ps , $c = 2, 3$ は $\bar{\text{H}}^+$ と e^- , $c = 4, 5$ は Ps^+ と \bar{p} の散乱や多体相関を記述する上で有効である.

表 1: $\text{Ps} + \bar{\text{H}}$ 散乱において $\bar{\text{H}}^+$ 生成しきいエネルギーで開いているチャンネルを示す. \mathcal{F} は反応物・生成物のみを指定し, α は全軌道角運動量 J と相対運動の軌道角運動量 λ も指定する“詳細”チャンネルのラベルである.

\mathcal{F}	Fragments	channel α	λ	channel α	λ	channel α	λ
		($J = 0$)	($J = 0$)	($J = 1$)	($J = 1$)	($J \geq 2$)	($J \geq 2$)
1	$\text{Ps}(1s) + \bar{\text{H}}(1s)$	1	0	1	1	1	J
2	$\text{Ps}(2s) + \bar{\text{H}}(1s)$	2	0	2	1	2	J
3	$\text{Ps}(2p) + \bar{\text{H}}(1s)$	3	1	3	0	3	$J - 1$
				4	2	4	$J + 1$
4	$\text{Ps}(3s) + \bar{\text{H}}(1s)$	4	0	5	1	5	J
5	$\text{Ps}(3p) + \bar{\text{H}}(1s)$	5	1	6	0	6	$J - 1$
				7	2	7	$J + 1$
				8	1	8	$J - 2$
6	$\text{Ps}(3d) + \bar{\text{H}}(1s)$	6	2	9	3	9	J
				10		10	$J + 2$
7	$e^- + \bar{\text{H}}^+$	7	0	10	1	11	J

角運動量 $\mathcal{L} = 0$ より, $\lambda_f = J$ が成り立つ.

散乱の前後でパリティが保存するので, $P_i = P_f$ より $(-1)^{l+\lambda_i} = (-1)^J$ となる. すなわち, $\text{Ps}(nl)$ と $\bar{\text{H}}(1s)$ の衝突によって $\bar{\text{H}}^+$ が生成する部分波の軌道角運動量 λ_i は, J に依存して制約を受ける. 例えば, $\text{Ps}(3d)$ と $\bar{\text{H}}(1s)$ の $J = 2$ の衝突を考えると, J の保存則だけを考えれば $\lambda_i = 0-4$ の値が可能であるが, $P_i = P_f$ より $\lambda_i = 0, 2, 4$ の部分波だけが $\bar{\text{H}}^+$ を生成可能である.

本稿ではまず, 生成物・反応物の種類によってチャンネル \mathcal{F} を定義する. $\bar{\text{H}}^+$ の生成しきい

エネルギー直上の散乱では, $\text{Ps}(1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d) + \bar{\text{H}}(1s)$ のチャンネルが開いているため, これらを順に $\mathcal{F} = 1-6$ とし, $\bar{\text{H}}^+ + e^-$ のチャンネルを $\mathcal{F} = 7$ とする. 次に, J ごとに“詳細”チャンネル α を相対運動の軌道角運動量量子数 λ を指定して定義する. α は $\bar{\text{H}}^+$ 生成が可能部分波のみを考え, 二つの陽電子は常にスピン一重項を組む. 表 1 に \mathcal{F} と α の関係を整理した. $J = 0$ の場合には, α の数 ($\alpha_{\max}^{(J)}$) は \mathcal{F} の数に一致するが, $J \geq 2$ では $\alpha_{\max}^{(J)}$ は 11 に増加する.

2.4 閉チャンネル関数 Φ_v の計算

式 (11) の Φ_v はガウス関数展開法 (Gaussian expansion method) [63–65] により計算する. 図 2 に示した 5 種類の座標系で記述されるガウス型基底関数により,

$$\begin{aligned} \Phi_v = & \mathcal{A}_{\text{asym}} \sum_{c=1}^5 \sum_{l_c L_c \lambda_c} \sum_{n_c N_c \nu_c} A_{c n_c N_c \nu_c l_c L_c \lambda_c}^{(v)} \\ & \times r_c^{l_c} R_c^{L_c} \rho_c^{\lambda_c} \exp\left(-\frac{r_c^2}{r_{n_c}^2} - \frac{R_c^2}{R_{N_c}^2} - \frac{\rho_c^2}{\rho_{\nu_c}^2}\right) \\ & \times \left[\left[Y_{l_c}(\hat{\mathbf{r}}_c) \otimes Y_{L_c}(\hat{\mathbf{R}}_c) \right]_{\Lambda_c} \otimes Y_{\lambda_c}(\hat{\boldsymbol{\rho}}_c) \right]_{JM} \mathcal{S}'_{\alpha} \end{aligned} \quad (16)$$

と展開する. c は座標系, l_c, L_c, λ_c は内部軌道角運動量量子数, Λ_c は l_c と L_c の合成角運動量量子数である. ガウス型基底関数の広がりを表す非線形係数 $r_{n_c}, R_{N_c}, \rho_{\nu_c}$ は, 展開範囲内で等比数列で与える. これにより, 波動関数の近距離での複雑な変化から遠距離での穏やかな変化まで効率的に記述することができる. Rayleigh-Ritz の変分法により固有エネルギーを最小化するように線形係数 $A_{c n_c N_c \nu_c l_c L_c \lambda_c}^{(v)}$ を決定する. 固有関数系 $\{\Phi_v\}$ は

$$\langle \Phi_{v'} | H | \Phi_v \rangle = E_v \delta_{v'v} \quad (17)$$

を満たす. また, $\{\Phi_v\}$ は規格直交系をなし,

$$\langle \Phi_{v'} | \Phi_v \rangle = \delta_{v'v} \quad (18)$$

を満たす.

式 (16) に取り込む基底関数の内部軌道角運動量の組み合わせを図 3(a) に示した. ヤコビ座標のベクトルに付記した数値は l_c, L_c の値であり, 例えば Group I は $c = 1$ の座標系で記述され, s 状態 ($L_c = 0$) の $\bar{\text{H}}$ と s, p, d 状態 ($l_c = 0, 1, 2$) の Ps の相関を取り込む基底関数系を図示している. Group II は $\Lambda_c = 0$ に固定されており, $\bar{\text{H}}^+$ と e^- の相関を取り込む基底関数系である. Group III は $L_c = 1$ を含み, 衝突中の $\bar{\text{H}}$ の仮想励起を記述する. Group IV は衝突中の仮想的な Ps^+ 形成を, Group V は $\bar{\text{H}}^+$ の変形を記述する. Φ_v を展開している基底関数の数は J に依存して 40,000–60,000 程度で

ある.

ガウス型基底関数は遠方で振幅が 0 になるため, 連続状態に対応するエネルギー領域であっても, 式 (17) によって得られる固有エネルギー E_v は離散的になる. 図 3(b) に $\{E_v\}$ の例を図示する. 束縛状態のエネルギー準位はよく再現されているが, $\text{Ps}(1s) + \bar{\text{H}}(1s)$ のしきいエネルギーより上の領域では本来連続の準位が離散化されていることが分かる. 式 (11) に示したように, これらの異なる固有エネルギーを持つ閉チャンネル関数 Φ_v を重み b_v で重ね合わせることで, 散乱波動関数における衝突中の多体相関を記述する. 基底関数系の最適化の際は, 束縛状態のエネルギーだけでなく, 反応しきいエネルギー付近に存在する共鳴状態のエネルギー・幅も指標となる. 後述するように, 複素座標回転法など, 散乱計算とは独立な方法によって共鳴状態のエネルギー・幅を計算し, 散乱計算との整合性を確認した.

2.5 散乱行列の計算

散乱波動関数 (11) 中の b_v 係数を書き下すため, 次の射影を計算する:

$$\left\langle \Phi_{v'} \left| H - E \right| \sum_{\alpha=1}^{\alpha_{\text{max}}^{(J)}} \psi_{\alpha} + \sum_{v=1}^{v_{\text{max}}} b_v \Phi_v \right\rangle = 0. \quad (19)$$

ここで, 閉チャンネル関数の和は $\alpha = 1$ から $\alpha_{\text{max}}^{(J)}$ までとした. $\alpha_{\text{max}}^{(J)}$ は表 1 の通り, 全軌道角運動量量子数 J に応じて最大 11 である. v_{max} は $E_{v_{\text{max}}}$ が計算するエネルギー範囲より十分高い値となるように設定し, v_{max} に対して断面積の収束を確認する. $\{\Phi_v\}$ についての式 (17) および (18) を用いると, 式 (19) は

$$b_v = \frac{1}{E - E_v} \left\langle \Phi_v \left| H - E \right| \sum_{\alpha=1}^{\alpha_{\text{max}}^{(J)}} \psi_{\alpha} \right\rangle \quad (20)$$

と変形できる. ただし, b_v は未知の開チャンネル関数 ψ_{α} を含んでいるため, この段階では形式的な式である.

式 (11) について,

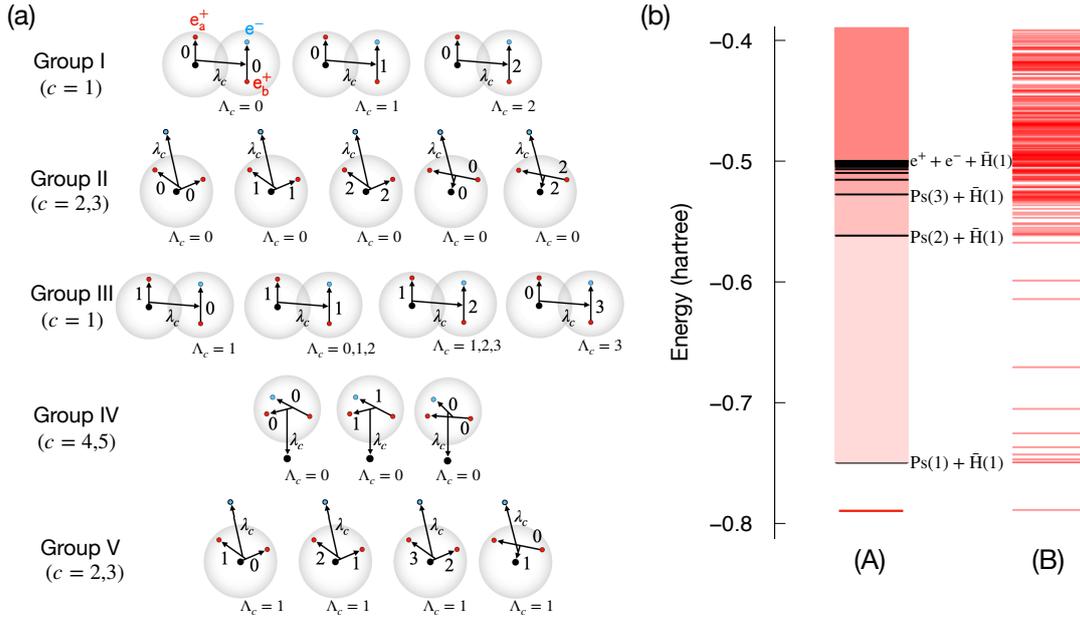


図 3: (a) 閉チャンネル関数 (16) に用いる内部軌道角運動量 l_c , L_c , λ_c , Λ_c の組み合わせを物理的な描像ごとにグループに分けて示した。ベクトルに付記した数値は l_c , L_c を表す。(b) $\text{Ps} + \bar{\text{H}}$ 四体系の連続状態エネルギーを系列 A に、式 (17) によって得られる離散化された連続状態エネルギー E_v の例を系列 B に示した。Ps, $\bar{\text{H}}$ に付記した括弧内の数値は系の主量子数を表す。

$$\left\langle \mathcal{R}_{\alpha'}^{\text{Ps}(nl)}(r_1) \mathcal{R}_{\alpha'}^{\bar{\text{H}}(NL)}(R_1) \mathcal{Y}_{\alpha'} \left| H - E \right| \sum_{\alpha=1}^{\alpha_{\max}^{(J)}} \psi_{\alpha} + \sum_{v=1}^{v_{\max}} b_v \Phi_v \right\rangle_{\rho_1} = 0 \quad (\alpha' = 1, 2, \dots, \alpha_{\max}^{(J)} - 1) \quad (21)$$

$$\left\langle \left[\phi_{\mathcal{L}=0}^{\bar{\text{H}}^+}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_2) \otimes Y_{\lambda}(\hat{\rho}_2) \right]_{JM} \left| H - E \right| \sum_{\alpha=1}^{\alpha_{\max}^{(J)}} \psi_{\alpha} + \sum_{v=1}^{v_{\max}} b_v \Phi_v \right\rangle_{\rho_2} = 0 \quad (\alpha' = \alpha_{\max}^{(J)}) \quad (22)$$

を考える。 \mathcal{Y}_{α} は式 (12) 中の球面調和関数部分を略記した。スピン関数はブラ・ケットの双方で同じであり、ハミルトニアンにスピン演算子を含まないため省略した。 $\langle \dots \rangle_{\rho_c}$ は $\mathbf{r}_c = r_c \hat{\mathbf{r}}_c$, $\mathbf{R}_c = R_c \hat{\mathbf{R}}_c$, $\boldsymbol{\rho}_c = \rho_c \hat{\boldsymbol{\rho}}_c$ の 3 つのヤコビ座標のうち、 ρ_c 以外の 8 次元について積分することを示す。式 (20) による b_v を代入すると、式 (21) と式 (22) はそれぞれ、

$$\left\langle \mathcal{R}_{\alpha'}^{\text{Ps}(nl)}(r_1) \mathcal{R}_{\alpha'}^{\bar{\text{H}}(NL)}(R_1) \mathcal{Y}_{\alpha'} \left| H - E \right| \sum_{\alpha=1}^{\alpha_{\max}^{(J)}} \psi_{\alpha} \right\rangle_{\rho_1} + \sum_{v=1}^{v_{\max}} \frac{1}{E - E_v} \left\langle \mathcal{R}_{\alpha'}^{\text{Ps}(nl)}(r_1) \mathcal{R}_{\alpha'}^{\bar{\text{H}}(NL)}(R_1) \mathcal{Y}_{\alpha'} \left| H - E \right| \Phi_v \right\rangle_{\rho_1} \left\langle \Phi_v \left| H - E \right| \sum_{\alpha=1}^{\alpha_{\max}^{(J)}} \psi_{\alpha} \right\rangle = 0, \quad (23)$$

$$\left\langle \left[\phi_{\mathcal{L}=0}^{\bar{\text{H}}^+}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_2) \otimes Y_{\lambda}(\hat{\rho}_2) \right]_{JM} \left| H - E \right| \sum_{\alpha=1}^{\alpha_{\max}^{(J)}} \psi_{\alpha} \right\rangle_{\rho_2} + \sum_{v=1}^{v_{\max}} \frac{1}{E - E_v} \left\langle \left[\phi_{\mathcal{L}=0}^{\bar{\text{H}}^+}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_2) \otimes Y_{\lambda}(\hat{\rho}_2) \right]_{JM} \left| H - E \right| \Phi_v \right\rangle_{\rho_2} \left\langle \Phi_v \left| H - E \right| \sum_{\alpha=1}^{\alpha_{\max}^{(J)}} \psi_{\alpha} \right\rangle = 0 \quad (24)$$

と書ける。

開チャンネル関数に含まれる相対運動の動径関数 $\mathcal{R}_{\alpha}^{\text{rel}}(\rho_c)$ を

$$\mathcal{R}_\alpha^{\text{rel}}(\rho_c) = \frac{\chi_\alpha(\rho_c)}{\rho_c} \quad (c = 1, 2) \quad (25)$$

と書くと、 $\mathcal{R}_\alpha^{\text{rel}}(\rho_c)$ が原点で発散しないためには $\chi_\alpha(\rho_c)$ は

$$\chi_\alpha(\rho_c) \xrightarrow{\rho_c \rightarrow 0} 0 \quad (26)$$

を満たす必要がある。また、 $\chi_\alpha(\rho_c)$ の遠方での散乱の境界条件は

$$\chi_\alpha(\rho_c) \xrightarrow{\rho_c \rightarrow \infty} u_\lambda^{(-)}(k_\alpha \rho_c) \delta_{\alpha\alpha_i} - \sqrt{\frac{v_{\alpha_i}}{v_\alpha}} S_{\alpha\alpha_i}^{(J)} u_\lambda^{(+)}(k_\alpha \rho_c) \quad (27)$$

である。ここで、 $u_\lambda^{(\mp)}$ は内向波・外向波に対応する Riccati-Hankel 関数または Coulomb-Hankel 関数である。 v_α は詳細チャンネル α の相対運動の速度で、 $S_{\alpha\alpha_i}^{(J)}$ は J ごとに定める詳細チャンネル α_i から α への散乱行列要素である。 k_α は相対運動の散乱波の波数である。式 (23), (24) を χ_α を用いて整理すると、

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{d\rho_{c_i}^2} - \frac{\lambda_i(\lambda_i + 1)}{\rho_{c_i}^2} - 2\mu_i U_i(\rho_{c_i}) + k_i^2 \right) \chi_i(\rho_{c_i}) \\ & + \sum_{f \in \{\alpha\}} \left(\frac{2\mu_i}{2\mu_f} \right) \int d\rho_{c_f} \left[W^{(1)}(\rho_{c_i}, \rho_f) \left(\frac{d^2}{d\rho_{c_f}^2} - \frac{\lambda_f(\lambda_f + 1)}{\rho_{c_f}^2} + k_f^2 \right) - 2\mu_f W^{(2)}(\rho_i, \rho_f) \right] \chi_f(\rho_{c_f}) \\ & - 2\mu_i \sum_v \sum_{f \in \{\alpha, \alpha_i\}} \int d\rho_f \frac{W_v^{(3)}(\rho_i, \rho_f)}{E - E_v} \chi_f(\rho_f) = 0 \end{aligned} \quad (28)$$

となる。添字記号の簡略化のため、始状態 α_i に属するパラメータには i を、終状態 α に属するパラメータには f を付記した。 $U_i(\rho_{c_i})$ は局所ポテンシャルで、衝突粒子間の静電的な相互作用を記述する。 $W^{(1,2)}(\rho_{c_i}, \rho_f)$ は異なる詳細チャンネル間の開チャンネル関数を結びつける積分核である。 $W_v^{(3)}(\rho_i, \rho_f)$ は閉チャンネル関数 Φ_v を用いて計算され、衝突中の粒子間の多体相関を開チャンネル関数と紐付ける役割を果たす。

実際の計算では ρ_c の範囲を十分大きく（本稿の計算では $800a_B$ 程度）とり、 $\rho_c = 0$ から $\rho_c = \rho_c^{\text{max}}$ までをグリッドに分け、 $\chi_\alpha(\rho_c)$ を数値的に求める。式 (28) を全ての開チャンネルを始状態にとって立てると χ_α に関する $\alpha_{\text{max}}^{(J)}$ 本の連立微積分方程式となる（ $J=0$ で $\alpha_{\text{max}}^{(J)} = 7$ 、 $J=0$ で $\alpha_{\text{max}}^{(J)} = 10$ 、 $J \geq 2$ で $\alpha_{\text{max}}^{(J)} = 11$ ）。積分・微分操作を行列計算に置き換え、境界条件 (26), (27) を課して差分法の一つである compact finite difference method [66] を用いて解 $\chi_\alpha(\rho_c)$ を求める。数値的に得られた $\chi_\alpha(\rho_c)$ から散乱行列要素 $S_{\alpha\alpha_i}^{(J)}$ を算出する。この際、散乱行列要素 $S_{\alpha\alpha_i}^{(J)}$ が遠方での境界条件への接続

距離に対して変化しないことや、閉チャンネル関数の基底関数系、取り込む状態数 v_{max} に対して収束することを確認した。 $W_v^{(3)}(\rho_i, \rho_f)$ を含む積分項は、衝突エネルギー E に依存し、 v に対する和を取る必要があるため、積分核 $W^{(1,2)}(\rho_i, \rho_f)$ を含む項に比べて格段に計算時間を要する。本研究では、 $W_v^{(3)}(\rho_i, \rho_f)$ を計算に必要な動径グリッド ρ_i, ρ_f 上の行列としてあらかじめ格納し、二分探索による呼出を実装することで計算時間の短縮を行った。

本稿で述べた計算法の特徴としては、散乱波動関数に、全ハミルトニアンを式 (17) のように対角化する閉チャンネル関数 $\{\Phi_v\}$ を組み込んでいる点が挙げられる。例えば、緊密結合法 [67] では衝突する系それぞれの固有関数を用いて衝突中の粒子相関を記述するが、 $\{\Phi_v\}$ では図 3(a) に示すような様々な粒子間相関や粒子配置の組替の効果を効率的に記述する。式 (16) の基底関数展開は共鳴状態のエネルギー・幅を計算する際にも有効で、 $\{\Phi_v\}$ が直接散乱波動関数に組み込まれるため、共鳴散乱断面積の計算とも相性が良い。開チャンネル関数

ψ_α は閉チャンネル関数 $\{\Phi_\nu\}$ と重なりを持ち、空間を明確に切り分ける R 行列法 [68] とは異なる。

本稿では、詳細チャンネル α_i から α への散乱断面積を求めて合算し、実験上重要な生成物・反応物のみを指定するチャンネル \mathcal{F}_i から別のチャンネル \mathcal{F} への反応断面積を求める。 α_i から α への散乱断面積は

$$\sigma_{\alpha\alpha_i}^{(J)} = \frac{\pi}{k_{\alpha_i}^2} |\delta_{\alpha\alpha_i} - S_{\alpha\alpha_i}^{(J)}|^2 \quad (29)$$

である。 k_{α_i} はチャンネル α_i での相対運動の波数である。 $\text{Ps}(n_i l_i) + \bar{\text{H}}(N_i L_i)$ の衝突を考えると、チャンネル \mathcal{F}_i ($\mathcal{F}_i \neq \mathcal{F}$) から \mathcal{F} への散乱断面積は

$$\sigma_{\mathcal{F}\mathcal{F}_i} = \sum_J \frac{(2J+1)}{(2l_i+1)(2L_i+1)} \sum_{\alpha \in \{\mathcal{F}, J\}} \sigma_{\alpha\alpha_i \{\mathcal{F}_i, J\}}^{(J)} \quad (30)$$

と書ける。ここで、 $(2l_i+1)$, $(2L_i+1)$ は Ps と $\bar{\text{H}}$ の多重度であり、 $\alpha \in \{\mathcal{F}, J\}$ は J ごとに定義される詳細チャンネル α のうち、チャンネル \mathcal{F} で指定される生成物に対応するものを指す。

3. 結果と考察

3.1 Ps- $\bar{\text{H}}$ 散乱断面積と共鳴散乱

まず、 $\text{Ps}(1s)$ と $\bar{\text{H}}(1s)$ の S 波弾性散乱断面積を計算した。図 4(a) に Ps の励起しきいエネルギー以下の衝突エネルギー範囲で弾性散乱断面積を示す。低エネルギー極限への外挿によって散乱長を求めると $4.329a_B$ であり、これは異なる計算法を用いた先行研究の値 [33, 36, 48] (例えば、 $4.334a_B$ [36]) とよく一致している。

S 波弾性散乱断面積は 0.15 hartree, 0.18 hartree の付近で断面積の振る舞いが変化している。図 4(b) はこのエネルギー領域を拡大したもので、Kohn の変分法を用いた先行研究 [36] の結果とも概ね一致している。図 4(c) に同じエネルギー領域での散乱の位相シフトを示す。断面積の変化が見られるエネルギーで位相シフトが急峻に π 変化しており、共鳴状態の

存在を示している。これらの共鳴状態は $\bar{\text{H}}^+$ をコアとして e^- が結合した状態であり、バックグラウンド位相シフトとの結合によって断面積の振る舞いが Lorentzian から変化し、Fano プロファイルが現れている。 0.18 hartree の付近の断面積の振る舞いは先行研究 [36] に比べて低エネルギー側へシフトしているが、これは本研究で用いた閉チャンネル関数の基底関数系がより高精度に更新された結果であると考えられる。

$\text{Ps}(1s) + \bar{\text{H}}(1s)$ の S 波共鳴散乱に着目して、図 5(a) に $\text{Ps}(n=2)$ 励起しきいエネルギー付近の散乱断面積を示した。 5.1 eV 以上の衝突エネルギーでは、 $\text{Ps}(2s, 2p)$ 状態へ励起する非弾性散乱チャンネルが開く。 $\text{Ps}(1s) + \bar{\text{H}}(1s)$ の S 波散乱では、このエネルギー領域で非弾性散乱断面積は弾性散乱断面積に比べ小さいが、図 5(b) の拡大図から分かるとおり、共鳴散乱が起きた際に非弾性散乱断面積も増大している。また、断面積の最大値で比べると、 $\text{Ps}(2p)$ への励起散乱断面積が $\text{Ps}(2s)$ への励起散乱断面積より大きいことも見てとれる。

共鳴状態のエネルギーとその幅は実スケールリング法 [69–71] や複素座標回転法 [72] といった別の方法によっても調べることができる。本研究では、複素座標回転法を用いて $\text{Ps}\bar{\text{H}}$ 四体系の共鳴エネルギーと幅を計算し、散乱断面積の振る舞いと比較した。複素座標回転法によって得られた共鳴エネルギーと幅を図 5 の上部に橙色の誤差棒つきの点で示した。共鳴散乱が起こる衝突エネルギーとよく対応しているほか、断面積の変化が起きるエネルギー範囲と共鳴幅も概ね一致している。散乱行列に関する Breit-Wigner の共鳴公式

$$S_{\alpha\alpha_i}^{(J)}(E) = S_{\alpha\alpha_i}^{(\text{bg})} - i \frac{\gamma_\alpha \gamma_{\alpha_i}}{E - E_r + i\Gamma/2} \quad (31)$$

を用いて共鳴散乱の弾性・非弾性断面積を解析すると、共鳴エネルギー E_r および全幅 Γ を得ることができる。なお、 $S_{\alpha\alpha_i}^{(\text{bg})}$, γ_α , γ_{α_i} は複素数の定数、 i は虚数単位である。共鳴の全幅は $\Gamma = \sum_\alpha |\gamma_\alpha|^2$ の関係を満たす。散乱断面積

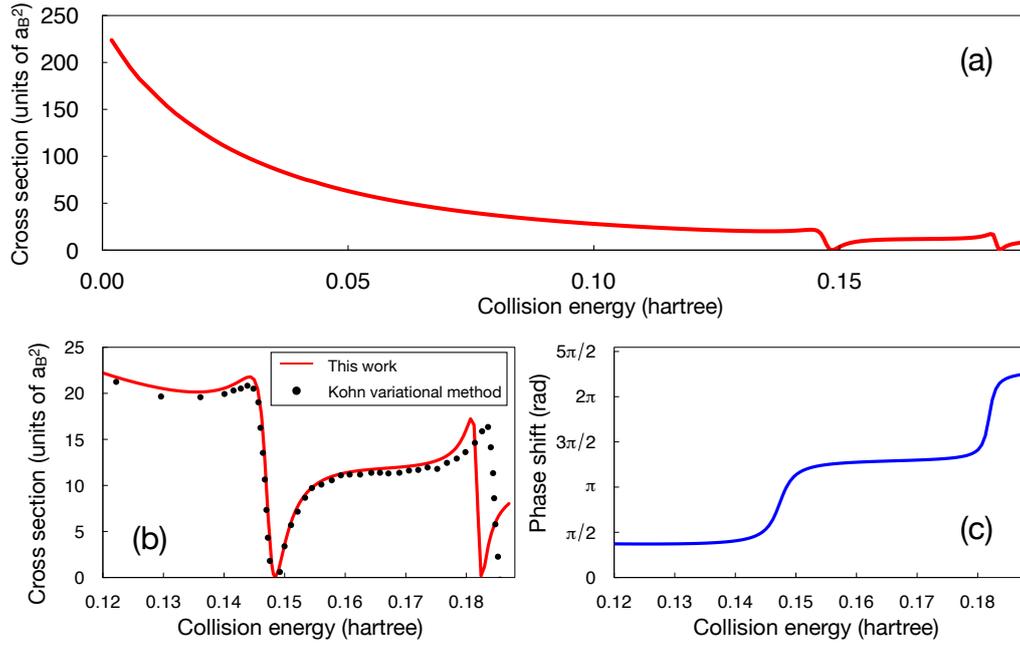


図 4: (a) $\text{Ps}(1s) + \bar{\text{H}}(1s)$ 衝突の S 波弾性散乱断面積, (b) 共鳴散乱領域の拡大図, (c) 共鳴散乱領域の位相シフトの変化を示す. (b) の先行研究は文献 [36] の図を読み取って比較した.

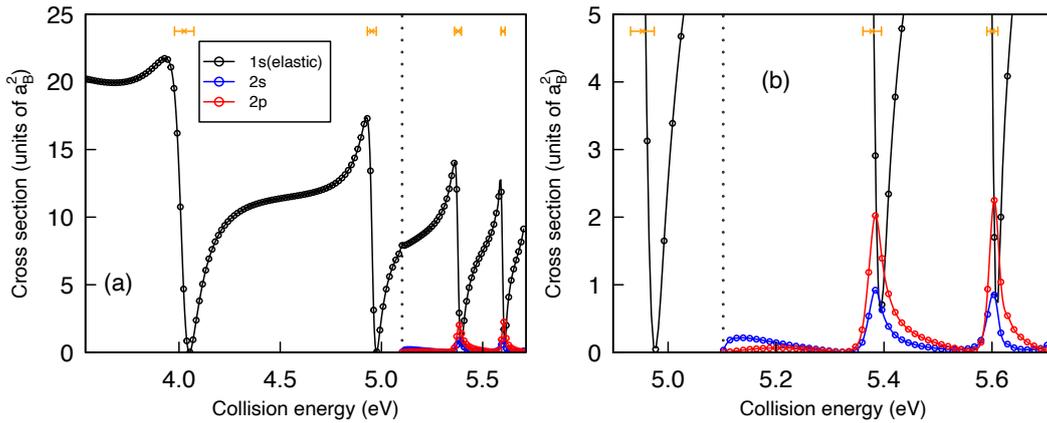


図 5: (a) $\text{Ps}(1s) + \bar{\text{H}}(1s)$ 衝突の S 波散乱断面積の Ps 第一励起しきいエネルギー付近の振る舞い. (b) に (a) の拡大図を示す. 橙色の点は複素座標回転法によって求めた共鳴エネルギーを, 誤差棒は共鳴幅を示す.

と Breit-Wigner の共鳴公式から得られた共鳴状態のエネルギー (幅) は低エネルギー側から順に -0.60248 (0.0036), -0.56783 (0.0015), -0.55213 (0.0010), -0.54389 (0.0006) hartree であった. 複素座標回転法によって計算された共鳴状態のエネルギー (幅) は -0.60249 (0.0034), -0.56787 (0.0015), -0.55219 (0.0011), -0.54394 (0.0009) hartree であり, 共鳴幅にわずかな差があるものの, よい一致を示した.

3.2 $\bar{\text{H}}^+$ 生成過程と競合過程

散乱断面積の計算に必要な部分波の数について, 半古典的な見積もりを行う. 衝突の相対運動の波数を k_i , 衝突径数を b とすると, 部分波の角運動量子数 λ_i は

$$\lambda_i \simeq bk_i \quad (32)$$

と近似できる. $\bar{\text{H}}^+$ 生成しきいエネルギー直上 0.1 eV 程度を考えると, 典型的な k_i は $\text{Ps}(n=1)$ 散乱で $k_i \approx 0.94$ a.u., $\text{Ps}(n=2)$ 散

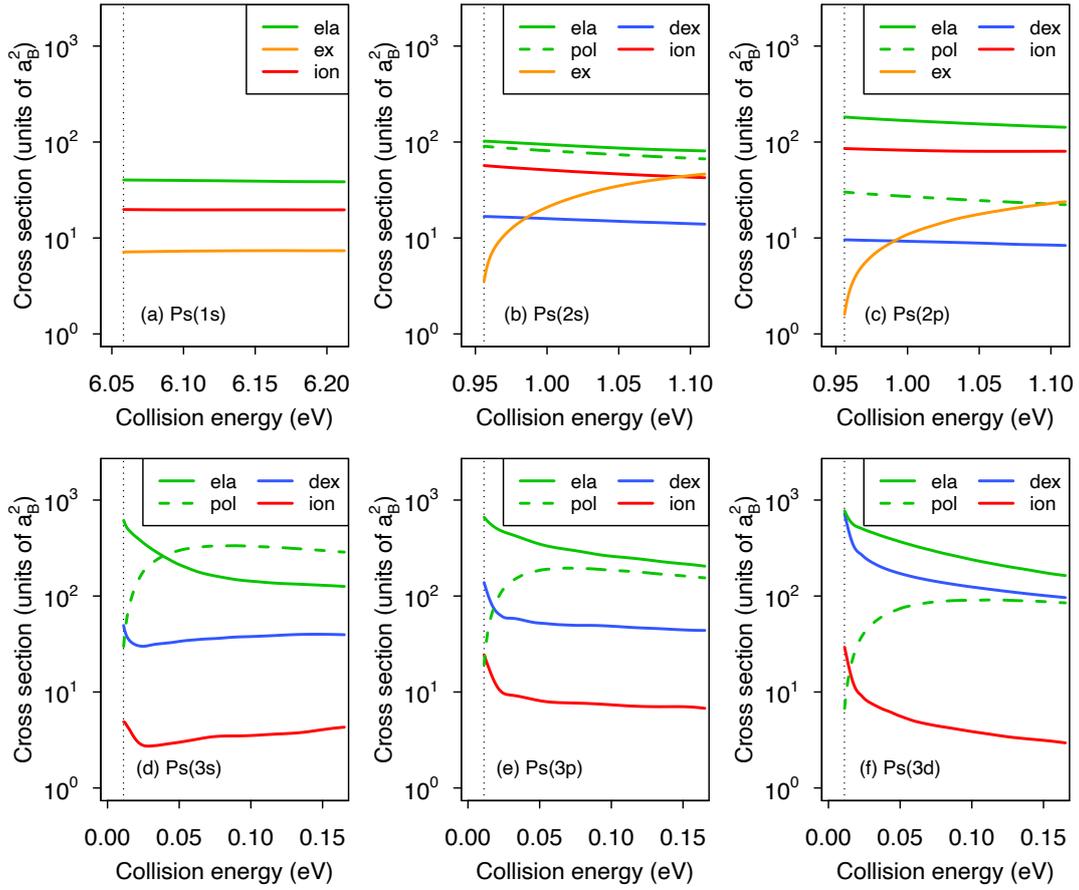


図 6: $\bar{\text{H}}^+$ 生成しきいエネルギー付近の $\text{Ps}(nl) + \bar{\text{H}}(1s)$ 散乱断面積を Ps の量子状態ごとに示した. 凡例は ela: 弾性散乱, ex: Ps の励起散乱, ion: $\bar{\text{H}}^+$ 生成反応, dex: Ps の脱励起散乱, pol: (脱)分極散乱に対応する. 垂直破線は $\bar{\text{H}}^+$ 生成しきいエネルギーを示す.

乱で $k_i \approx 0.37$ a.u., $\text{Ps}(n=3)$ 散乱で $k_i \approx 0.06$ a.u. である. 衝突径数 b はファンデルワールス長 R_{vdW} [73, 74] を用いて

$$b = 2R_{\text{vdW}} = \left(2\mu_{\bar{\text{H}}, \text{Ps}} C_6^{(nl)}\right)^{1/4} \quad (33)$$

あるいは反応物の半径の和として

$$b = \langle r_{\bar{\text{H}}(1s)} \rangle + \frac{1}{2} \langle r_{\text{Ps}(nl)} \rangle \quad (34)$$

と見積もる. $\mu_{\bar{\text{H}}, \text{Ps}} = 1.9978$ は $\bar{\text{H}}$ と Ps の換算質量, $C_6^{(nl)}$ は $\text{Ps}(nl)$ と $\bar{\text{H}}(1s)$ の間の分散力の係数である. $\langle r_{\bar{\text{H}}(1s)} \rangle$, $\langle r_{\text{Ps}(nl)} \rangle$ はそれぞれ, $\bar{\text{H}}(1s)$, $\text{Ps}(nl)$ の粒子間距離の期待値である. Ps では重心が粒子間に存在するため, 半径として $\langle r_{\text{Ps}(nl)} \rangle / 2$ を用いた.

$\text{Ps}(n=1)$ 散乱に必要な部分波は, $C_6^{(1s)} = 34.785$ [75] を用いると, 式 (32) より $\lambda_i \approx 3.2$ と

なる. b を式 (34) で見積もった場合, $\lambda_i \approx 2.8$ である. $C_6^{(nl)}$ は $n \geq 2$ について先行研究がないが, 粗い近似で Ps の体積に比例すると仮定すると, $\text{Ps}(n=2)$ 散乱で $\lambda_i \approx 2.8$, $\text{Ps}(n=3)$ 散乱で $\lambda_i \approx 0.95$ となる. b を式 (34) で見積もった場合でも $\text{Ps}(n=2)$ 散乱で $\lambda_i \approx 3.6$, $\text{Ps}(n=3)$ 散乱で $\lambda_i \approx 1.1$ である. したがって, $\text{Ps}(n=1, 2)$ 散乱が最も部分波を多く必要とし, $\text{Ps}(n=3)$ 散乱では S 波・P 波散乱が主となることが予見される.

$\bar{\text{H}}^+$ 生成しきいエネルギー以上の衝突エネルギーでの計算結果を図 6 に示す. 衝突のエネルギー領域は Ps の量子状態に応じて異なるが, 生成した $\bar{\text{H}}^+$ のエネルギーが共通である. 部分波展開による散乱断面積は $\text{Ps}(1s) + \bar{\text{H}}(1s)$ の衝突では $\lambda_i \leq 4$, $\text{Ps}(2s, 2p) + \bar{\text{H}}(1s)$ の衝突では

$\lambda_i \leq 6$, $\text{Ps}(3s, 3p, 3d) + \bar{\text{H}}(1s)$ の衝突では $\lambda_i \leq 2$ の範囲で収束することを確認した. 例えば, $\bar{\text{H}}^+$ 生成しきいエネルギーの 0.01 eV 上の衝突エネルギーで比較すると, 最大の部分波の寄与は大きいものでも 5% 程度, $\text{Ps}(3s, 3p, 3d) + \bar{\text{H}}(1s)$ の衝突では 0.2% 以下であった.

図 6(a) は $\text{Ps}(1s) + \bar{\text{H}}(1s)$ の散乱断面積を示す. $\bar{\text{H}}^+$ 生成断面積は弾性散乱断面積について大きな断面積を持ち, Ps の励起散乱断面積よりも大きい. ここで, Ps の励起散乱断面積は, 式 (30) の断面積を用いて $\sigma_{\text{ex}} = \sigma_{21} + \sigma_{31} + \sigma_{41} + \sigma_{51} + \sigma_{61}$ であり, $\text{Ps}(n = 2)$ および $\text{Ps}(n = 3)$ への励起が全て合算されている. ただし, $\text{Ps}(n = 3)$ への励起は $\text{Ps}(n = 2)$ への励起に比べて一桁程度小さく, 励起散乱断面積の大部分が $\text{Ps}(n = 2)$ への励起である. $\bar{\text{H}}^+$ の生成しきいエネルギーは 6.0486 eV であるが, 解離する電子と $\bar{\text{H}}^+$ の間にクーロン引力が働くため, Wigner のしきい則 [76] に合致するように, $\bar{\text{H}}^+$ の生成断面積はしきいエネルギーでも 0 でない有限の値を持つ.

図 6(b)(c) に $\text{Ps}(2s, 2p) + \bar{\text{H}}(1s)$ の散乱断面積を示す. この場合にも, $\bar{\text{H}}^+$ 生成断面積は弾性散乱断面積について大きな断面積を持つ. $\text{Ps}(1s) + \bar{\text{H}}(1s)$ との違いとして, $\text{Ps}(n = 2)$ は 2s 状態と 2p 状態が縮退しているため, Ps の内部軌道角運動量のみを変化させる分極・脱分極過程が存在する. $\text{Ps}(2s)$ 散乱の場合には分極散乱断面積は弾性散乱断面積と同程度に大きい. 一方, $\text{Ps}(2p)$ 散乱の脱分極散乱断面積は弾性散乱断面積に比べて小さい. $\text{Ps}(2s, 2p) + \bar{\text{H}}(1s)$ 散乱における励起散乱断面積 $\sigma_{\text{ex}} = \sigma_{42} + \sigma_{52} + \sigma_{62}$ は全て $\text{Ps}(n = 3)$ への励起である. 図 1 で言及したように, $\text{Ps}(n = 3) + \bar{\text{H}}(1s)$ チャンネルのしきいエネルギーは $\bar{\text{H}}^+ + e^-$ のしきいエネルギーと近接している. しきいエネルギー付近の吸熱反応の散乱断面積は終状態の相対運動の波数

k_f に比例するため, σ_{ex} がしきいエネルギー付近から立ち上がっている様子が確認できる. しきいエネルギー付近では $\text{Ps}(n = 2)$ の脱励起散乱断面積が励起散乱断面積より大きい, エネルギーが高くなると励起散乱断面積が上回るようになる.

$\text{Ps}(n = 3) + \bar{\text{H}}(1s)$ の散乱では各反応断面積の関係は $\text{Ps}(n = 1, 2)$ 散乱と異なる. 図 6(d)(e)(f) に $\text{Ps}(3s, 3p, 3d) + \bar{\text{H}}(1s)$ の散乱断面積を示す. 弾性散乱断面積, 脱励起散乱断面積, (脱) 分極散乱断面積のいずれより $\bar{\text{H}}^+$ 生成断面積が小さく, $\bar{\text{H}}^+$ 生成断面積の絶対値も $\text{Ps}(n = 1, 2)$ 散乱での $\bar{\text{H}}^+$ 生成断面積に比べて小さい. ただし, $\bar{\text{H}}^+$ 生成しきいエネルギーでの弾性散乱断面積は $\text{Ps}(n = 1, 2)$ 散乱に比べて大きく, $\text{Ps}(3s) + \bar{\text{H}}(1s)$ の分極散乱断面積も $\text{Ps}(2s) + \bar{\text{H}}(1s)$ のそれに比べて大きいなど, $\bar{\text{H}}^+$ 生成断面積以外の弾性散乱・非弾性散乱断面積は $\text{Ps}(n = 3)$ 散乱で比較的大きな値となっている. なお, $\text{Ps}(n = 3) + \bar{\text{H}}(1s)$ 散乱の脱励起過程は低速衝突での発熱反応であるため, 断面積は始状態の相対運動の波数 k_i に反比例し, 発散する. しかし, $\bar{\text{H}}^+ + e^-$ のしきいエネルギーが $\text{Ps}(n = 3) + \bar{\text{H}}(1s)$ のしきいエネルギーよりわずかに高いため, $\bar{\text{H}}^+$ 生成しきいエネルギーでは有限の値である.

図 7 に, 本研究で計算した $\bar{\text{H}}^+$ 生成断面積を先行研究と比較した. 本研究で得られた $\bar{\text{H}}^+$ 生成断面積は, first Born approximation (FBA) の計算 [42] と大きく異なる. 摂動法を基盤にした先行研究 [43] としては, continuum distorted wave-final state (CDW-FS) 理論を用いた計算 [43] もあるが, 摂動的計算は本来低速散乱の記述には適していない*1. CDW-FS の結果は本研究の結果と数倍程度の範囲内で近い断面積を与えているものの, Ps の量子状態と断面積の関係には差も見られる. 例えば, $\text{Ps}(n = 3) + \bar{\text{H}}(1s)$ による $\bar{\text{H}}^+$ 生成断面積はしき

*1 筆者らの論文 [52] の発表を契機として, ほぼ同時期に CDW-FS による計算の定式化に訂正がなされ [46], $\bar{\text{H}}^+$ 生成断面積の評価が下方修正された. 図 7 では, CDW-FS の結果は訂正後の文献 [46] を参照している. なお, CDW-FS の計算では $\bar{\text{H}}^+$ の三体系波動関数に Le Sech 波動関数 [77] を用いており, 対応する三体系のエネルギーは精密な変分計算に比べて 0.018 eV 高い. 本研究では, $\bar{\text{H}}^+$ の三体系波動関数にも精度の高いものを用いたため, 理論計算におけるしきいエネルギーが低エネルギー側へシフトしている.

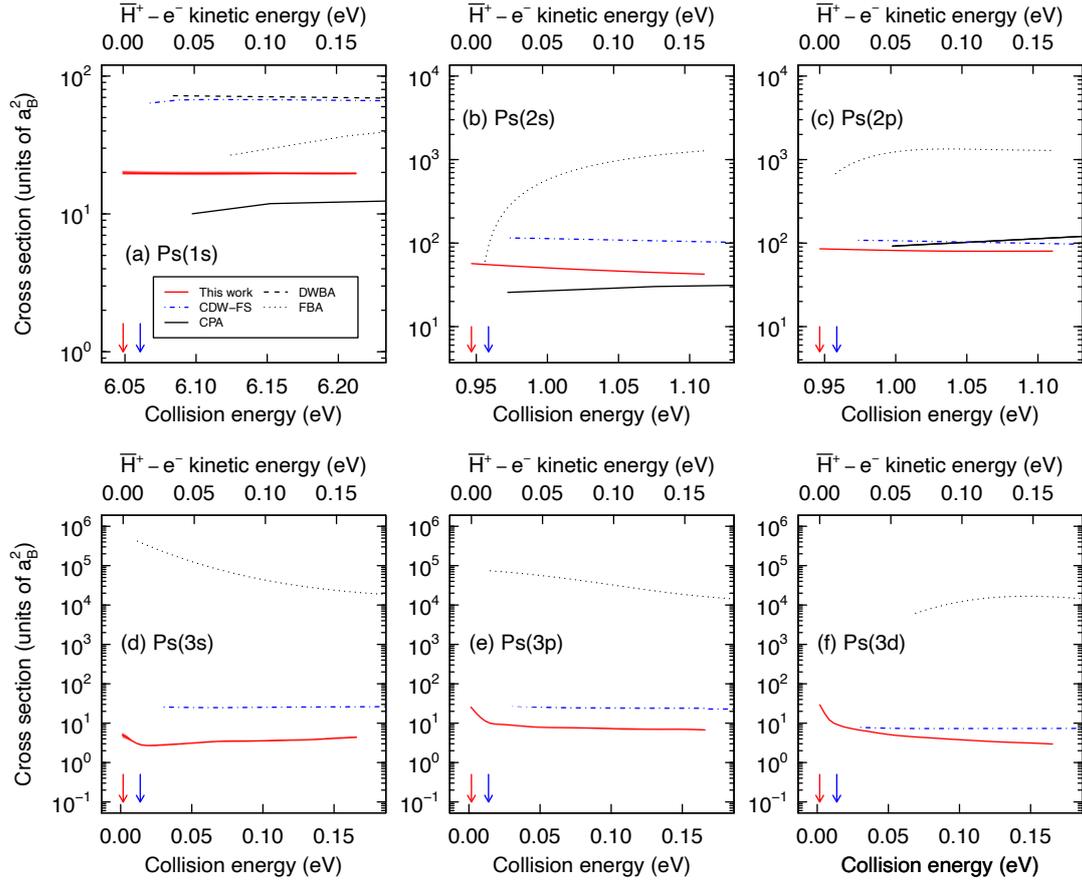


図 7: $\bar{\text{H}}^+$ 生成断面積を衝突エネルギーに対して Ps の量子状態ごとに示し、先行研究の結果と比較した。横軸上部に終状態の相対運動のエネルギーを付記した。CDW-FS (continuum distorted wave-final state theory) は文献 [46], DWBA (distorted-wave Born approximation) と FBA (First Born approximation) は文献 [42], CPA (coupled pseudostate approach) は文献 [49] より引用した。赤い矢印は本研究での $\bar{\text{H}}^+$ 生成しきいエネルギー、青い矢印は CDW-FS [46] での $\bar{\text{H}}^+$ 生成しきいエネルギーを示す。

いエネルギーで

$$\sigma_{\text{ion}(3\text{d})} > \sigma_{\text{ion}(3\text{p})} > \sigma_{\text{ion}(3\text{s})} \quad (35)$$

であるが、CDW-FS では

$$\sigma_{\text{ion}(3\text{p})} \approx \sigma_{\text{ion}(3\text{s})} > \sigma_{\text{ion}(3\text{d})} \quad (36)$$

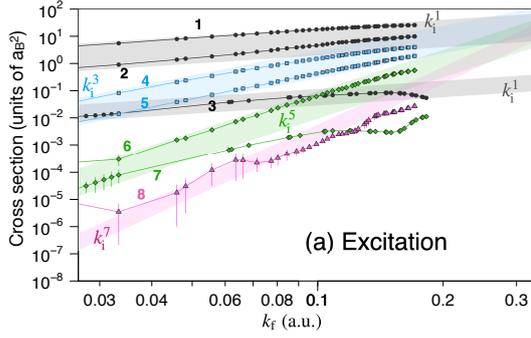
と軌道角運動量に対する依存性の傾向が反転している。

3.3 Wigner のしきい則と部分波散乱断面積

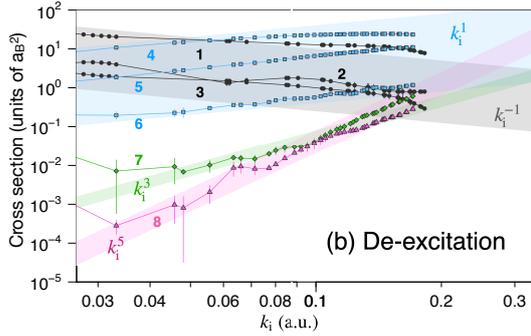
前節までは、生成物のみを指定するチャンネル \mathcal{F} 間の散乱断面積 $\sigma_{\mathcal{F}\mathcal{F}_i}$ を概観したが、本節では、 $\sigma_{\mathcal{F}\mathcal{F}_i}$ を構成する詳細チャンネル α 間の散乱断面積 $\sigma_{\alpha\alpha_i}^{(J)}$ について、しきいエネルギー近傍での振る舞いを Wigner のしきい則 [76] に照らして考察する。しきい則は断面積の運動エネルギー依存性を与えるが、その絶対値や有効範囲は系や原子過程に依存し、定量的な議論に

は精密な数値計算が必要である。また、本研究で扱う系は最大で 11 の詳細チャンネルが開き、多チャンネル散乱問題におけるしきい則を議論する上で好適の系である。Wigner の論文 [76] では反応断面積の振る舞いを吸熱過程、発熱過程、軌道角運動量のみを変化させる過程の三つの型に分類して議論しており、それぞれ Ps の励起散乱、脱励起散乱、(脱)分極散乱に対応する。

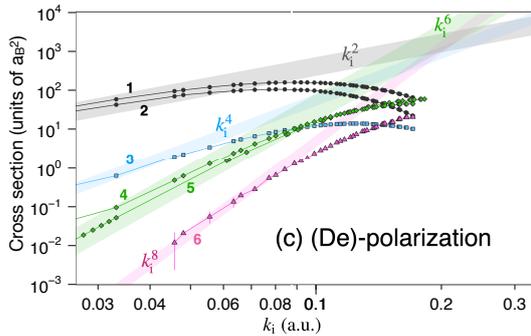
まず、Ps($n=2$) + $\bar{\text{H}}(1\text{s})$ の散乱における Ps の励起散乱断面積に着目する。Ps($n=3$) + $\bar{\text{H}}(1\text{s})$ と $\bar{\text{H}}^+ + e^-$ はしきいエネルギーが近接しており、 $\bar{\text{H}}^+ + e^-$ しきいエネルギー直上の散乱では終状態の Ps($n=3$) と $\bar{\text{H}}(1\text{s})$ の相対運動エネルギーも小さい。このような吸熱過程では反応断



- 1: $\lambda_f = 0$, Ps (2p) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3d) + \bar{H} (1s)
- 2: $\lambda_f = 0$, Ps (2p) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3p) + \bar{H} (1s)
- 3: $\lambda_f = 0$, Ps (2s) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3s) + \bar{H} (1s)
- 4: $\lambda_f = 1$, Ps (2p) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3p) + \bar{H} (1s)
- 5: $\lambda_f = 1$, Ps (2s) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3s) + \bar{H} (1s)
- 6: $\lambda_f = 2$, Ps (2p) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3p) + \bar{H} (1s)
- 7: $\lambda_f = 2$, Ps (2s) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3d) + \bar{H} (1s)
- 8: $\lambda_f = 3$, Ps (2p) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3d) + \bar{H} (1s)



- 1: $\lambda_i = 0$, Ps (3s) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (2p) + \bar{H} (1s)
- 2: $\lambda_i = 0$, Ps (3s) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (1s) + \bar{H} (1s)
- 3: $\lambda_i = 0$, Ps (3s) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (2s) + \bar{H} (1s)
- 4: $\lambda_i = 1$, Ps (3p) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (2p) + \bar{H} (1s)
- 5: $\lambda_i = 1$, Ps (3s) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (2s) + \bar{H} (1s)
- 6: $\lambda_i = 1$, Ps (3s) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (1s) + \bar{H} (1s)
- 7: $\lambda_i = 2$, Ps (3p) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (2s) + \bar{H} (1s)
- 8: $\lambda_i = 3$, Ps (3p) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (2p) + \bar{H} (1s)



- 1: $(\lambda_i, \lambda_f) = (0, 1)$, Ps (3p) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3s) + \bar{H} (1s)
- 2: $(\lambda_i, \lambda_f) = (0, 1)$, Ps (3d) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3p) + \bar{H} (1s)
- 3: $(\lambda_i, \lambda_f) = (2, 0)$, Ps (3s) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3d) + \bar{H} (1s)
- 4: $(\lambda_i, \lambda_f) = (1, 2)$, Ps (3s) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3p) + \bar{H} (1s)
- 5: $(\lambda_i, \lambda_f) = (1, 2)$, Ps (3p) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3d) + \bar{H} (1s)
- 6: $(\lambda_i, \lambda_f) = (2, 2)$, Ps (3s) + \bar{H} (1s) \rightarrow Ps (3d) + \bar{H} (1s)

図 8: 詳細チャンネル間の反応断面積を (a)Ps の励起散乱 (吸熱過程), (b)Ps の脱励起散乱 (発熱過程), (c)Ps の (脱) 分極散乱に分けて示した. k_i , k_f は始状態・終状態の相対運動の波数である. 図中の番号は右側に記載した散乱過程に対応する. 図中の帯は Wigner のしきい則による波数依存性を示す.

面積は

$$\sigma_{\text{ex}} \propto k_f^{2\lambda_f+1} \quad (37)$$

となる. ここで, λ_f は終状態の相対運動の軌道角運動量量子数, k_f は終状態の相対運動の波数である. 図 8(a) に Ps の励起散乱断面積をいくつかの過程について示した. 帯はしきい則の傾きを表し, 各点が本研究での計算値である. 断面積の誤差棒は, 散乱行列の対称性からの外れをもとに見積もっている. すなわち, 散乱行列は詳細釣り合いから

$$S_{\alpha\alpha_i}^{(J)} = S_{\alpha_i\alpha}^{(J)} \quad (38)$$

であるが, 本研究の計算ではこの詳細釣り合い

を要請せず, 散乱行列の全ての成分を数値計算によって求めている. そこで,

$$\Delta\sigma_{\alpha\alpha_i}^{(J)} = \frac{\pi}{k_{\alpha_i}^2} \left\{ |\delta_{\alpha\alpha_i} - S_{\alpha\alpha_i}^{(J)}|^2 - |\delta_{\alpha\alpha_i} - S_{\alpha_i\alpha}^{(J)}|^2 \right\} \quad (39)$$

を考えると, $\Delta\sigma_{\alpha\alpha_i}^{(J)}$ は散乱の波動関数が厳密であれば 0 になり, 数値計算の精度を推定する一つの指標となる. Ps の励起散乱断面積の振る舞いをみると, 部分波 $\lambda_f = 0$ から 3 までの範囲で, しきい則 (37) とよく一致していることが分かる.

図 8(b) には, Ps($n = 3$) + \bar{H} (1s) の脱励起散乱断面積を示す. この過程は低速衝突における

発熱過程であり、しきい則は

$$\sigma_{\text{dex}} \propto k_i^{2\lambda_i-1} \quad (40)$$

である。ここで、 λ_i は始状態の相対運動の軌道角運動量量子数、 k_i は始状態の相対運動の波数である。励起散乱断面積と同様に、部分波 $\lambda_i = 0-3$ の範囲で概ねしきい則と一致していることが分かる。高い軌道角運動量の部分波では、 k_i が小さい領域でしきい則から乖離しているように見える点もあるが、これらの点では $\Delta\sigma_{\alpha\alpha_i}^{(J)}$ も大きい。散乱行列の各成分を同時に計算しており、全ての要素を同じ相対精度で求めることは難しく、小さい散乱断面積の決定にはより大きな計算コストを要する。

次に、 $\text{Ps}(n=3) + \bar{\text{H}}(1s)$ において軌道角運動量のみが変化する(脱)分極散乱の断面積を図 8(c) に示す。この場合には、始状態と終状態で運動エネルギーの変化はない ($k_i = k_f$) が、全軌道角運動量 J が保存するため、 $\text{Ps}(n=3)$ の内部軌道角運動量の変化に伴って相対運動の軌道角運動量 (λ_i, λ_f) も変化する。しきい則は

$$\sigma_{\text{pol}} \propto k_i^{2\lambda_i+2\lambda_f} \quad (41)$$

である。 $(\lambda_i, \lambda_f) = (0, 1), (2, 0), (1, 2), (2, 2)$ のいずれの組み合わせにおいてもしきい則が成立していることが確認できる。

弾性散乱は(脱)分極散乱の特殊な場合であり、反応物に変化せず、相対運動の軌道角運動量も変化しない場合に相当する。式 (41) は弾性散乱の場合に

$$\sigma_{\text{ela}} \propto k_i^{4\lambda_i} \quad (42)$$

となるが、遠方で距離の w 乗に反比例する分散力が働く場合には、高い軌道角運動量の部分波で下記のように修正を受ける [78, 79] :

$$\sigma_{\text{ela}} \propto \frac{1}{k_i^2} \left(c_1 k_i^{w-2} + c_2 k_i^{2\lambda_i+1} \right)^2. \quad (43)$$

c_1, c_2 は定数である。電氣的に中性の Ps と $\bar{\text{H}}$ の遠方で分散力はファンデルワールス力

($w = 6$) であるから*2、弾性散乱断面積のしきい則は

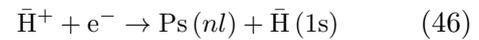
$$\sigma_{\text{ela}} \propto k_i^{4\lambda_i} \quad (\text{for } \lambda_i \leq 1) \quad (44)$$

$$\propto k_i^6 \quad (\text{for } \lambda_i \geq 2) \quad (45)$$

である。一つの興味深い過程は、図 8(c) の 6 番目の過程で、 $\text{Ps}(3s) + \bar{\text{H}}(1s)$ の D 波散乱によって Ps が 3d 状態へ遷移するものの、終状態の相対運動は変わらずに D 波散乱である ($J = 2$ は散乱の前後で保存している)。反応物の量子状態だけが変化し、相対運動の軌道角運動量は変化していない ($\lambda_i = \lambda_f$) が、 k_i^8 のしきい則 (41) に近い結果が得られている。(脱)分極散乱は運動エネルギーの移行が起きないという点で弾性散乱と近い側面を持つが、今回の数値計算の結果からは、他の非弾性散乱過程と同様に分散力ポテンシャルによる修正を受けないことが示唆された。

3.4 $\bar{\text{H}}^+$ と電子や Ps の衝突

最後に、生成した $\bar{\text{H}}^+$ が e^- や Ps と衝突して損失する過程についての計算を紹介する。 $\bar{\text{H}}^+$ 生成の逆反応は



であり、発熱反応によって電子が陽電子と結合して Ps を形成する。また、始状態の反応物間にクーロン引力が働くため、低速衝突の極限で反応断面積は k_i^{-2} に比例し、発散する。 $\bar{\text{H}}^+ + e^-$ の反応断面積を、生成する Ps の状態ごとに図 9(a) に示した。各反応断面積の振る舞いがしきい則にしたがって k_i^{-2} に比例していることが確認できる。 $\bar{\text{H}}^+ + e^-$ の反応によって生成する Ps の状態のうち、最も多い状態は 2p 状態であり、衝突エネルギーが 10^{-3} eV のとき 60% を占める。次に多い状態は $\text{Ps}(1s)$ で 29%、 $\text{Ps}(2s)$ は 11% である。 $\text{Ps}(n=3)$ の生成はこのエネルギー領域では起こりにくく、 10^{-3} eV では 0.04% 以下である。反応の詳細釣合い

*2 励起状態の原子と基底状態の原子の間の分散力ポテンシャルの漸近形は、より厳密には量子電磁力学効果によって修正が必要である [80-82] が、本稿ではクーロン力のみを考慮しており、 $w = 6$ について議論する。

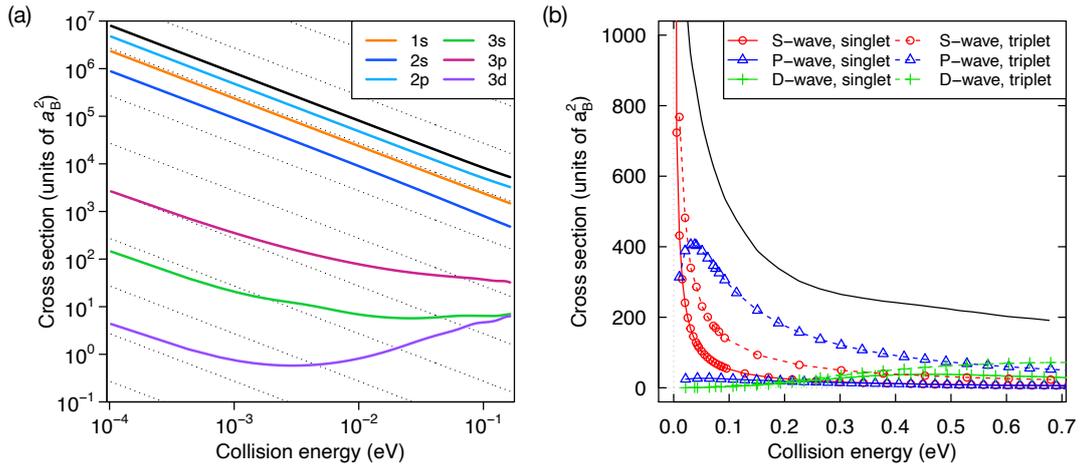


図 9: (a) $\bar{\text{H}}^+ + e^- \rightarrow \text{Ps}(nl) + \bar{\text{H}}(1s)$ の反応断面積を生成する Ps の状態ごとに示した．黒線は全反応断面積を示す．点線は k_i^{-2} の依存性を見るためのガイドである．(b) $\bar{\text{H}}^+ + \text{Ps}(1s) \rightarrow \text{Ps}\bar{\text{H}} + e^+$ の反応断面積を S, P, D 波について計算した結果を示す．singlet, triplet は四体模型であらわに扱う二つの陽電子のスピン状態を示す．黒線は S, P, D 波の反応断面積の総和である．

を考えると、 $\bar{\text{H}}^+ + e^-$ の反応で $\text{Ps}(n=3)$ の生成断面積が小さいことと、 $\text{Ps}(n=3) + \bar{\text{H}}(1s)$ の反応で $\bar{\text{H}}^+$ の生成断面積が小さいことは対応関係にある．

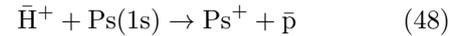
$\bar{\text{H}}^+ + e^-$ の反応において $\text{Ps}(2p)$ の形成過程が重要であることは、緊密結合法を用いた先行研究 [83] においても指摘されていた．先行研究 [83] では、本研究よりも高いエネルギー範囲に着目し、生成する Ps の状態ごとの反応断面積を示していないが、 $\text{Ps}(2s, 2p)$ 生成を含めることで $\bar{\text{H}}^+ + e^-$ の再結合断面積が大きく変化すると述べられており、本研究の結果と符号する．

衝突エネルギーが 0.1 eV のときの Ps 形成断面積 (図 9(a) 黒線) は $10^4 a_B^2$ 程度であり、これは $\text{Ps}(n=3) + \bar{\text{H}}(1s)$ の 0.1 eV の散乱断面積 ($10^3 a_B^2$ 以下) より大きい．したがって、生成した $\bar{\text{H}}^+$ を取り出す際には電子との衝突を可能な限り避ける必要がある．

実際の GBAR 実験における反応系を考えると、Ps 標的に反陽子を入射するため、電子密度は低い．一方、 $\bar{\text{H}}^+$ と Ps の衝突による $\bar{\text{H}}^+$ の損失は見積もりが必要である． $\bar{\text{H}}^+$ と $\text{Ps}(1s)$ の低速衝突では、反水素化ポジトロニウム ($\text{Ps}\bar{\text{H}}$) の形成



が発熱反応として存在する．また、吸熱反応として



という過程も存在する． $\bar{\text{H}}^+ + \text{Ps}(1s)$ のしきいエネルギーは $\text{Ps}\bar{\text{H}} + e^+$ のしきいエネルギーより 0.302 eV 高く、 $\text{Ps}^+ + \bar{p}$ のしきいエネルギーより 0.435 eV 低い．三つのしきいエネルギー差が小さく、低速散乱で多様な組替反応が起こりうる系である．反応 (47) の全体を荷電反転した系は



であり、 H^- と Ps の衝突による水素化ポジトロニウム (PsH) 形成過程と等価である． PsH はこれまでに多くの理論計算がなされ、原子と分子の双方の特徴を内包する [38, 84, 85] 興味深い四体系であるが、その形成過程についての研究は理論、実験 [39] ともに限られている．

$\bar{\text{H}}^+ + \text{Ps}(1s)$ は 5 粒子系の散乱問題であり、高い計算コストを要する．これまでに $\bar{\text{H}}^+ + \text{Ps}(1s)$ の理論計算の先例はなく、反応断面積は未知である．そこで、本研究では、 $\bar{\text{H}}^+ + \text{Ps}(1s)$ を四体模型によって近似し、式 (47) の反応断面積を見積もった [58]． $\bar{\text{H}}^+$ は反水素原子に陽電子が緩く結合した構造を持つこと、反応の前後で少なくとも一つの陽電子が反陽子と結合していることに着目し、 $\bar{\text{H}}$, e^+ , e^+ , e^- (順に粒子番号を

$i = 1, 2, 3, 4$ と割り当てる) の四体系として近似する。すなわち、 \bar{H} を一体の擬似粒子として扱い、3つのレプトン (e^+ , e^+ , e^-) との組替散乱を考える。

\bar{H} と e^+ の間の相互作用は静電ポテンシャル (遮蔽クーロンポテンシャル) と分極ポテンシャルの和で表し、有効ポテンシャル

$$V_+(r) = -\frac{\exp(-\nu_+ r)}{r} - \frac{\alpha_d}{2} V_{\text{pol}}(r) \quad (50)$$

を用いる。ポテンシャルパラメータ ν_+ 及び分極ポテンシャル V_{pol} の形状は $V_+(r)$ を用いて計算した (\bar{H}, e^+) 二体系の束縛エネルギーが \bar{H}^+ 三体系の束縛エネルギーと一致するように調整する。 $\alpha_d = 9/2$ a.u. は $\bar{H}(1s)$ の分極率である。次に、 $V_+(r)$ を固定し、 \bar{H} と e^- の有効ポテンシャルを

$$V_-(r) = +\frac{\exp(-\nu_- r)}{r} - \frac{\alpha_d}{2} V_{\text{pol}}(r) \quad (51)$$

とし、(\bar{H}, e^+, e^-) の三体系の束縛状態を求める。ポテンシャルパラメータ ν_- のみを、四体系の精密計算によって得た $\text{Ps}\bar{H}$ 束縛エネルギーと一致するように調整する。四体模型のハミルトニアンは有効ポテンシャル V_+ , V_- を用いて

$$H_{\text{model}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \hat{K}_{\text{CM}} + V_+(r_{12}) + V_+(r_{13}) + V_-(r_{14}) + \frac{1}{r_{23}} - \frac{1}{r_{24}} - \frac{1}{r_{34}} \quad (52)$$

とする。

$\bar{H} + \text{Ps}$ の四体系散乱の計算と同様の方法で、模型ハミルトニアン H_{model} を用いて $\bar{H}^+ + \text{Ps}(1s)$ 散乱による $\text{Ps}\bar{H}$ 生成断面積を求めた。その結果を図 9(b) に示す。衝突エネルギー 0.1 eV での反応断面積は $600a_B^2$ 程度であり、 $\bar{H}^+ + e^-$ の反応断面積に比べて一桁以上小さい。 $\bar{H}^+ + e^-$ では始状態がクーロン引力で反応断面積は k_i^{-2} に比例して発散していたのに対し、 $\bar{H}^+ + \text{Ps}(1s)$ では Ps が電氣的に中性であるため、反応断面積は k_i^{-1} に比例する緩やかな発散である点も異なる。試験的な結果ではあるが、 $\bar{H}(1s) + \text{Ps}(1s)$ による \bar{H}^+ 生成断面積と $\bar{H}^+ + \text{Ps}(1s)$ による $\text{Ps}\bar{H}$ 生成断面積を同じ衝突

エネルギーで比較すると、同程度の大きさで見積もられた [58]。この結果は Ps 標的の密度や形状の設計に活用される。

4. まとめ

本稿では $\text{Ps}(nl)$ と \bar{H} の衝突によって \bar{H}^+ が生成する過程についての理論研究を解説した。低温の反水素原子を用いた基礎物理学の検証実験が進み、さらなる CPT 対称性の検証や物質-反物質間重力相互作用の検証のために極低温の反水素原子の生成が課題となっている。水素負イオンの反物質である \bar{H}^+ は物質正イオンとの共同冷却によって極低温の反水素原子源として利用可能であるほか、反水素原子ビームや荷電移行反応による反物質分子 (\bar{H}_2) 合成にも活用可能な「反物質化学のゲートウェイ」となる系である。また、 $\text{Ps} + \bar{H}$ の原子衝突過程は、荷電反転した系である $\text{Ps} + \text{H}$ と等価であり、最も基礎的な Ps -中性原子散乱の問題である。

本研究では、四体系多チャンネル組替散乱の計算コードを開発し、 \bar{H}^+ 生成断面積と、これに競合する Ps の励起や脱励起、分極反応の非弾性散乱断面積を初めて同時に求めた。 $\text{Ps}(n=3) + \bar{H}(1s)$ のしきいエネルギーは $\bar{H}^+ + e^-$ のしきいエネルギーと近接しており、低速衝突での高い反応断面積が期待されていたが、精密計算の結果、 $\text{Ps}(n=3) + \bar{H}(1s)$ の衝突では Ps の弾性散乱断面積や軌道角運動量のみを変化させる (脱) 分極反応断面積が大きく、 \bar{H}^+ 生成への分岐比は小さいことが明らかになった。 \bar{H}^+ 生成断面積やその Ps の量子状態依存性は Born 近似等の近似計算とは大きく異なり、散乱機構の理解に厳格な計算が必要であることを示した。

散乱断面積の妥当性は弾性散乱における散乱長や共鳴散乱の出現エネルギーとその幅、しきい則との対応など複数の観点で検証した。 \bar{H}^+ 生成しきいエネルギー直上の非弾性散乱断面積の振る舞いを分析し、これらが Wigner のしきい則と合致することを示した。数値計算によっ

て、高い部分波での（脱）分極反応のしきい則など、実験的な検証は難しいが散乱理論の観点で興味深い過程についても知見を得ることができた。

生成した \bar{H}^+ の損失過程を理解するため、 $\bar{H}^+ + e^-$ 衝突による Ps 形成過程と $\bar{H}^+ + Ps$ 衝突による $Ps\bar{H}$ 生成過程を分析した。 $\bar{H}^+ + e^-$ 衝突では、最もしきいエネルギーの近接した $Ps(n=3)$ の形成断面積が小さく、 $Ps(2p)$ 形成断面積が最も高いことが示された。 $\bar{H}^+ + Ps$ 衝突では五体系を有効ポテンシャルによって四体模型に近似して計算した。低速散乱では、Ps との衝突による \bar{H}^+ の損失断面積は、電子との衝突による \bar{H}^+ の損失断面積より一桁以上小さいと考えられる。

5. 展望

本稿では、開チャンネル関数と閉チャンネル関数の和として散乱の波動関数を記述し、四体系多チャンネル散乱の断面積を求める計算方法とその $Ps\text{-}\bar{H}$ 衝突への適用を解説した。この方法は系を構成する粒子の質量や電荷、粒子間相互作用に依存せず適用可能であるため、今後適用対象を拡大していく予定である。重い負電荷粒子である負ミュオンを含む系など、エキゾチックアトム原子衝突過程の計算では断熱近似が適さないことが多く、本計算方法が適していると期待される。具体的には、ミュオン触媒核融合 [86] の素過程であるミュオン原子と水素原子（分子）との衝突や連続状態への光遷移 [87]、 $H\text{-}\bar{H}$ 衝突（物質-反物質反応の典型）、 $Ps\text{-}Ps$ 間相互作用などへの応用を進めている。粒子数の増加に対する計算コストの増大は閉チャンネル関数の計算にのみ影響し、2.5 節の散乱行列の計算には影響しない。一方、開チャンネルの数は散乱行列計算のコストに大きく影響する。大規模な並列化も視野にコード開発を進めている。

また、本稿では割愛したが、複素座標回転法を用いた連続状態の計算も進めている。座標系

を複素数でスケールした非エルミートハミルトニアンを考え、その固有状態を重ね合わせることで連続状態を記述する [88]。本稿に関連する例としては、 PsH ($Ps\bar{H}$) の第二束縛状態 [89] の輻射解離の計算に適用し、その崩壊寿命を初めて定量的に算出することに成功した [90]。また最近、離散的な複素エネルギー固有値のみから低速散乱の位相シフトを計算する方法 [91–93] に補正を加え、陽電子と正イオン (He^+ , Li^+ 等) の弾性散乱断面積を計算した [94]。これらの複素座標回転法を用いた計算では、波動関数に無限遠方へ伝播する開チャンネル関数を含まないという特徴があり、散乱描像の新たな展望を開拓する可能性がある。その一方、多チャンネル散乱への適用には課題も残る。本稿で紹介した厳格な枠組みでの散乱計算は、このような新しい計算法開発における参照精密解として貢献できると期待する。

6. 謝辞

本稿で解説した研究内容は Piotr Froelich 名誉教授 (Uppsala 大学, Sweden), Svante Jonsell 上級講師 (Stockholm 大学, Sweden), Konrad Piszczatowski 博士 (Warsaw 大学, Poland), 木野康志教授 (東北大学), 肥山詠美子教授 (東北大学・理研) との共同研究による成果である。この場を借りて感謝申し上げます。

また、この研究は科学研究費補助金 (16J02658, 17K05592) や若手研究者海外挑戦プログラム (日本学術振興会) の助成を受けて行われた。理論計算の一部は九州大学情報基盤研究開発センターの計算機システム (重点支援制度) や北海道大学情報基盤センターの計算機システムの支援を受けて行われた。ここに謝意を示す。

参考文献

- [1] V. A. Kostelecký and N. Russell, Rev. Mod. Phys. **83**, 11 (2011).
- [2] Y. Yamazaki and S. Ulmer, Ann. Phys.

- 525**, 493 (2013).
- [3] M. S. Safronova, D. Budker, D. DeMille, D. F. J. Kimball, A. Derevianko and C. W. Clark, *Rev. Mod. Phys.* **90**, 025008 (2018).
- [4] The ALPHA Collaboration, *Nat. Phys.* **7**, 558 (2011).
- [5] G. Baur, G. Boero, A. Brauksiepe, A. Buzzo, W. Eyrich, R. Geyer, D. Grzonka, J. Hauffe, K. Kilian, M. LoVetere, M. Macri, M. Moosburger, R. Nellen, W. Oelert, S. Passaggio, A. Pozzo, K. Röhrich, K. Sachs, G. Schepers, T. Sefzick, R. S. Simon, R. Stratmann, F. Stinzinger, and M. Wolke, *Phys. Lett. B* **368**, 251 (1996).
- [6] M. Ahmadi, B. X. R. Alves, C. J. Baker, W. Bertsche, E. Butler, A. Capra, C. Carruth, C. L. Cesar, M. Charlton, S. Cohen, R. Collister, S. Eriksson, A. Evans, N. Evetts, J. Fajans, T. Friesen, M. C. Fujiwara, D. R. Gill, A. Gutierrez, J. S. Hangst, W. N. Hardy, M. E. Hayden, C. A. Isaac, A. Ishida, M. A. Johnson, S. A. Jones, S. Jonsell, L. Kurchaninov, N. Madsen, M. Mathers, D. Maxwell, J. T. K. McKenna, S. Menary, J. M. Michan, T. Momose, J. J. Munich, P. Nolan, K. Olchanski, A. Olin, P. Pusa, C. Ø. Rasmussen, F. Robicheaux, R. L. Sacramento, M. Sameed, E. Sarid, D. M. Silveira, S. Stracka, G. Stutter, C. So, T. D. Tharp, J. E. Thompson, R. I. Thompson, D. P. van der Werf, and J. S. Wurtele, *Nature* **541**, 506 (2017).
- [7] M. Ahmadi, B. X. R. Alves, C. J. Baker, W. Bertsche, A. Capra, C. Carruth, C. L. Cesar, M. Charlton, S. Cohen, R. Collister, S. Eriksson, A. Evans, N. Evetts, J. Fajans, T. Friesen, M. C. Fujiwara, D. R. Gill, J. S. Hangst, W. N. Hardy, M. E. Hayden, C. A. Isaac, M. A. Johnson, S. A. Jones, S. Jonsell, A. Khramov, P. Knapp, L. Kurchaninov, N. Madsen, D. Maxwell, J. T. K. McKenna, S. Menary, T. Momose, J. J. Munich, K. Olchanski, A. Olin, P. Pusa, C. Ø. Rasmussen, F. Robicheaux, R. L. Sacramento, M. Sameed, E. Sarid, D. M. Silveira, D. M. Thompson, R. I. Thompson, D. P. van der Werf, and J. S. Wurtele, *Nature* **557**, 71 (2018).
- [8] M. Ahmadi, B. X. R. Alves, C. J. Baker, W. Bertsche, E. Butler, A. Capra, C. Carruth, C. L. Cesar, M. Charlton, S. Cohen, R. Collister, S. Eriksson, A. Evans, N. Evetts, J. Fajans, T. Friesen, M. C. Fujiwara, D. R. Gill, A. Gutierrez, J. S. Hangst, W. N. Hardy, M. E. Hayden, C. A. Isaac, A. Ishida, M. A. Johnson, S. A. Jones, S. Jonsell, L. Kurchaninov, N. Madsen, M. Mathers, D. Maxwell, J. T. K. McKenna, S. Menary, J. M. Michan, T. Momose, J. J. Munich, P. Nolan, K. Olchanski, A. Olin, P. Pusa, C. Ø. Rasmussen, F. Robicheaux, R. L. Sacramento, M. Sameed, E. Sarid, D. M. Silveira, S. Stracka, G. Stutter, C. So, T. D. Tharp, J. E. Thompson, R. I. Thompson, D. P. van der Werf, and J. S. Wurtele, *Nature* **548**, 66 (2017).
- [9] M. Ahmadi, B. X. R. Alves, C. J. Baker, W. Bertsche, A. Capra, C. Carruth, C. L. Cesar, M. Charlton, S. Cohen, R. Collister, S. Eriksson, A. Evans, N. Evetts, J. Fajans, T. Friesen, M. C. Fujiwara, D. R. Gill, J. S. Hangst, W. N. Hardy, M. E. Hayden, E. D. Hunter, C. A. Isaac, M. A. Johnson, J. M. Jones, S. A. Jones, S. Jonsell, A. Khramov, P. Knapp,

- L. Kurchaninov, N. Madsen, D. Maxwell, J. T. K. McKenna, S. Menary, J. M. Michan, T. Momose, J. J. Munich, K. Olchanski, A. Olin, P. Pusa, C. Ø. Rasmussen, F. Robicheaux, R. L. Sacramento, M. Sameed, E. Sarid, D. M. Silveira, D. M. Starko, G. Stutter, C. So, T. D. Tharp, R. I. Thompson, D. P. van der Werf, and J. S. Wurtele, *Nature* **561**, 211 (2018).
- [10] M. Hori, H. Aghai-Khozani, A. Sótér, D. Barna, A. Dax, R. Hayano, T. Kobayashi, Y. Murakami, K. Todoroki, H. Yamada, D. Horváth, and L. Venturelli, *Science* **354**, 610 (2016).
- [11] C. Smorra, S. Sellner, M. J. Borchert, J. A. Harrington, T. Higuchi, H. Nagahama, T. Tanaka, A. Mooser, G. Schneider, M. Bohman, K. Blaum, Y. Matsuda, C. Ospelkaus, W. Quint, J. Walz, Y. Yamazaki, and S. Ulmer, *Nature* **550**, 371 (2017).
- [12] C. Amole, M. D. Ashkezari, M. Baquero-Ruiz, W. Bertsche, E. Butler, A. Capra, C. L. Cesar, M. Charlton, S. Eriksson, J. Fajans, T. Friesen, M. C. Fujiwara, D. R. Gill, A. Gutierrez, J. S. Hangst, W. N. Hardy, M. E. Hayden, C. A. Isaac, S. Jonsell, L. Kurchaninov, A. Little, N. Madsen, J. T. K. McKenna, S. Menary, S. C. Napoli, P. Nolan, A. Olin, P. Pusa, C. Ø Rasmussen, F. Robicheaux, E. Sarid, D. M. Silveira, C. So, R. I. Thompson, D. P. van der Werf, J. S. Wurtele, A. I. Zhmoginov, A. E. Charman, and The ALPHA Collaboration, *Nat. Commun.* **4**, 1785 (2013).
- [13] A. Kellerbauer, M. Amoretti, A. S. Belov, G. Bonomi, I. Boscolo, R. S. Brusa, M. Büchner, V. M. Byakov, L. Cabaret, C. Canali, C. Carraro, F. Castelli, S. Cialdi, M. de Combarieu, D. Comparat, G. Consolati, N. Djourellov, M. Doser, G. Drobychev, A. Dupasquier, G. Ferrari, P. Forget, L. Formaro, A. Gervasini, M. G. Giammarchi, S. N. Gninenko, G. Gribakin, S. D. Hogan, M. Jacquy, V. Lagomarsino, G. Manuzio, S. Mariazzi, V. A. Matveev, J. O. Meier, F. Merkt, P. Nedelec, M. K. Oberthaler, P. Pari, M. Prevedelli, F. Quasso, A. Rotondi, D. Sillou, S. V. Stepanov, H. H. Stroke, G. Testera, G. M. Tino, G. Tréneç, A. Vairo, J. Vigué, H. Walters, U. Warring, S. Zavatarelli, and D. S. Zvezhinskij, *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. Sec. B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **266**, 351 (2008).
- [14] P. Scampoli and J. Storey, *Mod. Phys. Lett. A* **29**, 1430017 (2014).
- [15] A. Knecht, S. Aghion, O. Ahlén, C. Amstler, A. Ariga, T. Ariga, A. S. Belov, G. Bonomi, P. Bräunig, J. Bremer, R. S. Brusa, L. Cabaret, C. Canali, R. Caravita, F. Castelli, G. Cerchiari, S. Cialdi, D. Comparat, G. Consolati, J. H. Derking, S. Di Domizio, L. Di Noto, M. Doser, A. Dudarev, A. Ereditato, R. Ferragut, A. Fontana, P. Genova, M. Giammarchi, A. Gligorova, S. N. Gninenko, S. Haider, S. D. Hogan, T. Huse, E. Jordan, L. V. Jørgensen, T. Kaltenbacher, J. Kawada, A. Kellerbauer, M. Kimura, D. Krasnický, V. Lagomarsino, S. Lehner, C. Malbrunot, S. Mariazzi, V. A. Matveev, F. Merkt, F. Moia, G. Nebbia, P. Nédélec, M. K. Oberthaler, N. Pacifico, V. Petráček, C. Pistillo, F. Prelz, M. Prevedelli, C. Regenfus, C. Riccardi, O. Røhne, A. Rotondi, H. Sandaker,

- P. Scampoli, J. Storey, M. A. Subieta Vasquez, M. Špaček, G. Testera, D. Trezzi, R. Vaccarone, E. Widmann, S. Zavatarelli, and J. Zmeskal, *Hyperfine Interact.* **228**, 121 (2014).
- [16] M. Kimura, S. Aghion, C. Amsler, A. Ariga, T. Ariga, A. Belov, G. Bonomi, P. Bräunig, J. Bremer, R. S. Brusa, L. Cabaret, M. Caccia, R. Caravita, F. Castelli, G. Cerchiari, K. Chlouba, S. Cialdi, D. Comparat, G. Consolati, A. Demetrio, H. Derking, L. Di Noto, M. Doser, A. Dudarev, A. Ereditato, R. Ferragut, A. Fontana, S. Gerber, M. Giammarchi, A. Gligorova, S. Gninenko, S. Haider, H. Holmestad, T. Huse, E. J. Jordan, J. Kawada, A. Kellerbauer, D. Krasnický, V. Lagomarsino, S. Lehner, C. Malbrunot, S. Mariazzi, V. Matveev, Z. Mazzotta, G. Nebbia, P. Nedelec, M. Oberthaler, N. Pacifico, D. Pagano, L. Penasa, V. Petracek, C. Pistillo, F. Prelz, M. Prevedelli, L. Ravelli, C. Riccardi, O. M. Røhne, S. Rosenberger, A. Rotondi, M. Sacerdoti, H. Sandaker, R. Santoro, P. Scampoli, F. Sorrentino, M. Spacek, I. M. Strojek, J. Storey, M. Subieta, G. Testera, E. Widmann, P. Yzombard, S. Zavatarelli, J. Zmeskal, and (AEGIS collaboration), *J. Phys.: Conf. Ser.* **631**, 012047 (2015).
- [17] C. Evans, S. Aghion, C. Amsler, G. Bonomi, R. S. Brusa, M. Caccia, R. Caravita, F. Castelli, G. Cerchiari, D. Comparat, G. Consolati, A. Demetrio, Di Noto, L., M. Doser, M. Fani, R. Ferragut, J. Fesel, A. Fontana, S. Gerber, M. Giammarchi, A. Gligorova, F. Guatieri, S. Haider, A. Hinterberger, H. Holmestad, A. Kellerbauer, O. Khali-dova, D. Krasnický, V. Lagomarsino, P. Lansonneur, P. Lebrun, C. Malbrunot, S. Mariazzi, J. Marton, V. Matveev, Z. Mazzotta, S. R. Müller, G. Nebbia, P. Nedelec, M. Oberthaler, N. Pacifico, D. Pagano, L. Penasa, V. Petracek, F. Prelz, M. Prevedelli, L. Ravelli, B. Rienaecker, J. Robert, O. M. Røhne, A. Rotondi, H. Sandaker, R. Santoro, L. Smestad, F. Sorrentino, G. Testera, I. C. Tietje, E. Widmann, P. Yzombard, C. Zimmer, J. Zmeskal, and N. Zurlo, *EPJ Web Conf.* **182**, 02040 (2018).
- [18] P. Indelicato, G. Chardin, P. Grandemange, D. Lunney, V. Manea, A. Badertscher, P. Crivelli, A. Curioni, A. Marchionni, B. Rossi, A. Rubbia, V. Nesvizhevsky, D. Brook-Roberge, P. Comini, P. Debu, P. Dupré, L. Liskay, B. Mansoulié, P. Pérez, J.-M. Rey, B. Reymond, N. Ruiz, Y. Sacquin, B. Vallage, F. Biraben, P. Cladé, A. Douillet, G. Dufour, S. Guellati, L. Hilico, A. Lambrecht, R. Guérout, J.-P. Karr, F. Nez, S. Reynaud, C. I. Szabo, V.-Q. Tran, J. Trapateau, A. Mohri, Y. Yamazaki, M. Charlton, S. Eriksson, N. Madsen, D. P. van der Werf, N. Kuroda, H. Torii, Y. Nagashima, F. Schmidt-Kaler, J. Walz, S. Wolf, P.-A. Hervieux, G. Manfredi, A. Voronin, P. Froelich, S. Wronka, and M. Staszczak, *Hyperfine Interact.* **228**, 141 (2014).
- [19] P. Pérez, D. Banerjee, F. Biraben, D. Brook-Roberge, M. Charlton, P. Cladé, P. Comini, P. Crivelli, O. Dalkarov, P. Debu, A. Douillet, G. Dufour, P. Dupré, S. Eriksson, P. Froelich, P. Grandemange, S. Guellati, R. Guérout, J. M. Heinrich, P.-A. Hervieux, L. Hilico, A. Husson, P. Indelicato, S. Jonsell, J.-P. Karr, K. Khabarova, N. Kolachevsky,

- N. Kuroda, A. Lambrecht, A. M. M. Leite, L. Liskay, D. Lunney, N. Madsen, G. Manfredi, B. Mansoulié, Y. Matsuda, A. Mohri, T. Mortensen, Y. Nagashima, V. Nesvizhevsky, F. Nez, C. Regenfus, J.-M. Rey, J.-M. Reymond, S. Reynaud, A. Rubbia, Y. Sacquin, F. Schmidt-Kaler, N. Sillitoe, M. Staszczak, C. I. Szabo-Foster, H. Torii, B. Vallage, M. Valdes, D. P. Van der Werf, A. Voronin, J. Walz, S. Wolf, S. Wronka, and Y. Yamazaki, *Hyperfine Interact.* **233**, 21 (2015).
- [20] P Pérez and Y Sacquin, *Classical Quant. Grav.* **29**, 184008 (2012).
- [21] Y. Sacquin, *Eur. Phys. J. D* **68**, 31 (2014).
- [22] E. K. Anderson, C. J. Baker, W. Bertsche, N. M. Bhatt, G. Bonomi, A. Capra, I. Carli, C. L. Cesar, M. Charlton, A. Christensen, R. Collister, A. Cridland Mathad, D. Duque Quiceno, S. Eriksson, A. Evans, N. Evetts, S. Fabri, J. Fajans, A. Ferwerda, T. Friesen, M. C. Fujiwara, D. R. Gill, L. M. Golino, M. B. Gomes Gonçalves, P. Grandemange, P. Granum, J. S. Hangst, M. E. Hayden, D. Hodgkinson, E. D. Hunter, C. A. Isaac, A. J. U. Jimenez, M. A. Johnson, J. M. Jones, S. A. Jones, S. Jonsell, A. Khramov, N. Madsen, L. Martin, N. Massacret, D. Maxwell, J. T. K. McKenna, S. Menary, T. Momose, M. Mostamand, P. S. Mullan, J. Nauta, K. Olchanski, A. N. Oliveira, J. Peszka, A. Powell, C. Ø. Rasmussen, F. Robicheaux, R. L. Sacramento, M. Sameed, E. Sarid, J. Schoonwater, D. M. Silveira, J. Singh, G. Smith, C. So, S. Stracka, G. Stutter, T. D. Tharp, K. A. Thompson, R. I. Thompson, E. Thorpe-Woods, C. Torkzaban, M. Urioni, P. Woosaree, and J. S. Wurtele, *Nature* **621**, 716 (2023).
- [23] A. S. Kadyrov, I. Bray, M. Charlton, and I. I. Fabrikant, *Nat. Commun.* **8**, 1544 (2017).
- [24] M. Charlton, H. B. Ambalampitiya, I. I. Fabrikant, D. V. Fursa, A. S. Kadyrov, and I. Bray, *Phys. Rev. A* **104**, L060803 (2021).
- [25] D. Gerlich, P. Jusko, Š. Roučka, I. Zymak, R. Plašil, and J. Glosík, *Astrophys. J.* **749**, 22 (2012).
- [26] M. Zammit, C. Baker, S. Jonsell, S. Eriksson, F. Robicheaux, and M. Charlton. APS Meeting Abstracts, page GT3.004 (2023).
- [27] R. J. Drachman and S. K. Houston, *Phys. Rev. A* **14**, 894 (1976).
- [28] S. K. Adhikari and P. Mandal, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, L761 (2000).
- [29] S. K. Adhikari, *Phys. Rev. A* **63**, 054502 (2001).
- [30] S. K. Adhikari and P. Mandal, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, L187 (2001).
- [31] P. K. Biswas, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 4831 (2001).
- [32] J. E. Blackwood, M. T. McAlinden, and H. R. J. Walters, *Phys. Rev. A* **65**, 030502 (2002).
- [33] I. A. Ivanov, J. Mitroy, and K. Varga, *Phys. Rev. A* **65**, 032703 (2002).
- [34] P. Van Reeth and J. W. Humberston, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 1923 (2003).
- [35] J. Y. Zhang and J. Mitroy, *Phys. Rev. A* **78**, 012703 (2008).
- [36] D. Woods, S. J. Ward, and P. Van Reeth, *Phys. Rev. A* **92**, 022713 (2015).
- [37] M.-S. Wu, J.-Y. Zhang, Y. Qian, K. Varga, U. Schwingenschlögl, and Z.-C. Yan, *Phys. Rev. A* **103**, 022817 (2021).
- [38] S. Bubin and K. Varga, *Phys. Rev. A* **84**,

- 012509 (2011).
- [39] D. M. Schrader, F. M. Jacobsen, N.-P. Frandsen and U. Mikkelsen, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 57 (1992).
- [40] S. Roy, R. Biswas, and C. Sinha, *Phys. Rev. A* **71**, 044701 (2005).
- [41] S. Roy and C. Sinha, *Eur. Phys. J. D* **47**, 327 (2008).
- [42] A. R. Swann, D. B. Cassidy, A. Deller, and G. F. Gribakin, *Phys. Rev. A* **93**, 052712 (2016).
- [43] P. Comini and P.-A. Hervieux, *New J. Phys.* **15**, 095022 (2013).
- [44] P. Comini and P.-A. Hervieux, *J. Phys.: Conf. Ser.* **443**, 012007 (2013).
- [45] P. Comini, P.-A. Hervieux, and F. Biraben, *Hyperfine Interact.* **228**, 159 (2014).
- [46] P. Comini, P.-A. Hervieux, and K. Lévêque-Simon, *New J. Phys. (Corrigendum)* **23**, 029501 (2021).
- [47] C. P. Campbell, M. T. McAlinden, F. G. R. S. MacDonald, and H. R. J. Walters, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5097 (1998).
- [48] J. E. Blackwood, M. T. McAlinden, and H. R. J. Walters, *Phys. Rev. A* **65**, 032517 (2002).
- [49] M. T. McAlinden, J. E. Blackwood, and H. R. J. Walters, *Phys. Rev. A* **65**, 032715 (2002).
- [50] S. J. Brawley, S. Armitage, J. Beale, D. E. Leslie, A. I. Williams, and G. Laricchia, *Science* **330**, 789 (2010).
- [51] S. J. Brawley, S. E. Fayer, M. Shipman, and G. Laricchia, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 223201 (2015).
- [52] T. Yamashita, Y. Kino, E. Hiyama, S. Jonsell, and P. Froelich, *New J. Phys.* **23**, 012001 (2021).
- [53] T. Yamashita, Y. Kino, E. Hiyama, S. Jonsell, and P. Froelich, *Phys. Rev. A* **105**, 052812 (2022).
- [54] P. Froelich, T. Yamashita, Y. Kino, S. Jonsell, E. Hiyama, and K. Piszczatowski, *Hyperfine Interact.* **240**, 46 (2019).
- [55] T. Yamashita, Y. Kino, E. Hiyama, K. Piszczatowski, S. Jonsell, and P. Froelich, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1412**, 052012 (2020).
- [56] T. Yamashita, Y. Kino, E. Hiyama, S. Jonsell, and P. Froelich, *Few-Body Systems* **62**, 81 (2021).
- [57] T. Yamashita, E. Hiyama, K. Piszczatowski, S. Jonsell, and P. Froelich, *JJAP Conf. Proc.* **9**, 011002 (2023).
- [58] P. Froelich, T. Yamashita, Y. Kino, S. Jonsell, and E. Hiyama, *Few-Body Systems* **65**, 82 (2024).
- [59] M. Kamimura, *Muon Catal. Fusion* **3**, 335 (1988).
- [60] Y. Kino and M. Kamimura, *Hyperfine Interact.* **82**, 45 (1993).
- [61] K. Piszczatowski, A. Voronin, and P. Froelich, *Phys. Rev. A* **89**, 062703 (2014).
- [62] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev and V. K. Khersonskii, “Quantum Theory of Angular Momentum” (World Scientific, Singapore), 1988.
- [63] E. Hiyama, Y. Kino, and M. Kamimura, *Prog. Part. Nucl. Phys.* **51**, 223 (2003).
- [64] E. Hiyama, *Prog. Theo. Exp. Phys.*, 2012 (2012).
- [65] E. Hiyama and Masayasu Kamimura, *Front. Phys.* **13**, 132106 (2018).
- [66] J. Zhao and R. M. Corless, *Appl. Math. Comp.* **177**, 271 (2006).
- [67] I. Bray, A. T. Andris, *Phys. Rev. A* **46**, 6995 (1992).
- [68] P. G. Burke and W. D. Robb, *Adv. At. Mol. Phys.* **11**, 143 (1976).
- [69] A. U. Hazi and H. S. Taylor, *Phys. Rev.*

- A **1**, 1109 (1970).
- [70] J. Simons, *J. Chem. Phys.* **75**, 2465 (1981).
- [71] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri, and H. S. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1932 (1993).
- [72] Y. K. Ho, *Phys. Rep.* **99**, 1 (1983).
- [73] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 483 (2006).
- [74] J. Pérez-Ríos and C. H. Greene, *J. Chem. Phys.* **143**, 041105 (2015).
- [75] J. Mitroy and M. W. J. Bromley, *Phys. Rev. A* **68**, 035201 (2003).
- [76] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **73**, 1002 (1948).
- [77] C. Le Sech, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, L47 (1997).
- [78] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Amsterdam (1977).
- [79] H. R. Sadeghpour, J. L. Bohn, M. J. Cavagnero, B. D. Esry, I. I. Fabrikant, J. H. Macek, and A. R. P. Rau, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, R93 (2000).
- [80] E. A. Power, T. Thirunamachandran, *Phys. Rev. A*, **47**, 2539 (1993).
- [81] E. A. Power, T. Thirunamachandran, *Phys. Rev. A*, **51**, 3660 (1995).
- [82] Y. Sherkunov, *Phys. Rev. A*, **75**, 012705 (2007).
- [83] R. Utamuratov, D. V. Fursa, A. S. Kadyrov, and I. Bray, *Phys. Rev. A* **100**, 042703 (2019).
- [84] A. M. Frolov and V. H. Smith, Jr., *Phys. Rev. A* **56**, 2417 (1997).
- [85] S. L. Saito, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **171**, 60 (2000).
- [86] P. Froelich, *Adv. Phys.* **41**, 405 (1992).
- [87] T. Yamashita, K. Yasuda, and Y. Kino, *Phys. Rev. A* **111**, 012811 (2025).
- [88] A. Buchleitner, B. Gremaud, and D. Delande, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 2663 (1994).
- [89] J. Mitroy and M. W. J. Bromley, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 063401 (2007).
- [90] T. Yamashita, E. Hiyama, D. Yoshida, and M. Tachikawa, *Phys. Rev. A* **105**, 012814 (2022).
- [91] R. Suzuki, T. Myo, and K. Katō, *Prog. Theo. Phys.* **113**, 1273 (2005).
- [92] R. Suzuki, A. T. Kruppa, B. G. Giraud, and K. Katō, *Prog. Theo. Phys.* **119**, 949 (2008).
- [93] M. Odsuren, K. Katō, M. Aikawa, and T. Myo, *Phys. Rev. C* **89**, 034322 (2014).
- [94] T. Sano, T. Yamashita, and Y. Kino, *Phys. Rev. A* **109**, 062803 (2024).

アト秒科学 シリーズ「アト秒科学」の開始にあたって

歸家令果

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻 〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

kanya@tmu.ac.jp

令和7年4月7日原稿受付

本号からシリーズ「アト秒科学」がスタートする。このシリーズ解説の趣旨と概要を簡潔に説明する。

1. はじめに

原子・分子の超高速過程の研究は、レーザー光源技術の進展とともに発展してきた。Q スイッチ ナノ秒 (10^{-9} s) パルスレーザーを用いたレーザーフラッシュホトリシス法など各種の時間分解測定に始まり、ピコ秒 (10^{-12} s)・フェムト秒 (10^{-15} s) モード同期レーザーを用いた超高速時間分解測定が実現されることによって、物質内の原子運動を量子波束の時間発展として観測できるようになった。1999 年には、アメリカ カリフォルニア工科大学の A. H. Zewail 氏の「フェムト秒分光を用いた化学反応の遷移状態の研究」に対して、ノーベル化学賞が授与された。

さらに、フェムト秒レーザーの高強度化技術の発展によって、物質内のクーロン電場に匹敵するレーザー電場を物質に印加することが可能となり、強光子場科学が大いに発展した。2018 年には、フランス エコール・ポリテクニクの Gérard Mourou 氏とカナダ ウォータールー大学の Donna Strickland 氏に「高強度超短光パルスの生成方法の発明」に対して、ノーベル物理学賞が授与されている。

そして、高強度パルスレーザーによる高次高調波発生の発見が端緒となり、アト秒光パルスの生成技術が発達し、超高速過程の研究は物質内の電子運動の時間スケールであるアト秒 (10^{-18} s) の領域へと発展した。2023 年には、アメリカ オハイオ州立大学の Pierre Agostini 氏、ドイツ マックスプランク量子光学研究所の Ferenc Krausz 氏、スウェーデン ルンド大学の Anne L'Huillier 氏に「物

質中の電子ダイナミクスを研究するためのアト秒光パルスの生成に関する実験的手法」に対して、ノーベル物理学賞が授与されている。究極の極短現象への挑戦は現在でも続いており、最先端の研究が活発に行われている。

我が国でもアト秒科学研究は活発に行われており、原子衝突学会に所属する研究者にもアト秒科学を専門とする研究者が多く存在する。実際、歴代の原子衝突学会 若手奨励賞受賞者の 30% 程度はアト秒科学とその関連分野の研究者であり、本学会の中心的な研究テーマの一つとなっている。しかし、このようなアト秒科学の発展の一方で、アト秒光源装置は非常に高価であり、特に若手研究者によるアト秒科学への新規参入が難しいという側面もある。現在、我が国ではアト秒光源を擁する共同利用施設の計画が進んでおり、近い将来にはアト秒光源を持たない研究者でもアト秒光パルスを用いた実験を実施できる環境が整備されると期待されている。本シリーズは、アト秒科学の最先端を開拓されている方々に、専門外の研究者にも分かりやすいように解説していただくことによって、アト秒科学の全体像を把握できるように企画されている。専門外の研究者にも広く一読いただき、新たな研究展開へのアイデアやアト秒科学への新規参入の契機となってくれば幸いである。

2. シリーズの概要

本シリーズは全 7 回の構成となっており、本号ではシリーズ第 1 回として、東京大学 アト秒レーザー科学研究機構の山内 薫 氏にアト秒科学誕

生の経緯とアト秒光パルス発生 の原理やその応用について解説していただく。山内氏には、本シリーズの執筆陣の構成についての助言や、執筆者の方々との仲介など、本シリーズ企画の実現において多大な貢献をいただいた。山内氏への感謝とともにここに記しておく。

原子・分子に対してアト秒光パルスを利用した実験を行う場合、アト秒パルスの強度が重要な要素になる。理化学研究所 光量子工学研究センターの緑川 克美氏は、高強度アト秒光パルス発生において世界的なトップ研究者であり、当時の世界記録を数桁上回る高強度を達成するような技術革新を次々に実現してきた。次号ではシリーズ第2回として、緑川氏に高強度アト秒光パルス発生とその応用研究について解説していただく。

アト秒光パルスは赤外フェムト秒光パルスの高次高調波発生によって生成されるため、その波長は極端紫外から軟 X 線域となる。したがって、理論的にはナノメートルオーダーのビーム径に集光することが可能となり、超微細加工や軟 X 線領域の強光子場科学への展開が期待される。第3回は、超精密加工による軟 X 線集光ミラーの第一人者である三村 秀和氏(東京大学 先端科学技術研究センター)に、高次高調波のナノ集光技術とその応用について解説していただく予定である。

アト秒光パルスの利用研究が、放射光の利用研究のように広く普及するためには、光源の繰り返し周波数の向上が極めて重要である。近年の Yb 系固体レーザー技術やファイバーレーザー技術の進展によって、高繰り返しアト秒パルス光源の性能は大幅に向上している。第4回は、この分野で最先端の研究を展開されている東京大学 物性研究所の板谷 治郎氏に高繰り返しアト秒光パルス発生とその応用研究に関して解説していただく。

アト秒科学は、超短光パルスを用いた実験と理論計算との両輪で発展してきた。筑波大学 計算科学研究センターの矢花 一浩氏らは、光電磁場と物質が強く結合した光・電子融合系に対する量子動力学計算を実現するソフトウェア SALMONを開発し、理論計算の面からアト秒科学の進展に多大な貢献をされてきた。第5回は、矢花氏に SALMON によるアト秒電子ダイナミクス研究につ

いて解説していただく予定である。

アト秒研究の初期は原子・分子を対象にしたものが多かったが、近年は固体試料や薄膜試料を対象とした物性研究分野に大きな進展がみられる。第6回は、東北大学 大学院理学研究科の岩井 伸一郎氏と中央大学 理工学部の米満 賢治氏に固体試料のアト秒ダイナミクス研究の最先端について紹介していただく。岩井氏は実験分野、米満氏は理論分野が専門であり、実験と理論の緊密な連携による研究成果が紹介される予定である。

アト秒科学はレーザーパルスを利用した研究が中心となっているが、最近ではアト秒電子線パルスの発生が可能となり、アト秒電子線回折やアト秒電子顕微鏡の研究も進展し、電子線によるアト秒イメージングも実現されている。第7回は、僭越ながら筆者が、電子線を用いたアト秒科学の世界動向について紹介する予定である。

本シリーズが、学会員の皆様の興味を引き、それぞれの専門的見地からアト秒科学への新規参入を少しでも検討していただけるのであれば幸いです。アト秒科学の裾野の拡大を願って、本シリーズ紹介文の締めとさせていただきます。

アト秒科学 第1回 アト秒科学の誕生

山内 薫

東京大学アト秒レーザー科学研究機構 〒 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

kaoru@chem.s.u-tokyo.ac.jp

令和7年2月19日原稿受付

レーザーによる原子の光イオン化の観測から全てが始まった。レーザーの短パルス化と高強度化に伴い様々な新奇な現象が観測され、実験と理論が絡み合い、トンネルイオン化のメカニズムが、そして、トンネル電子が再衝突することによって高次高調波が発生することが明らかとなった。そして、高次高調波が時間領域においてアト秒光パルスとなることが示された。今、このアト秒パルスを活用して、極めて短いアト秒の時間領域で起こる現象を対象とした基礎、応用研究が展開されている。

1. 多光子イオン化からトンネルイオン化へ

強光子場科学は、原子の光イオン化の研究から興った分野である。レーザー技術の発展とともにレーザー光の短パルス化と高強度化が進むとともに、新たな現象が次々と観測され、それが理論研究の発展を促し、実験と理論が協力し合いながら、多岐にわたる研究が展開されてきた。アト秒科学は強光子場科学の展開の結果として必然的に生まれた研究分野である。

1963年、DamonとTomlinson[1]は、ルビーレーザーを用いて、He, Ar, 空気の光イオン化が可能であることを示した。このことは原子・分子が多光子吸収を起こしイオン化したことを示している。これは、Maiman[2]がルビーレーザー発振を報告してから僅か3年後のことである。その後、原子の多光子イオン化過程には関心がもたれ[3-5]、レーザー場の強度を増加したときのイオンの収量の計測が成され、最低次摂動論[6-8]による解釈がなされるようになった。

一方、理論では、1964年には、レーザー場の強度が更に大きくなった場合に、トンネルイオン化が起こることが Keldysh[9]によって示された。ここに摂動領域を超える程にレーザー場が強くなった場合に起こる現象についての見通しが大きく開か

れることになった。このトンネルイオン化の考え方は、その後、1973年に Faisal[10]、1980年に Reiss[11]の貢献があり、KFR 理論として知られるようになった。実は、1960年代には既に、将来の強光子場科学の発展を支える基礎的な実験と理論が展開されていた。

実験面で次の大きな展開が見られたのは、1970年代の後半から1980年代にかけてのことである。1979年 Agostini, Mainfray ら[12]は、1064 nm のナノ秒レーザーパルスを Xe に照射し、光電子のエネルギースペクトルを計測したところ、イオン化するのに最低限必要な数の光子によるイオン化の信号だけでなく、それよりも多くの光子が関与した超閾イオン化 (above threshold ionization, ATI) を示すピークの並びを観測した。その後、この光電子のエネルギー構造には面白い特徴があることが明らかとなった。光電子のエネルギーが増加しても信号量が大きく減少しない「プラトー領域」の存在と、その信号量が急激に減少する「カットオフ」の存在である。この現象を理解するためには、レーザー場中で電子が揺すられるという概念が必要となった。

一方、1983年、Farkas ら[13]は金表面へ高強度の CO₂ レーザー照射にともなって放出される光

電子を検出し、光電子がトンネルイオン化機構によって放出されたことを示した。さらに、Chinら[14]は、1985年、Xeへの高強度のCO₂レーザー照射実験から、イオン化がトンネルイオン化であることを示した。また理論面では、1986年に、Ammosov, Delone, Karainov[15]が、トンネルイオン化速度に関するADK公式を提案した。この公式は現在でも標準的な公式として使われている。

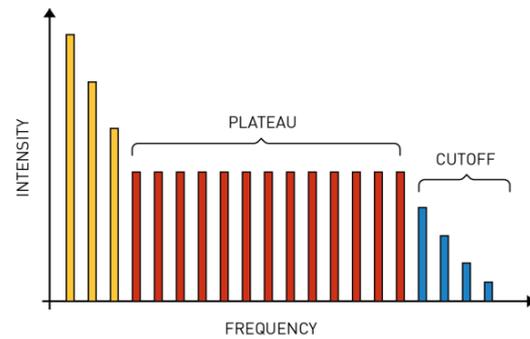
2. トンネル電子の再衝突

強レーザー場によって引き起こされたトンネルイオン化過程には、それだけでは終わらない後続の過程がある。トンネルイオン化の過程で原子領域を離れつつある電子に着目すると、その電子が原子領域から離れる前に光電場の向きが変わると、その電子は原子領域に戻って来ることが可能となる。

この再衝突という現象を最初に取り扱ったのは、Kuchiev[16]である。1987年Kuchievは、トンネルイオン化によって生成した電子が残された原子イオンと衝突するという再衝突の過程を量子力学的に取り扱い、その過程に伴い原子が電子励起されることを説明した。Kuchievはこの過程のことを「原子のアンテナ」と呼んだ。この仕事によって、電子の散乱振幅が光電場によるトンネルイオン化の振幅と原子イオンの衝突に伴う散乱振幅の積で表されることが示された。

この再衝突と密接な関係を持つ現象が、1987年頃から実験で観測されるようになった。それは高次高調波の発生である。1987年、McPhersonら[17]は、Neを媒質として17次までの高次高調波が発生できることを示した。そして、1988年、Ferrayら[18]は、Arを媒質として33次までの高次高調波が発生することを示した。1985年頃に、短パルスレーザー光の画期的な増幅法であるチャープパルス増幅(chirp pulse amplification: CPA)法がStricklandとMourou[19]によって開発されたこともあり、その後、高次高調波の発生実験が盛んに行われるようになった。

実は、この高次高調波は、ATIの構造と類似する特徴を持っていた。すなわち、低次数の高調波は次数が上がるにつれて強度が下がるが、その後、広い次数に亘って強度が変わらないプラトー



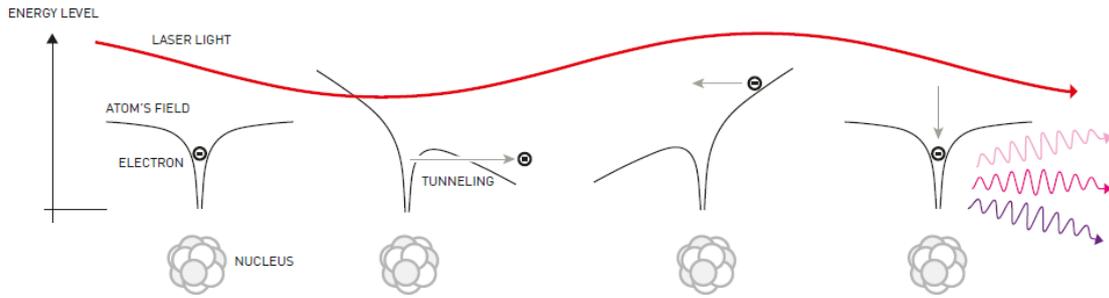
© Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences

図 1: 高次高調波のスペクトル。横軸は周波数 (FREQUENCY) で、生成した高次高調波の光子エネルギーに対応する。縦軸は高次高調波の強度 (INTENSITY)。次数が増えても強度が一定となる平坦な領域 (プラトー領域: PLATEAU) と急激に強度が落ちる領域 (カットオフ領域: CUTOFF) が現れる。

領域があり、そしてその先に、急激に強度が落ちるカットオフ領域が存在する (図1)。

高次高調波の発生のメカニズムについては、様々な議論がなされたが、1992年にKulanderらのグループ[20]が、数値計算によって、高次高調波の特徴であるプラトーとカットオフを説明し、翌1993年には、プラトーとカットオフが、3つのステップによって説明できること、すなわち、トンネルイオン化、レーザー電場による加速と再衝突、そして、再衝突に伴う高次高調波発生というステップから成ることを報告した[21]。同じ1993年、Corkum[22]はKulanderとは独立に高次高調波の発生が3つのステップによって説明できることを示した。この「強レーザー場での電子の再衝突のモデル」(図2)は、高次高調波を説明するための標準的なモデルとして受け入れられている。強い光電場の中での電子と原子イオンの衝突現象が放出される光を観測することによって明らかとなったのである。

このKuchiev, Kulander, Corkumらの研究は、強い光電場の中で原子中の電子がトンネルイオン化に引き続き、加速されて原子に再衝突を起こすことが普遍的な現象であることを示すこととなった。そして、再衝突の結果として、高次高調波の発生や原子の非段階的の二重イオン化[23]などの



© Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences

図 2: 再衝突(再散乱とも呼ばれる)による高次高調波の発生. 強いレーザー電場に晒された原子から電子がトンネルイオン化によって放出される(第一段階). その電子はレーザー電場によって加速されるが, レーザー電場が次の半サイクルとなると, 電場の向きが逆になるため, 電子は, 今度は原子イオンに向かって加速され, 原子イオンに衝突し, 原子イオンと再結合する(第二段階). そして, 再結合に伴って, 電子の持つ運動エネルギーが高次高調波(波長としては軟 X 線(50-2 nm) (1 nm = 10^{-9} m)の領域)に変換されて放出される(第三段階).

特異な現象が起こるのである.

3. アト秒パルスの発生

1992 年, Farkas と Tóth[24]は, 超短パルスレーザーによる高次高調波が時間領域においてコヒーレントであることに着目し, 異なる次数の高次高調波を, 位相を揃えて重ね合わせればアト秒パルスをパルス列として生成できるという提案を行った. これは再衝突のモデルで言えば, トンネルイオン化された電子が原子イオンに戻って来て再衝突する度にアト秒パルスが生成することに相当する.

2001 年, Agostini のグループ[25]は, 高強度フェムト秒パルスを Ar ガスに集光することによって, 高次高調波を発生させ, 2 波長 2 光子干渉法を用いて, 一つ一つのアト秒パルスの時間幅が 250 as のパルス列が生成することを確認した. そして, 同じ 2001 年, Krausz のグループ[26]は, 数サイクルの高強度フェムト秒パルスを用いて Kr ガスに集光することによって, 単一アト秒のパルスを発生させ, 光電子ストリーキングという方法によって, そのパルス幅が 650 as であることを確認した.

ATI から始まった一連の仕事の流れは, 2001 年になってようやくアト秒パルスを発生させること, そして, それがアト秒パルスであることを実証するという一つのゴールに到達した. そして, 原子から電子が放出する際に, どの軌道から電子が放出されるかによって, わずかなアト秒領域の差が存在することが明らかにされる[27]など, 今まで, 「一瞬

で起こる」と思われていた瞬間を, アト秒の精度で実際に確認することができるようになった. このアト秒パルスの生成のおかげで, 人類は物質の中で電子が, あるいは電荷分布がどのように変化していくかを実時間で観測することができるようになった. Agostini, Krausz, L'Huillier の三氏は, 実験と計測の立場から, このアト秒科学の黎明期に大きな貢献をしたことが評価され, 2023 年ノーベル物理学賞を受賞した.

我が国でも, 高次高調波が発見された 1980 年代末から, 多くの研究者がこの分野の発展に寄与してきた. 2004 年, 渡部(東京大学物性研究所)ら[28]は, 自己相関法により 950 as の孤立アト秒パルスの計測に成功した. また, 緑川(理化学研究所)ら[29]は, 2002 年にそれまでの高次高調波の強度を 2 桁以上増強する技術を開発し, アト秒領域での様々な非線形現象の観測を進め, 2006 年には, 電場干渉自己相関測定によって, 高次高調波の発生原理を実証した[30]. 緑川らの電場干渉自己相関測定に基づく一連の実験は, アト秒パルスだけを使ったポンプ・プローブ実験のさきがけである.

4. これから

今, アト秒科学では, 物質内の電子の運動の実時間計測によって, 次々と新しい現象が発見されている[31]. そして, アト秒パルスを用いた今後の研究によって, 化学反応の機構や電子デバイス

機能の解明が可能となるものと大きな期待が寄せられている。

我が国においても、光源を開発する研究者、光源開発のために必要となる光学素子を開発する研究者、計測技術を開発する研究者、光源を活用した物質計測、物質加工を推進する研究者、光応答デバイスを開発する研究者、理論およびソフトウェア開発をする研究者が互いに協力し、研究開発を推進している。本解説シリーズでは、それぞれの分野で日本を代表する研究者の方々が最新のアト秒科学の展開を紹介して下さる予定である。

参考文献

- [1] E. K. Damon and R. G. Tomlinson, *Appl. Opt.* **2**, 546 (1963).
- [2] T. H. Maiman, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [3] G. S. Voronov and N. B. Delone, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **50**, 78 (1966).
- [4] P. Agostini, G. Barjot, J. F. Bonnal, G. Mainfray, and C. Manus, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-4**, 667 (1968).
- [5] S. L. Chin, N. R. Isenor, and M. Young, *Phys. Rev.* **188**, 7 (1969).
- [6] W. Zernik and R. W. Klopfenstein, *J. Math. Phys.* **6**, 262 (1965).
- [7] H. B. Bebb and A. Gold, *Phys. Rev.* **143**, 1 (1966).
- [8] Y. Gontier and M. Trahin, *Phys. Rev.* **172**, 83 (1968).
- [9] L. V. Keldysh, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **47**, 1945 (1964) [*Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965)].
- [10] F. H. M. Faisal, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **6**, L89 (1973).
- [11] H. Reiss, *Phys. Rev. A* **22**, 1786 (1980).
- [12] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1127 (1979).
- [13] G. Farkas, S. L. Chin, P. Galarneau, and F. Yergeau, *Opt. Commun.* **48**, 275 (1983).
- [14] S. L. Chin, F. Yergeau, and P. Lavigne, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **16**, L233 (1985).
- [15] M. V. Ammosov, N. B. Delone, and V. P. Krainov, *Sov. Phys. JETP* **64**, 1191 (1986).
- [16] M. Y. Kuchiev, *Sov. Phys. JETP Letters* **45**, 404 (1987).
- [17] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rohdes, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 595 (1987).
- [18] M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray, and C. Manus, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21**, L31 (1988).
- [19] D. Strickland and G. Mourou, *Opt. Commun.* **55**, 219 (1985).
- [20] J. L. Krause, K. J. Schafer, and K. C. Kulander, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3535 (1992).
- [21] K. C. Kulander, K. J. Schafer, and J. L. Krause, *Super-Intense Laser-Atom Physics*, NATO ASI Series (Series B: Physics) **316**, 95 (1993).
- [22] P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994 (1993).
- [23] K. Kondo, A. Sagisaka, T. Tamida, Y. Nabekawa, and S. Watanabe, *Phys. Rev. A* **48**, R2531 (1993).
- [24] G. Farkas and C. Tóth, *Physics Letters A* **168**, 447 (1992).
- [25] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Auge, P. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini, *Science* **292**, 1689 (2001).
- [26] M. Hentschel, K. Keinberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz, *Nature* **414**, 509 (2001).
- [27] A. L. Cavalieri, N. Müller, Th. Uphues, V. S. Yakovlev, A. Baltuška, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blümel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P. M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz, and U. Heinzmann, *Nature* **449**, 1029 (2007).
- [28] T. Sekikawa, A. Kosuge, T. Kanai, and S. Watanabe, *Nature* **432**, 605 (2004).
- [29] E. Takahashi, Y. Nabekawa, T. Otsuka, M. Obara, and K. Midorikawa, *Phys. Rev. A* **66**, 012802 (2002).
- [30] Y. Nabekawa, T. Shimizu, T. Okino, K. Furusawa, H. Hasegawa, K. Yamanouchi, and K. Midorikawa, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 153904 (2006).

[31] 山内 薫(編著)「強光子場分子科学」, 朝倉書店 (2022).

2025 年度 役員・委員会

会長

渡部直樹（北海道大学）

幹事

久間晋（立教大学）

中井陽一（理化学研究所）〔副会長〕

日高宏（北海道大学）

藤田奈津子（日本原子力研究開発機構）

穂坂綱一（量子科学技術研究開発機構）

運営委員

石井邦和（奈良女子大学）

北島昌史（東京科学大学）

久間晋（立教大学）

熊谷嘉晃（奈良女子大学）

中野祐司（立教大学）

穂坂綱一（量子科学技術研究開発機構）

岡田邦宏（上智大学）

奥村拓馬（東京都立大学）

小田切丈（上智大学）

木村直樹（核融合科学研究所）

中村信行（電気通信大学）

山崎優一（東京科学大学）

中井陽一（理化学研究所）

日高宏（北海道大学）

藤田奈津子（日本原子力研究開発機構）

常置委員会

編集委員会

委員長：穂坂綱一（量子科学技術研究開発機構）

行事委員会

委員長：藤田奈津子（日本原子力研究開発機構）

広報渉外委員会

委員長：久間晋（立教大学）

顕彰委員会

委員長：中井陽一（理化学研究所）

庶務委員会

委員長：日高宏（北海道大学）

編集委員 石井邦和, 沖野友哉, 奥村拓馬, 鬼塚侑樹, 歸家令果,
田沼肇, 鳥居寛之, 羽馬哲也, 樋山みやび, 穂坂綱一, 山下琢磨



原子衝突学会誌しょうとつ

第22巻 第1号（通巻119号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2025

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

発行: 2025年5月15日

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