

原子衝突研究協会誌 2005年第2巻第2号

# しよとつ

**Journal of Atomic Collision Research**

原子衝突研究協会 2005年3月15日発行

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

## 目次

解説「共鳴散乱物理の基礎」(島村 勲)	...6
第10回「化学反応の立体ダイナミクス」国際学会報告(笠井俊夫)	... 20
2004年会員異動	... 22
「しょうとつ」原稿募集	... 22
今月のユーザー名とパスワード	... 22

## 原子衝突研究協会賛助会員

有限会社 オプティマ <http://www.optimacorp.co.jp/>

Optima Corp.

真空光学株式会社 <http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

真空光学株式会社 - Vacuum & Optical Instruments -

株式会社 タツオカ <http://homepage3.nifty.com/TATSUOKA/>

株式会社 タツオカ

ツジ電子株式会社 <http://www.tsujicon.jp/>

TSUJICON

ツジ電子株式会社

株式会社 東方書店 <http://www.toho-shoten.co.jp/>

Books on China  
【中国・本の情報館】東方書店

株式会社 フジクラ [http://www.fujikura.co.jp/index\\_j.html](http://www.fujikura.co.jp/index_j.html)

株式会社 フジクラ

新しい時代へ 新しい技術へ...

株式会社トヤマ <http://www.toyama-jp.com/>



アイオーピー・パブリッシング・リミテッド

<http://www.iop.org/>

# 解説「共鳴散乱物理の基礎」

独立行政法人 理化学研究所

島村 勲

Isao Shimamura,

*The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN),*

*Wako, Saitama 351-0198, Japan.*

shimamura@rarfaxp.riken.jp

平成 17 年 3 月 7 日原稿受付

## 概要

原子分子過程の中間状態として“共鳴状態”が形成され、それが有限寿命でいろいろなチャンネルへ崩壊し、その過程の結果に顕著な影響を与えるという“共鳴過程”の基礎理論とその物理的意味を解説する。基本的なことはポテンシャル散乱理論で説明

できるのでそれに多くの紙面を費やし、実際の原子分子過程で異なる点には簡単に触れるに止める。共鳴状態と似ていて間違えやすい“virtual states”についても解説する。式を追うには大学初年度程度の数学の知識で十分と思う。

## I. 共鳴過程とは

波長をスキャンしながらシンクロトロン放射光を原子に吸収させ、電離させてみよう。連続吸収スペクトルにあちこちピークやディップ、複雑な非対称構造などが混じることがよくある(He の例[1]を図 1 に示す)。これは原子内の 2 電子が同時励起した **2 電子励起状態**(two-electron excited state), あるいは **2 重励起状態**(doubly excited state)へ原子が遷移したために起こる現象である。イオン化エネルギーより高い励起状態なのでこれは本当の束縛状態ではなく、まもなく波動関数にイオン化状態が混ざり **自動電離**(autoionize), つまり自然に電離する。光吸収後、直ちに放出された電子の波と、自動電離で時間が遅れて出てきた電子の波の間に干渉が起こり、吸収スペクトルに複雑な構造ができるのである。構造のエネルギー幅  $\Gamma$  は 2 重励起状態のエネルギーの不確かさ(測定精度の限界)を表し、自動電離するま

での寿命  $\tau$  とは

$$\tau\Gamma = \hbar \quad (1)$$

という不確定性関係にある。いずれ自動電離するこの離散状態まがいの状態、即ち **自動電離状態**(autoionizing state)は共鳴状態の一種で、 $\Gamma$  を **共鳴幅** という。自動電離状態を中間状態とする光電離は共鳴過程の一種である。

低エネルギー電子ビームを原子に衝突させ、散乱断面積を電子エネルギー  $E$  の関数として測ってみよう。この断面積  $\sigma(E)$  にも、ピークやディップ、あるいは非対称構造が見られることがよくある。入射電子が原子内電子を一つ励起し、そのために自分はエネルギーを失って原子内の励起軌道に捕まってしまうと、**2 重励起状態**が一時的負イオン(temporary negative ion)として形成される。これも束縛状態まがいの自動電子脱離状態(autodetaching state)で、その寿命  $\tau$  が尽

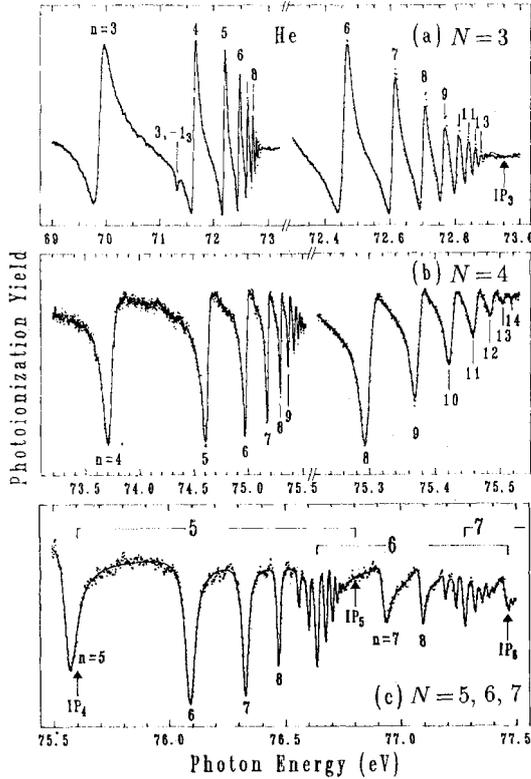


図 1. He の光電離スペクトルに見られる共鳴構造 [1].  $N, n$  は励起 2 電子の主量子数. 各  $N$  につき  $n=N, N+1, \dots$  という系列があるが,  $N=5$  と 6 の系列, 6 と 7 の系列の間に重なりがある.

きてしまえば電子を 1 個放出する. この放出電子はあたかもふつうの散乱電子のように観測される. 短時間で直接散乱された電子の波と, 負イオン状態を一時経由してきた電子の波とが干渉し,  $\sigma(E)$  に構造を作るのである. この構造の幅  $\Gamma$  (共鳴幅) と寿命  $\tau$  の間にも不確定性関係(1)が成り立つ. 自動電子脱離状態も共鳴状態の一種で, それを経由する散乱は共鳴散乱の一種である.

このように, 原子分子分野に限らずいろいろな素過程の中間状態として, 本当の束縛状態ではないがそれによく似た, ただし有限寿命で崩壊する状態(decaying state)がしばしば作られる. これを準束縛状態(quasi-bound state), または共鳴状態(resonance state), それを経由する過程を共

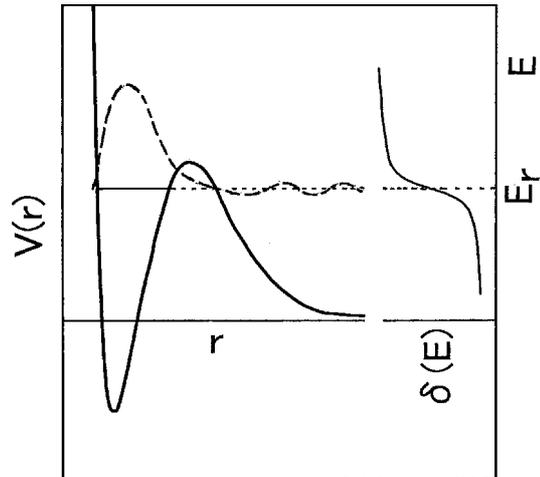


図 2. ポテンシャル障壁の内側に作られる共鳴準位 (エネルギー位置  $E_r$  を水平実線・点線で示す) とその束縛状態まがいの波動関数がトンネル効果で外に漏れる様子(破線), 及び位相のずれ  $\delta(E)$  が準位付近で急激に  $\pi$  ラジアン増加する様子( $90^\circ$  倒してみるとエネルギー  $E$  の関数としての  $\delta(E)$  がわかる).

鳴過程(resonance process)と呼ぶ. それが散乱過程ならば共鳴散乱(resonance scattering)である.

さきの電子散乱のように, 2 体衝突で内部状態を励起したために相対運動エネルギーが不足し, 2 体の複合状態(compound state)である衝突複合体(collision complex)が一時できるとき, その定式化を行った理論家の名前から, **Feshbach 共鳴**と呼ぶ[2]. この場合, 内部状態が励起されたチャンネルは衝突の最終段階までもたない, いわゆる閉じたチャンネルなので, この共鳴を閉チャンネル共鳴(closed-channel resonance)ともいう(付録 A 参照).

電子励起に限らず, 例えば分子の振動励起などによる Feshbach 共鳴も考えられるし, Bose-Einstein 凝縮に関連して最近話題の共鳴は, 超微細構造の励起に伴う Feshbach 共鳴である. 光吸収でできた図 1 の 2 重励起状態は電子・イオン衝突でも作ることができ, これも Feshbach 共鳴の例であり, 内殻

励起状態(inner-shell excited state), 内殻電離状態(inner-shell ionized state), 核反応での複合核(compound nucleus)などの例もある。

一方, 2 体間の相互作用ポテンシャル  $V(r)$  に強い引力型の短距離相互作用とその外側にポテンシャル障壁がある場合, 障壁の内側の  $r$  領域, つまり 2 体間距離が小さい領域に系が長時間閉じこめられて 2 体複合状態ができることもある(図 2: 第 III. A 節で再び説明する). 衝突 2 体間ポテンシャルの形が原因のこの共鳴を原子物理では**形状共鳴(shape resonance)**, 核物理では**ポテンシャル共鳴(potential resonance)**と呼ぶ。

電子・分子衝突では, 分子の場に電子が捕まてできる形状共鳴が頻繁に見られる. 分子負イオンが保たれる長時間の間に電子運動と分子の振動運動が強く結合(couple)し, 前者から後者に十分なエネルギーが伝えられると振動励起断面積が大きくなる. 共鳴が起こらない短時間衝突では, 非常に軽い電子が重い原子核に体当たりして動かすことは難しく, 振動励起は非常に起こりにくい. 図 3 に  $H_2$  の振動準位  $v$  の励起断面積を示す[3]. 電子と核の運動の複雑な絡み合いで, 1 つの形状共鳴が数個の不等間隔ピークに分離している例が  $v = 4, 5, 6$  への励起で見られる. 共鳴状態負イオンの振動準位に従って等間隔に分離する場合もあるが, 図 3,  $v = 4, 5, 6$  の例では負イオンが振動準位を形成する前に壊れてしまうので, 分離の原因はもっとややこしい。

形状共鳴の本質は単一チャネル機構で, ポテンシャル障壁を突き抜けて外へ波が出ていくトンネル効果の効率で寿命  $\tau$  が決まる. Feshbach 共鳴は内部状態励起が関わるため, 多チャネル(2 チャネル以上)機構に依っており, 内部運動自由度と相対運動との結合の強さで寿命が決まる. 例えば, 2 重

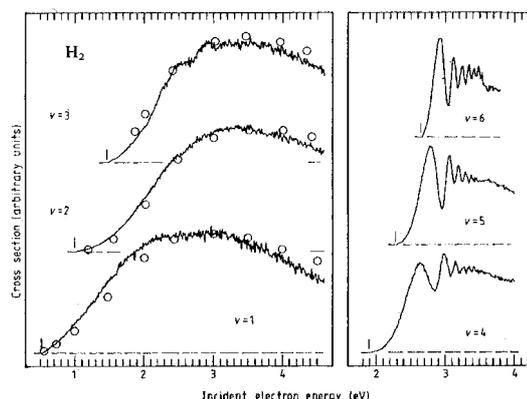


図 3. 電子衝撃による  $H_2$  分子の振動励起 ( $v=0 \rightarrow v \geq 1$ )断面積に見られる形状共鳴[3].

励起状態では励起 2 電子間の相互作用, つまり電子相関によってその一方に十分なエネルギーが偏る効率で  $\tau$  が決まるのである。

実は多チャネル問題を形式的に単一チャネルのポテンシャル散乱問題に還元することもできるが[2], このときのポテンシャル  $V_{opt}$  [光学ポテンシャル(optical potential)という]は衝突エネルギー  $E$  の関数になり, この理論形式では Feshbach 共鳴は非常に狭い  $E$  の範囲内で急激に  $V_{opt}(r; E)$  が変動するため起こるのである. つまり, 多チャネル問題を形式的に単一チャネル問題に還元して Feshbach 共鳴を眺めても, 形状共鳴の機構とは全く違う. この定式化は本稿のレベルよりかなり高いので, 概略を付録 A で解説するに止める。

なお, 散乱断面積にピークが現れても, これを短絡的に共鳴と解釈するのは物理学とは言えない. 共鳴でなくても, エネルギーとともに断面積が始めは増え, いずれ減少に転じ, 幅広いピークに見える, という例は多い. モデル計算で形状共鳴としてそれが再現できてしまう可能性もあり, 注意を要する. 幅の狭いピークでも, 例えば後に述べるような, 弱い束縛状態やいわゆる virtual state によるものもある. これらは

共鳴散乱と明確に区別しなければならない。共鳴の断定には、実は綿密な解析が必要なのである。

共鳴と確認され、エネルギー分解能が高い測定をしても、みかけの幅を共鳴幅 $\Gamma$ と解釈して $\hbar/\tau$ に等しいと思うと誤ることもある。例えば、ある衝突エネルギー $E_r$ での電子・分子衝突で分子が電子を一時捕え、時間 $\tau$ 後に再放出して共鳴散乱が起こるとする。その共鳴幅は $\Gamma = \hbar/\tau$ を満たす。分子の振動運動の速さに比べ衝突時間が十分短かければ、各衝突は原子核が殆ど止まっている間に終わる。しかし、どの位置に止まっているかで電子・分子相互作用は変わるから、共鳴エネルギー $E_r$ も共鳴幅 $\Gamma$ も核の位置によって違い、それを振動運動範囲で平均した、 $\Gamma$ よりはるかに幅の広い構造が観測されるのである。図3の $\nu = 1, 2$ への励起はその例である。

本稿は入門編を意図しており、あまり特殊な場合は扱わない。また、近年標準的な言葉遣いに基づくので、歴史的な教科書、古い文献とは用語が違うこともある。実際、共鳴とか virtual state という言葉はいろいろな意味で使われており、付録Bで整理を試みる。

## II. ポテンシャル場による散乱

電子・原子弾性散乱等を頭に置き、中心力ポテンシャル場 $V(r)$ による質量 $m$ の粒子の散乱を論じよう[4-7]。入射粒子が一時にせよ、場に捕えられる共鳴散乱が起こるには、その速度は遅い必要がある。このような低エネルギー散乱には、入射粒子ビームを角運動量成分毎に別々に扱う、いわゆる部分波分解が適している。中心力場なので粒子は動径 $r$ 方向の力しか受けず、角運動量 $l$ は保存されるから、終始一定の $l$ をもつ

運動の動径ハミルトニアン $H_r$ による Schrödinger 方程式

$$0 = -\frac{2m}{\hbar^2}[H_r - E]\psi_l(r; k) = \left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2mV}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right] \psi_l(r; k) \quad (2)$$

を境界条件 $\psi_l(r=0; k) = 0$ で解くことになる。ここで粒子の運動エネルギー $E$ と波数 $k$ (運動量 $\hbar k$ )の関係 $E = (\hbar k)^2 / 2m$ を使った。

各ビーム成分(部分波)の散乱断面積 $\sigma_l(E)$ をすべて足し合わせれば、全断面積

$$\sigma(E) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(E) \quad (3)$$

が求まるが、低エネルギー散乱では $l$ が増えると急激に遠方通過運動になって殆ど散乱は起こらず、 $l=0$ ( $s$ 波)だけで済むか、 $l=1$ ( $p$ 波)か $l=2$ ( $d$ 波)くらいまでで十分なことが多い。そこでまず $s$ 波散乱だけ考えよう。

ポテンシャルがなければ $l=0$ のとき(2)には独立解 $\sin kr, \cos kr$ があるが、 $\sin kr$ だけが境界条件を満たす。 $V(r) \neq 0$ なら粒子は散乱を受け、 $\psi_0(r; k)$ は変形するが、大きな $r$ では(これを $r \rightarrow \infty$ と書き、そのときの関数形を漸近形と呼ぶ) $V(r) = 0$ なので、 $\psi_0(r; k)$ の漸近形は必ずさきの独立解の線形結合 $C_1 \sin kr + C_2 \cos kr$ で表せる(係数 $C_1, C_2$ は $k$ の関数である)。この形は位相をずらせば(ずらす量 $\delta_0$ は $C_1, C_2$ で決まる)1つの正弦関数で次のように書ける:

$$\begin{aligned} \psi_0(r; k) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} C' \sin\{kr + \delta_0(k)\} \\ &= C'' \left[ e^{-i(kr + \delta_0)} - e^{+i(kr + \delta_0)} \right] \\ &= C''' \left[ e^{-ikr} - S_0(k) e^{+ikr} \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

$V(r)$ の漸近形がクーロンポテンシャルだと $\psi_0(r; k)$ はこうは書けないので、 $V(r)$ は短距離型と仮定しておく。(4)の $C', C'', C'''$ はむろん $r$ に依らない係数、また $S_0(k)$ は

$$S_0(k) = \exp(2i\delta_0) \quad (5)$$

のことで、**S 行列**(*S matrix*)または**散乱行列**(*scattering matrix*)という(いまは $V(r)$ による特定の部分波散乱なので $1 \times 1$ 行列で、単なる数である)。単位内向き波 $e^{-ikr}$ が入るとき、場で散乱されて大きな $r$ へ出ていく外向き波 $e^{+ikr}$ の複素振幅を、 $-S_0(k)$ は表す。 $V(r)$ と $E$ が実数である限り、位相のずれ $\delta_0(k)$ は実数で、 $|S_0(k)|=1$ である。これはフラックス保存則をも意味することが示せる。 $V(r)$ か $E$ が複素数という“変な場合”には $\delta_0(k)$ が複素数になり、 $|S_0(k)| \neq 1$ となる。共鳴散乱ではこの“変な場合”が意味を持つ(第IV節)。

$l > 0$ のときは(2)に遠心力ポテンシャルが含まれ、これによる位相のずれ $-\pi/2$ ラジアン(以下、角度はラジアン単位で表す)と、 $V(r)$ による“散乱の”位相のずれ $\delta_l$ の両方を、波動関数 $\psi_l(r; k)$ の漸近形は含む。

$\delta_l(k)$ , または(5)に準じ $S_0 = \exp(2i\delta_l)$ と定義したS行列で部分波 $l$ の散乱断面積は

$$\begin{aligned} \sigma_l(E) &= (2l+1) \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_l(k) \\ &= (2l+1) \frac{\pi}{k^2} |1 - S_l(k)|^2 \end{aligned} \quad (6)$$

と書けることが簡単に導ける[4-7]。ポテンシャルがなければ波は散乱されず、位相のずれ $\delta_l$ は0で、断面積(6)も0になる。 $V(r)$ による散乱が強まり、 $\delta_l$ が $\pi/2$ まで増えるとともに断面積も増えるが、それより強く波が散乱されて $\delta_l$ が $\pi/2$ を越えると、断面積 $\sigma_l$ がかえって減る、という奇妙な現象が(6)には見られる。これは量子論効果で、断面積 $\sigma(E)$ に対称、非対称な様々な構造が見られると第I節で述べた共鳴構造は、まさにこの効果が引き起こしているのである(第III節)。

ついでながら、ある $E$ で $\delta_0(E)$ が $\pi$ の整数倍をよぎると、主要成分のはずの $s$ 波断面

積が0になり、全断面積に顕著な極小が見られる。これを**Ramsauer** (または**Ramsauer-Townsend**)効果といい、低エネルギー電子散乱でいくつもの例が知られている[8]

### III. 共鳴散乱：時間遅れと断面積の形

#### A: 定性的説明

さて、第I節で述べたように、共鳴状態は有限寿命 $\tau$ で崩壊する束縛状態まがいの状態で、共鳴散乱でも中間状態として一時作られる。いまの問題では、入射粒子が $V(r)$ の場の中に捕まり、そこに時間 $\tau$ の間滞在した後に再び離れていき、単なる自由運動に比べ時間が遅れる。この重要な**時間遅れ**(*time delay*)の概念を調べるには**時間依存**(*time-dependent*)Schrödinger 方程式

$$i\hbar \partial \Psi_l(r, t) / \partial t = H_r \Psi_l(r, t) \quad (7)$$

が必須で、**時間非依存**(*time-independent*)Schrödinger 方程式(2)では共鳴散乱は表せない、と思われるかも知れない。しかし $V(r)$ が時間非依存ならば、波動関数

$$\Psi_l(r, t) = \psi_l(r; k) \exp(-iEt/\hbar) \quad (8)$$

は(7)を満たす[(7)の左辺は $E\Psi_l(r, t)$ となり、(2)によりこれは(7)の右辺に等しい]。つまり、(2)と(7)は等価で、時間に依らない(2)の解 $\psi_l(r; k)$ がわかれば時間情報は引き出せるはずである。実際、付録Cに示すように、散乱による時間遅れ $\Delta t$ は

$$\Delta t = 2\hbar \frac{d\delta_l}{dE} = -i\hbar \frac{dS_l}{dE} S_l^* \quad (9)$$

と、時間非依存 $\psi_l(r; k)$ の漸近形に含まれる量だけで表せる[5, 9]。

ところで、図2のように $V(r)$ ( $l > 0$ ならこれに遠心力ポテンシャルを加えたもの)の強い引力部の外側にポテンシャル障壁があれば、仮りに障壁をその高さのまま無限遠にまで引き延ばせば正エネルギーの束縛状

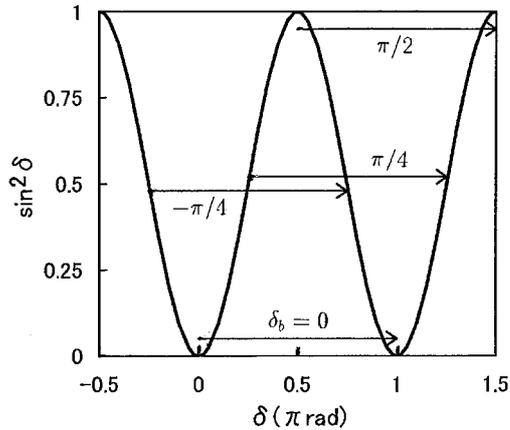


図 4. 位相のずれ  $\delta(E)$  と部分波断面積の主要部  $\sin^2 \delta(E)$  の関係. 共鳴による  $\delta(E)$  の  $\pi$  ラジアン増加がバックグラウンド位相  $\delta_b$  により異なる効果を示す説明(本文参照).

態  $\varphi(r)$  ができる可能性がある. 実際の障壁ではトンネル効果で外へ抜ける波が, 小さな振幅ながら  $r \rightarrow \infty$  まで無限に振動し,  $\varphi(r)$  は本当の束縛状態ではなくなる. しかし  $V(r)$  の引力部辺りでは  $\varphi(r)$  の振幅が遠方の振幅よりはるかに大きく, 束縛状態まがいの様子をを示す. 振幅が大きいということは, 時間依存の描像で言えば, その辺りでの滞在時間が長いことを意味し, これはまさに共鳴状態を表している. その寿命が長ければ長いほど, 漸近的な振幅に対して引力部での振幅が大きい.

本当の束縛状態では, 基底状態から 1 つずつ準位が上がる度に波動関数の節(node)が 1 つずつ増える. 同様なことが, 束縛状態まがいの  $\varphi(r)$  にも起こる. 即ち,  $\varphi(r)$  の準位  $E_r$  より少し低いエネルギーの連続状態波動関数に比べ,  $E_r$  より少し高いエネルギーの波動関数は節が 1 つ多い. 無限に振動する波動関数だから節は無限個あるが, 節 1 つの増加は  $\pi$  だけの位相の増加に相当する. 即ち  $E = E_r$  の前後で急激に位相のずれ  $\delta(E)$  が  $\pi$  ほど増加するのである(以下, 自明な添え字  $l$  は省略する). この急激な増加分

を  $\delta_r(E)$  と書けば,  $E$  には強く依らないバックグラウンドの位相のずれ  $\delta_b$  の上にそれが乗った

$$\delta(E) = \delta_b + \delta_r(E) \quad (10)$$

という形に  $\delta(E)$  を表せるであろう.

$E = E_r$  付近で急激に 0 から  $\pi$  まで増える  $\delta_r(E)$  の傾き  $d\delta_r/dE$  は非常に大きく, 時間遅れ(9)が大きくなるので,  $\delta_r$  が共鳴散乱を表すことがわかる. 一方,  $\delta_b$  は傾きが非常に小さく, 時間遅れの殆ど無い直接散乱成分を表すだけで, 一見, 重要でないように見える. しかし実はこの直接散乱と共鳴散乱が量子論的に干渉し合っって断面積  $\sigma(E)$  の形を複雑に変えるので,  $\delta_b$  は非常に重要である.

そこで部分波断面積(6)で  $E$  依存性の弱い因子  $(2l+1)4\pi/k^2$  を除いた主要部分  $\sin^2 \delta$  が  $\delta$  の変化とともにどう変わるか,  $\delta_b$  が 4 通りの定数の場合につき, 図 4 を参考にして見てみる(後に説明する図 5 も参照されたい).

i)  $\delta_b = 0$  なら  $\delta(E)$  は 0 から  $\pi/4$ ,  $\pi/2$ ,  $3\pi/4$  を経由して  $\pi$  まで増え, このとき  $\sin^2 \delta$  は 0 から 0.5, 1 と増えた後に再び 0.5, 0 と減り, 中央が最大のピークを示す.

ii)  $\delta_b = \pi/2$  なら  $\delta(E)$  は  $\pi/2$  から  $3\pi/2$  まで増え,  $\sin^2 \delta$  は 1 から 0.5, 0 と減少後に 0.5, 1 と増え, 中央が最小のディップを示す.

iii)  $\delta_b = \pi/4$  なら  $\delta(E)$  は  $\pi/4$ ,  $\pi/2$ ,  $3\pi/4$ ,  $\pi$ ,  $5\pi/4$  と増え,  $\sin^2 \delta$  は 0.5 から 1 へ増加後 0.5, 0 と減り, その後また 0.5 まで増え, 左にピーク, 右にディップの非対称形を取る.

iv)  $\delta_b = -\pi/4$  なら  $\delta(E)$  は  $-\pi/4$ , 0,  $\pi/4$ ,  $\pi/2$ ,  $3\pi/4$  と増え,  $\sin^2 \delta$  は 0.5 から 0 まで減少後 0.5, 1 と増え, 再び 0.5 まで減る, 左にディップ, 右にピークの非対称形を取

表 I. バックグラウンドの位相のずれ  $\delta_b$  (単位  $^\circ$ ) と形状パラメータ  $q$  の関係. 周期  $180^\circ$  で繰り返す. ( $0 \pm$  はわずかに正か負,  $180 -$  は  $180^\circ$  のわずかに下)

$\delta_b$	-45	-30	0-	0+	30	45
$q$	1.0	1.73	$+\infty$	$-\infty$	-1.73	-1.0
$\delta_b$	60	90	120	135	150	180-
$q$	-0.58	0.0	0.58	1.0	1.73	$+\infty$

る.

どの場合も  $E$  とともに  $\delta(E)$  が増え, 散乱は強まるばかりだが, 第 II 節で述べた量子効果で断面積は増えることも減ることもある.  $\delta_r$  との位相関係による干渉効果が  $\delta_b$  の値により大きく違い, 断面積の形が変わるから,  $\delta_b$  を形状パラメータと呼んでもよいが, 通常

$$q = -\cot \delta_b \quad (11)$$

を形状パラメータ (shape parameter) と呼んでいる [10].

表 I にこの関係を数値で示す. 先の考察から,  $q < 0$  なら左にピークで右にディップ,  $q > 0$  ならその逆とわかる.

## B: Breit-Wigner 公式と Fano 公式

第 III. A 節では定性的な話をしてきたが,  $\delta(E)$  や  $\sigma(E)$ ,  $(\Delta t)(E)$  の解析形がわかれば, さらに共鳴散乱の物理的理解が深まる. 第 IV 節に示すように, 実は解析形の導出は簡単で, 2 つのパラメータ  $\Gamma$ ,  $E_r$  を使い

$$\varepsilon = \frac{E - E_r}{\Gamma/2} = -\cot \delta_r(E) \quad (12)$$

と表せる. 最初の等式は “この式で  $\varepsilon$  を定義する” という意味で,  $\varepsilon$  は共鳴位置  $E_r$  からのエネルギー  $E$  のずれを幅  $\Gamma$  の半分で規格化したものである. 区間  $-1 \leq \varepsilon \leq 1$  は  $E_r$  を中心とする幅  $\Gamma$  のエネルギー区間である.

(12) は位相のずれに関する **Breit-Wigner の 1 準位公式** と呼ばれる. “1 準位” は, 2

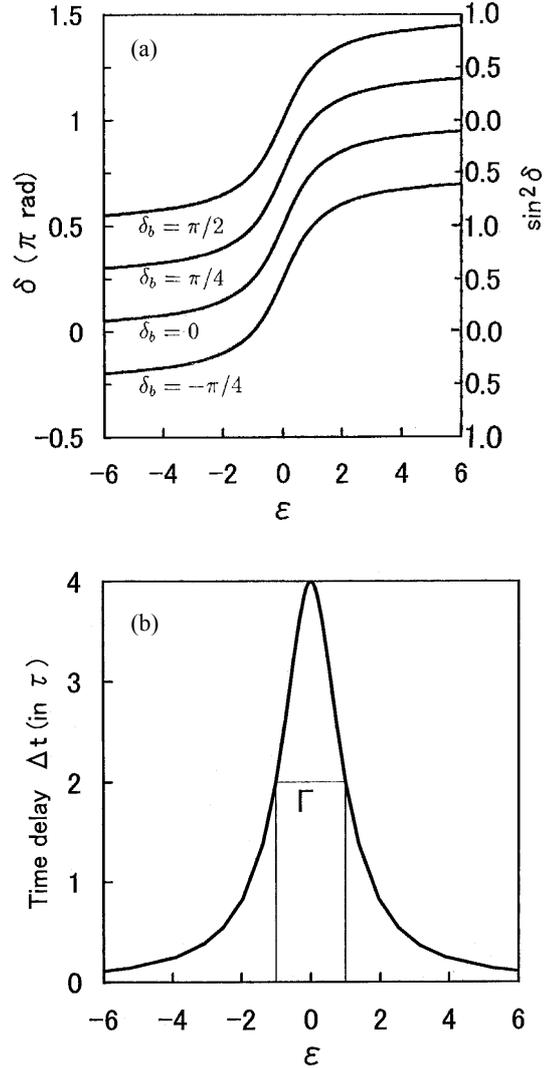


図 5. (a) 共鳴による位相のずれ  $\delta(E)$  の  $\pi$  ラジアン増加を, 4 通りのバックグラウンド位相  $\delta_b$  につき示す. 右側の  $\sin^2 \delta(E)$  の値を追うことにより, 部分波断面積の主要部のエネルギー依存性 (図 6 に示す) が得られる.  $\varepsilon$  は本文 (12) で定義. (b)  $\delta(E)$  の共鳴部による時間遅れ  $\Delta t$  (寿命  $\tau$  を単位とする).

つ以上の共鳴構造がその幅の範囲内に重なり合わない単純なケース, という意味で, もしも重なり合うと複雑な様相を呈する. 実は図 1 の最も光子エネルギーが高い部分にはそのような **重なり共鳴 (overlapping resonances)** が含まれている.

(12) を変形すれば

$$\delta_r = -\cot^{-1} \varepsilon = -\cot^{-1} \frac{E - E_r}{\Gamma/2} \quad (13)$$

となり、 $\varepsilon$ が負の大きな値から正の大きな値まで、つまり $E$ が $E_r$ よりも十分小さな値から十分大きな値まで増える間に、確かに $\delta_r(E)$ はほぼ $0$ からほぼ $\pi$ まで増える。 $\delta_r$ は $\Gamma$ 、 $E_r$ が何であっても $\varepsilon$ だけで表せるから、急激な $\pi$ 近くの増加が起こるエネルギー区間の幅は $\Gamma$ で決まる。4通りの定数 $\delta_b$ につき、 $\delta$ が $\varepsilon$ とともに増える様子を図5に示す。右側の目盛が $\sin^2 \delta$ を表すので、各曲線に従ってこの目盛りを追えば、先に述べた $\sin^2 \delta$ の振る舞いがこの図を使って具体化でき、後に説明する断面積の形、つまり図6ができて上がる。

微分公式 $d(\cot^{-1} x)/dx = -(1+x^2)^{-1}$ を使うと、時間遅れ(9)は

$$\begin{aligned} \Delta t &= \frac{4(\hbar/\Gamma)}{1+\varepsilon^2} + 2\hbar \frac{d\delta_b}{dE} \\ &= \frac{\hbar\Gamma}{(E-E_r)^2 + (\Gamma/2)^2} + 2\hbar \frac{d\delta_b}{dE} \end{aligned} \quad (14)$$

となり、第1項が共鳴散乱波の Lorentz 型時間遅れ、第2項は直接散乱の時間遅れで一般に小さい。 $\delta_b$ が定数の場合、即ち共鳴部分だけの $\Delta t$ を図5に含める。(14)に現れる $\hbar/\Gamma$ は不確定性原理(1)から共鳴状態の寿命 $\tau$ とわかる。 $\varepsilon = \pm 1$ 、即ち $E = E_r \pm \Gamma/2$ で $\Delta t$ は最大値 $4\tau$ の半分になるから、 $\Gamma$ は半値幅(FWHM)である。ピーク高(最大時間遅れ)が半値幅だけで決まることは不確定性原理から物理的に妥当である。

部分波断面積 $\sigma_l(E)$ は簡単に計算でき、

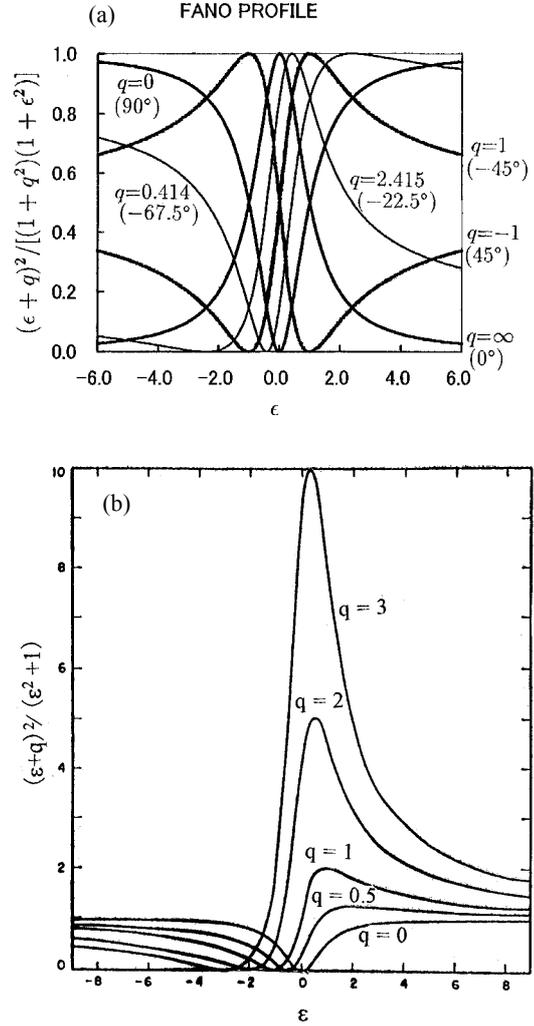


図 6. (a) 共鳴断面積の主要部 $(\varepsilon+q)^2 / [(1+q^2)(1+\varepsilon^2)]$ のエネルギー依存性。 $\varepsilon$ は本文(12)で定義。断面積は形状パラメータ $q = -\cot \delta_b$ により異なる形を示す。( )内の角度は $\delta_b$ を表す。(b)  $(\varepsilon+q)^2 / (1+\varepsilon^2)$ の部分だけを示した Fano 図[10]。

$$\begin{aligned} & [4\pi(2l+1)]^{-1} \sigma_l(E) \\ &= k^{-2} \sin^2 \delta_l(E) \\ &= k^{-2} \sin^2(\delta_b + \delta_r) \\ &= \frac{k^{-2} (\sin \delta_b \cos \delta_r + \cos \delta_b \sin \delta_r)^2}{(\sin^2 \delta_b + \cos^2 \delta_b)(\sin^2 \delta_r + \cos^2 \delta_r)} \\ &= \frac{(\cot \delta_r + \cot \delta_b)^2}{k^2 (1 + \cot^2 \delta_b)(1 + \cot^2 \delta_r)} \\ &= \frac{(\varepsilon + q)^2}{k^2 (1 + q^2)(1 + \varepsilon^2)} \end{aligned} \quad (15)$$

$$= \frac{(1 + \varepsilon/q)^2}{k^2(1 + q^{-2})(1 + \varepsilon^2)} \quad (16)$$

と、**Fano 公式**(Fano profile)[10]の形を取る。これをいくつかの定数の  $q$  について、図 6a に図示する。(15)と(16)は同等だが、 $|q|$  が大きいとき、つまり対称ピークに近いときには(16)の方が便利で、とくに  $|q| = \infty$  ( $\delta_b = 0$ ) のときは、エネルギー依存性の弱い因子  $k^{-2}$  を除き完全な Lorentz 型になる。

共鳴エネルギーとか共鳴位置とふつう呼ばれる値  $E_r$ 、つまり共鳴の中央値は、 $\delta_r$  による時間遅れ  $\Delta t$  が最大になるエネルギーだが、これと断面積の極大点とは一般にずれていることが図 5, 6 からわかる。なお、 $E_r$  から十分離れたエネルギーでのバックグラウンド断面積は、(15)で  $\varepsilon \rightarrow \infty$  として

$$\sigma_{l,b} = [4\pi(2l+1)/k^2](1+q^2)^{-1} \quad (17)$$

となることがわかる。

共鳴散乱断面積の形を論ずるとき、ふつうは因子  $k^{-2}$  は重要でなく、省いて考える。しかし、ごく低エネルギーでは、 $k^{-2}$  が断面積の形を大きく変えるので注意を要する。

Fano 論文[10]の図(図 6b に転載)は頻繁にコピーされているが、それには(15)の因子  $(1+q^2)^{-1}$  を含めていない。それは、断面積の  $\sigma_{l,b}$  に対する比を示しているからである。しかし、それでは  $q$  が大きいと見かけのピーク値が非常に大きくなるし、対称ピークは  $|q| = \infty$  だから図に収まらない。フラックス保存則により、 $\sigma_l(E)$  には  $q$  の如何に依らない ( $\sin^2 \delta_l = 1$  のとき実現される)最大値があることを、Fano 図は忘れさせる。Fano は光電離断面積を頭に置いた扱いをしており、非共鳴の場合との比を示したのは理解できる。しかし、別のチャンネル(上の議論では他の部分波断面積)があれば現実のバックグラウンドは値が変わってくるのだから、や

はりこの比はあまり好ましくないと思う。

$\delta(E)$  が  $\pi/2$  の奇数倍、即ち部分波断面積を極大にする値を正の傾きでよぎるのを“共鳴”と定義する文献もある。Schiff の量子力学の教科書[7]もその例である。式(12), (15)の意味での共鳴散乱が起こるエネルギー範囲内で  $\delta(E)$  は急激に  $\pi$  ほど立ち上がるのだから、その途中で  $\pi/2$  の奇数倍を当然よぎるだろう。しかしその  $E$  と、時間遅れを最大にする  $E (= E_r)$  とはずれるし、 $\delta(E)$  の急激な増加とは無関係に、 $\pi/2$  の奇数倍ほどの位相にたまたまなただけというときまでも“共鳴”と呼ぶのは、物理的な意味に乏しいと思う。実際、原子物理分野では近年この定義を見かけない。なお、 $\delta(E)$  が負の傾きで  $\pi/2$  の奇数倍をよぎるとき、**反共鳴**(anti-resonance)と言うが、原子物理で反共鳴が断面積に強い影響を与える具体例を、私は知らない。

予め物理的考察か計算に基づいて決めた束縛状態型波動関数  $\varphi$  を使い、これと単純な連続状態波動関数  $\phi(E')$  とを重ね合わせて

$$\psi(E) = a(E)\varphi + \int c(E';E)\phi(E')dE' \quad (18)$$

との形に波動関数を表すことにより、(15)を導くこともできる[10]。 $\varphi$  はハミルトニアン  $H$  の正しい固有状態ではなく、連続状態  $\phi(E')$  が自動的に混ざって固有状態になろうとするため、粒子は最終的には  $r \rightarrow \infty$  に出て行く。共鳴の中央値  $E_r$  は  $\varphi$  のエネルギー期待値からわずかにずれる。 $\phi(E')$  が混ざると寿命が有限になり、エネルギーに幅ができるとともに、ずれ(energy shift, resonance shift)も生じるのである。

ここまで散乱断面積を論じてきたが、光電離断面積  $\sigma_{ph}$  は、始状態(束縛状態)  $\psi_i$  と終状態(連続状態)  $\psi_f$  の間に双極子演算子

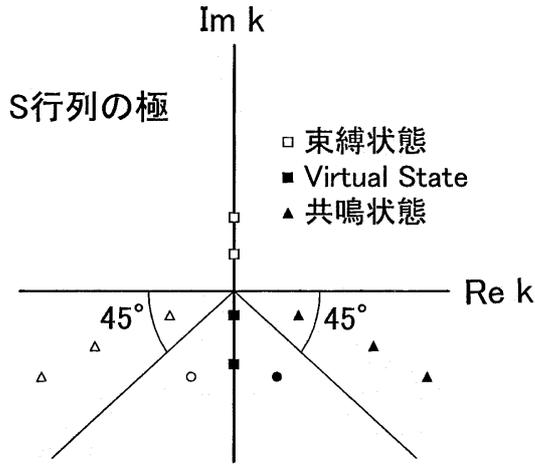


図 7. 複素  $k$  平面上での  $S$  行列の極. 第 IV 節(A) 束縛状態, (B) virtual state, (C) 共鳴状態, 及び(D) の場合を区別して示す.

$\sum_j \mathbf{r}_j$  を挟んだ積分の 2 乗に比例する:

$$\sigma_{\text{ph}} \propto \left| \langle \psi_f | \sum_j \mathbf{r}_j | \psi_i \rangle \right|^2. \quad (19)$$

ここで  $\mathbf{r}_j$  ( $j=1,2,\dots$ ) は電子座標である. また  $\psi_f$  は散乱波動関数の漸近境界条件(入射平面波+外向き散乱波)とは少し違い, 平面波+内向き散乱波という漸近形をもつ.

共鳴が起こると波動関数の漸近的振幅に比べ, 小さな  $r$  の領域(内部領域と呼ぼう)で振幅が大きくなることを, この節の第 2 パラグラフで述べた. これは(18)の  $a(E)$  が共鳴エネルギー辺りでは  $c(E'; E)$  より大きくなることを意味する. このとき  $\psi_f$  は, 内部領域に閉じこもる  $\psi_i$  との間に大きな重なり積分をもち, (19)の  $\sigma_{\text{ph}}$  も急増する. ただし, (19)の積分  $\langle \dots \rangle$  には(18)の 2 成分から寄与があり, その間の干渉効果で共鳴構造ができる事情は, 共鳴散乱の場合と似ている.

#### IV. 実数波数と複素波数

ここで第 II 節で触れた“変な場合”, 即ちエネルギー  $E$  や波数  $k$  が複素数の場合を考えよう. むろん我々の目的は, 衝突エネル

ギーが現実の観測量である条件, 即ち正の実数エネルギーでの散乱現象を調べることにある. このとき当然,  $|S(k)|=1$  であるが,  $k$  が実数でなければ  $|S(k)|$  は何でもよからう. もしも複素  $k$  平面で実軸の近くに  $S(k)$  を発散させる  $k$ , つまり  $S$  行列の極(pole)があれば, その特異性の影響が尾を引いて, 近くの実数波数での  $S(k)$  に大きく効くかも知れない. 非現実的, 非物理的な複素  $k$  平面を考える目的はそこにある. 以下, 式を煩雑にせぬよう再び  $s$  波を扱うが, 添え字 0 は省略する.

$S(k)$  が発散すれば(4)の最後の辺で  $e^{+ikr}$  の係数は  $e^{-ikr}$  の係数より非常に大きいから

$$\psi(r; k) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \exp(+ikr) \quad (20)$$

としてよい. 時間依存 Schrödinger 方程式の解(8)の漸近形は次のように書ける:

$$\Psi(r, t) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \exp(+ikr) \exp(-iEt/\hbar) \quad (21)$$

$S$  行列の極を 4 種類に分類しよう(図 7).

(A)  $k = ik_2$  ( $k_2 > 0$ ) の場合

$$E = -(k_2 \hbar)^2 / 2m < 0, \\ \psi(r; k) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \exp(-k_2 r), \quad (22) \\ |\Psi(r, t)|^2 \xrightarrow{r \rightarrow \infty} |C|^2 \exp(-2k_2 r).$$

これは指数関数的に減衰する漸近形をもつ負エネルギーの束縛状態(bound state)で, 漸近的な存在確率  $|\Psi(r, t)|^2$  は時間に依らない.

(B)  $k = -ik_2$  ( $k_2 > 0$ ) の場合

$$E = -(k_2 \hbar)^2 / 2m < 0, \\ \psi(r; k) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \exp(+k_2 r), \quad (23) \\ |\Psi(r, t)|^2 \xrightarrow{r \rightarrow \infty} |C|^2 \exp(+2k_2 r).$$

これを **virtual state**, または **virtual level**[11] と呼ぶ. 指数関数的に増大する漸近形をもち, 物理的に妥当な境界条件を満たさない. 漸近的存在確率は時間に依らない. エネルギーは束縛状態と同じく, 負の実数である.

Virtual state が正エネルギーをもつと勘違いしている論文も時折見かける。

(C)  $k = k_1 - ik_2$  ( $k_1 > k_2 > 0$ ) の場合

$$\begin{aligned} E &= (k_1^2 - k_2^2)\hbar^2 / 2m - ik_1 k_2 \hbar^2 / m, \\ \psi(r; k) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \exp(+ik_1 r) \exp(+k_2 r), \\ |\Psi(r, t)|^2 &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} |C|^2 \exp(+2k_2 r) \exp(-\Gamma t / \hbar). \end{aligned} \quad (24)$$

このエネルギーを

$$E = E_r - i\Gamma / 2 \quad (25)$$

と書くと、 $k_1, k_2$  の条件から  $E_r$  も  $\Gamma$  も正で、実はいままで議論してきた  $E_r, \Gamma$  と同じ意味をもつことが、以下のようにしてわかる。

(25)は  $\varepsilon = -i$  を意味するから、 $S$  がそこで発散し、かつ実際の散乱現象が起こる実数の  $k$ 、つまり実数  $\varepsilon$  では  $|S(E)| = 1$  との条件を満たすには、適当な実数位相  $\delta_b$  を含む形

$$S(E) = \begin{bmatrix} \varepsilon - i \\ \varepsilon + i \end{bmatrix} \exp(2i\delta_b) \quad (26)$$

を取らねばならない。(26)は極の近傍でだけ成り立つ近似式なので、例えば後に説明する関係式(28)などは満たさない。ここで

$$\varepsilon - i = \alpha e^{i\theta} = \alpha \cos \theta + i\alpha \sin \theta$$

と置くと  $\varepsilon = -\cot \theta$  である。一方、(26)の大括弧の中は  $(\alpha e^{i\theta}) / (\alpha e^{-i\theta}) = e^{2i\theta}$  だから、

$$S = \exp(2i\delta) = \exp(2i\theta) \exp(2i\delta_b)$$

となる。ゆえに  $\pi$  の整数倍の不定性を除き、

$$\delta - \delta_b = \theta = -\cot^{-1} \varepsilon$$

と書ける。 $\theta$  は(10)の  $\delta_r$  と同じ意味をもつから、Breit-Wigner 公式(13)が証明された。

この極を**共鳴極**(resonance pole)と呼び、この複素エネルギー状態をよく“**共鳴状態**”と呼ぶが、これは前節までの実数エネルギーの共鳴状態とは別の定義で、現実の物理状態を表す波動関数ではない。実際、 $r \rightarrow \infty$  で指数関数的に増大し、物理的に妥当な境界条件を満たさない。時間的には指数関数的に減衰する**崩壊状態**(decaying state)である。漸近領域で  $|\Psi(r, t)|^2 \propto \exp(-t/\tau)$  と表せ

ば、崩壊寿命  $\tau$  は  $\hbar/\Gamma$  となり、(1)が再現される。

$\Gamma$  が大きすぎると、直接散乱で粒子がポテンシャル場を通過する時間に比べて共鳴状態の寿命の方がかえって短くなり、散乱の中間状態の意味が薄れ、共鳴散乱とは言い難くなる。 $S$  行列の極の言葉で言えば、複素  $k$  平面の実軸からはるかに離れた極の効果は、物理現象が実際に起こる実数  $k$  での散乱に殆ど影響を与えなくなり、バックグラウンドの散乱の方が主要になる、ということである。

(D)  $k = k_1 - ik_2$  ( $k_2 > k_1 > 0$ ) の場合

$$\begin{aligned} E &= -(k_2^2 - k_1^2)\hbar^2 / 2m - ik_1 k_2 \hbar^2 / m, \\ \psi(r; k) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \exp(+ik_1 r) \exp(+k_2 r), \\ |\Psi(r, t)|^2 &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} |C|^2 \exp(+2k_2 r) \exp(-\Gamma t / \hbar). \end{aligned} \quad (27)$$

これは(C)の共鳴極とよく似た性質をもつため、ふつうとくに区別しないが、それが一因で virtual state を共鳴状態の極限と誤解する人が多く、ここでは敢えて明確に分けた。(D)で  $k_1 \rightarrow 0$  の極限を取れば virtual state に繋がるが、(D)はエネルギーの実数部が負で、共鳴散乱には対応しない。

なお、 $k$  と  $-k^*$  での  $S$  行列には関係式

$$S^*(k) = S(-k^*) \quad (28)$$

が成り立ち(付録 D)、 $k = k_1 - ik_2$  が  $S$  行列の極なら  $-k^* = -k_1 - ik_2$  も極である。即ち、複素  $k$  平面上で虚軸上以外の極は必ず虚軸を挟んで左右対称に対で現れる(図 7)。

## V. 散乱断面積への virtual states と束縛状態の影響

ここでも  $s$  波散乱を扱う。位相のずれ  $\delta(k)$  は実数波数の  $k \rightarrow 0$  の極限で  $n\pi$  に近づくという **Levinson 定理**がある[6, 11–13]。  $n$  は同じポテンシャル場のもとに存在する

束縛  $s$  状態数で,  $0$  か正の整数だから,  $\sin \delta(k)$  は  $k \rightarrow 0$  で  $0$  に近づき,  $\cot \delta(k)$  は発散する. ただし例外があり,  $n+1$  個目の束縛状態がちょうど束縛エネルギー  $0$  でできる強さのポテンシャルでは,  $k \rightarrow 0$  で  $\delta(k)$  は  $n\pi + (\pi/2)$  に,  $\cot \delta$  は  $0$  に近づく [6, 12, 13].

$k \rightarrow 0$  で  $\cot \delta$  は発散しても,  $k \cot \delta$  は定数 ( $-\kappa$  と置こう) に近づく [5, 6, 11, 13]:

$$\lim_{k \rightarrow 0} k \cot \delta(k) = -\kappa. \quad (29)$$

エネルギー  $0$  の束縛状態ができるときには, 当然  $\kappa = 0$  である.

低エネルギー散乱断面積  $\sigma$  は  $s$  波断面積で決まるが, それは

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta = \frac{4\pi}{(k \cot \delta)^2 + k^2} \quad (30)$$

と書けるから, (29) を使えば,

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sigma = 4\pi / \kappa^2 = 4\pi A^2 \quad (31)$$

となる.  $A (=1/\kappa)$  は長さの次元をもち, **散乱長** (scattering length) と呼ばれる. エネルギー  $0$  の束縛状態があるときには  $A = \infty$  で, ゼロエネルギー極限断面積は発散する.

ところで,  $S$  行列は

$$\begin{aligned} S(k) &= \frac{e^{+i\delta}}{e^{-i\delta}} = \frac{\cos \delta + i \sin \delta}{\cos \delta - i \sin \delta} \\ &= \frac{k \cot \delta + ik}{k \cot \delta - ik} \\ &= \frac{\kappa - ik}{\kappa + ik} \quad (\text{小さな } |k| \text{ で}) \end{aligned} \quad (32)$$

と書ける. 小さな  $|k|$  でのみ成り立つ最後の式によれば,  $|\kappa|$  が小さいとき  $S(k)$  は  $k = i\kappa$  に極をもち, 前節の(A), (B)により, エネルギー  $E_b = -(\hbar\kappa)^2/2m$  の浅い束縛状態 ( $\kappa > 0$  のとき) か virtual state ( $\kappa < 0$  のとき) が存在する. 複素  $k$  平面の原点に近い極なので, 小さな実数の  $k$  での散乱に大きな影響を与え, 低エネルギー極限断面積(31), 即ち

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sigma = 2\pi\hbar^2 / (m |E_b|) \quad (33)$$

が非常に大きくなる.  $k$  (したがって  $E$ ) が増えて極から遠ざかれば,  $\sigma(E)$  は減少する.

非常に大きな低エネルギー断面積が見られるとき, それが浅い束縛状態に起因するのか virtual state に依るのかは, 積分断面積の  $E \rightarrow 0$  の極限だけからは区別できない. しかし, ( $E \neq 0$ ) の低エネルギー散乱微分断面積にはこの 2 つの違いが反映される. ゼロエネルギーでは  $s$  波しか寄与しないから角分布は球対称になってしまうが,  $p$  波が効いてくれば  $\kappa$  の正負が微分断面積に影響する. したがって, 前方散乱と後方散乱を別々に測定できれば, この 2 つの区別ができる.

ではこの 2 つの場合で, 実数  $k$  での散乱波動関数がどう違うか, 調べよう. (4) は

$$\begin{aligned} \psi(r; k) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \sin(kr + \delta) \\ &= C'(\sin kr \cot \delta + \cos kr) \end{aligned}$$

となるが, 小さな  $k$  の極限では漸近領域に達した  $r$  についても  $kr \ll 1$  と見て良いから,

$$\begin{aligned} \psi(r; k) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} C'[(k \cot \delta)r + 1] \\ &\xrightarrow{k \rightarrow 0} -C'(\kappa r - 1) = C''(r - A) \end{aligned} \quad (34)$$

と書ける. この漸近形を仮に小さな  $r$  まで戻してくると, 束縛状態 ( $\kappa > 0, A > 0$ ) ならどこかで符号を変えるが, virtual state ( $\kappa < 0, A < 0$ ) なら原点まで符号を変えない.

断面積にピークが現れる共鳴散乱に比べ, エネルギー  $0$  で断面積が最大値を取る virtual state 効果を, 共鳴エネルギー  $E_r$  が  $0$  になった極限だと間違っている人がいる. しかし, 前節の(D)で述べたように, virtual state は共鳴極の極限では決してない. エネルギーの実部が負, 虚部が  $0$  の状態であり, 実部  $E_r$  が正, 虚部  $-\Gamma/2$  が負の共鳴極とは全く違う. ただし, 用語の定義自体が違う場合もある

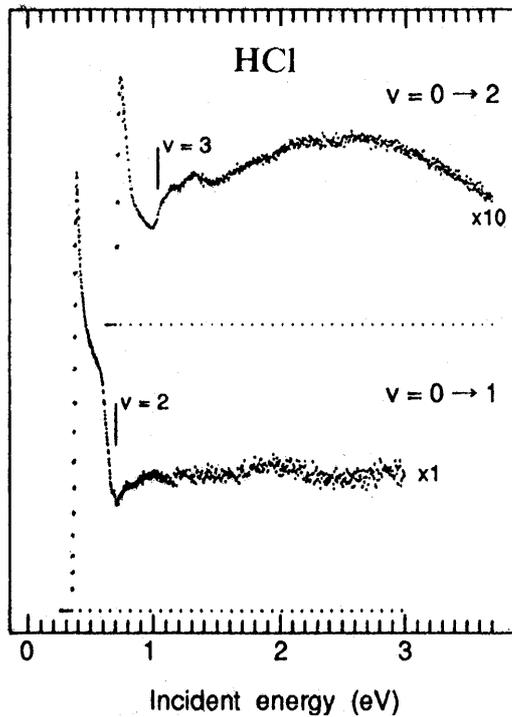


図 8. 電子衝撃による HCl 分子の振動励起断面積に見られる virtual state 効果[14].

ので注意を要する(付録 B).

なお、ポテンシャル散乱と違い、例えば電子・分子衝突系に virtual state や弱い束縛状態ができると、低エネルギー極限で断面積が急上昇する効果と、過程の閾エネルギー(その過程が起こり得る最低のエネルギー)まで下がると断面積が 0 に落ち込まなければならない事情、つまり閾効果(threshold effect)とが重なり、振動励起断面積などに鋭いピークが現れることがある(図 8). 30 年近く昔、いくつかの(主に極性)分子で振動励起閾値付近に鋭いピークが観測[14]されてから長年、共鳴か virtual state かの論争が続いた。当時は原子物理で実際に virtual state が確認されたことがまだ無く、混乱したが、現在ではいくつかの例が知られている。分子の場合、核配置を変えると共鳴極が消えたり、前節の(D)を経由して virtual state に移ることがあり、振動運動のさなかに事情が

くるくると変わることもあって、たいへん複雑である。

短距離型ポテンシャルによる散乱では式(29)の次の項は散乱エネルギーに比例し、

$$k \cot \delta(k) = -1/A + (\rho/2)k^2 \quad (35)$$

と書け、(31)にも  $k^2$  に比例する項が入る[5, 11, 13].  $\rho$  は有効距離(effective range)と呼ばれる定数で、(35)や  $k^2$  項まで入った断面積の式を有効距離展開(effective-range expansion)式、その理論を有効距離理論(effective-range theory, ERT)という。  $r^{-4}$  に比例する漸近形をもつ分極相互作用のような長距離力があると、 $k^2$  項より低次の  $k$  に比例する項、 $k^2 \ln k$  に比例する項が入り複雑になるが、電子・原子衝突、陽電子・原子衝突などではこれを無視できない。この理論を**変形有効距離理論(modified effective-range theory, MERT)**という。標的が分子になると双極子相互作用( $\propto r^{-2}$ )、四極子相互作用( $\propto r^{-3}$ )も生じ、これらが理論をますます複雑にする。

#### IV. 結論

以上、原子分子過程での共鳴現象の概観から始め、ポテンシャル散乱について多少詳しく共鳴散乱と virtual state の理論を紹介した。実際の原子分子過程での共鳴や virtual state についても、この類推で大雑把な見当はつくであろう。しかし、原子分子過程は本質的に多自由度、多チャンネルの現象で、それに伴う複雑さ、多様性、面白さはポテンシャル散乱理論からは想像できない。1 つの共鳴状態が形成されても、その壊れ方、つまり行き先のチャンネルにはいくつもの可能性があり、しかもそれらのチャンネルは互いに結合(couple)している。またその共鳴状態はいくつか異なるチャンネルか

ら出発して作ることもできる。個々の過程についてこれをきちんと理論的に調べるには、これらのチャンネルが結合した連立微分(または微積分)方程式を研究する必要がある。この連立方程式を**緊密結合方程式**(close-coupling equations)という[15]。多チャンネル現象である Feshbach 共鳴はこの方程式から出てくる[16, 17]。Feshbach がこれを形式的に扱った一般理論[2]の概念を付録 A で解説する。

## References

- [1] M. Domke et al., Phys. Rev. Lett. **66**, 1306 (1991).
- [2] H. Feshbach, Ann. Phys. (N.Y.) **19**, 287 (1962).
- [3] M. Allan, J. Phys. B **18**, L451 (1985).
- [4] 高柳和夫, 電子・原子・分子の衝突, 改訂版(培風館, 1996), 第 2 節.
- [5] N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions* (Oxford Univ. Press, 1965) Chap. II [高柳和夫, 市川行和, 島村勲 訳: 衝突の理論 上 I (吉岡書店, 1975) 第 II 章].
- [6] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules* (Longman, London, 1983), Sec. 11.3.
- [7] L.I. Schiff, *Quantum Mechanics, 3rd ed.* (McGraw-Hill, N.Y., 1968), Sec. 19.
- [8] Ref. [5], Chap. XVIII [邦訳: 下 I (1976) 第 XVIII 章].
- [9] E. P. Wigner, Phys. Rev. **98**, 145 (1955).
- [10] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- [11] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics, 3rd ed.* (Pergamon, Oxford, 1977), Sec. 133.
- [12] Ref. [5], Chap. VII [邦訳: 第 VII 章].
- [13] Ref. [7], Sec. 39.
- [14] K. Rohr and F. Linder, J. Phys. B **9**, 2521 (1976).  
O. Schafer and M. Allan, J. Phys. B **24**, 3069 (1991).

[15] 核物理分野では結合チャンネル(coupled-channel)方程式と言う。どちらも“CC”と省略される。チャンネルによっては結合が弱いので, close-coupling は不適切かとも思われるが, いくつかのチャンネル間だけ結合が強いと仮定して他のチャンネルを無視するという意味でこの名前が付き, 定着したという歴史的な事情がある。

[16] Ref. [6], Sec. 12.5.

[17] Ref. [11], Sec. 145.

[18] Ref. [11], Sec. 134.

## 付録 A: Feshbach 理論

エネルギーが 10.2 eV より低い電子と H(1s)原子との衝突で, 励起エネルギー10.2 eV の H(2s)状態や H(2p)状態を励起するチャンネルのように, エネルギー保存則で許されないチャンネルを閉じたチャンネル(closed channel)という。このようなチャンネルはある過程の中途段階で実現できても, その過程が終了するまで持続できない。一方, エネルギー的に許されるチャンネル(上の例では, 弾性散乱チャンネル)は過程の終了時まで, つまり漸近領域に系が出てくるまで消えずに持続する。これを開いたチャンネル(open channel)という。

時間非依存の散乱波動関数  $\psi$  から閉チャンネルだけ取り出す操作を演算  $Q$ , 開チャンネルだけ取り出す操作を演算  $P$  で表そう。  $P, Q$  を(Feshbach の)射影演算子という。閉チャンネルと開チャンネルの 2 種類しかあり得ないから,  $P\psi + Q\psi = \psi$ , つまり  $P + Q = 1$  である。  $\psi$  からまず閉チャンネルを取り出し, その結果から開チャンネルを取り出そうとしても無いから,  $P(Q\psi) = 0$ , またその逆も同じで  $Q(P\psi) = 0$ 。開(閉)チャンネルを取り出し, それにもう一度同じ操作をしても変わらないから,  $P(P\psi) = P\psi$ ,  $Q(Q\psi) = Q\psi$ 。こ

れらをまとめると、関数に施す操作の規則

$$\begin{aligned} P+Q=1, \quad PQ=QP=0, \\ P^2=P, \quad Q^2=Q \end{aligned} \quad (36)$$

が成り立つ。

Feshbach の論文[2]に従い、Schrödinger 方程式  $0=(H-E)\psi$  に(36)を使えば

$$\begin{aligned} 0 &= P(H-E)\psi = P(H-E)(P\psi + Q\psi) \\ &= \{P(H-E)P\}P\psi + (PHQ)Q\psi \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} 0 &= Q(H-E)\psi = Q(H-E)(P\psi + Q\psi) \\ &= (QHP)P\psi + \{Q(H-E)Q\}Q\psi \end{aligned} \quad (38)$$

を得る。第 2 の式を移項し、 $Q\psi$  について形式的に解くと

$$Q\psi = -\{Q(H-E)Q\}^{-1}(QHP)P\psi,$$

これを第 1 の式に代入すると次の式を得る：

$$\begin{aligned} \{P(H-E)P\} \\ -PHQ\{Q(H-E)Q\}^{-1}QHP\}P\psi = 0. \end{aligned} \quad (39)$$

これで  $Q\psi$  に関する方程式が消え、形式的に  $P\psi$  だけに関する方程式になっている。非弾性散乱が起こらないエネルギーでは  $P\psi$  は弾性散乱チャンネルだけで、(39)は単一チャンネル問題になる。その第 1 項は  $P$  空間内での、即ち開チャンネル波動関数についての通常の Schrödinger 方程式と思ってよい。 $\{P(H-E)P\}$  の左右にある  $P$  は、開チャンネル関数の話ですよ、との断りと思ってよい。

第 2 項は閉チャンネルとの結合の効果として開チャンネルに加わった有効ポテンシャルであり、以下  $V_{\text{eff}}$  と書く。これと第 1 項の中のポテンシャルの和を光学ポテンシャル(optical potential) という。問題は  $\{Q(H-E)Q\}^{-1}$  の部分で、あまりに抽象的でポテンシャルの具体形が見えにくい。まず、ハミルトニアン  $H$  は座標についての微分演算を含むから、演算  $\{Q(H-E)Q\}$  の逆演算  $\{Q(H-E)Q\}^{-1}$  は座標に関する積分演算を表すことが想像される。また、その中に  $E$  があるから、 $V_{\text{eff}}$  が衝突エネルギーにより変化するポテンシャルだとわかる。次に、 $Q$

空間、つまり閉チャンネルにエネルギー  $E_0$  の束縛状態  $Q\psi$  があれば、閉チャンネル Schrödinger 方程式

$$\{Q(H-E_0)Q\}Q\psi = 0 \quad (40)$$

が満たされるので、 $\{Q(H-E)Q\}$  の逆演算は  $E=E_0$  で発散し、その前後で急激な  $E$  依存性を示す。それが断面積にももちろん反映され、共鳴構造が表れることになる。

この共鳴、即ち Feshbach 共鳴は、閉チャンネルの束縛状態  $Q\psi$  に起因する開チャンネル光学ポテンシャル自身の急激なエネルギー依存性によるもので、エネルギーに依らないポテンシャルに捕まる形状共鳴とは本質的に異なる。 $Q\psi$  が共鳴状態の役割を演ずるので閉チャンネル共鳴ともいう。

最後に光学ポテンシャルについて補足する。 $\{Q(H-E)Q\}^{-1}$  が積分演算を表すと述べたが、例えば関数  $\phi(\mathbf{r})$  にこの演算を施すと

$$\int \mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (41)$$

という形になる。このポテンシャルは、粒子の位置  $\mathbf{r}$  だけの関数としては表せず、空間内全域に亘る波動関数自身に影響されるので、図示できない。この形を非局所ポテンシャル(nonlocal potential)と呼び、これに対し粒子位置で決まるふつうのポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  を局所ポテンシャル(local potential)と呼ぶ。

## 付録 B: 用語の整理

本文では主に 3 通りの意味で共鳴状態という言葉を使った。第 1 は共鳴過程の原因になる束縛状態型波動関数で、(18)の表記では  $\phi$  に、付録 A の Feshbach 理論では(40)を満たす閉チャンネル束縛状態  $Q\phi$  に相当する。第 2 はこれに連続状態が混ざり振動しながら漸近領域に達する状態で、(18)の表記では  $\psi(E \approx E_r)$  に、Feshbach 理論では  $E \approx E_0$  での

波動関数  $\psi$  に相当する状態である。この 2 種類の“共鳴状態”はしばしば断りなしに混同して使われるが、あまり誤解は起こさないようである。第 3 は第 IV 節(C)の複素エネルギー状態で、現実の物理状態を記述するものではなく、仮想的な状態と言ってもよい。

第 1 の共鳴状態は “quasi-bound state” とか、“quasi-stationary state” [18], “quasi-discrete state” [18] などとも呼ばれる。また Schiff の教科書 [7] などは、束縛状態に似てはいるがハミルトニアンの本当の固有状態ではない、というほどの意味で “virtual state”, “virtual energy level” と呼んでいるが、これは混乱を招いて好ましくない。この意味での “virtual state” なら正のエネルギーをもつ。

一方、本文第 IV 節(B)の virtual state は負のエネルギーをもつ。これによる低エネルギー断面積の増大を “virtual state resonance”, またごく弱い束縛状態による低エネルギー断面積の増大を “resonance” [7, 11], “zero-energy resonance” [6, 13] などと呼ぶこともある。弱い束縛状態や virtual state による断面積の増大は(本文の意味での)共鳴散乱とは物理的機構もエネルギー依存性も違うのだが、Landau [11] も Schiff [7] も、“何らかの準位” 付近で、つまり “衝突エネルギーがこの準位に共鳴する(in resonance)” ときに散乱が大きく影響されるのを、一括して “resonance” と呼んでいる。

$S$  行列の極  $k = i\kappa$  で、正で小さな  $\kappa$  が 0 を通り負になると事情がどう変わるか Schiff [13] は論じているが、Landau [11] とは違い、 $\kappa < 0$  を virtual state とは呼んでいない。

位相のずれ  $\delta(E)$  が  $\pi/2$  の奇数倍を正の傾きでよぎるのを “共鳴” とする文献もあることを、本文で述べた。Schiff [7] もその例で、エネルギー 0 の束縛状態があるときに

$\delta(E=0)$  が  $\pi/2$  の奇数倍になり低エネルギー一極限断面積が発散するのを共鳴と彼が呼ぶのも、“共鳴” のこの定義とならば矛盾せず、Schiff の中では一貫性がある。

以上、説明した用語は、いろいろなグループの慣習により、また著者の注意深さ程度にもより、残念ながらときどき曖昧に、また混同して使われている。“resonance”, “in resonance”, “virtual”, “quasi-”, “pseudo-” 等同じ単語が、あるときは狭い意味での明確な術語として、またあるときは一般的な形容詞、形容句などの意識で使われる。文献を読むときには、各用語が本稿で説明したもののうちどれを意味するのか、前後の文脈から適切に判断していただきたい。ときには著者自身が混乱し、間違った議論をしていることもあるので、それを見抜く注意が必要である。

### 付録 C: 時間遅れと位相のずれの関係

簡単な例として  $s$  波散乱を考え、添え字 0 は省略する。波束の動きを調べるため、エネルギー  $E$  のわずかに違う 2 つの時間依存内向き波  $\Psi^{(-)}(E) = e^{-ikr - iEt/\hbar}$  を重ね合せた簡単な波束  $\Phi^{(-)} = \Psi^{(-)}(E_-) + \Psi^{(-)}(E_+)$  を作る。 $E_{\pm} = E \pm \Delta E$  とし、これに対応する波数  $k$  を  $k_{\pm} = k \pm \Delta k$  と書く。 $\Phi^{(-)}$  の虚部を取ると(実部でも最終結果は同じ),

$$\begin{aligned} \text{Im } \Phi^{(-)} &= -\sin(k_- r + E_- t/\hbar) - \sin(k_+ r + E_+ t/\hbar) \\ &= -2 \cos(\Delta k \cdot r + \Delta E \cdot t/\hbar) \sin(kr + Et/\hbar) \end{aligned}$$

と書ける。これは激しく振動する正弦波にゆっくり振動する余弦波の振幅がかかる簡単な波束を表す。余弦波の位相が 0 になる  $r$  が最大振幅、つまり波束の山の位置だから、

$$r = -\{\Delta E / \Delta(\hbar k)\}t = -vt \quad (42)$$

と波束は動く。つまり群速度  $v = \Delta E / \Delta(\hbar k)$

で内向きに等速運動をする。

一方, 漸近的外向き波は位相のずれ  $\delta(E)$  を含む形  $\Psi^{(+)}(E) = e^{+ikr - iEt/\hbar + 2i\delta}$  を取るから,  $\delta_{\pm} = \delta(E = E_{\pm}) = \delta \pm \Delta\delta$  と置くと, 波束  $\Phi^{(+)} = \Psi^{(+)}(E_-) + \Psi^{(+)}(E_+)$  の虚部は

$$\begin{aligned} \text{Im } \Phi^{(+)} &= \sin(k_- r - E_- t/\hbar + 2\delta_-) \\ &\quad + \sin(k_+ r - E_+ t/\hbar + 2\delta_+) \\ &= 2 \cos(\Delta k \cdot r - \Delta E \cdot t/\hbar + 2\Delta\delta) \\ &\quad \times \sin(kr - Et/\hbar + 2\delta) \end{aligned}$$

となる. したがって最大振幅位置は

$$\begin{aligned} r &= \{\Delta E / \Delta(\hbar k)\}t - \{2\Delta\delta / \Delta k\} \\ &= v[t - \{2\hbar\Delta\delta / \Delta E\}] \\ &= v[t - \Delta t] \end{aligned} \quad (43)$$

と動く. 即ち, 場との相互作用のため内向き波束の入射後, 外向き波束が出るまでに

$$\Delta t = 2\hbar d\delta / dE = -i\hbar(dS / dE)S^* \quad (44)$$

だけの時間遅れが生じる[5, 9]. 時間非依存 Schrödinger 方程式から得られる位相のずれや  $S$  行列で時間遅れが表せるのは興味深い.

#### 付録 D: $S$ 行列の関係式(28)の証明

波動関数  $\psi(r; k)$  についての Schrödinger 方程式(2)から出発し,  $S$  行列の関係式(28)を証明する. (2)全体の複素共役を取ると, 演算子は  $k^2$  を  $(k^2)^*$  に置き換えたものになり, 波動関数は  $\psi^*(r; k)$  となる. 一方,  $\psi(r; -k^*)$  が満たす方程式は, (2)で  $k^2$  を  $(-k^*)^2 = (k^2)^*$  に置き換えたものである. したがって,  $\psi^*(r; k)$  と  $\psi(r; -k^*)$  は同じ方程式を満たし, 定数係数の違いしかない. (4)を使うと, それぞれの波動関数の漸近形は

$$\begin{aligned} \psi^*(r; k) &\propto e^{+ik^*r} - S^*(k)e^{-ik^*r} \\ \psi(r; -k^*) &\propto e^{+ik^*r} - S(-k^*)e^{-ik^*r} \end{aligned}$$

だから,

$$S^*(k) = S(-k^*)$$

でなければならない.