

原子衝突研究協会誌 2010年第7巻第6号

# しよとつ

Journal of Atomic Collision Research



The Society for  
**ATOMIC COLLISION  
RESEARCH**

原子衝突研究協会 2010年11月15日発行  
<http://www.atomiccollision.jp/>

# しょうとつ

## 第7巻 第6号

### 目次

(総説) 157 nmレーザー光照射による氷からのOHラジカルとO原子の脱離機構 (羽馬哲也)	...	5
(シリーズ) 衝突論ノート IV. ゼロ度散乱断面積というまやかし — クーロン散乱も発散しない— (島村勲)	...	16
原子衝突の新しい風 (大橋隼人)	...	21
理研シンポジウム「第一回拡がる原子分子物理研究: 宇宙空間原子分子進化過程」のお知らせ	...	22
原子衝突若手の会 第31回秋の学校開催報告 (山本果林)	...	22
国際会議(HCI2010)参加報告 (須田慎太郎)	...	23
国際会議(HCI2010)参加報告 (中太克映)	...	24
国際会議(HCI2010)参加報告 (神田拓真)	...	25
国際会議(HCI2010)参加報告 (石田卓也)	...	25
国際会議(ISSPIC XV)参加報告 (座間優)	...	26
国際会議(ISSPIC XV)参加報告 (佐藤智子)	...	26
国際会議(GEC & ICRP2010)参加報告 (安斉和俊)	...	27
原子衝突研究協会運営委員選挙について (2010年選挙管理委員会)	...	27
第12回原子衝突研究協会若手奨励賞募集要項 (庶務幹事)	...	28
第11回若手奨励賞選考理由報告 (庶務幹事)	...	28
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ (庶務幹事)	...	29
「しょうとつ」原稿募集 (編集委員会事務局)	...	30
今月のユーザー名とパスワード	...	30

## 総説

# 157 nm レーザー照射による氷からの OH ラジカルと O 原子の脱離機構

羽馬 哲也

北海道大学 低温科学研究所

hama@lowtem.hokudai.ac.jp

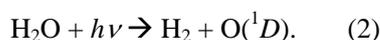
平成 22 年 10 月 15 日原稿受付

## 1. はじめに

本誌7月号の「原子衝突の新しい風」でも簡単に紹介いたしましたが、筆者が行った氷表面の光反応についての研究を解説します。

氷は地上の極域や、大気中の雲(氷微粒子)として自然界に豊富に存在しています。地球を離れ宇宙空間に目を向けてみても氷は存在します。彗星は氷を主成分とした太陽系小天体の一つです。ガスが高密度に存在する星間分子雲と呼ばれる領域には氷に覆われたサブミクロンサイズの星間塵が漂っています[1]。このため氷表面の光反応は固体表面光反応の研究対象としてだけでなく、地球大気化学や星間化学にも深く関係しています。

地上に届く太陽の紫外光( $\lambda \geq \sim 300$  nm)では氷中の  $\text{H}_2\text{O}$  分子は光分解を起こしません。そのため極域では氷に吸着した有機物や  $\text{NO}_x$  などが引き起こす光化学反応が注目されています[2]。一方、夏季に雲が生成する地上 50-90 km 上空の中間圏や[3]、宇宙空間では、Lyman- $\alpha$ ( $\lambda \cong 121$  nm)などの真空紫外光によって氷そのものが光分解反応を起こします。低温低圧なこれらの領域では氷の光分解反応は重要な化学プロセスとなります。図1を見ますと、氷は7.5-9.0 eVあたり、波長で表すとおよそ165 nmから140 nmに第一吸収帯があります[4]。Lyman- $\alpha$ など130 nm(9.5 eV)より短波長の光を氷に照射すると4種類以上の光分解反応が可能となりますが[5]、この波長領域では光分解反応(1)、(2)の2つのみが可能です[6]。



Stief らは、気相の  $\text{H}_2\text{O}$  分子を光分解したとき、

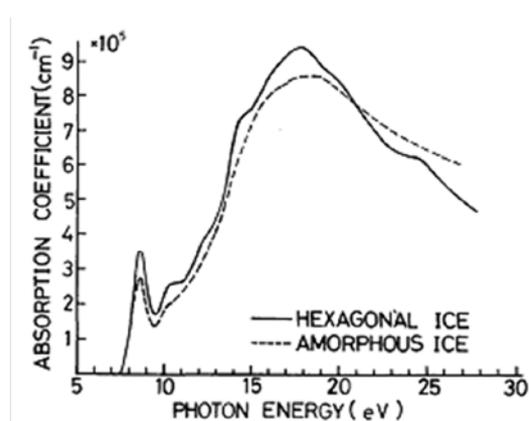


図 1. 結晶化氷とアモルファス氷の真空紫外光吸収スペクトル([4]からの図を一部改変)。

145 nm $\leq\lambda\leq$ 185 nm において反応(1)の量子収率は $\geq 0.99$ と報告しています[6]。氷に真空紫外光を照射すると  $\text{H}_2\text{O}$  の光分解反応(1)や(2)が起こるだけでなく、生成物が氷上でさまざまな二次反応を起こします。氷上では反応熱を氷に受け渡すことができるので、気相では起こりにくい三体反応も効率よく進みます。そのため、氷の光反応は気相のときと比べ現象が複雑になります。

大気や宇宙で氷が光分解を起こすと何ができるのか?この問いに答えるために多くの研究者がシミュレーション実験を行ってきました。たとえば Gerakines らは、Lyman- $\alpha$ を含む真空紫外光(110 nm $\leq\lambda\leq$ 180 nm)を氷に照射し氷中の生成物を赤外吸収分光法により調べたところ、OH や  $\text{H}_2\text{O}_2$  が生成することを明らかにしました[7]。Gerakines らは  $\text{HO}_2$  も生成したと主張していますが、のちに Zheng らは、Gerakines らが  $\text{HO}_2$  として同定した吸収線は  $\text{H}_2\text{O}_2$  由来であると  $\text{HO}_2$  生成に関しては否定的な意見を述べています[8]。赤外吸収分光法を用いる以外にも、氷に光を照射しているあいだ

に気相へ放出される原子や分子、ラジカルを四重極質量分析計で検出する研究も行われています。その結果、O や OH, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>などが氷の光分解により生成することが明らかとなりました[9-12]。

このように「氷に光を照射すると何が出来るか?」という問いには、多くの実験研究により答が出てきていると言えます。そしてそれと同時に「氷に光を照射するとどのような反応が起きるのか?」という新しい問いが生まれます。しかし、氷の光分解反応とその後の氷上での二次反応についてはまだ理解されていない部分が多く、この問いに対する答えはまだはっきりとは見つかっていません。複雑な氷の光反応素過程を理解するためには従来のシミュレーション実験とは異なる視点からのアプローチが必要です。氷の光反応素過程の研究するためには、光分解反応を反応(1)と反応(2)に限定できる165 nmから140 nmの波長領域の光が適していると言えます。筆者は氷に157 nm(7.90 eV)の真空紫外レーザー光を照射することで氷表面から脱離した原子や分子、ラジカルを共鳴多光子イオン化(REMPI)法を用いて検出し、それぞれの光脱離機構を調べました(図2)[13-15]。氷の光分解反応(1)からのH生成と二次反応によるH<sub>2</sub>生成については以前にまとめたものがありますので[16, 17], ここではラジカルであるOHと電子励起した酸素原子O(<sup>1</sup>D)と基底状態の酸素原子O(<sup>3</sup>P)の光脱離機構について紹介します。

## 2. 実験手法

実験に用いた装置は、光分解用エキシマレーザー、検出用色素レーザー、質量分析検出系で構成されています。図2は実験装置の模式図です。真空チャンバー中(~10<sup>-6</sup> Pa)のAu(111)基板を液体窒素により90 Kまで冷却します。パルスバルブからH<sub>2</sub>Oガスを導入することで約500 MLのアモルファス氷(ASW)をつくります。ASWに157 nmのパルス真空紫外レーザー光(<0.1 mJ cm<sup>-2</sup> pulse<sup>-1</sup>)を照射すると氷が光分解を起こし、フラグメント[ここではOHとO(<sup>1</sup>D), O(<sup>3</sup>P)]が氷表面から脱離します。一定の遅延時間後に検出用波長可変パルス色素レーザー光を氷表面から2 mm

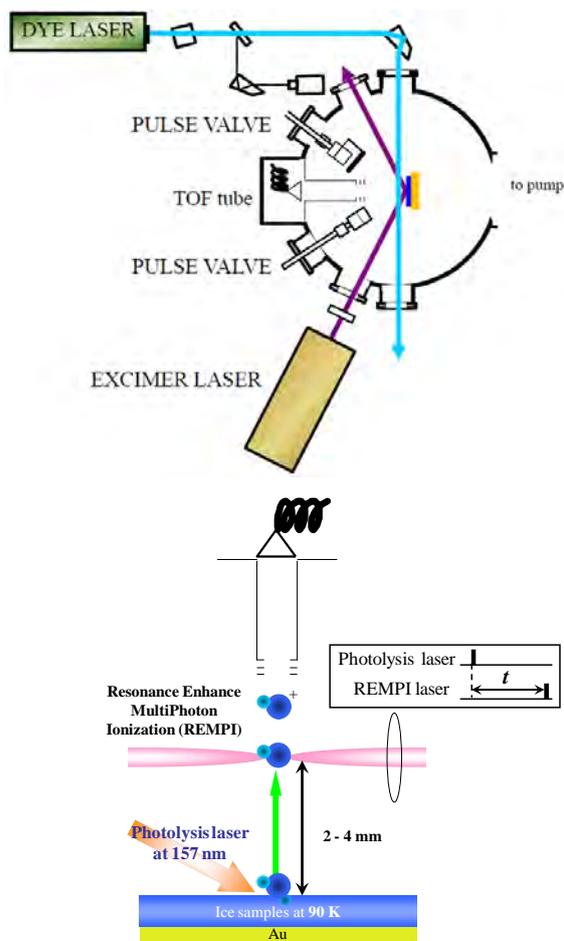


図2. 実験装置の模式図(上図)と実験のイメージ図(下図). 氷に157 nmの真空紫外レーザー光を照射することで脱離したフラグメントを共鳴多光子イオン化法により選択的に検出する. 下図中差し込み図は光分解レーザーと検出用レーザーの発振時間差について示している.  $t$ を0  $\mu$ sから最大30  $\mu$ sまで掃引してフラグメントのシグナルを測定することでそのフラグメントの飛行時間スペクトルを得る。

[O(<sup>1</sup>D)とO(<sup>3</sup>P)のときは4 mm]離れた点で集光して、脱離フラグメントをREMPI法によりイオン化し飛行時間型質量分析計で検出します。OHやO(<sup>1</sup>D), O(<sup>3</sup>P)の生成過程に迫るために以下の3種類の氷を用いて実験を行いました。

- (1) Fresh-ASW; 氷(H<sub>2</sub>O)の光分解により生成したフラグメントのみを検出するために水を蒸着させながら光照射実験を行う。実験中も氷を作り続けることで、光生成物(OHやH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が氷上に蓄積することを防ぐ。水を蒸着させているあいだのチャンバー内の圧力はおよそ5.0×10<sup>-5</sup> Pa。
- (2) Photoirradiated-ASW; 実験を行う前に1時間157 nmレーザー光をあらかじめ照射して

おき、氷上に光生成物を蓄積させてから実験を行う。(1)の結果と比べることで、氷上に蓄積した光生成物がフラグメントの光脱離にどのように寄与するかを調べる。

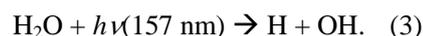
- (3) Fresh  $\text{H}_2\text{O}_2$  on ASW;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  混合ガスを蒸着させながら実験をすることで代表的な光生成物である  $\text{H}_2\text{O}_2$  がフラグメントの光脱離にどのように寄与するかを見積もる。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  混合ガスを蒸着させているあいだのチャンバー内の圧力は(1)と同じおよそ  $5.0 \times 10^{-5}$  Pa.

REMPI 法ではフラグメントがイオン化する際に共鳴準位を介します。今回用いたのは 2+1 REMPI 法です。脱離したフラグメントが検出用レーザーにより 2 光子吸収を起こし、共鳴準位まで励起します。この共鳴準位にあるフラグメントがさらに 1 光子吸収することでイオン化を起こします。共鳴準位を介さない多光子イオン化法と比べ、REMPI 法はフラグメントがイオン化する際に同時に吸収する光子数を少なくすることができるのでイオン化効率が高くなります。今回  $\text{OH}(v=0 \text{ and } 1)$  のイオン化のために用いた遷移は  $D^2\Sigma^-(v'=0 \text{ and } 1) \leftarrow X^2\Pi(v=0)$  と  $3^2\Sigma^-(v'=0) \leftarrow X^2\Pi(v=1)$  です [13]。  $\text{O}(^1D)$ ,  $\text{O}(^3P)$  のイオン化のために用いた遷移はそれぞれ  $\text{O}(^1F_3) \leftarrow \text{O}(^1D_2)$  と  $\text{O}(^3P_J) \leftarrow \text{O}(^3P_J)$  です [14, 15]。REMPI 法では検出用レーザーの波長を変えることにより、異なる内部エネルギー状態にあるフラグメントを選択的に検出することが可能です。つまり、酸素原子なら電子励起している  $\text{O}(^1D)$  と基底状態の  $\text{O}(^3P)$  を、OH ならその振動・回転準位を選択して検出することができます。検出用色素レーザー波長を掃引することで REMPI スペクトルが得られ、脱離フラグメントの振動回転分布を調べることができます。他にも、検出用色素レーザーの波長を固定し光分解レーザーと検出用レーザーの発振タイミングをずらして測定することでフラグメントの飛行時間スペクトルを得ることができます(図 2)。フラグメントが基板温度 90 K ( $\approx 0.01$  eV) より高いエネルギーを持っている場合であっても、Maxwell-Boltzmann 分布を仮定して飛行時間スペクトルをフィッティングすることで、そのフラグメン

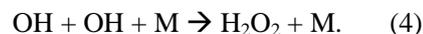
トの並進エネルギー分布を見積もることができません。このようにして 3 種類の氷から得られたフラグメントのエネルギー分布から、それらがどのような反応を経て氷表面から脱離したのかを議論しました。今回の研究のように、固体表面から光脱離したフラグメントの飛行時間スペクトルが基板温度と熱平衡状態になくとも Maxwell-Boltzmann 分布をしているように見える例は他にも多く見られます [18, 19]。このような現象が観察される理由について、Zimmermann と Ho は Menzel-Gomer-Redhead 機構に代表される電子遷移誘起脱離モデルを用いて、光脱離した物質の飛行時間スペクトルが基板温度と熱平衡状態になくとも“擬似的に” Maxwell-Boltzmann 分布で表現されることを説明しています [18, 19]。氷に真空紫外光を照射することで脱離したフラグメントについて彼らの提案したモデルがそのまま当てはめられるかについては明らかではない部分もありますが、今回の研究ではフラグメントの並進エネルギー分布を見積もるために飛行時間スペクトルのフィッティングは Maxwell-Boltzmann 分布を仮定して行いました。

### 3. OH ラジカルの光脱離機構

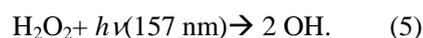
氷の一次光分解反応(3)によって OH が生成します。



光分解によって生成した OH が氷表面上で三体反応(4)を起こすことで  $\text{H}_2\text{O}_2$  が生成することはよく知られています [20]。



$\text{H}_2\text{O}_2$  の紫外光吸収は 350 nm 付近からはじまるため [21]、氷表面に蓄積した  $\text{H}_2\text{O}_2$  がさらに 157 nm レーザー光によって分解を起こし、OH が生成すると考えられます。



しかし、今までの研究で氷上に蓄積した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の真空紫外光分解による OH 生成を直接確認した例はありません。157 nm 光分解反応の際に生じる余剰エネルギーは反応(3)では 2.28 eV、反応(5)では 5.10 eV と大きく異なります。そのため両反応によって光脱離した OH の内部エネルギーもまた

異なるはずですが、そこで前述の3種類の氷を用いて、氷表面から飛び出したOHのエネルギー状態を調べました。

図3はFresh-ASW, Photoirradiated-ASW, Fresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWから得られたOHのREMPIスペクトルです。実験で検出されたOHの振動回転状態を調べるために、REMPIに用いた電子状態の分光定数を用いてスペクトルシミュレーションを行いました[22,23]。実験で得たスペクトル(a), (c), (d)とスペクトルシミュレーション(b), (e)を照らし合わせた結果、3種類全ての氷から振動励起しているOH( $\nu=1$ )とそうでないOH( $\nu=0$ )の2種類のOHが生成していることが分かりました。3種類の氷から検出されたOH( $\nu=0$  and 1)の回転エネルギーと $\nu=1/\nu=0$ 比をTable Iにまとめています。

次に検出レーザー波長をOH( $\nu=0$ )もしくはOH( $\nu=1$ )に固定して、それぞれの飛行時間スペクトルを測定しました。図4はFresh-ASW, Photoirradiated-ASW, Fresh H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWからのOH( $\nu=0$ )とOH( $\nu=1$ )の飛行時間スペクトルです。点線はMaxwell-Boltzmann分布を仮定したフィッティング曲線で赤色は1.29 eV、青色は0.22 eVの並進エネルギーを表しています。黒実線は両フィッティング曲線の和です。Table Iに得られた結果をまとめました。図4とTable Iで注目すべきは、

- (1) 3種類全ての氷において、検出されたOH( $\nu=0$  and 1)の並進エネルギーは基板温度90 K( $\cong 0.01$  eV)と比べて大きい。
- (2) 図4の(a, b)より、Fresh-ASWから検出されたOH( $\nu=0$  and 1)の飛行時間スペクトルは並進エネルギー0.22 eVの成分が大部分であり、1.29 eVの高エネルギー成分の寄与は非常に小さい。
- (3) 図4の(c, d)より、Photoirradiated-ASWからのOH( $\nu=0$  and 1)の飛行時間スペクトルはFresh ASWに比べ、強いシグナルが得られた。また並進エネルギー1.29 eVの成分の寄与が増加した。
- (4) 図4の(e, f)より、Fresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWからのOH( $\nu=0$  and 1)の飛行時間スペクトルは

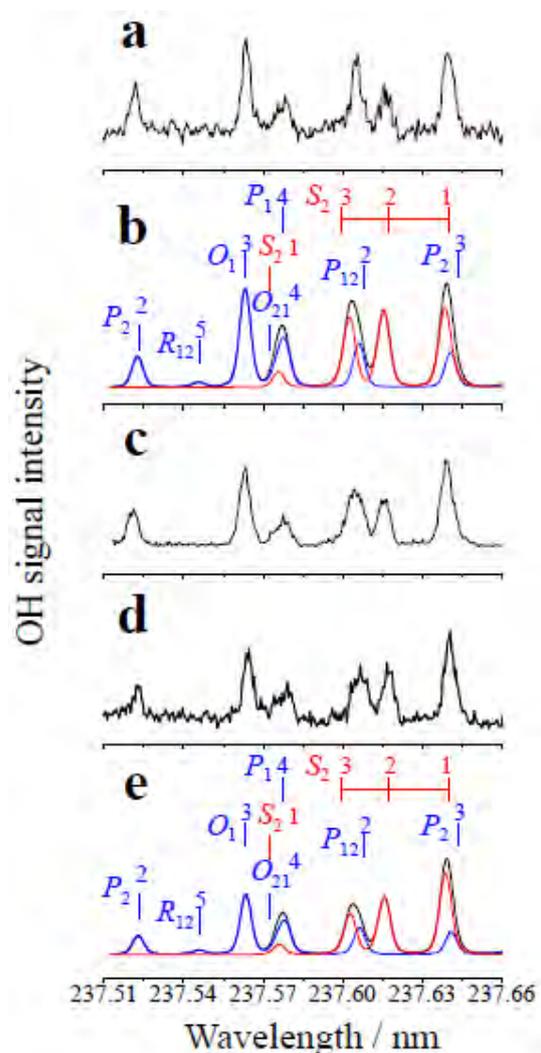


図3. 氷を157 nmレーザー光分解することで脱離したOHのREMPIスペクトルとスペクトルシミュレーション。実験に用いた氷は(a)がFresh-ASW。(c)がPhotoirradiated-ASW。(d)がFresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASW。3種類の氷の定義に関しては本文参照。(b)と(e)はスペクトルシミュレーション。青色の線が $D^2\Sigma^-(\nu=1) \leftarrow X^2\Pi(\nu=0)$ 遷移によるOH( $\nu=0$ )、赤色の線が $3^2\Sigma^-(\nu=0) \leftarrow X^2\Pi(\nu=1)$ 遷移によるOH( $\nu=1$ )のスペクトルシミュレーションを表す。黒線は二つのスペクトルシミュレーションの和。シミュレーションから見積もられたOHの $\nu=1/\nu=0$ 生成比は $0.2 \pm 0.1$ 。

Photoirradiated-ASWからのそれと良く似ており、並進エネルギー1.29 eVの成分の寄与がFresh-ASWと比べ増加している。またシグナル強度もFresh-ASWに比べて強い。

という点です。以下に(1) - (4)について考察します。

まず(1)についてです. Yabushita らは今回と同様の装置を用いて, ASW の 157 nm 光分解により生成した H の並進エネルギーを調べています[16]. その結果, 高い平均並進エネルギー(およそ 0.82 eV)を持つ H が ASW の光分解から検出されましたがその割合は全体の 3 %に過ぎず, 検出された H のほとんど(92 %)は基板温度の 100 K( $\pm 0.01$  eV)まで緩和していることがわかりました. Yabushita らは多結晶化氷など表面形態の異なる氷を用いて実験を行うことで, 氷上の H<sub>2</sub>O が光分解を起こすとまず並進エネルギーの大きい H が生成し, その後脱離するまでに氷と衝突を繰り返すことで並進エネルギーの緩和が起きると報告しています. 一方, 今回の実験で検出された 0.22 eV の並進エネルギーを持つ OH は基板温度 90 K と熱平衡状態になる前に脱離しています. 運動量保存則により, H<sub>2</sub>O 光分解により生成した OH の並進エネルギーは H のそれと比べると低く, 一度氷と衝突をしてしまうと氷との強い結合エネルギーのため容易に吸着してしまいます. そのため, 今回の実験で検出された OH は脱離の際に氷と衝突が起きない氷最表面で生成したと考えられます. この推測を裏付けるものとして, Andersson らは氷の光分解(165 nm $\leq\lambda\leq$ 130 nm)から生成した H と OH の脱離についての分子動力学計算を行っています[24,25]. 彼らによると H は氷の最表面から 6

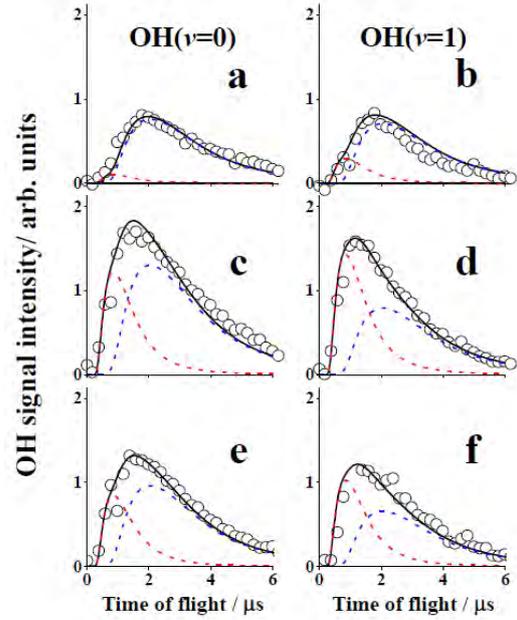


図 4. 氷を 157 nm レーザーにより光分解することで脱離した OH( $v=0$  and 1)の飛行時間スペクトル. 実験に用いた氷は, (a)と(b)が Fresh-ASW. (c)と(d)が Photoirradiated-ASW. (e)と(f)が Fresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASW. 点線はマクスウェルボルツマン分布を仮定したフィッティング曲線. 赤色は 1.29 eV, 青色は 0.22 eV の並進エネルギーを表している. 黒線は 2 つのフィッティング曲線の和. OH( $v=0$ )の REMPI には  $D^2\Sigma^-(v'=0) \leftarrow X^2\Pi(v=0)$  遷移, OH( $v=1$ )には  $3^2\Sigma^-(v'=0) \leftarrow X^2\Pi(v=1)$  遷移をそれぞれ用いた.

層下からでも脱離することができますが, OH はほとんど最表面 1 層目からでしか脱離できないという計算結果を報告しています. この結果は定性的

TABLE I. 3 種類の氷から 157 nm レーザー光により脱離した OH( $v=0$  and 1)の並進エネルギー分布と回転エネルギー, および OH( $v=0$  and 1)の飛行時間スペクトルの相対シグナル強度<sup>a</sup>

	並進エネルギー(eV)と各成分の寄与				回転エネルギー(eV)		飛行時間スペクトルの相対シグナル強度	
	$v=0$		$v=1$		$v=0$	$v=1$	$v=0$	$v=1$
	1.29 $\pm$ 0.17	0.22 $\pm$ 0.05	1.29 $\pm$ 0.17	0.22 $\pm$ 0.05				
Fresh-ASW	5%	95%	10%	90%	0.03 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.01	1 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup>
Photoirradiated-ASW	30%	70%	40%	60%	0.04 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	2.3 $\pm$ 0.2	1.7 $\pm$ 0.2
Fresh-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> on ASW	30%	70%	40%	60%	0.04 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	1.7 $\pm$ 0.2	1.3 $\pm$ 0.2

<sup>a</sup> 3 種類の氷全てにおいて基板温度は 90 K.

<sup>b</sup> Fresh-ASW から検出された OH の  $v=1/v=0$  生成比は図 3 のスペクトルシミュレーションから 0.2 $\pm$ 0.1.

に我々のグループの実験結果と一致しています。OHの光脱離確率については、Öbergらが実験により10–90 Kにおいて $10^{-2}$ – $10^{-3}$  photon $^{-1}$ ほどであると報告しています[12].

次に(2), (3), (4)について考察します。Fresh-ASWからは0.22 eVの並進エネルギーを持つOH( $v=0$  and 1)が主に検出されました。一方で、Photoirradiated-ASWとFresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWからは、OH( $v=0$  and 1)両方において並進エネルギー1.29 eVの成分が多く検出されました。Fresh-ASWでは光照射実験を行っているあいだも水を蒸着させているため、光生成物は氷上にほとんど蓄積しません。そのため、この0.22 eVの成分がH<sub>2</sub>Oの光分解から生成したOHであると考えられます。一方、Fresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWではH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O混合ガスを蒸着させながら実験を行っているため、H<sub>2</sub>OだけでなくH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>も光分解を起こします。Fresh-ASWの結果と比べて、寄与が大きく増加した並進エネルギー1.29 eVのOH( $v=0$  and 1)はこのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>由来と推測できます。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>からのOH( $v=0$  and 1)の並進エネルギーが大きいのは、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の光分解に伴う余剰エネルギー5.10 eVが、H<sub>2</sub>Oの場合のそれ(2.28 eV)と比べて大きいことから説明できます。

Photoirradiated-ASWからはFresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWと似た結果が得られました。Photoirradiated-ASWでは、157 nmレーザー光によりASWからOHが生成し、その後反応(4)によりH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が氷表面上に生成したことを示しています。Anderssonらは氷の光分解から生成したOHのモビリティについても計算を行っています。彼らは、バルク氷の光分解から生成したOHは氷と衝突後吸着するため最大でも5 Åしか移動できないが、氷表面で生成したOHはモビリティが高くなり、およそ60 Å氷表面を移動できると報告しています。彼らは氷が光分解を起こすと、この高いモビリティをもつOHによる二次反応が氷表面上で活発に起きると予測しています[24].

#### 4. O(<sup>1</sup>D)原子の光脱離機構

もうひとつの氷の光分解反応(6)では、電子励起したO(<sup>1</sup>D)が生成します。

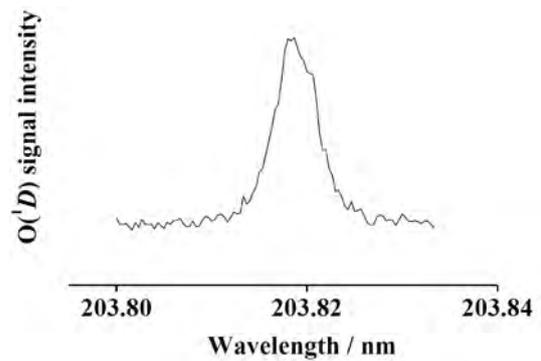
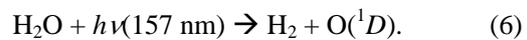


図5. ASWから157 nmレーザー光により脱離したO(<sup>1</sup>F<sub>3</sub>)←O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)遷移によるO(<sup>1</sup>D)のREMPIスペクトル。



気相のH<sub>2</sub>Oを光分解した場合、反応(6)の量子収率は幅広い波長領域(145 nm≤λ≤185 nm)で0.01以下と低いことが知られていますが[6], もし氷表面上で反応(6)が起きてO(<sup>1</sup>D)が真空中へ飛び出せばREMPI法によって検出することが可能です。そこでASWの光分解からO(<sup>1</sup>D)の検出を試みました。すると、図5に示したようにO(<sup>1</sup>D)のREMPIシグナルを検出することに成功しました。

しかしながら、これだけでは反応(6)によってO(<sup>1</sup>D)が生成したかどうかは明らかではありません。なぜなら3章で示したように、ASWに光を照射し続けることで表面上にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が蓄積してしまうためです。このH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によってO(<sup>1</sup>D)が生成している可能性があります。そこで反応(6)によってO(<sup>1</sup>D)が生成しているかどうかを確かめるために、Fresh-ASW, Photoirradiated-ASW, Fresh H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWからO(<sup>1</sup>D)の飛行時間スペクトルを測定しました。

図6は(a)Fresh-ASW, (b)Photoirradiated-ASW, (c)Fresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWからのO(<sup>1</sup>D)の飛行時間スペクトルです。点線はMaxwell-Boltzmann分布を仮定したフィッティング曲線で赤色は0.39 eV, 緑色は0.14 eV, 青色は0.05 eVの並進エネルギーを示しています。黒線は3つのフィッティング曲線の和です。Table IIにO(<sup>1</sup>D)についての結果をまとめました。図6とTable IIで注目すべき点は、

- (1) Fresh-ASWから得られたO(<sup>1</sup>D)は3種類の氷のなかで最もシグナル強度が小さく、並進エ

エネルギーが 0.14 eV の成分が主に検出された。

(2) Photoirradiated-ASW と Fresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASW からは, Fresh-ASW と比べて, 3 倍から 4 倍ほど強い強度の O(<sup>1</sup>D) シグナルが得られた. さらに並進エネルギー 0.39 eV と 0.05 eV の成分の寄与が Fresh-ASW と比べると大きい。

の 2 点です。

まず(1)について考察します. Fresh-ASW からは主に 0.14 eV の並進エネルギーを持った O(<sup>1</sup>D) が検出されました. Fresh-ASW では氷表面に光生成物はほとんど蓄積していないので, この O(<sup>1</sup>D) は氷上の H<sub>2</sub>O の光分解反応(6)によって直接放出されたことを示しています. 反応(6)の余剰エネルギーはおおよそ 0.39 eV なので, O(<sup>1</sup>D) が 0.14 eV の並進エネルギーを持つことは可能です. 光脱離した O(<sup>1</sup>D) からは, OH のときと同様に基板温度 90 K(≅0.01 eV)まで緩和した成分は検出されませんでした. O(<sup>1</sup>D) は H<sub>2</sub>O との反応性が高く OH や H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> になることが知られています[26-28]. そのため, O(<sup>1</sup>D) が H<sub>2</sub>O と衝突して O(<sup>3</sup>P) に緩和する反応は気相では起こりにくい(2±1 %)と Takahashi らが報告しています[29]. 今回の実験で得た飛行時間スペクトルと過去の研究から, O(<sup>1</sup>D) は一度氷と衝突してしまうと反応してしまい真空中へ飛び出せなくなると考えられます。

次に(2)について考察します. 並進エネルギー 0.39 eV と 0.05 eV の成分の O(<sup>1</sup>D) は氷上の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 由来なのではないかと推測できます. しかし, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> から O(<sup>1</sup>D) に光分解する反応(7)の気相での量子収率は広い波長領域(147 nm ≤ λ ≤ 254 nm)で <0.01 であり, 2 OH に分解する反応(5)の量子収

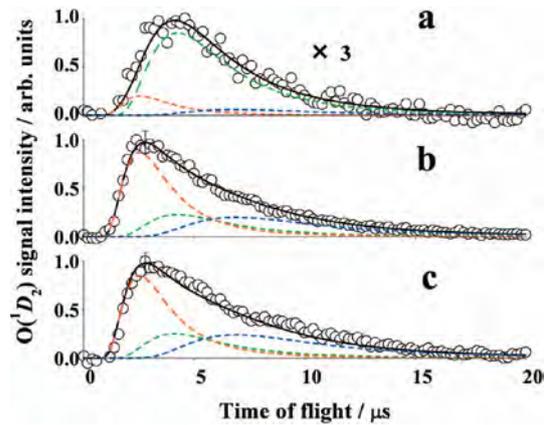
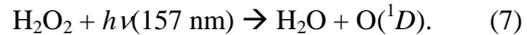


図 6. 氷を 157 nm レーザーにより光分解することで脱離した O(<sup>1</sup>D) の飛行時間スペクトル. 実験に用いた氷はそれぞれ (a) Fresh-ASW, (b) Photoirradiated-ASW, (c) Fresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASW. 点線はマクスウェル-ボルツマン分布を仮定したフィッティング曲線. 赤色は 0.39 eV, 緑色は 0.14 eV, 青色は 0.05 eV の並進エネルギーを表している. 黒線は 3 つのフィッティング曲線の和。

率がほぼ 1 であることが知られています[30].



さらに 157 nm における反応(7)の余剰エネルギー 3.85 eV にであり, 観測された O(<sup>1</sup>D) の並進エネルギー 0.05-0.39 eV と比べると非常に高い値です. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の光分解反応(7)から直接 O(<sup>1</sup>D) が生成して氷と反応せずに O(<sup>1</sup>D) のまま余剰エネルギーを 0.39 eV まで失う, という可能性は完全に否定することはできないものの考えにくいです. ではどのようにして H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> から O(<sup>1</sup>D) が生成したのでしょうか? 3 章では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の光分解から高エネルギーな OH が生成することを紹介しました. この高エネルギーな OH ラジカルが再結合し, Oxywater(H<sub>2</sub>O-O)を経て O-O 結合が切れる反応(8)-(10)が氷表面上で進めば O(<sup>1</sup>D) を生成することができます。

TABLE II. 3 種類の氷から 157 nm レーザー光により脱離した O(<sup>1</sup>D) の並進エネルギー分布と各成分の寄与, および飛行時間スペクトルの相対シグナル強度<sup>a</sup>

	並進エネルギー(eV)			飛行時間スペクトルの相対シグナル強度
	0.39	0.14	0.05	
Fresh ASW	11%	80 %	9 %	1
Photoirradiated-ASW	49 %	22 %	29 %	3.5±0.5
Fresh-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> on ASW	46 %	22 %	32 %	3.7±0.3

<sup>a</sup> 3 種類の氷全てにおいて基板温度は 90 K.

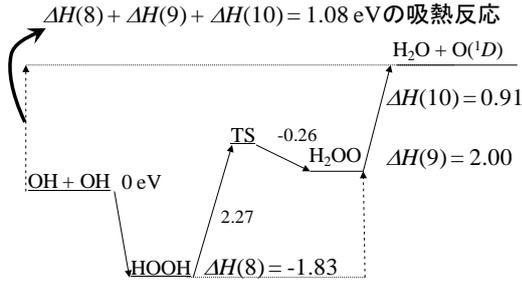
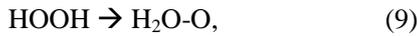


図7. OHの反応(8)–(10)によるO(<sup>1</sup>D)生成機構. 反応(8)–(10)は全体でおよそ1.08 eVの吸熱反応となる.



H<sub>2</sub>O-OはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の構造異性体の1つとして主に理論計算によって研究されています[31]. 最近の研究によると反応(8)-(10)は図7に示したように1.08 eV程度の吸熱反応であるとされています[31, 32]. 3章で紹介したREMPIスペクトルと飛行時間スペクトルから、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>から生成したOH(*v*=0)は平均並進エネルギー(1.29 eV)+回転エネルギー(0.05 eV)=1.34 eV程度のエネルギーを持っていると見積もることができます. OH(*v*=1)は平均並進エネルギー(1.29 eV)+回転エネルギー(0.02 eV)+振動エネルギー(0.44 eV)からおよそ1.75 eVのエネルギーを持っていると考えられます. H<sub>2</sub>Oの光分解から生成したOHではエネルギーが不足していますが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の光分解から生成したOH(*v*=0 and 1)は吸熱反応(8)-(10)を起こすのに十分なエネルギーを持つことができます.

## 5. O(<sup>3</sup>P)原子の光脱離機構

電子励起したO(<sup>1</sup>D)を生成する吸熱反応(8)-(10)を起こすには、OHにおよそ1 eV以上の高いエネルギーが必要となります. OHに十分なエネルギーがないときにOHが再結合すると、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を生成する反応(4)はよく知られていますし3章でも紹介しました. しかし気相では反応(4)だけでなく基底状態のO(<sup>3</sup>P)を生成する発熱反応(12)が知られています[33,34].

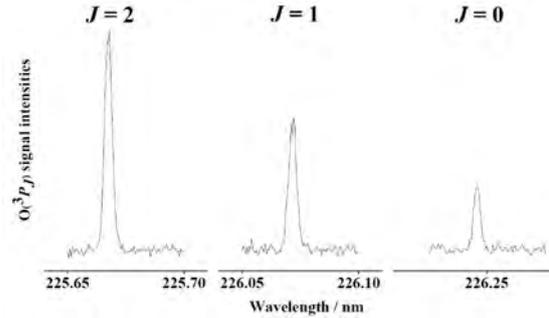
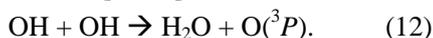


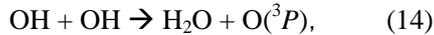
図8. ASWから157 nmレーザー光により脱離したO(<sup>3</sup>P)<sub>*J*</sub>←O(<sup>3</sup>P)<sub>*J*</sub>遷移によるO(<sup>3</sup>P)のREMPIスペクトル.

反応(12)は気相ではほぼバリアレス(<0.01 eV)です[34]. そこで、氷の157 nm光分解から基底状態のO(<sup>3</sup>P)がASWから検出できるか確認したところ図8のようにO(<sup>3</sup>P)のREMPIスペクトルを測定することができました. 次にFresh-ASW, Photoirradiated-ASW, Fresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWからO(<sup>3</sup>P)の飛行時間スペクトルを測定しました. 図9は(a)Fresh-ASW, (b)Photoirradiated-ASW, (c)Fresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWからのO(<sup>3</sup>P)の飛行時間スペクトルです. 点線はMaxwell-Boltzmann分布を仮定したフィッティング曲線で赤色は0.86 eV, 橙色は0.22 eV, 緑色は0.05 eV, 青色は0.02 eVの並進エネルギーを表しています. 黒線は全てのフィッティング曲線の和です. Table IIIに結果をまとめました. 注目すべき点は,

- (1) Fresh-ASWとFresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWは飛行時間スペクトルの形は非常によく似ている. 一方, O(<sup>3</sup>P)シグナル強度はFresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWのほうがFresh-ASWよりおよそ2倍大きい.
  - (2) Photoirradiated-ASWから得られたO(<sup>3</sup>P)の飛行時間スペクトルは他2種類の氷に比べ並進エネルギー0.86 eVの成分の寄与が強い.
- という2点です. (1)について考察します.

(1)から、Fresh-ASWとFresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWではO(<sup>3</sup>P)生成機構は同じで、かつFresh-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ASWのほうが生成効率は良いと考えられます. KhriachtchevらはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ar matrixを光分解(193 nm≤λ≤380 nm)するとH<sub>2</sub>O-Oコンプレックスが生成した、と報告しています[35]. 彼らによるとH<sub>2</sub>O-OコンプレックスはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の光分解で直接生成したの

ではなく、一度 2 つの OH に分解してから[反応(13)], 反応(14, 15)の再結合反応を経て生成したと提案しています.



反応(14)は  $\text{H}_2\text{O}$  の光分解からでも可能でありかつ  $\text{H}_2\text{O}_2$  のほうが 2 OH に分解するため効率よく起きると考えられます. 反応(14)によって  $\text{O}(^3P)$  が氷表面から脱離したとすると, 実験結果(1)を説明することができます.

一方, Photoirradiated-ASW からは 0.86 eV というエネルギーの高い  $\text{O}(^3P)$  の寄与が大きいことが確認できます(図 9 の赤い成分). 反応(14)はおよそ 0.73 eV の発熱反応なので, この 0.86 eV という成分は OH 再結合反応(14)では説明できません. 加えて 0.86 eV の成分は Fresh- $\text{H}_2\text{O}_2$  on ASW からもほとんど検出されていません. つまり  $\text{H}_2\text{O}_2$  以外にも氷表面上光生成物が蓄積し, それが高エネルギーな  $\text{O}(^3P)$  生成に寄与している可能性が高いです. この  $\text{O}(^3P)$  の由来を調べるために, 光分解レーザーと検出用色素レーザーの発振時間差を並進エネルギー 0.86 eV の成分に対応する 1.5  $\mu\text{s}$  に固定し,  $\text{O}(^3P)$  シグナル強度の 157 nm レーザー光照射時間依存性を測定しました(図 10).  $\circ$  は氷に 157 nm レーザー光を照射した後, 氷上の  $\text{H}_2\text{O}_2$  のみが吸収できる 300 nm のレーザー光を氷に照射することで脱離した  $\text{OH}(\nu=0)$  シグナルをプロットしています. この  $\circ$  は 157 nm レーザー光照射による氷上の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の蓄積速度を反映しています[13, 20]. 両者を比較すると, 高エネルギーな  $\text{O}(^3P)$  成分は  $\text{H}_2\text{O}_2$  からの OH よりも早い段階でシグナルが立ち上がることが分かりました. この実験結果を説

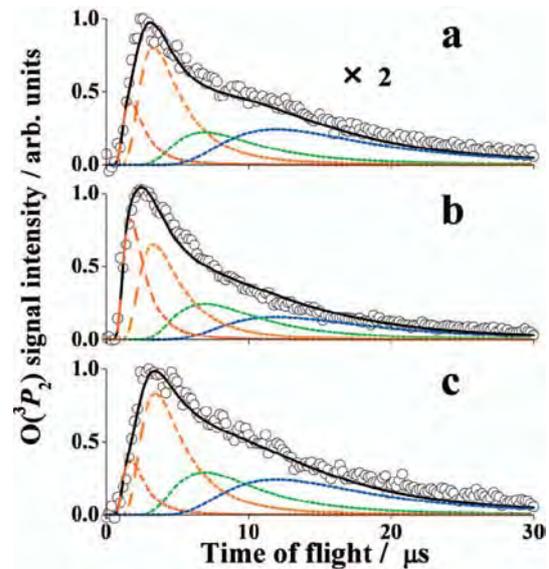
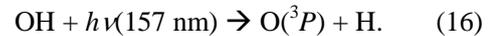


図 9. 氷を 157 nm レーザーにより光分解することで脱離した  $\text{O}(^3P)$  の飛行時間スペクトル. 実験に用いた氷はそれぞれ (a) Fresh-ASW, (b) Photoirradiated-ASW, (c) Fresh- $\text{H}_2\text{O}_2$  on ASW. 点線はマクスウェルボルツマン分布を仮定したフィッティング曲線. 赤色は 0.86 eV, 橙色は 0.22 eV, 緑色は 0.14 eV, 青色は 0.05 eV の並進エネルギーを表している. 黒線は 4 つのフィッティング曲線の和.

明できる反応機構として氷上に蓄積した OH が二次的に光分解する反応(16)が考えられます.



OH を 157 nm の光で分解させると  $\text{O}(^3P)$  を生成することが知られています[36, 37]. OH は氷の一次光分解反応(3)で生成するので, 二次反応(4)で生成する  $\text{H}_2\text{O}_2$  よりも早い段階で氷に蓄積すると考えられます. 実際に Gerakines らは赤外吸収分光法を用いて氷に真空紫外光を照射するとまず OH が氷中に蓄積し, そのあとに  $\text{H}_2\text{O}_2$  が蓄積することを示しています[7]. また反応(16)の光余剰エネルギーは 2.88 eV であり, 反応(16)から生成した  $\text{O}(^3P)$

TABLE III. 3 種類の氷から 157 nm レーザー光により脱離した  $\text{O}(^3P)$  の並進エネルギー分布と各成分の寄与, および飛行時間スペクトルの相対シグナル強度<sup>a</sup>

	並進エネルギー(eV)				飛行時間スペクトルの 相対シグナル強度
	0.86	0.22	0.05	0.02	
Fresh ASW	10%	36%	20%	34%	1
Photoirradiated-ASW	20%	32%	24%	24%	1.6±0.4
Fresh- $\text{H}_2\text{O}_2$ on ASW	8%	36%	24%	32%	2.0±0.4

<sup>a</sup> 3 種類の氷全てにおいて基板温度は 90 K.

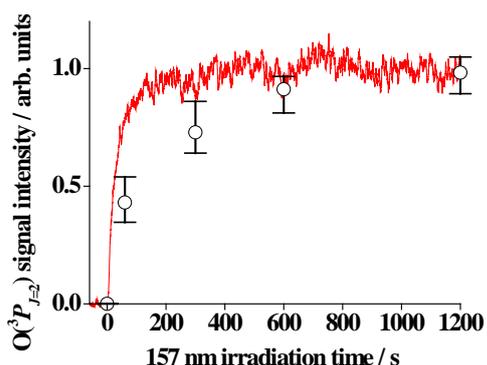


図 10. (赤線)飛行時間 1.5  $\mu\text{s}$ における ASW からの  $\text{O}(^3\text{P})$ シグナル強度の 157 nm 照射時間依存.  $\circ$ は ASAW に 157 nm を照射した後に, 300 nm のレーザー光を氷に照射することで脱離した  $\text{H}_2\text{O}_2$ からの  $\text{OH}(\nu=0)$ シグナル[13, 20].

は高エネルギーになることが予想されます. つまり, 反応(16)で 0.86 eV の並進エネルギーを持つ  $\text{O}(^3\text{P})$ が生成しているとすれば, 実験結果を矛盾なく説明することができます.

その他可能性の低い  $\text{O}(^3\text{P})$ 生成機構を簡単に紹介します. 4 章で電子励起した  $\text{O}(^1\text{D})$ が  $\text{H}_2\text{O}$  の光分解反応(6)と,  $\text{OH}$  の再結合による反応(8)-(10)を経て生成していると考察しました. しかし, 4 章で述べたとおり,  $\text{O}(^1\text{D})$ が  $\text{H}_2\text{O}$  と衝突して  $\text{O}(^3\text{P})$ に緩和する反応の収率は  $2\pm 1\%$ と非常に低いです[29]. 157 nm で氷を光分解したとき,  $\text{H}_2$  分子と基底状態の  $\text{O}(^3\text{P})$ 原子に分解する反応(17)はスピン禁制です.



## 6. まとめとこれからの展望

氷に 157 nm の真空紫外レーザー光を照射することで氷表面から脱離した  $\text{OH}(\nu=0 \text{ and } 1)$ や酸素原子  $\text{O}(^1\text{D})$ ,  $\text{O}(^3\text{P})$ を共鳴多光子イオン化法により検出し, 得られた結果からこれらの光脱離機構について考察しました. 氷に真空紫外光を照射すると,  $\text{H}_2\text{O}$  の光分解反応をはじめさまざまな二次反応が同時に起きます. 複雑な氷上の光反応機構について議論するためには, 光生成物の反応熱分配過程(回転, 振動励起, 並進エネルギー)等の動的な過程を明らかにすることが有効な手段となります. 今回紹介した  $\text{OH}(\nu=0 \text{ and } 1)$ と  $\text{O}(^1\text{D})$ ,

$\text{O}(^3\text{P})$ 以外にも,  $\text{H}_2\text{O}$  そのものや  $\text{O}_2$  といった分子も氷から光脱離を起こすことが知られており, その脱離機構についても研究を行いましたのでご興味ありましたら参考文献をご覧ください[38-40].

しかしながら, まだ氷の光表面反応については明らかになっていない部分が数多くあります. たとえば, 今回は液体窒素温度の 90 K で実験を行いました, H や OH が効率よく氷上に吸着する 10 K まで基板を冷やすと, 氷上でどのような二次反応が起きるのか?氷の光分解波長を 157 nm より短波長にして, さまざまな光分解反応を可能にすれば各光生成物のエネルギー分布はどうなるか?など「氷に光を照射するとどのような反応が起きるのか?」という問いに答えるには, まだ研究が不十分です. 従来にはない視点でのアプローチを続けることで, 氷の光反応についての理解がより進むと期待されます.

## 7. 謝辞

本研究は著者の博士学位論文の研究課題であり, 指導教官である京都大学工学研究科の川崎昌博教授(現総合地球環境学研究所)からは物理化学の知識だけでなく, 研究にかける姿勢から学ばせていただきました. この場を借りて厚くお礼申し上げます. 実験を遂行するにあたり京都大学の藪下彰啓助教, 横山正明君(現東日本旅客鉄道株式会社)にご協力いただきました. また氷表面の光反応機構について北海道大学低温科学研究所渡部直樹教授から貴重なご助言をいただきました. ここに深く感謝いたします.

## 8. 参考文献

- [1] 前野紀一 著『新版 氷の科学』, 北海道大学図書刊行会発行, (2004 年).
- [2] A. M. Grannas, A. E. Jones, J. Dibb, M. Ammann, C. Anastasio, H. J. Beine, M. Bergin, J. Bottenheim, C. S. Boxe, G. Carver, G. Chen, J. H. Crawford, F. Domine', M. M. Frey, M. I. Guzman, D. E. Heard, D. Helmig, M. R. Hoffmann, R. E. Honrath, L. G. Huey, M. Hutterli, H.W. Jacobi, P. Klan, B. Lefer, J. McConnell, J. Plane, R. Sander, J. Savarino, P. B. Shepson, W. R. Simpson, J. R.

- Sodeau, R. von Glasow, R. Weller, E. W. Wolff, and T. Zhu, *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 4329 (2007).
- [3] L. Thomas, A. K. P. Marsh, D. P. Wareing, M. A. Hassan, *Geophys. Res. Lett.* **21**, 385 (1994).
- [4] M. Seki, K. Kobayashi, and J. Nakahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2643 (1981).
- [5] D. H. Mordaunt, M. N. R. Ashfold, and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.* **100**, 7360 (1994).
- [6] L. J. Stief, W. A. Payne, and R. B. Klemm, *J. Chem. Phys.* **62**, 4000 (1975).
- [7] P. A. Gerakines, W. A. Schutte, and P. Ehrenfreund, *Astron. Astrophys.* **312**, 289 (1996).
- [8] W. Zheng, D. Jewitt, and R. I. Kaiser, *Astrophys. J.* **639**, 534 (2006).
- [9] M. S. Westley, R. A. Baragiola, R. E. Johnson, and G. A. Baratta, *Nature (London)* **373**, 405 (1995).
- [10] M. S. Westley, R. A. Baragiola, R. E. Johnson, and G. A. Baratta, *Planet. Space Sci.* **43**, 1311 (1995).
- [11] N. Watanabe, T. Horii, and A. Kouchi, *Astrophys. J.* **541**, 772 (2000).
- [12] K. I. Öberg, H. Linnartz, R. Visser, and E. F. van Dishoeck, *Astrophys. J.* **693**, 1209 (2009).
- [13] T. Hama, A. Yabushita, M. Yokoyama, M. Kawasaki, and S. Andersson, *J. Chem. Phys.* **131**, 054508 (2009).
- [14] T. Hama, A. Yabushita, M. Yokoyama, M. Kawasaki, and N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **131**, 114510 (2009).
- [15] T. Hama, A. Yabushita, M. Yokoyama, M. Kawasaki, and N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **131**, 114511 (2009).
- [16] A. Yabushita, D. Kanda, N. Kawanaka, M. Kawasaki, and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.* **125**, 133406 (2006).
- [17] 藪下 彰啓, 飯田 大輔, 羽馬 哲也, 川崎 昌博, *低温科学* **66**, 23 (2008).
- [18] F. M. Zimmermann and W. Ho, *J. Chem. Phys.* **100**, 7700 (1994).
- [19] F. M. Zimmermann and W. Ho, *Surf. Sci. Rep.* **22**, 127 (1995).
- [20] A. Yabushita, T. Hama, D. Iida, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **129**, 014709 (2008).
- [21] L. Chu and C. Anastasio, *J. Phys. Chem. A* **109**, 6264 (2005).
- [22] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [23] C. M. Western, PGOPHER, a program for simulating rotational structure, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- [24] S. Andersson and E. F. van Dishoeck, *Astron. Astrophys.* **491**, 907 (2008).
- [25] C. Arasa, S. Andersson, H. M. Cuppen, E. F. van Dishoeck, and G.-J. Kroes, *J. Chem. Phys.* **132**, 184510 (2010).
- [26] L. Schriver, C. Barreau, and A. Schriver, *Chem. Phys.* **140**, 429 (1990).
- [27] E. J. Dunlea and A. R. Ravishankara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3333 (2004).
- [28] W. Zheng, D. Jewitt, and R. I. Kaiser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2556 (2007).
- [29] Takahashi, K., R. Wada, Y. Matsumi and M. Kawasaki, *J. Phys. Chem.* **100**, 10145 (1996).
- [30] L. J. Stief and V. J. Decarlo, *J. Chem. Phys.* **50**, 1234 (1969).
- [31] J. Franz, J. S. Francisco, and S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* **130**, 084304 (2009).
- [32] S. H. Mousavipour and V. Saheb, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 1901 (2007).
- [33] H. Sun, and Z. Li, *Chem. Phys. Lett.* **399**, 33 (2004).
- [34] M. Braunstein, R. Panfili, R. Shroll, and L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **122**, 184307 (2005).
- [35] L. Khriachtchev, M. Pettersson, S. Tuominen, and M. Rasanen, *J. Chem. Phys.* **107**, 7252 (1997).
- [36] E. F. van Dishoeck and A. Dalgarno, *Astrophys. J.* **277**, 576 (1984).
- [37] E. F. van Dishoeck and A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **79**, 873 (1983).
- [38] A. Yabushita, T. Hama, M. Yokoyama, M. Kawasaki, S. Andersson, R. N. Dixon, M. N. R. Ashfold, and N. Watanabe, *Astrophys. J. Lett.* **699**, L80 (2009).
- [39] T. Hama, M. Yokoyama, A. Yabushita, M. Kawasaki, S. Andersson, C.M. Western, M.N.R. Ashfold, R.N. Dixon, and N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **132**, 164508 (2010)
- [40] T. Hama, M. Yokoyama, A. Yabushita, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **133**, 104504 (2010).

## 衝突論ノート

## IV . ゼロ度散乱断面積というまやかし

## - クーロン散乱も発散しない -

島村 勲

理化学研究所原子物理研究室

shimamura@ribf.riken.jp

平成 22 年 10 月 24 日 原稿受付

## 1 前方散乱の立ち上がり

荷電粒子同士の衝突やクーロン場 ( $\propto r^{-1}$ ) による粒子の散乱, いわゆるクーロン散乱の量子論的積分断面積  $\sigma$  は無限大だと言います [1-5]. 入射流束 (フラックス) と断面積との積が単位時間当たり観測される散乱粒子数ですから, これは有限流束から散乱粒子が毎秒無限に多く出ることを意味し, 強力な打ち出の小槌で, 前回議論した流束保存則に矛盾するような気がします [6].

この無限大は微分断面積がラザフォード公式  $d\sigma/d\omega \propto \sin^{-4}(\theta/2)$  に従い前方  $\theta \rightarrow 0$  で強く発散するために起こります. この前方散乱は散乱中心(標的)から非常に遠くを通る入射波成分の散乱に相当します. 一般に長距離力は前方散乱を強めますが, クーロン力は極端な長距離力で, いかに遠くを通る波でもわずかに散乱され, 断面積が発散するのです. ポテンシャル  $\propto r^{-2}$  による散乱では,  $d\sigma/d\omega \propto \sin^{-2}(\theta/2)$  と弱い発散を示しますが, やはり  $\sigma$  は無限大になります.

なお, ポテンシャルのすそ野さえ  $\propto r^{-1}$  ないし  $\propto r^{-2}$  なら短距離部分の如何に関わらず前方散乱角分布の形は同じなので, 例えば電子(陽電子)とイオンの衝突やイオン-イオン衝突の積分断面積  $\sigma$  も運動量移行断面積  $\sigma_m = \int (1 - \cos\theta)(d\sigma/d\omega)d\omega$  も発散します.

前方散乱の立ち上がりは長距離力に限りません. 剛体球による散乱でも見られます. ドブロイ波長がゼロに近づく高エネルギー極限  $E \rightarrow \infty$  では古典近似が成り立つはずだという早とちりがここでは見事に覆され, 角分布は古典論のように等方的ではなく,  $\theta \rightarrow 0$  で急激に増えます.

この立ち上がりは  $E \rightarrow \infty$  でいくらでも狭く高くなりますが, その発散は  $\sigma$  を古典論の 2 倍, つまり有限値に止めます. 小角立ち上がり部分は波の回折効果による「影散乱」として説明されますが, その解釈にも注意が必要です(第 4 節).

この散乱で古典近似が悪いのは, 不確定性原理により古典論が小角散乱で破綻するからです(第 3 節). 剛体球と違ってポテンシャルが無限遠まで延びているとき, それがいかに急激に  $r$  とともに減ろうとも必ず古典的な  $\sigma$  は発散するというバカな話も, この小角破綻が原因です. クーロン散乱は特殊で,  $\theta \rightarrow 0$  でも古典論は破綻せず, 量子論と同じ形で角分布が発散します.

$\theta \simeq 0$  でのクーロン散乱や影散乱は本当に測れるのでしょうか. 前回, 散乱振幅  $f(\theta)$  で微分断面積が  $|f(\theta)|^2$  と表せると述べた際,  $\theta \simeq 0$  を除けばと断りました[6].  $\theta \simeq 0$  では, どんな思考実験でも入射波と散乱波の干渉項と  $|f(\theta)|^2$  とを分離できないからです. それならば, この原理的に測定不可能な  $|f(\theta \rightarrow 0)|^2$  の値に, とくにその発散に, 何の意味があるのでしょうか(第 2 節).

小角散乱にはいろいろ神経を使うべき点があります. 今回はそれを考えてみます.

## 2 物理的意味を失う前方散乱断面積

前回, 散乱波動関数の漸近形

$$\psi(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \exp(ikz) + f(\theta, \phi) \exp(ikr)/r \quad (1)$$

を詳しく議論しました [6]. 入射平面波  $e^{ikz}$  は  $x, y$  方向に一定値で無限に伸びた, 無限に太いビームを表します. ビームの中心軸から無限に

離れた部分も散乱されて  $|f(\theta \rightarrow 0)|^2$  を発散させるわけで、有限径の現実のビームでは当然発散は起こりません。では、現実世界を表さない波動関数に基づく理論は荒唐無稽でしょうか。いや、クーロン場という巨大な代物をそれより小さな有限径のビームで探っても部分的な情報しか得られず、巨大物体の全体像は掴めませんし、探查結果はビーム径に依ります。有限径ビームは  $\theta \rightarrow 0$  でのクーロン散乱波を調べる目的には適わないのです。いまの目的のため、思考実験として平面波を採用します(その多少の問題点を本節末に述べます)。これは  $\theta \rightarrow 0$  での発散がないときは現実のビームの信頼できる理想化です。

さて、散乱がなければ入射波が作る流束  $j^{\text{in}}$  だけが  $z$  方向に流れています。散乱が起こるとこの  $j^{\text{in}}$  に加えて、大きな半径  $r$  の球面  $S$  上、動径方向にある角分布をもって散乱波自身による流束  $j_r^{\text{sc}}(\theta)$  と、散乱波と入射波の干渉による流束  $j_r^{\text{int}}(\theta)$  が一緒に出ていきます [6]。単位入射波流束当り、微小表面積  $r^2 d\omega$  ( $d\omega$  は微小立体角) を通って出ていく流束

$$d\sigma = r^2 d\omega [j_r^{\text{sc}}(\theta) + j_r^{\text{int}}(\theta)] / j^{\text{in}} \quad (2)$$

から観測される微分断面積  $d\sigma/d\omega$  が求まります。

干渉流束  $j_r^{\text{int}}(\theta)$  は  $f(\theta)e^{ikr(1-\cos\theta)}$  の実部に比例し、 $kr$  が非常に大きいとき  $\theta$  の関数として正負を激しく振動して平均的にはゼロで、事実上、

$$d\sigma/d\omega \simeq r^2 j_r^{\text{sc}}(\theta) / j^{\text{in}} = |f(\theta)|^2 \quad (3)$$

と、散乱項だけで表せます [6]。例外は  $(kr)^{-1} > 1 - \cos\theta \simeq \theta^2/2$  となるほどの小角、つまり非常に狭い範囲  $\theta < (2/kr)^{1/2}$  で、そこでは干渉項を無視できません(図1)。逆に、干渉流束は事実上、極端な前方にしか出ません。しかし、極限  $r \rightarrow \infty$  ではこの  $\theta$  範囲は消え失せます。散乱理論では漸近形  $r \rightarrow \infty$  から観測量を出すので、結局、干渉項はなくなってしまおうのでしょうか。

前回、勝手な空間領域を出入りする流束はつり合い、合計ゼロになるという保存則を説明しました [6]。これは一般則で、クーロン散乱も例外ではありません。これを球面  $S$  に適用すると、散乱項  $j_r^{\text{sc}}(\theta)$  を  $S$  全体に亘り積分したもの ( $J_r^{\text{sc}}$  とします) と干渉項  $j_r^{\text{int}}(\theta)$  の積分  $J_r^{\text{int}}$  は合計

$$J_r^{\text{sc}} + J_r^{\text{int}} = 0 \quad (4)$$

でなければなりません [6]。

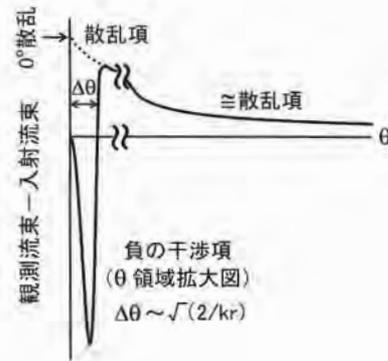


図1. 実線：散乱により入射流束に加わる流束  $\Delta j(\theta) = j_r^{\text{sc}}(\theta) + j_r^{\text{int}}(\theta)$  (散乱項 + 干渉項) の概念図。点線：散乱項  $j_r^{\text{sc}}(\theta) \propto |f(\theta)|^2$ 。拡大図にした狭い  $\theta$  範囲  $\Delta\theta \simeq (2/kr)^{1/2}$  で干渉項が強いが、その外では  $\Delta j(\theta) \simeq j_r^{\text{sc}}(\theta)$ 。  $r \rightarrow \infty$  で  $\Delta\theta \rightarrow 0$  となっても干渉項は無限に深まり、実線の積分は流束保存により常にゼロである。

流束保存式 (4) により、干渉流束は全角度方向への散乱を打ち消す負の流束が前方に凝縮されたものと分かります。これが、同じく前方への入射流束の一部を削り取り散乱流束に変換していることとなります [6]。そして、これこそが前回述べた光学定理なのです [6]。例えその角度幅がゼロに収束しても、干渉流束がなければ全体としての流束保存、光学定理が破れてしまいます。

以上の考察を踏まえ、観測される流束が入射流束に比べて増える量を図1に模式的に描きました。前方の狭い角度範囲  $\Delta\theta \simeq (2/kr)^{1/2}$  内では強い干渉のために大きな負の値を示し、少し  $\theta$  が増えれば  $|f(\theta)|^2$  に比例するふつうの散乱項と同等になります。実線を全  $\theta$  領域に亘り積分すれば、流束保存 (4) により必ずゼロになります。

注意すべきは、散乱項を点線のように  $\theta \rightarrow 0$  まで延長した「ゼロ度散乱」は観測できないことです。実験技術の問題ではなく、これと干渉項とは「原理的に」分離測定できません。したがって、慣習として微分断面積と称する式 (3) の  $|f(\theta)|^2$  は、 $\theta \rightarrow 0$  で観測量としての物理的意味を失います。意味を失う  $\theta$  領域は観測点  $r$  が遠ざかるほど狭まります。しかし、宇宙の彼方  $r \rightarrow \infty$  でも干渉流束がなくなるとはすでに述べた通りで、 $|f(\theta \rightarrow 0)|^2$  は数学的極限に過ぎず、観測量ではありません。 $\theta = 0$  方向には入射流束に散乱流束が加わって増えて出てくるのではなく、流束保存のため、干渉効果で必ず量が減ります。

冒頭に述べた前方散乱  $\theta \rightarrow 0$  の発散はこの測定不可能な  $|f(\theta)|^2$  の話で、物理的には非現実的なことです。この発散により  $\sigma$  が無限大になっても、流束保存則を満たすべく、それに見合う流束が入射流束から削り取られ、測定可能ないずれの流束も有限になります。この意味で、物理的な「クーロン散乱」は発散しませんが、数式上の「クーロン断面積」 $|f(\theta \rightarrow 0)|^2$  は発散します。

ただし、 $|f(\theta)|^2$  の小角での立ち上がりは、干渉流束  $j_r^{\text{int}}$  が無視できる  $\theta$  ですで見られることも事実です。その  $\theta \rightarrow 0$  への数学的外挿にすぎないことを意識した上で  $|f(\theta \rightarrow 0)|^2$  の発散を論ずるならば、それはれっきとした散乱理論として大いに意味のあることです。でも、物理的に重要なことは、発散自体よりも、とにかく角分布が急激に立ち上がり、それによって積分断面積が積分の下限に強く依存し、実質的に決まらないことです。 $|f(\theta \rightarrow 0)|^2$  が有限ならば、ごく小さな  $\theta$  領域で微分断面積の定義、意義がどうあると積分断面積に殆ど影響しないので、その意味での重要性はありません。

以上、式(1)に基づいて考えましたが、実はクーロン関数の漸近形は少し違い、入射波も散乱波もその位相に対数項  $\log kr$  を含みます [1-5]。でも、本節の議論に本質的な違いはないので面倒な正しい漸近形を敢えて避けました。

### 3 小角散乱で破綻する古典論

古典散乱で入射平行ビーム中の一粒子に着目します。散乱中心を通るビームの中心軸からの距離、つまり衝突パラメータ(衝突径数, impact parameter)を  $b$ 、進行方向の運動量成分を  $p$ 、それに垂直な運動量成分を  $p_{\perp}(=0)$  とします。

量子論では  $p_{\perp}$  にも  $b$  にもあいまいさが避けられず、その間に不確定性関係  $\Delta p_{\perp} \Delta b > \hbar$  があります。入射粒子の  $p_{\perp}$  の不確定性  $\Delta p_{\perp}$  は、入射方向の不確かさ  $\Delta\theta$  を意味し、これが散乱角にも同程度の不確かさを生みます。この  $\Delta\theta$  は

$$\Delta\theta = \Delta p_{\perp}/p > \hbar/(p\Delta b) = \hbar/\Delta L \quad (5)$$

を満たします。ここで、散乱中心の周りの角運動量  $L$  は  $pb$  に等しいので  $p\Delta b = \Delta L$  としました。

式(5)は散乱角と角運動量との不確定性関係を表し、各  $\theta$  での微分断面積が一般に多くの部

分波成分をもつことと、一つの部分波が 0 から  $\pi$  まで全体に亘る角分布をもつことを意味します。

$\theta, b$  の相対的不確かさが小さければ、つまり  $\Delta\theta \ll \theta, \Delta b \ll b$  なら古典近似が使えるので、 $p$  を  $\hbar k$  に置き換え、次の古典条件が導けます：

$$\theta \gg \Delta\theta > \hbar/(p\Delta b) \gg \hbar/(pb) = (kb)^{-1}. \quad (6)$$

逆に、 $\theta < (kb)^{-1}$  なら古典近似は破れます [5]。

### 4 影散乱：見えない積分断面積

質量  $m$  の自由粒子の部分波  $l$  で  $kr \gg l$  となる  $r$  では、 $E = k^2\hbar^2/2m$  に比べて遠心力ポテンシャル  $l(l+1)\hbar^2/2mr^2$  は無視でき、動径波動関数の位相は定数に達し、次の漸近形を取ります：

$$R_l^{\text{fr}}(r) \propto \sin(kr - l\pi/2). \quad (7)$$

半径  $a$  の剛体球は、入射波がその中に入らず、その外では力を受けないのでポテンシャル

$$V(r) = \begin{cases} +\infty & (r < a) \\ 0 & (r > a) \end{cases} \quad (8)$$

で表せます。波動関数は  $r = a$  でゼロで、そこから自由運動が始まるので、例えば  $s$  波では自由粒子の動径関数  $\sin kr$  を  $a$  だけ外へずらした  $\sin\{k(r-a)\}$  になり、位相のずれ  $\delta_0$  は  $-ka$  です。

低エネルギー散乱では  $s$  波だけで殆ど断面積が決まってしまう、 $k \rightarrow 0$  で

$$\sigma(k) \simeq (4\pi/k^2) \sin^2 \delta_0 \rightarrow 4\pi\delta_0^2/k^2 = 4\pi a^2 \quad (9)$$

と、古典論の 4 倍になります。付録 A に示す量子因子 4 が仮に無ければ古典論に一致しますが、低エネルギーで古典論と比べる意味はありません。  $4\pi a^2$  の事実だけを述べ、とくに解説しない教科書が殆どですが、例外を付録 B に紹介します。

ポテンシャルがかなり変わるくらいの距離  $\rho$  に比べてドブロイ波長  $\lambda$  がはるかに短いとき、古典近似が成り立ちます。距離に対する変化が遅いクーロンポテンシャルでは  $\rho$  が極端に大きく、低エネルギー散乱でもすでに  $\lambda$  が相対的に短く、古典近似が成立します。もっと変化の激しいポテンシャルでも、高エネルギーでは  $\lambda$  が短くなるので古典近似が良くなると期待されず。でも、剛体球は特殊です。その表面で  $V(r)$  が一気に変わるので  $\rho = 0$  と取れ、 $\lambda$  はそれより短くなり得ません。高エネルギー極限でも  $\sigma$  が  $\pi a^2$  に近づかないことは、容易に予想できます。

$p$  波以上の位相のずれ  $\delta_l$  は、高エネルギー散乱なら、正確な式の漸近形を取る教科書的方法 [1, 3-5] よりもはるかに簡単に求めることができます。  $ka \gg l$  ならば  $r \geq a$  で遠心力ポテンシャルが無視でき、どの部分波の動径関数も  $s$  波と同じく  $\sin\{k(r-a)\}$  に比例します。これを自由粒子波動関数 (7) と比べると、その位相は  $\delta_l = -ka + l\pi/2$  だけずれています [7]。

この  $\delta_l$  を付録 A の式 (A.2) に代入すれば  $\sigma$  が近似計算できます。高エネルギー散乱では多数の部分波に亘る和を取らなければなりません。古典論の  $b < a$  に相当する  $l < ka$  の範囲でしか散乱は起こらないでしょう(付録 A)。  $\sin^2 \delta_l$  は平均として  $1/2$  としてよいので(付録 C)。

$$\sigma = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{ka} (2l+1) = \frac{2\pi}{k^2} (ka)^2 = 2\pi a^2 \quad (10)$$

が得られます。もしも各部分波がフルに散乱されれば、付録 A に示す量子論因子 4 のため、 $\sigma$  は古典論の 4 倍になるでしょうが、各部分波は平均的に半分しか散乱されず、半減するのです。

古典散乱の小角破綻(第 3 節)を思い出しましょう。  $b \ll a$  は散乱全体に殆ど影響しないので、  $b \simeq a$  辺りに注目します。すると、古典近似はごく小角  $\theta < (ka)^{-1}$  辺りで破れるでしょう。それ以外の  $\theta$  では古典近似が良く、したがってほぼ等方的散乱で、 $\sigma$  への寄与が  $\sim \pi a^2$  になると思われます(図 2)。残りの  $\sim \pi a^2$  は小角領域  $\theta < (ka)^{-1}$  だけで担わざるを得ないので、鋭い前方ピークが期待されます(図 2)。これは古典論で説明できない現象なので、何らかの波動効果によるものと考えられます。

そこで連想されるのが波動光学の回折現象です。正に幾何光学の光線束のような古典ビームが断面積  $\pi a^2$  を生ずる一方、剛体球の端による縁回折で入射波が球の「影」に回り込み、前方散乱に寄与してさらに  $\pi a^2$  を加えるという解釈です。この回折による散乱を「影散乱」と呼びます [1-5]。実際、高エネルギー散乱の微分断面積  $|f(\theta)|^2$  を計算すると、積分値が  $\sim \pi a^2$  になる鋭いピークが高さ  $\sim k^2 a^4/4$  で  $\theta < \pi/(ka)$  に現れ、  $\theta > \pi/(ka)$  では古典値  $a^2/4$  の周りに多少波打つ部分(積分値  $\sim \pi a^2$ )が横たわり、2 成分が見事に識別されます [4, 5]。その様子を模式的に図 2 に示します。

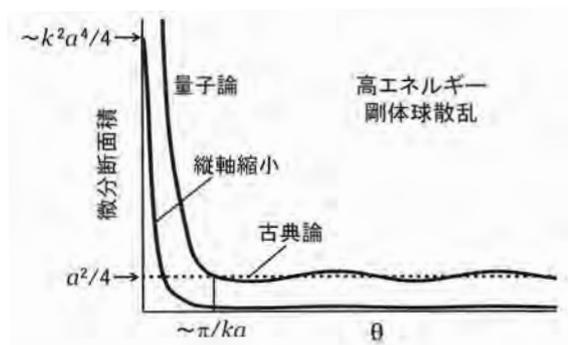


図 2. 半径  $a$  の剛体球による高エネルギー散乱角分布の概念図。  $\theta > \pi/ka$  では古典値をほぼ再現し、積分値  $\sim \pi a^2$  を生む。  $\theta < \pi/ka$  の影散乱ピークはエネルギーが増えるほど鋭さを増し、いずれ干渉項に打ち負かされて消えてしまっても積分断面積  $\sigma$  への寄与  $\sim \pi a^2$  は生き残る。

$k \rightarrow \infty$  とともに古典近似が成り立つ角度範囲はますます小角に伸びて  $0^\circ$  に近づき、影散乱ピークは鋭さを増し、高さは無限大、角度幅はゼロに近づき、積分値は  $\pi a^2$  のままです。注目すべきは、角度幅がゼロに近づけば完全に干渉流束  $j_r^{\text{int}}$  に打ち消されて、影散乱ピークは観測量には現れなくなることです。それにも拘わらず積分断面積  $\sigma$  には  $\pi a^2$  の寄与がきちんと残るのです。これも小角散乱の  $|f(\theta)|^2$  が観測量としての物理的意味を失うための見かけの矛盾です。ただし、あまり高すぎず、そこそこに高いエネルギーでは、干渉流束に飲み込まれない程度の幅の前方ピークが実際に現れます。図 2 はそのような例を表します。

表現はそれぞれ微妙に違いますが、多くの教科書が、「入射波」が剛体球の影で「散乱波」と干渉し合い影散乱を起こすと述べています [1-5]。これを、もしも影散乱断面積  $\pi a^2$  が漸近形 (1) の入射波と散乱波の干渉項だと取るならば、それは全くの誤解です。度々繰り返しますが、この干渉は全散乱流束を入射流束から削り取る負の流束を生むのです(第 2 節)。影散乱は  $|f(\theta)|^2$  の一部ですから、散乱波と何かほかの波との干渉項は入り込めません。相殺的(弱め合う)干渉により影散乱が起こると読み取れる例もありますが [2, 4]、どうもはっきりしない説明です。

## 5 要するに

距離  $r$  で流束を観測すると、  $\theta < (2/kr)^{1/2}$  では入射波と散乱波の負の干渉のため、入射流束

よりも弱い値を得ます。|f(θ)|<sup>2</sup> に比例する散乱流束が入射流束に加わって観測されるものではありません。|f(θ→0)|<sup>2</sup> は物理的観測量としての意味を失います。|f(θ→0)|<sup>2</sup> が発散するクーロン散乱でも、観測されるいかなる流束も有限値を取ります。一方、クーロン発散は入射ビーム径が無限大の散乱理論で現れ、実験室の有限径ビームではもともと |f(θ→0)|<sup>2</sup> は発散しません。

剛体球散乱では影散乱による前方ピークが現れ、その高さは波数 k の 2 乗に比例し、幅は k に反比例して、高エネルギー極限で関数的になります。すると干渉項がこれを打ち消し、物理的観測量からは消え去るにも拘わらず、形式的影散乱積分断面積 πa<sup>2</sup> は残ります。

## 付録 A：積分断面積の量子効果因子

衝突パラメータが b から b + db までの極薄入射ビーム殻が当たる半径 b、幅 db の輪の面積 2πbdb にその b での散乱確率 P(b) をかけ、すべての b について加え合わせれば、古典散乱断面積

$$\sigma_{cl} = \int 2\pi b P(b) db \quad (A.1)$$

を得ます。運動量 p の古典粒子の角運動量 2 乗 L<sup>2</sup> = (pb)<sup>2</sup> と量子論の l(l+1)ħ<sup>2</sup> ≃ (l+1/2)<sup>2</sup>ħ<sup>2</sup> とを対応させ、p を ħk で置き換えると、古典論の b が量子論の (l+1/2)/k に対応することが分かります。l は整数ですから、b の微小変化 db に相当する最小量子変化は 1/k で、2πbdb は (π/k<sup>2</sup>)(2l+1) に対応することになり、式 (A.1) から量子論断面積 σ として

$$\sigma = (\pi/k^2) \sum_l (2l+1) P_l \quad (A.2)$$

という形が予想されます。一方、厳密な量子論の結果も形はこれと同じですが、P<sub>l</sub> = 4 sin<sup>2</sup> δ<sub>l</sub> ≤ 4 と、古典確率 P(b) の 4 倍の範囲を動きます。因子 4 は古典論からは想像できない純粋な量子論効果と言えます。この因子 4 があちこちで古典-量子対応に興味ある影響を与えるのです。

## 付録 B：低エネルギー剛体球散乱

砂川 [1] に依れば、「l=0 の部分波は、ポテンシャルの中心に向かって、球対称な振幅をもって集中してきて、これが半径 a の剛体球によって散乱されることになり、このとき散乱に寄与

するのは、球の断面積 πa<sup>2</sup> であるよりも、むしろ球の全表面積 4πa<sup>2</sup> である」そうです。球対称な内向き波 e<sup>-ikr</sup> が全方向から入射して全表面積を見るというのでしようが、これはどのエネルギーでも s 波なら同じはずですし、入射平面波には外向き球面波も含まれますから、私には合点がいきません。正確に表面積に一致する説明というより、むしろ、それくらい大きくても不思議ではない、という程の気持ちでしょうか。Child [5] の「This may be attributed to diffraction by a sphere whose radius is small compared with the de Broglie wavelength」(斜体は私)も、断言は避けつつ、でも触れているのが面白いです。

## 付録 C：剛体球散乱の乱雑位相？

式 (A.2) で剛体球断面積を計算する際、教科書 [5] は、sin<sup>2</sup> δ<sub>l</sub> = sin<sup>2</sup>(-ka + lπ/2) は位相が大きいので l とともにランダムに (0, 1) 間の値を取るから平均値 1/2 で置き換えてよいとしています。しかし、これは誤りです。sin<sup>2</sup> δ<sub>l</sub> は sin<sup>2</sup> ka, cos<sup>2</sup> ka, sin<sup>2</sup> ka, cos<sup>2</sup> ka, ... と規則的に変わり、隣り同士の和は 1 になります。式の変形

$$\begin{aligned} \sum_l (2l+1) P_l &= \sum_l l P_l + \sum_l (l+1) P_l \\ &= \sum_l l P_l + \sum_{l'} l' P_{l'-1} = \sum_l l (P_l + P_{l-1}) \end{aligned}$$

で、和 P<sub>l</sub> + P<sub>l-1</sub> は隣同士の sin<sup>2</sup> δ<sub>l</sub> の和の 4 倍なので、各 sin<sup>2</sup> δ<sub>l</sub> を 1/2 としても同じことです。

- [1] 砂川重信, 散乱の量子論, 岩波書店 (1977).
- [2] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (McGraw-Hill, N.Y., 1968) [井上健 訳「量子力学」上 (吉岡書店, 1970)].
- [3] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, 2nd ed. (Pearson Education, Harlow, 2003).
- [4] N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions* (Oxford Univ. Press, 1965) [高柳和夫, 市川行和, 島村 勲 訳「衝突の理論」上 I (吉岡書店, 1975)].
- [5] M. S. Child, *Molecular Collision Theory* (Academic, N.Y., 1974).
- [6] 島村 勲, しょうとつ, 第 7 巻第 5 号 (2010).
- [7] 文献 [4] の δ<sub>l</sub> = -ka - lπ/2 はミスプリ。