カリウム原子と希ガスの全衝突 断面積の精密測定 (第2部)

Precise Measurements of Total Cross Sections for the Scattering of Potassium Atoms by Rare Gases. (Part II)

小寺 熊三郎*・楠 勲*・崎山 篤宏*

KUMASABURO KODERA, ISAO KUSUNOKI AND ATSUHIRO SAKIYAMA

(1972年2月8日受理)

The molecular beam apparatus used for the measurements of total collision cross sections of potassium and rare gases is shown in detail. A new type of the scattering chamber with a variable length is used to eliminate the error of the effective scattering length. To measure the pressure of the rare gases in the scattering chamber an ionization gauge is connected directly to the scattering chamber. The sensitivities of the ionization gauge for the rare gases are calibrated by a McLeod gauge. To eliminate the mercury drag effect in the calibration, the cut-off position of the McLeod gauge is cooled with dry ice. The magnitudes of the effect are in good agreement with those calculated by Takaishi's theory.

Effective total cross sections for the scattering of potassium by He, Ne, Ar, Kr, and Xe have been measured in the velocity range, 400-1200 m/sec, of potassium beam. Corrections for the angular resolution are calculated by a general method derived by the present authors. The correction values are compared with those calculated with Busch's formula. To estimate true total cross sections, the effective total cross sections are corrected for the thermal motion of the scattering gases by means of the method of Berkling *et al.*

The velocity dependences of the total cross sections in the potassium-argon, potassium-krypton, and potassium-xenon systems are shown to be explained by the Van der Waals potential, $-C/r^s$, where $s=6$. Glory undulations are observed for the potassium-xenon system. For neon the velocity dependence can not be explained by $s=6$. For helium the correction factors for the thermal motion of the scattering gas are large and the value of s can not be determined unambiguously.

To estimate the Van der Waals constants from the total cross sections, the SLL approximation formula is used and the values of 231, 337, and 515×10^{-60} erg·cm⁶ are obtained for C_{K-Ar} , C_{K-Kr} , and C_{K-Xe} , respectively. These values are in good agreement with the theoretical ones of Dalgarno and Davison. For the potassium-xenon system the potential parameters of L-J(12, 6) are estimated from the glory undulations, giving 2.3×10^{-14} erg and 4.7 Å for ϵ and r_m , respectively.

1. 装 置

実験に使用した分子線装置は Fig. 1 に模式的に示すように3つの真空容器からなり、それぞれは分子線の通過するスリットを通してのみつながっている。したがって、3つの容器の差動排気は比較的容易に行なえる。Fig. 2 は装置の外観図であり、各容器の排気系はそれぞれ4インチ系のL型バルブ(主バルブ)、液体窒素トラップ、油拡散ポンプ、小バルブ、油回転ポンプの組合せで構成されている。容器Aは分子線発生室で

あり、容器Bとの隔壁にスリットの取付け台およびそれに直角に支えられた炉の架台が取付けられている。スリットの微動機構は Fig. 3 に示すように、真空容器外部から、マイクロメーター、ベローズ、アリ型の溝にはめられた可動板の組合せで構成されている。可動板上の中央にはビーム通過用の孔(直径10mm)があげられているが、その孔は2枚のナイフエッジ刃で適当な幅のスリットに狭められている。炉の架台は3重の金属板からなり、アリによる左右の微動調節および4本のネジによる高さの調節が可能である。また、最上

* 京都大学理学部化学教室(京都市左京区北白川追分町)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (Sakyo-ku, Kyoto).

段の板には炉を支える3本のタングステンピンが埋め込まれている。このタングステンピンは熱伝導による炉熱の逸散を防ぐと共に、炉の位置を確定する。A室

にはさらに隔壁スリットと炉の中間に、ビームシャッターおよび液体窒素素トラップに接続された冷却板が必要ビームを除去するために取付けられている。

Fig. 1. Schematic drawing of the beam apparatus.

A, oven chamber; B, velocity selector chamber; C, test chamber.

O, oven; B.F., beam flag; S_i , the first collimating slit; S_f , the final collimating slit; S.C., scattering chamber; D, detector; M, manipulator; $P_{1,2}$, liquid nitrogen cooled shields; V.S., velocity selector; S.M., synchronous motor.

Fig. 2. Side view of the apparatus.

Fig. 3. Mechanism of the alignment of the slit.
M, micrometer; B, bellows; S, spring.

Fig. 4. Structure of the oven.
A, sample vessel; H, heater holes; S, slit;
T, thermocouple hole.

炉 Fig. 4 に炉の構造を示す。この横型の炉は一室型の変形で、前室と後室は隔壁の上部にある小孔でつながっている。この構造はカリウムが試料カプセルから流れ出た場合にスリットの閉塞を防ぐためのもので、通常の二室法のように温度と圧力を独立にコントロールする目的ではない。炉材はステンレスであり、炉の底面にはタングステンピン上に位置を定めるためのT字溝が切込まれている。ヒーター孔は試料室のまわりに可能な限り密にあげられ、磁製管で絶縁したタンタル線がヒーターとして挿入されている。炉温はスリット付近の一つの孔にアルメル-クロメル熱電対を差し入れて測定した。真空容器Bは速度選択器を収める部屋である。上辺のふたを開くことによって、速度選択器の出し入れおよびビームの軸調整が容易にできる。速度選択器の製法および性能は別報¹⁾に詳しい。

真空容器Cには、散乱室および検出器が収まっている。検出器の微動機構は発生室の隔壁スリットの微動機構と同じで、真空容器の外部にあるマイクロメーターによって左右に微動できる。

Fig. 5. Vertical cross section of the scattering chamber.
S_f, entrance slit; S_e, exit slit; S. G., scattering gas; I. G., ionization gauge.

散乱室 本実験では長さを可変にできる散乱室を工夫した。その機構は Fig. 5 に示すように、内径と外径とが一致する2つの同軸円筒の内筒を固定し、外筒をそれに対してしゅう動させる。固定内筒の前面上部にビームのコリメーティングスリットを取りつけ、その下部に散乱室の支えとガス導入管を兼ねたパイプを取りつけてある。(Fig. 6) パイプはL字型に曲げられ

Fig. 6. Front view of the variable length scattering chamber.

A, inner cylinder of the scattering chamber; B, outer cylinder of the scattering chamber; C, rack; D, pinion; E, bearing; F, supporter of the rotating rod; G, supporter of the scattering chamber and gas inlet pipe; H, flange; I, gear; J, gas inlet.

てフランジに固定され、ガス導入口と結ばれている。一方、可動円筒の後面上部にはビームが通過するカナルと出口スリットがあるが、下部には圧力測定用電離真空計が取付けられている。外筒のしゅう動は円筒上部に取付けられたラックに対し、横側フランジから伸びた回転棒の先端のピニオンとのかみ合いによって行なわれる。ピニオンの回転はギアによって拡大され、真空容器の外部から微調整ができる。これによって、Fig. 5のLに相当する部分は15mmから30mmまで可変になる。

検出器 直径35 μ mのタングステン線の周りにニッ

Fig. 7. Detector.

F, filament; C, ion collector; S, ceramic spacer.

ケル板のイオンコレクターをめぐるせた表面電離型二極管である。(Fig. 7) Fig. 8はその検出系の電気回路構成図である。タングステン線の温度はカリウムビームに対するイオン化効率の最良のところが選ばれた。コレクターに到達したイオン流は振動容量電位計（タケダ理研：TR-84H）で測定された。

装置の主な寸法を Table 1 に示す。分子線の幅の幾何学的プロフィールは炉のスリットと散乱室のコリメーティングスリットによって決定され、検出器のところで本影および半影をつくる。Table 1の寸法によるプロフィールは本影の幅が0.04mm、半影の幅が0.098mm

Fig. 8. Diagram of the detector circuit.

F, filament; C, ion collector; P. A., preamplifier of the vibrating-reed electrometer; V. R., vibrating-reed electrometer; R. C., recorder.

Table 1. Geometry of the experimental arrangement.

Whole length of the beam path	~800mm	
Distance between the exit slit of the beam source and the collimator slit	~700mm	
Distance between the collimator slit and the detector filament	105mm	
Width of the source slit	0.19mm	
Width of the collimator slit	0.06mm	
Diameter of the detector filament	0.035mm	
Dimension of the scattering chamber		
diameter of the outer cylinder	outside diameter	42mm
	inside diameter	30mm
diameter of the inner cylinder	outside diameter	30mm
	inside diameter	20mm
length of the outer cylinder	40mm	
length of the inner cylinder	20mm	
width of the channels	1.0mm	
length of the channels	5.0mm	
height of the entrance channel	8.0mm	
height of the exit channel	10.0mm	
width of the entrance slit (= collimator slit)	0.06mm	
width of the exit slit	0.35mm	

となる。したがって、Kusch の提言²⁾によればビームのプロファイルによって決定される角分解能は 4.0×10^{-4} rad である。一方、炉のスリットを出て、コリメーティングスリットを通過するビームの角度の拡がりは 8.6×10^{-5} rad となり、ほぼビームの平行度は保証されていると考えられる。ビームの高さは速度選択器のスリットの高さで決まり、ほぼ 5 mm である。

2. 実 験

実験は各部屋が十分に排気された後に行なわれた。各部屋の到達真空度は約 2×10^{-7} Torr である。炉の加熱には直流安定化電源を使用し、ヒーター電流を一定に保ったまま数時間後に熱平衡を得た。炉温は通常 250℃ 程度であり、速度選択器を通して得られる最高のビーム強度は、カリウムのイオン流にして約 5×10^{-10} A であった。すなわち、流束に換算すると約 3×10^9 個/秒である。

Fig. 9 は散乱室に気体を導入する前の分子線のプロファイルである。検出器の幅と検出器と分子線の平行度のわずかな狂いから、幾何学的な予想より少し広がっ

ている。

Fig. 9. Beam profile.

Fig. 10. Scattering gas inlet system.

H. P., Hickman pump; T, cold trap; S, sample gas reservoir;
G, gas reservoir; U, U-manometer; L, capillary leak; I. G.,
ionization gauge.

散乱室への散乱気体の導入は Fig. 10 に示すようなガラス製真空ラインを用いて行なった。すなわち、気体導入前はヒックマンポンプ(ダン科学製)で散乱室を排気し、散乱室の到達真空度を 1×10^{-6} Torr に保つ。続いて、散乱気体はガスピペット法で試料だめから約 10 cm^3 ずつとり、ガスだめに拡散させる。ガスだめの圧力は数 Torr から数 10 Torr にして一定に保たれ、U マノメーターで測定できる。この気体をヒックマンポンプと散乱室を結ぶ真空ラインに、極めて細いガラス製キャピラリーを通して導入する。導入中もヒックマンポンプを作動させておくと、ポンプ側は圧力勾配を生じるが、散乱室側には圧力勾配が少なくなり、定常的に散乱室に気体を導入できる。この方法により、散乱室内の圧力は測定中ほぼ完全に一定に保つことができる。また、散乱気体の圧力の変化はガスだめの圧力を調整することによってかなり大幅に変えられる。

散乱室の圧力は、散乱室に直結した電離真空計(三菱 K-30)で測定されるが、気体の温度を散乱室の温度に平衡させるため、測定部と散乱室を結ぶ管はコ字型に曲げて、熱フィラメントによる気体の温度上昇の効果を避けた。

電離真空計の感度補正は McLeod 真空計を用いて行なわれた。散乱気体の圧力は 5×10^{-6} Torr から 5×10^{-5} Torr の程度であるから、この領域の真空度を精度よく測定するためには大型の McLeod 真空計が必

要である。この標準 McLeod 真空計としては 1 l の内容積をもち、 3.32×10^{-7} の真空計定数(すなわち、 $P = 3.32 \times h^2 \times 10^{-7}$ Torr, ただし h の単位は mm)を持つものを使用した。この真空計は小寺により水銀重量測定による較正がなされた特製品である。この真空計により上述の圧力範囲の感度補正は比較的容易に行なうことができる。

McLeod 真空計を使用する際の水銀ドラッグ効果を防ぐため、石井・中山³⁾により提案されたように McLeod 真空計の枝分れ部分を固形ドライアイスで冷却し、水銀蒸気のカットオフを目的とするトラップ(ドライアイスで冷却)と同温度にする工夫がなされた。実験の手順としては、補正気体を導入後、枝分れ部分をドライアイスで包み、約 20 分間平衡に達するのを待ち、続いてすばやく水銀を上昇させる。この操作により補正気体のごく一部が冷却されるが、McLeod 真空計の内部表面積にくらべ、冷却部分の表面積は数パーセント以下とみられる。補正気体に対する温度効果は無視できる。このように枝分れ部分を冷却した場合と冷却しない場合の電離真空計の感度補正値を Table 2 に示した。ここで SA は水銀ドラッグ効果を消去して補正した感度であり、SB はその効果を考慮せずに補正した見かけの感度である。予想通り、SA は SB より小さくかつ重い気体ほどその効果が大きい。ただし、使用した電離真空計にはダン科学製の BA ゲージ用エ

Table 2. Sensitivities of the ionization gauge for rare gases and relative sensitivities to argon.

X	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Sensitivity, SA	2.87 ± 0.06	4.80 ± 0.07	23.6 ± 0.5	34.1 ± 0.8	48.5 ± 0.4
SA_X/SA_{Ar}	0.122	0.204	1.00	1.45	2.06
Sensitivity, SB	2.91	5.00	26.0	40.0	59.0
SB_X/SB_{Ar}	0.112	0.192	1.00	1.54	2.27
$SB_X/SA_X - 1$	0.01	0.04	0.10	0.17	0.22
B (at $T=295^\circ K$)	0.023	0.055	0.097	0.145	0.190
$P''/P' - 1$ (at $P' < 1 \times 10^{-4}$ Torr)	0.02	0.05	0.10	0.16	0.21
Relative sensitivities to argon in other papers.					
Duschman and Young ⁶⁾	0.13	0.20	1.00	1.56	2.29
Rothe ⁷⁾	0.128	0.221	1.00	1.40	2.02

SA : Sensitivity calibrated by the McLeod gauge whose cut-off position is cooled with dry ice.

SB : Sensitivity calibrated by the McLeod gauge without consideration of the mercury drag effect.

ミッションレギュレーター(EMR-205)から電圧を供給し、イオン電流はタケダ理研製マイクロマイクロアンメーター(TR-6S)を用いて測定した。

高石ら⁴⁾によると、水銀ドラッグ効果の大きさは次式によって評価される。

$$\frac{P'' - P'}{P'} = \frac{P_{Hg}}{P'} \left\{ 1 - \frac{1}{B} \ln \left(\frac{P''}{P'} \right) \right\}$$

$$B = \frac{3\alpha^2 \sigma^2 r P_{Hg}}{4kT} \sqrt{\frac{m_g}{m_g + m_{Hg}}} \quad (1)$$

ここで P'' は補正されるべき真の圧力であり、 P' は水銀ドラッグ効果を受けて McLeod 真空計に入ってくる気体の圧力である。定数 B は、温度 T 、気体の質量 m_g 、連結管の半径 r 、水銀と導入気体の気体論的衝突半径 σ に関係する。 α は 1 に近い定数で、泉水⁵⁾によれば経験的に 1 とおける。(1)式は圧力の低いところ ($P' < 1 \times 10^{-4}$ Torr) ではほぼ一定となり、Table 2 に示すように評価される。この値を実験的な評価の等価式 $SB_X/SA_X - 1$ の値と比較すれば、希ガスの各気体ともかなりよく一致しているのがわかる。Table 2 にはアルゴンに対する他の気体の電離真空計の相対感度も示されているが、他の著者らの値と比較すると水銀ドラッグ効果を考慮しない場合は Duschman-

Young⁶⁾ の値に近く、それを考慮するとその効果に注意を払った Rothe⁷⁾ の値に近くなる。

電離真空計の管壁の温度変化によるサーマルトランスピレーションによる効果については、管壁の温度を 40℃ から 100℃ まで変えながら検討したが、完全な閉鎖系でない我々の実験系では意味のある結論は得られず、実効的にはその効果は無視できることがわかった。

散乱気体による分子線強度の減衰は、時間的な分子線強度のドリフトを考慮し、散乱室に気体を導入する前に分子線強度を測定し、続いて散乱気体を導入して強度の減衰を測り、再び散乱気体を排気して強度を測定した。その間の時間的な経過は 5 分から 10 分を要するが、通常分子線強度の変化は 0.5% 以下に押えられ、減衰前後の分子線強度の平均値を減衰を受けない分子線強度として扱った。また、強度測定 of S/N はレコーダーの出力段階においてもノイズは無視できる程小さく、Maxwell 分布のすそ付近の強度の弱いところで 1~2% である。ノイズの主な発生源は検出器フィルメントの不連続なバックグラウンド陽イオン放射とみられる。

3. 結 果

Fig. 11 に示すような通常の散乱室を用いると、分子線強度の減衰による有効全衝突断面積 Q_{eff} は次式で与えられる。

Fig. 11. Conventional scattering chamber.

$$I = I_0 \exp(-n_0 L_{\text{eff}} Q_{\text{eff}}) \quad (2)$$

ここで

$$n_0 L_{\text{eff}} = \int_0^{u_1} n(u) du + n_0 L + \int_{u_2}^{u_3} n(u) du \quad (3)$$

である。 n_0 は散乱室内の散乱気体の密度であり、 $n(u)$ は散乱室のカナル部分を含めたビーム通路に沿っての散乱気体の密度である。しかし、装置の項で述べたように、長さを可変にした散乱室を用いると、 n_0 が一定のとき(3)式の第1項と第3項は近似的に一定に保たれるので、 L の長さを変えた測定を行なうと第1項と第3項の不確定項が消去される。すなわち、 L_1 と L_2 で分子線強度の減衰の測定を行なうと、 n が一定ならば次式によって Q_{eff} を求めることができる。

$$Q_{\text{eff}} = \frac{1}{L_1 - L_2} \left\{ \left[\frac{\ln(I_0/I)}{n} \right]_1 - \left[\frac{\ln(I_0/I)}{n} \right]_2 \right\} \quad (4)$$

ここで、 $[\ln(I_0/I)/n]_i$ は散乱室の長さが L_i のとき得られる $\ln(I_0/I)$ 対 n のプロットの勾配である。Fig. 12は $L=20, 25$ および 30mm の場合に、速度選択されたカリウムビーム(720m/sec)とキセノン気体の組合せで測定された一つの結果である。 $L=25\text{mm}$ の場合の勾配は、 $L=20\text{mm}$ および $L=30\text{mm}$ の勾配の算術平均値によく一致している。Fig. 12の結果を(4)式にあてはめて Q_{eff} を計算すると、

$$Q_{\text{eff}}(720\text{m/sec}) = 672\text{\AA}^2$$

が得られた。他のすべての希ガスに対する結果はTable 3に示した。

このようにして得られた Q_{eff} の値を逆用すると、(2)式の有効散乱距離 L_{eff} を求めることもできる。すなわち

$$(L_i)_{\text{eff}} = \frac{1}{Q_{\text{eff}}} \left[\frac{\ln(I_0/I)}{n} \right]_i \quad (5)$$

 Fig. 12. Attenuation of potassium beam vs. pressure of xenon gas. L is the length inside the scattering chamber.

Table 3. Total cross sections at $v_K = 720 \text{ m/sec}$.

	He			Ne		Ar	Kr	Xe
$Q_{\text{eff}} (\text{\AA}^2)$	359 ± 9			282 ± 20		503 ± 18	576 ± 23	672 ± 28
s	5	6	7	4	6	6	6	6
$\Delta Q_{\text{eff}}/Q_{\text{eff}}$						0.052	0.052	0.056
Q_0						531 ± 19	608 ± 24	712 ± 30
$Fa_0(s, x)$	1.37	1.47	1.54	1.056	1.117	1.059	1.027	1.018
Q_w	260	242	231	267	252	501 ± 18	592 ± 24	699 ± 30

から求まる。 $L_i = 30 \text{ mm}$ に対して求められた L_{eff} の値は Fig.13 に散乱室の幾何学的長さと関連させてプロットしてある。白丸は速度選択されていない分子線（熱ビーム）を用いて測定された値を示し、黒丸は 720 m/sec に単色化された分子線を用いて測定された値である。その結果はすべての値がガスの種類によらず $40.0 \pm 0.7 \text{ mm}$ の範囲に入っている。これは $L_i = 30 \text{ mm}$ の場合、散乱室の入口と出口のカナル部分の長さがそれぞれ

5 mmあることを考慮すると、 L_{eff} が幾何学的な長さにはほぼ匹敵していることがわかる。矢印のAおよびBはカナルのコンダクタンス計算による Rothe らの式⁸⁾と楠の式⁹⁾によって求めた値を示すが、いずれも散乱室のスリットの外部の散乱気体密度を0とおいているので、実測値よりも小さくなっている。

有効全衝突断面積 Q_{eff} から真の全衝突断面積 Q_w を得るには、第1部¹⁰⁾で述べたように小角散乱に対す

Fig. 13. Effective scattering lengths measured by rare gases.
 L_{ch} , length of channel region; $\circ$, measured by thermal beam; $\bullet$, measured by the velocity selected beam.

る角分解能の補正と散乱気体の熱運動の補正を行なわねばならない。補正の順序としては、角分解能に対する補正の表示が $\Delta Q_{\text{eff}}/Q_{\text{eff}}$ で与えられているから、角分解能の補正後に熱運動の補正を行なえばよい。しかるに $\Delta Q_{\text{eff}}/Q_{\text{eff}}$ の算出には、あらかじめその系のファンデルワールス定数 C を与えなければならない。(付記参照) 真の C 値は未知であるから、この計算を正確に行なうことは不可能である。しかし、幸いに $\Delta Q_{\text{eff}}/Q_{\text{eff}}$ が C 値にあまり敏感でないことが明らかであるから、測定値の $Q_{\text{eff}}(v_i)$ から角分解能の補正を省略して熱運動の補正のみをほどこして求めた Q 値、あるいはそれに Busch¹¹⁾ の近似式による角分解能の補正を行なった Q 値から求めた C 値を仮に用いることができる。実際には、 C 値を少し変動させながら求めた $\Delta Q_{\text{eff}}/Q_{\text{eff}}$ の値を用いることによって、最終的に C 値と仮定値との間に矛盾が生じないようにできる。以上の手続きにより求めた $\Delta Q_{\text{eff}}/Q_{\text{eff}}$ の値とその補正後に得られた Q_0 、さらに Q_0 に熱運動の補正 $Fa_0(6, x)$ をほどこして得られた Q_w および最終的な C 値を $v_i = 720 \text{ m/sec}$ の場合について Table 3 に示した。Busch の近似式を用いると角分解能の補正は、K-Ar 系では 6.5%、K-Kr 系で 6.8%、K-Xe 系で 7.3% である。したがって、Table 3 に示した我々の補正値は Busch の近似によるものより小さいことがわかる。また、付記に示すように入射ビームの速度と散乱気体の速度が同程度になると、当然のことながら Busch の近似式は意味をなさなくなる。ヘリウム、ネオンの場合、後述するように

s 値も C 値も求めることができないので Table 3 で角分解能の補正は省略した。

Fig. 14 は K-Ar, K-Kr, K-Xe 系について $\log Q_w$ 対 $\log v_K$ のプロットを示している。それぞれの系について示された直線は $s = 6$ に相当する $-2/5$ の勾配をもった直線である。図からわかるように、K-Ar 系では $s = 6$ がよく満ちされているが、K-Kr, K-Xe 系では少し勾配がきつくなる傾向と共に glory 効果が表われている。glory 効果は散乱気体の熱運動の効果によってぼかされる傾向があるから、室温ではキセノンで現われてもアルゴンでは観測できないものと思われる。

ネオン、ヘリウムについては上と同様の取扱いが不可能である。Fig. 15 には K-Ne 系での $\log Q_{\text{eff}}$ 対 $\log v_K$ のプロットを示しているが、これに熱運動の補正 $Fa_0(6, x)$ をほどこすと $\log Q$ 対 $\log v_K$ のプロットは $-2/5$ の勾配と大幅にずれてしまう。補正に使用した s 値と矛盾しないプロットを得るためには $s = 4$ とおかねばならない。Fig. 15 には $s = 4$ で補正した値が $-2/3$ の勾配をもつ直線とよく一致することが示されている。ヘリウムでは、補正項が大きすぎて逆に $Fa_0(5, x)$, $Fa_0(6, x)$, $Fa_0(7, x)$ のどの補正をほどこしても仮定と矛盾しない勾配となることが Fig. 16 に示されている。したがって、この場合は最良の s 値をきめることができない。

全衝突断面積 Q とファンデルワールス定数 C との関係は次式で与えられる。

Fig. 14. $\log Q_w$ vs. $\log v_K$ plots for K-Ar, K-Kr, and K-Xe systems. Arrows show the positions of extrema.

Fig. 15. $\log Q_{\text{eff}}$ and $\log Q_w$ vs. $\log v_K$ plots for K-Ne system.
+, data of Q_{eff} ; •, data of Q_w corrected with $Fa_0(4, x)$.

Fig. 16. $\log Q_{\text{eff}}$ and $\log Q_w$ vs. $\log v_K$ plots for K-He system.
○, corrected with $Fa_0(5, x)$; ●, corrected with $Fa_0(6, x)$;
◐, corrected with $Fa_0(7, x)$; +, data of Q_{eff} .

Table 4. Van der Waals constants (10^{-60} erg · cm⁶).

Experimental			
	K-Ar	K-Kr	K-Xe
Florin ¹²⁾	280		740
Helbing-Pauly ¹³⁾	410		1070
Lulla <i>et al.</i> ¹⁴⁾	572		
Rothe-Neynaber ¹⁵⁾	300	550	
Brooks ¹⁶⁾	294		
Kusunoki ^{17), a)}	250	340	530
Present work	231	337	515
(C_{K-X}/C_{K-Ar}) for the present work	(1.00)	(1.46)	(2.23)
Theoretical			
Dalgarno-Kingston ¹⁸⁾	267	400	648
Dalgarno-Davison ¹⁹⁾	260	380	600
	(1.00)	(1.46)	(2.30)
Mahan ²⁰⁾	254	377	610

a) Previous values are reestimated from the total cross sections corrected with the angular resolution.

Table 5. Potential parameters obtained by various investigators.

	Potential	K-Kr			K-Xe			Method
		ϵr_m 10^{-22} erg · cm	ϵ 10^{-14} erg	r_m Å	ϵr_m 10^{-22} erg · cm	ϵ 10^{-14} erg	r_m Å	
Beck ²²⁾	Exp-6, for $\alpha=12$		1.24	6.0				r
Rothe <i>et al.</i> ²³⁾	L-J(8, 6)	6.88	1.30	5.29				u
Hundhausen-Pauly ²⁴⁾	L-J(12, 6)					1.52	9.4	r
	L-J(8, 6)					1.81	7.3	
Beck-Loesch ²⁵⁾	L-J(12, 6)	7.62	1.3	5.85	11.9	2.5	4.75	u
	L-J(8, 6)	6.83	1.5	4.55	10.7	3.0	3.6	
Busch <i>et al.</i> ²⁶⁾	L-J(8, 6)	6.84			10.6			u
Hollstein-Pauly ²⁷⁾	L-J(12, 6)	7.8			12.1			u
	L-J(8, 6)	7.0			10.8			
Buck-Pauly ²⁸⁾	(11, 44; 84, 6)		1.42	5.24		2.20	5.25	s. c.
Düren <i>et al.</i> ²⁹⁾	9-parameters		1.45	4.84				s. c.
Present work	L-J(12, 6)	(8.0)	(1.7)	(4.6)	11.0	2.3	4.7	u
	L-J(8, 6)	(7.2)	(1.7)	(4.1)	9.9	2.4	4.2	

r, rainbow effect; u, undulation of the total cross section;
s. c., semiempirical calculation.

$$Q(v) = p \left[\frac{C}{\hbar v} \right]^{2/5} \quad (6)$$

ここでは SLL 近似の p 値 (第 1 部参照) を用いて、測定された $Q(v)$ 値から C 値を求めた。測定された速度領域内での C 値の平均値を Table 4 に示す。

第1部の全衝突断面積の速度依存性の項で述べたように glory 効果の極値を示す速度から ϵr_m が求められるが、Bernstein-O'Brien²¹⁾ の関係式を用いて K-Kr, K-Xe 系のポテンシャルパラメーターを求めたものを Table 5 に示す。ただし、K-Xe 系での極大、極小を示す速度を 1040m/sec と 870m/sec とし、それに対応する N 値を Beck-Loesch の研究²⁵⁾ と比較して 3 および 3.5 とした。K-Kr 系では glory 効果はあまり明りょうでないが、 $N=2$ および $N=2.5$ の極大、極小が 930m/sec と 730m/sec に現われているとして同様の計算を行なった。 ϵr_m のポテンシャルパラメーターの分離には Table 4 に示した C 値を用い、L-J(12, 6) ポテンシャルでは $C=2\epsilon r_m^6$ とおき、L-J(8, 6) ポテンシャルでは $C=4\epsilon r_m^6$ とした。Table 5 にはそれぞれ分離されたパラメーターの値が他の研究者らの値と共に示されている。

4. 考察と結論

本実験では全衝突断面積の精密測定のために次の4項目が特に注意された。

(1) **圧力測定** 電離真空計の感度補正の際の水銀ドラッグ効果を消去する方策がとられ、高石理論との比較によって実験結果と理論結果が相互によく一致することを示し、本実験の圧力測定が正しい保証を得た。その結果、K-Ar 系では Q_{eff} の値は水銀ドラッグ効果を考慮しない場合に対し、約10%小さくなった。

(2) **有効散乱距離** 散乱室の長さを可変にする工夫によって実効散乱距離を実験的に求めたが、その結果は従来の計算値よりも約4%長くなった。したがって、 Q_{eff} は従来法より約4%小さくなった。

(3) **角分解能の補正** Busch の補正式が入射ビームに対して散乱気体が静止している場合に近似的に正しいのに対し、本論文の補正式は全く一般的もので信頼性が高い。しかし、結果的には入射ビームの低速部分を除いてあまり大きな差はなく、 Q_{eff} への影響は1%程度である。角分解能の補正は Q_{eff} の値を4%から9%大きくする。

(4) **散乱気体の熱運動の補正** この補正については Berkling らの結論と一致した。実験値は第1部に掲げた数表によってその補正を行なった。

Table 4 に示されたように、上述の手続きによって求めた C 値は他の研究者の値にくらべて小さい。しかし、最近の理論値との比較では、今回の実験値はほぼ理論値に近く、またアルゴンに対する相対値も理論的

な期待値とよく一致している。

一方、glory 効果によるポテンシャルパラメーターの決定は、今回の実験が散乱気体を室温に保っている関係上、熱運動による平均化が起って K-Xe 系以外では明りょうに観測されなかった。また、カリウムビームの速度範囲が低くすぎたこともその効果の観測を困難にしたといえる。したがって、その測定誤差は K-Xe 系でも約10%程度はまぬがれない。Table 5 に示した ϵr_m の値が他の研究者らのものと完全に一致しないのはその点に起因しているのかも知れない。

K-Ne, K-He 系では ϵr_m の値は知られていないが、K-Ar 系では $\epsilon r_m = 4.5 \times 10^{-22} \text{ erg} \cdot \text{cm}$ といわれる²⁵⁾ から、それらの系ではアルゴンに対する値よりも小さくなるであろう。もし、 ϵr_m が小さく、 $\epsilon r_m / \hbar g$ が 3~5 以下であれば、斥力の効果が表われ、もはや Q の速度依存性は(6)式で表わすことができず、 $s=6$ の引力が支配する領域から $s=12$ の斥力が支配する領域への遷移領域にかかる。³⁰⁾ 本実験での K-Ne, K-He 系では $\hbar g$ は明らかに $0.7 \times 10^{-22} \text{ erg} \cdot \text{cm}$ より大きく、 ϵr_m が $2.5 \times 10^{-22} \text{ erg} \cdot \text{cm}$ より小さいとすれば、 $\epsilon r_m / \hbar g$ は 3 以下になるから、本実験の条件下では、すでに上に述べた遷移状態に移っていることが考えられる。K-Ne 系では $s=6$ の速度依存性を示さず、見かけ上 $s=4$ に一致したことはこの考えによって理解される。

謝 辞

本実験の装置の一部は文部省科学研究費および東レ学術奨励金によってまかなわれた。また、数値の計算には京都大学大型計算機センターの電子計算機 FACOM 230-60 を利用させて頂いた。

装置の製作および散乱室の製作に御協力頂いた神港精機 KK の方々、アユミ工業の阿部泰三氏に心から御礼申し上げる。

5. 付 記

第1部に述べた小角散乱に対する角分解能の補正の手続きは次の点を変更した。すなわち、重心系での小角における微分断面積の表示が古典論近似 σ_s と古典論近似 σ_{cl} の接合によって得られるが、これを次のように接合すると、第1部に述べた Helbing らの近似式(24)を用いるより角分解能の補正に対する信頼性が高くなる。第1部の(20)式は古典論の成立する臨界角 θ 。

$$= 4.45 \theta^* \text{ より大きい角で正しい。ここに } \theta^* = \hbar \sqrt{\pi} / \mu g \sqrt{Q} \text{ である。それに対して、Mason らによる半古}$$

典論的近似式(21)は $\theta_s = 1.38\theta^*$ より小さい角で理論的に正しい。したがって θ_s と θ_c の中間の角度における微分断面積の評価が問題となるが、Masonらの示唆により古典論に補正を加えた次式

$$\sigma(\theta) = \sigma_{cl}(\theta) \{1 + (2kb\theta)^{-2} + \dots\} \quad (A1)$$

をできるだけ小角にまで採用し、一方、第1部(21)式の適用範囲を拡張して両者の接合点に不連続が生じないように角度範囲をとると、小角における微分断面積の表示は次のようになる。

$$\theta \geq 4.45\theta^* \quad \sigma(\theta) \equiv \sigma_{cl}(\theta)$$

$$4.45\theta^* > \theta \geq 1.81\theta^* \quad \sigma(\theta) = \sigma_{cl} \left(1 + \frac{\pi}{2k^2\theta^2 Q} \right)$$

$$1.81\theta^* > \theta > 0 \quad \sigma(\theta) \equiv \sigma_s(\theta)$$

これらの式を第1部(28)式に代入し、モンテカルロ法で電子計算機を用いて計算すると比較的容易に $2\pi\sigma_{ap}(v_i, \theta) \times \sin\theta$ が求まり、第1部の角分解能の補正式(39)あるいは(41)を計算することができる。Fig. 17は本実験の条件下でこのように計算された $\Delta Q_{eff}/Q_{eff}$ の値を、アルゴン、クリプトン、キセノンの各気体につき、カリウムビームの速度の関数としてプロットしたものである。ここでアルゴンに対する曲線で、カリウ

ムビームの低速部分で $\Delta Q_{eff}/Q_{eff}$ の値が再び大きくなることは注目すべきである。一般に、入射ビームの速度と散乱気体の速度が同程度になるとこのような効果が現われる。また、補正值 $\Delta Q_{eff}/Q_{eff}$ の速度依存性についても、Buschの補正式が示すように $v_i^{1/2}$ に必ずしも比例しない

文 献

- 1) 小寺熊三郎・楠 勲, 応用物理, **38**, 20 (1969).
- 2) P. Kusch, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1 (1964).
- 3) 石井博・中山勝矢, 真空, **4**, 414 (1961); Proc. 2nd Int. Cong. Vacuum Sci. Tech., p. 519, Pergamon Press, Oxford (1961).
- 4) T. Takaishi and Y. Sensui, *Vacuum*, **20**, 495 (1970).
- 5) Y. Sensui, *Vacuum*, **20**, 539 (1970).
- 6) S. Duschman, "Scientific Foundations of Vacuum Technique", p. 324, John Wiley & Sons, Inc., New York (1962).
- 7) E. W. Rothe, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1**, 66 (1964).
- 8) E. W. Rothe, L. L. Marino, R. H. Neynaber, P. K. Rol and S. M. Trujillo, *Phys. Rev.*, **126**, 598 (1962).
- 9) I. Kusunoki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2067 (1971).
- 10) 小寺熊三郎・楠 勲・崎山篤宏・川井好彦, 質量分析, **19**, 179 (1971).
- 11) F. Busch, *Z. Physik*, **193**, 412 (1966).
- 12) H. Florin, Diplom. Thesis, University of Bonn, (1964).
- 13) R. Helbing and H. Pauly, *Z. Physik*, **179**, 16 (1964).
- 14) K. Lulla, H. H. Brown, and B. Bederson, *Phys. Rev.*, **136**, A1233 (1964).

Fig. 17. Correction of the angular resolution.

- 15) E. W. Rothe and R. H. Neynaber, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3306; 4178 (1965).
- 16) P. R. Brooks, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **10**, 382 (1965).
- 17) I. Kusunoki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 69 (1967).
- 18) A. Dalgarno and A. E. Kingston, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **73**, 455 (1959).
- 19) A. Dalgarno and W. D. Davison, *Advan. Atomic and Molecular Physics*, Vol. 2,
- 20) G. D. Mahan, *J. Chem. Phys.*, **48**, 950 (1968).
- 21) R. B. Bernstein and T. J. P. O'Brien, *Disc. Farad. Soc.*, **40**, 35 (1965); *J. Chem. Phys.*, **46**, 1208 (1967).
- 22) D. Beck, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2884 (1962).
- 23) E. W. Rothe, R. H. Neynaber, B. W. Scott, S. M. Trujillo, and P. K. Rol, *J. Chem. Phys.*, **39**, 493 (1963).
- 24) E. Hundhausen and H. Pauly, *Z. Physik*, **187**, 305 (1965).
- 25) D. Beck and H. J. Loesch, *Z. Physik*, **195**, 444 (1966).
- 26) F. Busch, H. J. Strunck and Ch. Schlier, *Z. Physik*, **199**, 518 (1967).
- 27) M. Hollstein and H. Pauly, *Z. Physik*, **201**, 10 (1967).
- 28) U. Buck and H. Pauly, *Z. Physik*, **208**, 390 (1968).
- 29) R. Düren, G. P. Raabe and Ch. Schlier, *Z. Physik*, **214**, 410 (1968).
- 30) Cf. e. g., a review by R. B. Bernstein in "Intermolecular Forces" (*Advances in Chemical Physics*, Vol. 12), J. O. Hirschfelder, ed., Chapter 8, p. 415, Interscience Publishers, New York (1967).