総 説

REVIEW

重粒子の弾性衝突にみられる量子論的效果

Quantum Effects in Elastic Collisions between Heavy Particles.

蟻 川 達 男*

TATSUO ARIKAWA

(1977年7月18日受理)

1. はじめに

原子衝突というと、量子力学が誕生した今世紀のはじめ頃すでに研究されつくされた分野であるかのよう
に思われがちである。原子の定常状態をそれぞれ別の
立場から実証した Frank-Herz の実験 (1914年) や、
Stern-Gerlach の実験 (1921年) で代表される「原子
物理」のイメージがあまりにも強いためであろう。た
しかに量子力学は原子衝突過程の恰好な道具として、
それまでに蓄積された多くの実験事実を整理するの
に役立ち、理論と実験が互に刺激し合って原子衝突の分
野に一つの発展期を作ったことは事実である。しかし
その後すぐに理論の興味は統計的な多体問題に移行し、
理論的取扱いの面倒な少数粒子からなる原子衝突の問
題は取り残されてしまった。一方実験的にも、一部の
電子散乱の実験を除いて、量子力学に特有な干渉や共
鳴現象が観測されるまでには実験技術がともなわな
かった。このような理由で1930年代から、新しい実験技
術の開発された1960年代の中頃までのおよそ30年間、
原子衝突の研究は停滞期に入ったといえる。

1960年代に入ると新しいビーム技術がつつぎと開

発され、それまで不可能であった実験が容易に行なえ
るようになった。まず手軽に静電的な加速手段が使え
ない中性の原子分子の加速には超音速ノズルビームの
技術が開発された^{1,2)}。ノズル・ビームは従来用いられ
てきたオープン・ビームに比較して、エネルギー、強
度、エミッタンス^{註)}など全ての点ですぐれている。こ
れにより、それまで熱エネルギーの領域を出なかった
衝突実験も、漸く興味ある多くの反応のしきい値あた
りまで測定できるようになった。一方荷電粒子も空間
電荷効果のため ~ 10 eV以下で実用に耐えうるイオン源
が得られなかったが、Lindholm ら^{3,4)}によって効率のよ
いレンズ系が開発され、その後の改良⁵⁻⁷⁾もあって1
eV以下の衝突実験も可能となった。

散乱装置に関しても多くの改良が加えられ、なかで
も Turner ら⁸⁾によって開発されたビーム交差法
(crossed beam)は、衝突機構の解明には欠せない微
分断面積の精密測定を可能にした^{9,10)}。量子論に特有
な干渉現象である glory 散乱や rainbow 散乱の観測も
多くはこの方法で得られている。また重心系での相対速
度を巧みに利用したビーム合流法 (merging beam) が
Trujillo ら¹¹⁾によって考案され、熱エネルギー領域の

* 東京農工大学工学部応用物理学教室 (〒184 東京都小金井市中町2-24-16)

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, (Nakamachi 2-24-16, Koganei-Shi, Tokyo 184, Japan)

註) エミッタンス はビームの性質を規定するための目安となる量で、ビームを構成する粒子の位置 x と広がり
の角度 α を座標にしてプロットしたときの面積 $S(x, \alpha)$ から $E = S(x, \alpha) / \pi$ と定義される。 E が小さい程性質のよいビームを表わし、
ビームの輝度は E に逆比例する。

実験が精密に行なえるようになった。その後 Rundel ら¹²⁾によって斜交ビーム法に改良され、やがては現在の技術では不可能と思われていた orbiting 共鳴の観測につながる。

これらの実験を支えたのが測定技術の進歩である。当時の真空技術はまだ低く、圧倒的に多い残留ガスとの衝突のなかに埋もれていた微弱な散乱情報を、一挙に $10^3 \sim 10^4$ の S/N 比で測定を可能にしたロックインアンプは、当時の原子衝突研究者にとってまさに福音であったといえる。現在では清浄な超高真空が容易に実現され、しかもパルス計測技術をはじめとする測定機器の進歩と相俟って、いわゆる「ごみ箱の中での実験」から近代的な装いも新たな「無菌室での実験」へと進んできたのである。

原子衝突の総合解説としては、以前本誌に掲載された高柳和夫氏のすぐれた解説¹³⁾や日本物理学会誌に特集号 (Vol. 17 (1962) No. 7) がある。しかしその後の進歩は目覚ましいものがあり、原子衝突の全分野を詳細に解説することは不可能に近い話である。最近再び日本物理学会誌に特集号 (Vol. 32 (1977) No. 4) が出版されたが、それでも完全に網羅されているわけではない。本解説もその特集号の一部である「低速重粒子の散乱」に関する解説の一章を少し丁寧に書き加えたものである¹⁴⁾。散乱装置に関する解説¹⁵⁾と併せて参照して頂ければ幸である。以下第2章では弾性散乱を取扱う上で必要な最低限の説明にとどめる。さらに立ち入った問題には、例えば Bernstein^{16a)}、Fluendy ら^{16b)}の詳しい理論の解説がある。

2. 弾性散乱の取扱い

前章でも述べたとおり、近年ビーム技術と測定技術が目覚ましい進歩を遂げたおかげで、弾性散乱の微分断面積や全断面積に種々の干渉や共鳴にもとづく面白い現象が次々と観測されるようになった。これらの現象はいうまでもなく量子論に特有な効果である。衝突現象を古典論で取扱うか量子力学で議論すべきかを決める明確な境界線を設けることはむづかしい。しかしそれを知る一つの目安としては、衝突粒子の de Broglie 波長 λ と相互作用 $V(R)$ の及ぶ範囲を比較することである。ここに R は核間距離を表わす。この関係を少し定量的にするためにパラメータ Λ を次式

$$\Lambda = \frac{\lambda}{V(R)} \frac{dV(R)}{dR} \quad (2.1)$$

で定義する。いま衝突粒子のエネルギーが十分に高ければ λ は $V(R)$ の範囲よりもはるかに短くなり、はげしく振動しながらポテンシャルに近づくから、ポテンシャルからみれば波としてよりも粒子的描像が顕著になる。すなわち $\Lambda \ll 1$ であれば古典的な近似がよくなりたつ。これに対し、エネルギーが低くなると λ が長くなって波動性が強くなるので、 $\Lambda > 1$ が量子論で取扱うべき条件となる。ちょうど両者の中間エネルギーでは $\Lambda \sim 1$ となり、Ford と Wheeler¹⁷⁾ の用いた半古典的な取扱いがなされる。電子散乱に比較して重い粒子同士の衝突では、よほどエネルギーが低くならない限り干渉や共鳴などの量子論的效果がみられないのは、同じエネルギーでは重い粒子の波長が電子の波長よりはるかに短いためである。また重い粒子同士の散乱でも、衝突粒子の一方がイオンであると、同じ衝突エネルギーの中性粒子同士の場合より Λ が大きくなる。したがって4章で述べる rainbow 散乱のような量子論的效果は、イオン散乱の方がより高いエネルギーでも観測される^{註)}。

さて古典的には二体衝突はよく知られた古典散乱関数 χ

$$\chi(b, E) = \pi - 2b \int_{R_0}^{\infty} \frac{1}{F_c(R)} \frac{dR}{R^2} \quad (2.2)$$

$$F_c(R) = 1 - \frac{V(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2}$$

で取扱う。ここに b は衝突径数、 E は重心系での衝突エネルギー、 $V(R)$ は分子間ポテンシャルを表わす。(2.2) 式の下限 R_0 は $F_c(R) = 0$ の一番外側の根であり、その点で径方向の力が0となるのでそこで粒子は引き返す。 $V(R)$ が斥力ポテンシャルなら $\chi > 0$ となり、引力ポテンシャルでは $\chi < 0$ となる。実験的に観測される散乱角 θ は、粒子が標的のどちら側を通過して散乱されたかが実験では分らないので散乱関数の絶対値 $|\chi|$ で与えられる。

χ の値は $V(R)$ を具体的に与えないと計算できないが(さし当っては球対称ポテンシャルを考える)、(2.2) 式を解いて b を χ の関数として求められれば微分断面

註) 4章132頁の脚註参照。

積 $\sigma(\theta)$ は

$$2\pi b db = 2\pi\sigma(\theta) \sin\theta d\theta \quad (2.3)$$

より求められる。これより全断面積 σ_{tot} は $\sigma(\theta)$ を全立体角で積分して

$$\sigma_{tot} = 2\pi \int_0^\pi \sigma(\theta) \sin\theta d\theta \quad (2.4)$$

で与えられる。

ここで問題にしているような原子過程における弾性散乱の相互作用は、近距離のときだけに効く斥力と遠くまで作用する引力からなる^{註1)}。斥力ポテンシャルは粒子が互に接近したときに生ずる電子雲の重なりや核の電荷同士の静電的反発力によるものである。従来 R^{-12} に比例するポテンシャルが斥力ポテンシャルとして広く用いられているが、これは便宜的なものであり、物理的な根拠があるわけではない。事実最近になって散乱実験から微分断面積が精密に測れるようになったので、これよりポテンシャルを逆に求めると、アルカリ原子が関与する場合にはむしろ R^{-8} に比例した斥力ポテンシャルが得られ¹⁸⁾、また希ガス同士の散乱では R^{-20} に比例した斥力ポテンシャルの方が正しいという報告もある¹⁹⁾。これに対して R^{-6} に比例する引力ポテンシャルはロンドンの分散力で物理的な背景がある。

もし衝突粒子の一方がイオンであれば相手粒子を分極するので、イオンの電荷と誘起双極子の間に R^{-4} に比例する引力ポテンシャルが働く。この引力ポテンシャルはロンドンの分散力ポテンシャルよりも一般に強く、しかも遠くまで作用するから、イオンと中性粒子の分子間ポテンシャルは、中性粒子同士のポテンシャルよりも井戸の底は深く幅も広がる。イオンと中性粒子の散乱断面積が概して中性粒子同士の散乱断面積より大きくなるのはそのためである。以上をまとめた $(n, 6, 4)$ 型のポテンシャル

$$V(R) = \frac{\epsilon}{2} \left[(1+\gamma) \left(\frac{R_m}{R} \right)^n - 4\gamma \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right]$$

$$-3(1-\gamma) \left(\frac{R_m}{R} \right)^4 \quad (2.5)$$

がよく使われている。ここに ϵ はポテンシャルの深さ、 R_m はその点における核間距離、 γ は各項の重みをきめるパラメータで、 $0 \leq \gamma \leq 1$ にとる。 $\gamma=1$ とすれば (2.5) 式は

$$V(R) = \epsilon \left[\left(\frac{R_m}{R} \right)^n - 2 \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

となり、中性粒子同士の散乱に用いる Lennard-Jones のポテンシャル LJ(n, 6) が得られ、 $\gamma=0$ とすれば

$$V(R) = \frac{\epsilon}{2} \left[\left(\frac{R_m}{R} \right)^n - 3 \left(\frac{R_m}{R} \right)^4 \right] \quad (2.7)$$

となって分極力が引力の主要項となるイオンと中性粒子のポテンシャルが得られる。実際のイオン散乱では γ は 1 と 0 の中間の値となる。Ioup²⁰⁾ は γ をパラメータとして (2.5) 式のポテンシャルに対する散乱関数 χ を詳しく計算した。Fig. 2.1 にはもっともよく用いられる LJ (12, 6) に対する散乱関数 $\chi(b, E)$ を b の関数として示す。

一方量子力学では、ポテンシャル $V(R)$ で散乱される粒子を平面波

$$\phi = \left(\frac{A_i}{v} \right)^{1/2} e^{ikz} \quad (2.8)$$

で表わす^{註2)}。ここに A_i は粒子束密度で単位時間に単位面積を通過する粒子数、 v は粒子の速度、 $k=2\pi/\lambda$ は波数である。散乱波は散乱中心で散乱された球面波と散乱されて減衰した平面波の重ね合わせた形になると考えて

$$\psi_f = \left(\frac{A_f}{v} \right)^{1/2} e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikR}}{R} \quad (2.9)$$

とおく。 ϕ 、 ψ_f はともに Schrödinger の方程式

註1) 遊離基の関与する散乱のように化学結合が働く場合にはもはや弾性散乱ではなく、反応性散乱と呼ばれる。

註2) もっと正確にはこのような平面波を重ね合わせて作られる波束が入射粒子を表わす。この波束が衝突時間 τ_i 内に大きく広がってしまえばこの対応は正しくない。広がりを生ずる原因は波束を構成している各成分の波がポテンシャルで散乱され、その位相のずれ η_i が部分波によって異なるためである。位相のずれは波の到達時間が異なることであり、その時間のずれは $\tau_i = (2\mu/\hbar k) (\partial \eta_i / \partial k)$ で与えられる。 τ_i は orbiting のような特別な場合を除いて τ_i より小さい。したがって波束全体 (粒子) がポテンシャルを通過する時間内では波束の形は大きく崩れないと考えられる。

Fig. 2.1: 古典散乱関数 χ 。Lennard-Jones (12, 6) ポテンシャルを用い、エネルギー E を一定にして井戸の深さ ε をパラメータにしてプロットしてある。 $\varepsilon/E=1.25$ では χ は特異点を持ち、これを orbiting と呼ぶ。 $K=E/\varepsilon$ は換算運動エネルギー、 $\beta=b/\varepsilon$ は換算衝突径数と呼ばれる。

$$\nabla^2 \phi + [k^2 - V(R)] \phi = 0 \quad (2.10)$$

を満たすが、ここで ϕ を

$$\phi(R, \theta, \varphi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^1 C_{\ell m} \frac{u_{\ell}(R)}{R} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2.11)$$

と展開して変数分離を行なうと、径方向の波動方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{eff}(\ell, R) \right] u_{\ell} = E u_{\ell} \quad (2.12)$$

を得る。ここに V_{eff} は有効ポテンシャルと呼ばれ

$$V_{eff} = \frac{l(l+1) \hbar^2}{2\mu R^2} + V(R) \quad (2.13)$$

である。右辺の第1項は遠心力のポテンシャルを表わす (Fig. 6. 2)。

(2.12) 式の漸近解は次式のようになる。

$$\frac{u_{\ell}(R)}{R} \simeq \frac{1}{kR} \sin \left(kR - \frac{l}{2} \pi + \eta_{\ell} \right) \quad (2.14)$$

ここに η_{ℓ} はポテンシャル中心で散乱を受けた波の位相のずれを表わす。

(2.14), (2.11) 式を (2.9) 式に代入すれば、散乱振幅 $f(\theta)$ に対する Faxen-Holtmark の式

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) [e^{2i\eta_{\ell}} - 1] P_{\ell}(\cos \theta) \quad (2.15)$$

が得られ、 $f(\theta)$ より微分断面積 $\sigma(\theta)$ は

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 \quad (2.16)$$

で求められる。さらに $\sigma(\theta)$ を (2.4) 式にしたがって全立体角にわたり積分を実行すれば、全断面積として次章の (3.4) 式を得る。

このような操作で量子力学による正しい散乱断面積が得られるが、実際の計算では (2.12) 式を数値計算で解いて η_{ℓ} を求めるのに全計算の大半を費やしてしまう。共鳴を起すような特別の場合を除いては $\Lambda \leq 1$ であるから、JWKB 近似を用いた半古典論で η_{ℓ} を求めることができる、

重粒子の弾性衝突にみられる量子論的效果

Fig. 2.2: (a) 自由粒子の径方向の波動関数 $\psi(R)$ と、破線で示されたポテンシャル $V(R)$ で散乱された粒子の波動関数の様子を模式的に示した図。 λ_0 は自由粒子の de Broglie 波長、 η は散乱波の位相のずれを表す。
 (b) LJ (12, 6) で井戸の深さ $\epsilon/E = 0.8$ のときの古典散乱関数 (χ), 位相のずれ (η) および時間のおくれ (τ) を衝突径数 (b) の関数としてプロットした図。 χ , η の単位は radian, τ の単位は 10^{-12} sec, b の単位は Å ($=10^{-8}$ cm) としてある (文献16b)。

$$\eta_l^{\text{JWKB}} = \frac{1}{2} \pi \left(l + \frac{1}{2} \right) - k R_0 + k \int_{R_0}^{\infty} \left[\left(1 - \frac{V(R)}{E} - \frac{(l+1/2)^2 \hbar^2}{2 \mu E R^2} \right)^{1/2} - 1 \right] dR \quad (2.17)$$

ここに R_0 は (2.2) 式の $F_c(R) = 0$ から得られる一番外側の根である。 η_l^{JWKB} の計算は (2.12) 式から η_l を求めるより、はるかに少くない計算時間で済む。次章以下で述べる幾つかの問題もこの方法で多くの成果をあげている。

3. Glory 散乱

この現象は干渉効果の顕われの一つであり、弾性散乱の中でも比較的早くからよく研究されているものの一つである。Fig. 3. 1aにおいて衝突径数 b が次第に大きくなるにつれ、散乱関数 χ は単調に減少して正の側から0に近づく。丁度 $b=b_g$ では $\chi=0$ となる。このように散乱角が0になって恰も散乱を受けないかのようにみえるのは、引力効果と斥力効果が丁度つり合っ
て散乱角が互に打ち消し合うためである。 b_g を超えれば引力効果の方が強く効くから $\chi<0$ となる。衝突径数が b_g の近傍では散乱角 $\theta(=|\chi|)$ は0に近い

から $\sin \theta \approx 0$ であり、(2.3)式から古典的微分断面積

$$\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin \theta |d\chi/db|} \quad (3.1)$$

は大きな値となる。特に b_g では $\theta=0$ であるため無限大となる。微分断面積に現われるこのような特異性は $\theta \approx 0$ の場合だけでなく、 $\theta \approx \pi$ の近傍でも $\sin \theta \approx 0$ となるのでやはり微分断面積は大きくなる。前方($\theta \approx 0$)に強く散乱されて微分断面積が大きくなる現象を前方glory散乱、後方($\theta = \pi$)に強く散乱される現象を後方glory散乱と呼んで区別する^{註)}。Fig. 3. 1bに前方glory散乱の様子を模式的に示す。いずれの場合にも、

Fig. 3. 1 : Glory 散乱の概念図。(a) 散乱関数 $\chi=0$ となる散乱分枝 b_g の粒子と衝突径数が大きく散乱されずに通過してきた粒子との干渉で前方glory散乱を生ずる。 ϵ/E が十分に大きくなって引力効果が引く働くようになると χ は $-\pi$ を超える(破線)。 $\chi=-\pi$ となる散乱分枝 $\tilde{b}_g$ が後方glory散乱に関与する。
(b) 前方glory散乱と後方glory散乱の粒子の軌道。

註) 粒子が引力と斥力からなる中心ポテンシャルで強く前方に散乱され干渉を起す現象は、ちょうど日の出のとき太陽を背にして立つと、前方の霧に映った影の縁に明るい後光(glory)が見られることによく似ていることからglory散乱の名がつけられた。

微分断面積が無限大になるのは古典的な取扱いが正しくないため、量子論で粒子を波動として扱えば有限にとどまり極大をもつ。しかも b_g の近傍では $\chi \approx 0$ であり、 χ と位相のずれ η_l の間には

$$\frac{d\eta_l}{dl} \approx \frac{1}{2} \chi \quad (3.2)$$

の関係があるから $d\eta_l/dl \approx 0$ となり、たくさんの部分波が殆んど同位相で散乱に寄与する。したがって、それらの部分波が干渉し合う結果、glory 散乱の微分断面積は極大をもつと同時に振動構造をもつ (Fig. 3. 2)。 b_g で入射する粒子に対応する部分波の角運動量の量子数を l_g とすれば、この干渉構造の周期は近似的に

$$\Delta\theta \approx \pi/l_g \quad (3.3)$$

で与えられる。そのほか、標的から十分遠方を通過してポテンシャル散乱を殆んど受けない粒子も $\theta \approx 0$ であるため、そのような部分波との間にも干渉が起り構造は複雑となる。しかも散乱角が 0 であることから入射粒子が重なって観測され、微小信号を角度分解能の高い装置で測定しなくてはならないから、これらの構造を分離することはむづかしい。むしろ glory 散乱で重要なのは全散乱断面積の測定である。

Fig. 3. 2: 小角散乱における微分断面積にみられる Fraunhofer 回折像。微分断面積は量子論では波が干渉して図のように極大をもつが、古典論では無限大に発散する。干渉の山の間隔 $\Delta\theta$ は l_g を用いると $\Delta\theta \approx \pi/l_g$ で与えられる。

微分断面積に現われる glory 散乱の異常性は当然全散乱断面積 σ_{tot} にも現われる。全断面積を量子論的に正しく求めれば

Fig. 3. 3: LJ (12, 6) ポテンシャルで $2\mu\epsilon\sigma_{LJ}/\hbar = 125$ としたとき、全断面積 ($\sigma_{tot}(v)$) の相対速度 (v) に対する依存性をそれぞれの対数で示した図。 σ_{LJ} は LJ (12, 6) ポテンシャルが 0 となる核間距離、 ϵ はポテンシャルの深さを表わす (文献 16a)。

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (3.4)$$

で与えられるが、glory 領域では η_l が殆んど変化しないので、各部分波の $\sin^2 \eta_l$ は衝突粒子の速度が変わると一斉に大きくなったり小さくなったりして σ_{tot} に顕著な変化が現われる。Fig. 3. 3 に全散乱断面積 σ_{tot} が衝突粒子の相対速度に対してどのように変化するのか一例を示す。相対速度の大きな領域では、全散乱断面積には中心附近の斥力ポテンシャルによる散乱が主として寄与する。逆に相対速度の小さな領域では散乱は主として引力ポテンシャルによって支配されるので、それらを反映して相対速度の大きな領域と小さな領域とでそれぞれ異なった勾配の直線にのる。この直線は中心力ポテンシャルとして

$$V(R) = -\frac{C_s}{R^s} \quad (3.5)$$

を仮定し、半古典的に各部分波の和を積分で置き換えて得られるもので、SLL (Schiff, Landau, Lifshitz) 近似と呼ばれている^{22,23)}。これによれば σ_{tot} は

$$\sigma_{tot}^{SLL} \approx f_s \left(\frac{C_s}{\hbar v} \right)^{\frac{2}{s-1}} \quad (3.6)$$

で与えられる。ここに f_s は

$$f_s = 2\pi^{\frac{s}{s-1}} \sin \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{s-3}{s-1} \right) \Gamma \left(\frac{s-3}{s-1} \right)$$

$$\times \left[\frac{\Gamma(s/2-1/2)}{\Gamma(s/2)} \right]^{\frac{2}{s-2}} \quad (3.7)$$

である。したがって σ_{tot} と v の対数をプロットすれば、直線の勾配は $-2/(s-1)$ となる。図では斥力ポテンシャルとして R^{-12} 、引力ポテンシャルとして R^{-6} の場合が示してある。このように glory 散乱の全断面積から分子間力ポテンシャルの R 依存性が一応求められるが、高エネルギー側における漸近性がゆるやかなことと低エネルギー側で大きく振動するため、あまりよい精度は望めない。また中間速度領域では、引力ポテンシャルと斥力ポテンシャルが散乱に同時に寄与するが、この遷移領域での相対速度 v_i は Lennard-Jones (12, 6) ポテンシャルを仮定すれば、およそ

$$v_i \approx 2.5 \varepsilon \sigma_{\text{LJ}} / \hbar \quad (3.8)$$

と与えられるので、これからも分子間ポテンシャルの大体の形が決められる。ここに ε , σ_{LJ} はポテンシャルの形を与えるパラメータで、 ε はポテンシャルの深さ、 σ_{LJ} はポテンシャルが 0 となる核間距離である。そのほか、もし全散乱断面積の絶対測定が可能であれば、引力ポテンシャルの係数 C_6 が S L L 近似で

$$C_6^{\text{SLL}} \approx 5.676 \times 10^{-30} v \sigma_{\text{tot}}^{5/2} \text{ erg cm}^6 \quad (3.9)$$

と与えられるので、これからもポテンシャルに関する知見が得られる。

Glory 散乱の実験は後で述べる rainbow 散乱の実験とともに比較的よく行なわれている²⁴⁻²⁹⁾。Fig. 3.4 に Rothe と Helbing²⁴⁾ の用いた装置の概念図を示す。さし当っては全断面積の速度依存性を調べるのが目的

であり、絶対測定の必要がないからビーム交差法を用いている。当時はまだノズル・ビームの技術が普及していなかったので、一次ビームとしては通常のオープンでアルカリ金属を蒸発させ、オリフィスから噴出させるオープン・ビームを用いている。ノズル・ビームに比べるとオープン・ビームは広い速度分布をもつため、機械的な回転速度選択器で速度をそろえてから二次ビームと交差させる。二次ビームもやはりオープン・ビームであるが、標的として用いるため一次ビームの速度に比較して無視できる程度にしてあるので速度選択の必要がない。散乱された粒子も散乱されずにそのまま通過してきた粒子も同じ方向であるから、それらを識別するために変調周波数の異なる 2 台の回転チョッパーを用いて一次ビーム、二次ビームをとともに密度変調し、その出力をそれぞれロック・イン・アンプを用いて検出する。glory 散乱をうけて減衰したビーム強度 (I) は二次ビームの変調周波数成分 (I_s) に比例し、他方一次ビーム強度 (I_0) は他の変調周波数成分 (I_p) に比例するから、それらの比

$$\frac{I}{I_0} = \frac{I_s}{I_p} \propto n_2 \sigma_{\text{tot}} l \quad (3.10)$$

から glory 散乱の全断面積が得られる。ここに n_2 は二次ビームの密度、 l はビーム交差部の入射方向に沿った長さを表わす。

この装置を用いて Rothe らは一次ビームとしてアルカリ原子を用い、標的の二次ビームとしてアルカリ原子²⁴⁾、二原子分子²⁵⁾、球こま分子²⁶⁾ およびその他の種々の分子²⁷⁾ を用いて glory 散乱の全断面積を詳しく調べた。Fig. 3.5, および Fig. 3.6 に典型的ないくつかの例を示す。

Fig. 3.4 : Rothe らが glory 散乱に用いた装置。ビーム交差法を用い、一次二次ビームをそれぞれ 10 Hz と 17 Hz で変調する。一次ビームは速度選択され、速度分解能 ($\Delta v/v$) は 3.4%。

Fig. 3.5: (a) Li-Na, K, Pb, Cs の glory 散乱。●印は実測値、破線は LJ(12, 6) ポテンシャルを仮定した計算値。実線は装置の分解能で平均操作を施した計算値。アルカリ原子同士の散乱では実験と計算はよく合う。(文献25)
 (b) Li と二原子分子 (N_2 , O_2 , CO , NO , HF , Cl_2 , Br_2) の glory 散乱。●印は実験値。実線は LJ (12, 6) を仮定した計算値。用いたポテンシャル・パラメータ (ϵ , R_m) は N_2 ($\epsilon=0.6\text{eV}$, $R_m=5.01\text{\AA}$), O_2 (0.78eV , $4.72\text{\AA}$), CO (0.79eV , $4.86\text{\AA}$), NO (0.81eV , $4.75\text{\AA}$), HF (0.7eV , $4.79\text{\AA}$)。 $\text{N}_2 \sim \text{HF}$ までは $N=1$ の glory 干渉山がみられるが、 Cl_2 , Br_2 では化学反応を起すために弾性散乱の特徴である glory 散乱は現れない(文献24)。

現象が完全に弾性散乱だけであれば、全断面積に現われる glory 振動の振幅は l_0 における位相のずれの 2 次の微分係数 $[\partial^2 \eta_l / \partial l^2]_{l_0}$ に逆比例する。したがってポテンシャルの井戸が広ければ全断面積には大きな振幅の山が現われ、逆に井戸が狭ければ山は小さくなる。アルカリ原子同士の散乱では、実測値は Lennard-Jones (12, 6) ポテンシャルを仮定した計算値とよく一致する (Fig. 3.5a)。この図で振動の山に示してある数字 N は高エネルギー側から数えて何番目の山であるかを示す。 N とその山の位置に対応する相対速度 v_N との間には

$$N - \frac{3}{8} = 0.3012 \frac{\epsilon \sigma_{\text{LJ}}}{\pi v_N} \quad (3.11)$$

の関係があるから、この式からも $\epsilon \sigma_{\text{LJ}}$ の値を知ることができる。これは前述の v_e から求めた $\epsilon \sigma_{\text{LJ}}$ 値よりもはるかに正確な値を与える。

原子同士の散乱に比較して、原子と分子の散乱では種々の理由で glory 振動は小さくなる。まづ分子の回転の影響が考えられる。分子は一般に球対称ではないから、衝突の方向によって散乱断面積が異なる。したがって、ある分子に対して最大の断面積を与えても他の分子では最小となり、それらが平均化されるので振動の山は小さくなる。この効果は分子が一回転する時間を τ_{rot} 、衝突時間を τ_{tr} として、 $\tau_{\text{rot}}/\tau_{\text{tr}} \gg 1$ のとき著しい。逆に $\tau_{\text{rot}}/\tau_{\text{tr}} \ll 1$ の場合には有効ポテンシャルが球対称に近くなるので、glory 振動の振幅の減衰は少くなる。分子の振動も glory 干渉に影響を及ぼす³⁰⁾。分子が振動して核間距離が変れば当然分極率が変化するから、分子間ポテンシャルとくに引力ポテンシャルに影響する。この場合にも回転運動と同様に、 $\tau_{\text{vib}}/\tau_{\text{tr}} \ll 1$ であれば有効ポテンシャルは平均化されるから glory 振動の減衰効果はなく、 $\tau_{\text{vib}}/\tau_{\text{tr}} \gg 1$ ではそれぞれの変位に対して平均化されて断面積に現われる

Fig. 3.6: (a) Li と球こま分子(CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , CF_4) の glory 散乱。●印は実験値。実線は LJ (12, 6) ポテンシャルを仮定した計算値。計算では二次ビームの速度分布を考慮に入れて平均操作を施してある。用いたポテンシャル・パラメータ(ϵ , R_m) は CH_4 (1.48 eV, 4.57 Å), SiH_4 (2.56 eV, 4.60 Å), GeH_4 (3.24 eV, 4.45 Å), CF_4 (1.00 eV, 5.00 Å)。(b) 分子の非対称性を考慮に入れて補正した計算値 (文献26)。

振動の山は小さくなる。しかし多くの分子では τ_{vib} は τ_{tr} に比較して短いのが普通であり、振動運動は回転運動ほど重要ではない (Fig. 3.5b)。

分子間ポテンシャルの非対称性が glory 干渉の山にどのように影響を及ぼすかは、Olson と Bernstein³¹⁾ によって調べられた。非対称ポテンシャルとして

$$V(R\theta) = C_{12} R^{-12} [1 + b_1 P_1(\cos \theta) + b_2 P_2(\cos \theta)] - C_6 R^{-6} [1 + a_2 P_2(\cos \theta)] \quad (3.12)$$

を用い、非対称係数 a を

$$a = 2a_2 - a_1 \quad (3.13)$$

と定義する。ここに P は Legendre 関数、 θ は分子軸と衝突系の各重心を結んだ線とのなす角を表す。このとき glory 干渉の減衰効果と分子の回転状態との関係は

$$1 - \frac{u}{u_0} \approx 4.45 \times 10^{-3} a^2 \left(1 - \frac{1.54}{K}\right)$$

$$\times \left(\frac{2\mu \epsilon R_m}{\hbar^2 K} \right) f(j) \quad (3.14)$$

で与えられる。ただしこの式は $K(=E/\epsilon) > 1$ の場合に近似的になりたつ。ここに u_0 は $a_2 = b_1 = b_2 = 0$ とした球対称ポテンシャルに対する glory 振幅であり、 u は観測値である。 $f(j)$ は標的分子の回転状態に関する因子で j が大きくなれば急速に 1 に近づく。球こま分子である CH_4 では非対称度は 16% 程度で、glory 振動がよく観測される (Fig. 3.6)。低エネルギー側で $N=2$ の山が計算値と比較して小さいのは分極効果が原因である。 CH_4 の H を F で置換すると対称性が悪くなるので干渉山は小さくなり、 CH_2F_2 で最小となる。さらに CHF_3 になると対称性が再びよくなり、 CF_4 では非対称度が 10% 程度に戻るの、再び glory 干渉の山が明確に観測されるようになる。

そのほか glory 干渉の振幅は化学反応を起すような系では著しく減衰する³³⁾。アルカリ原子 (M) とハロゲン分子 (X_2) の衝突: $M + X_2 \rightarrow (M^+ X_2^-) \rightarrow MX + X$, がそのよい例として挙げられる (Fig. 3.6b)。この衝突系のポテンシャルは核間距離 R_c で共有結合型から

イオン結合型に移行するが、この距離に達するとアルカリ原子からハロゲン分子に向って電子が飛び移る^{註)}。アルカリ原子の電離ポテンシャルを I 、ハロゲン分子の子の親和力を A とすれば R_c は近似的に

$$\frac{e^2}{R_c} \approx I - A \quad (3.15)$$

で与えられる。 R_c は多くの場合 glory 散乱を起す衝突径数 b_0 と同程度かそれ以上であるから、ほとんどの粒子が反応を起してしまい、弾性散乱の寄与が少くなるので glory 干渉は観測されなくなる。しかし干渉の山はビームのエネルギー幅など実験装置の分解能にも強く依存するのでその点にも留意する必要がある。

以上詳しく述べた例はいずれも引力ポテンシャルが強く作用する $\sigma_{tot}^{SL} \propto v^{-2/5}$ の領域である。Hollstein²⁾ や Cross³⁰⁾ はアルカリ・イオンを加速してから電荷交換反応で中性化する方法¹⁵⁾ を用い、広いエネルギー範囲 (6~1000 eV) でアルカリ原子と希ガスの glory 散乱を調べた。この領域は σ^{SL} が $v^{-2/5}$ ($s=6$) 依存性を示す低エネルギー領域から、 $v^{-2/11}$ ($s=12$) 依存性を示す高エネルギー領域に移る遷移領域に相当する。さきに述べたように ((3.6) 式)、この領域からポテンシャルパラメータをきめることができるが、実験値を詳しく解析した結果 2 つのパラメータ (ϵ , R_m) だけで与えられる LJ (12, 6) ポテンシャルでは不十分で、もっとパラメータをふやすことの必要性がわかってきた³⁹⁾。このように実験が精密化するにつれ、実験値から逆にポテンシャルを求めることが可能となってきた¹⁸⁾ (Fig. 4.7 参照)。これとは逆にエネルギーがずっと低くなって $E/\epsilon = 0.8$ に達すると orbiting が起り、glory 散乱の断面積に準共鳴的なピークが重なって現われる (6 章 Fig. 6.3 参照)。

Dondi³⁴⁾ はこれまでの glory 散乱と少し変わった実験を $\text{He}^+ - \text{He}^+$ で行なった。このような同種粒子の散乱では全断面積が

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k^2} \left\{ \sum_l (2l+1) (1 - \cos 2\eta_l) + \sum_l (2l+1) \cos l\pi - \sum_l (2l+1) \cos (2\eta_l - l\pi) \right\} \quad (3.16)$$

で与えられ、 $\partial \eta_l / \partial l = 0$ かあるいは $\partial \eta_l / \partial l = l\pi/2$ のとき極大となる。最初の条件は (3.16) 式の第一項から出る通常の glory 散乱であるが、二番目の条件は (3.16) 式の第三項によるもので、衝突粒子が後方散乱 ($\theta = \pi$) をうけて前方散乱した標的粒子と干渉を起こす結果 σ_{tot} が極大となる。しかし $\text{He} - \text{He}$ ポテンシャルは浅いので χ が $-\pi$ を超える可能性はない。したがって二番目の条件は S 波 ($b=0$) だけが関与して満たされるものと考えられる。また S 波の位相のずれ η_0 はポテンシャルの幅に敏感であるから、これより R_m

Fig. 3.7: (a) Dondi らが $\text{He}^+ - \text{He}^+$ 散乱に用いた装置。
(b) $\text{He}^+ - \text{He}^+$ の glory 散乱。同種粒子の散乱で S 波だけが関与すると glory 振動の振幅が大きくなるのが特徴。実線は LJ (12, 6) を仮定した計算値。 $R_m = 3.0 \text{ \AA}$, $\epsilon = 1.4 \times 10^{-15} \text{ erg}$. (文献34)。

註) この反応機構は一般に electron jump 模型と呼ばれているが、ちょうど捕鯨のとき銚を打ち込むのに似ていることから Herschbach はこれを Harpooning と呼んだ。Harpoon とは銚の意味である。

を精度よく求めることができる。Fig. 3.7aにDondiらの用いた装置の断面図を示す。一次He⁺ビームは液体窒素で冷却(77°K)したノズルビームで、さらに速度選択器で速度の拡がり(Δv/v)を5%まで揃えてから散乱室に導入する。散乱室も液体ヘリウムで2°Kに冷却して標的Heの速度分布の拡がりを最小にする必要がある。この温度が10°K以上になるとglory干渉の山は標的Heの速度の拡がりによって平均化されて観測されなくなる。Fig. 3.7bは彼女らの得たHe⁺-He⁺の実験結果であるが、このような干渉の山は同種の粒子を用いた散乱の特徴であり、He⁺-He³では当然あらわれない。

4. Rainbow 散乱

衝突径数がglory散乱を与える b_g よりさらに大きくなると、斥力効果より引力効果が強く働いて散乱関数 χ は負となる。 χ は b が増加するにつれ単調に減少し(絶対値は大きくなる)、 b_r で極小値 $\chi = -\theta_r$ をとる(Fig. 2.1)。 b_r より大きな衝突径数で入射した粒子は主として遠距離の引力ポテンシャルの作用だけを受けるが、そのポテンシャルも核間距離 R とともに R^{-n} の形で弱くなるので、 b_r を超えると χ は再び増加し負の側から漸近的に0に近づく。ここに n は中性粒子同士の散乱では分散力が主体であるから $n=6$ であり、イオンと中性粒子の散乱では中性粒子に生ずる誘起双極子とイオンの電荷との相互作用が主体となるので $n=4$ となる。

さて、実験的に観測される散乱角 θ は散乱関数の絶対値 $|\chi|$ で表わされるから、 $0 < \theta < \theta_r$ の範囲では、ある特定の散乱角に対する微分断面積 $\sigma(\theta)$ には三つの散乱分枝からの寄与がある(Fig. 4.1)。したがって古典的な微分断面積はこれらの散乱分枝(b_1, b_2, b_3)からの寄与の和として

$$\sigma(\theta)_{cl} = \frac{1}{\sin \theta} \sum_{i=1}^3 \frac{b_i}{|d\chi/db_i|} \quad (4.1)$$

で与えられる。 χ は b_r で停留値($d\chi/db=0$)をとるから b_r の近傍では b が変化しても χ は殆んど変らない。これは b_r の近傍の多くの粒子が総て殆んど同じ方向に散乱されることを意味し、この散乱角における微分断面積は大きくなり、特に b_r では分母が0とな

Fig. 4.1: Rainbow散乱の概念図。(a) $\theta < \theta_r$ では b_1, b_2, b_3 の3つの散乱分枝が $\sigma(\theta)$ に寄与する。 $\theta > \theta_r$ では b_1 だけが $\sigma(\theta)$ を与える。(b) b_1, b_2, b_3 に対応する軌道。

るので無限大となる^{註)}。しかし微分断面積が無限大となるのはglory散乱の場合と同様に古典的な取扱いが正しくないためであり、量子力学で取扱えば有限値となる。散乱角が θ_r を超えると負の散乱分枝(b_2, b_3)はなくなり、 $\sigma(\theta)_{cl}$ の寄与は正の散乱分枝(b_1)だけとなる。 b_1 では $d\chi/db$ は大きな値をもつから、 θ_r を超えると $\sigma(\theta)_{cl}$ は不連続的に小さな値となる。したがって $\theta < \theta_r$ における $\sigma(\theta)_{cl}$ は主として負の散乱分枝だけが寄与していると考えてよい。後の比較のため、 χ を b でなくそれに対応する角運動の量子数 l の関数と考えて l_r の近傍で展開する。

$$\chi(l) = \chi(l_r) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\chi}{dl^2} \right)_{l=l_r} (l - l_r)^2 \quad (4.2)$$

註) 微分断面積にあらわれるこの特異性は、あたかも水滴への入射位置の異なる光が同じ方向に強く散乱され、波長によってその方向が少しずつずれて虹(rainbow)を生ずる現象に類似していることから、rainbow散乱と名づけられた。

この式は l_r の近傍で χ を放物線で近似したことに相当している。(4.2) 式より $\sigma(\theta)_{cl}$ は直ちに求まり、

$$\sigma(\theta)_{cl} \simeq \frac{b_r}{k \sin \theta} \left| 2 \left(\frac{d^2 \chi}{d l^2} \right)_{l=l_r} (\theta - \theta_r) \right|^{-1/2} \quad (4.3)$$

を得る。具体的なポテンシャルを与えれば (4.16) 式を得る。

一方半古典的な微分断面積 $\sigma(\theta)_{sc}$ を求めるため、(4.2) 式に対応して $\eta(l)$ も l_r の近傍で展開する。

$$\eta(l) = \eta(l_r) + \frac{1}{2} \chi_r (l - l_r) + \frac{1}{12} \left(\frac{d^2 \chi}{d l^2} \right)_{l=l_r} (l - l_r)^3 \quad (4.4)$$

これを用いて散乱振幅 $f_{sc}(\theta)$ を求めると

$$f_{sc}(\theta) \simeq \frac{l_r + 1/2}{2 \pi \sin \theta} \cdot \frac{e^{i(2\eta_r - l_r \theta)}}{k} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[i(\theta_r - \theta)(l - l_r) + \frac{i}{6} \left(\frac{d^2 \chi}{d l^2} \right)_{l=l_r} (l - l_r)^3 \right] d(l - l_r) \quad (4.5)$$

を得る。ここで Airy 関数

$$Ai(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[i x u + \frac{1}{3} i u^3 \right] du \quad (4.6)$$

を用いて (4.5) 式から $\sigma_{sc}(\theta) = |f_{sc}(\theta)|^2$ を作れば

$$\sigma_{sc}(\theta) = \frac{2\pi b_r}{k \sin \theta} \left| \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \chi}{d l^2} \right)_{l=l_r} \right|^{-2/3} Ai(x)^2 \quad (4.7)$$

が得られる¹⁷⁾。ここに x は

$$x = \left| \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \chi}{d l^2} \right)_{l=l_r} \right|^{-1/3} (\theta_r - \theta)$$

である。 $\sigma_{sc}(\theta)$ において Airy 関数の漸化式

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} Ai(x) \approx \pi^{-1/2} |x|^{-1/4} \cos \left(\frac{2}{3} |x|^{3/2} - \frac{\pi}{4} \right) \quad (4.8)$$

Fig(4.2): Airy関数。比較のため古典的な微分断面積を破線で示す。古典的rainbow散乱角 θ_r と Airy関数の最大となる位置は一致しない。

を用い、 $\cos^2$ の項を $1/2$ で置き換えれば古典的な微分断面積 $\sigma_{cl}(\theta)$ が得られる。Fig. 4-2 に Airy 関数を古典的な微分断面積と比較する。ここで注意すべきことは古典的な rainbow 散乱角 ($x=0$) が半古典的な微分断面積 $\sigma_{sc}(\theta)$ の最大のピークと一致しないことである。その差は

$$\theta_{\max} = \theta_r - 1.0188 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \chi}{d l^2} \right)_{l=l_r} \right]^{1/3} \quad (4.9)$$

で与えられるが、 θ_r は最大ピーク値の約44%減衰した点にあるから、微分断面積が精密に測定されていれば実測値より θ_r を知ることができる。 $(d^2 \chi / d l^2)_{l=l_r}$ はポテンシャルのパラメータ R_m に依存するから、 θ_r が求められれば (4.9) 式より R_m が決定される。また θ_r からポテンシャルの深さ ϵ を知ることができる。Lennard-Jones ポテンシャル $LJ(n, 6)$ を仮定すれば θ_r と ϵ の間には

$$\theta_r = \frac{15\pi}{16(E/\epsilon)} \left[\frac{16f(n)(n-1)}{15\pi} \right]^{-\frac{6}{n-6}} \quad (4.10)$$

$$f(n) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\Gamma(n/2 - 1/2)}{\Gamma(n/2)}$$

の関係があるので、異なる二つのエネルギーで測定すれば ϵ を解くことができる。この式では n を仮定しなくてはならないが、微分断面積の絶対測定が可能であれば n も決められる。しかし微分断面積に現われる山の形は実験装置の分解能に微妙に依存するので、rainbow 散乱だけからポテンシャル・パラメータを決めるのは信頼性に乏しい。

半古典的な微分断面積(4.7)式の特徴は $\theta < \theta_r$ で振動することであるが、一番右端の最大の山以外の振動を *supernumerary rainbow* と呼ぶ³⁶⁾。これは外側の二つの負の散乱分枝 (l_1, l_2) の間の干渉によるものであり、振動の間隔 $\Delta\theta_s$ は近似的に

$$\Delta\theta_s \approx \frac{2\pi}{l_2 - l_1} \approx \frac{2\pi}{R_m k(\beta_2 - \beta_1)} \quad (4.11)$$

で与えられる。ここに $\beta = b/R_m$ は換算衝突径数を表わす。この式からわかるように、粒子の de Broglie 波長を λ とするとき $\Delta\theta_s$ はおよそ λ/R_m の程度であるから、エネルギーが十分低くなって λ がポテンシャルの広がり程度 ($\sim R_m$) にならないと観測されない。

Fig. 4.3 に Hundhausen と Pauly³⁷⁾ が Na-Hg で測定した典型的な *supernumerary rainbow* を示す。

さらに内側の斥力ポテンシャルによる正の散乱分枝 (l_1) が散乱に関与すれば別の干渉構造が現われて微分断面積は複雑となる。簡単のため引力ポテンシャルによる負の二つの散乱分枝 (l_2, l_3) は l_r で重なっている場合を考える。このとき散乱振幅 $f_r(\theta)$ は

$$f_r(\theta) = |f_r(\theta)| \cdot \exp[i(2\eta_r + l_r\theta - 3\pi/4)] \quad (4.12)$$

となり、一方散乱分枝 (l_1) の散乱振幅 $f_1(\theta)$ は、

Fig. 4.3: Hundhausen と Pauly が Na-Hg で測定した微分断面積。Rainbow と 2 つの *supernumerary rainbow* のピークがきれいに分離されている。LJ (12, 6) を用いると、 $\epsilon = 6.58 \times 10^{-3}$ eV, $R_m = 7.3$ Å (文献 37)。

$$f_1(\theta) = \frac{1}{k} \left[\frac{l_1}{2 \left(\frac{d^2 \eta_1(l)}{dl^2} \right) \sin \theta} \right]^{1/2} \times \exp[i\{2\eta_1(l) - l_1\theta\}] \quad (4.13)$$

で与えられる。この二つの散乱分枝 (l_1, l_r) が干渉し合う結果、微分断面積は

$$\sigma(\theta) = |f_1(\theta)|^2 + |f_r(\theta)|^2 + 2|f_1(\theta)| \cdot |f_r(\theta)| \cos[(l_1 + l_r)\theta + \delta], \quad (4.14)$$

で表わされるように微細な振動構造をもつ。その振動の間隔 $\Delta\theta_r$ は

$$\Delta\theta_r \approx \frac{2\pi}{l_1 + l_r} \approx \frac{2\pi}{R_m k(\beta_1 + \beta_r)} \quad (4.15)$$

で与えられる。この干渉効果は $\theta \rightarrow 0$ の極限では当然さきに述べた *glory* 散乱の干渉構造につながる。

このように二種類の干渉効果のため、微分断面積は Fig. 4.4 に示されたように微細な振動が *supernumerary rainbow* の振動で変調をうけたような形となる。この二種類の山の間隔 ($\Delta\theta_s, \Delta\theta_r$) からポテンシャルの幅を与えるパラメータ R_m が求められ、さきに述べたように古典的な *rainbow* 散乱ピークの傾斜だけから求めるよりはよい精度が得られる。比較のため図には古典的な微分断面積も示してあるが、これをみてわか

Fig. 4.4: LJ (12, 6) を用いて計算した微分断面積にみられる量子論的干渉構造。比較のため古典的な微分断面積を破線で示す。右端の大きな山が古典的な *rainbow* ピークに相当する。 $\theta_r = 12.5^\circ$, 換算運動エネルギー $K = E/\epsilon = 7.85$, ポテンシャルが 0 となる核間距離 $a_J = 4.25$ Å, Boer パラメータ $A^* = \hbar[a_J(2\mu\epsilon)^{1/2}] = 0.085$ 。

るように一番右端の大きな山が古典的な rainbowピークに対応する。これを超えて散乱角が大きくなると干渉による振動がなくなり、微分断面積の小さくなることは古典論と一致する。図の縦軸は微分断面積に因子 $\theta^{7/3}$ を剰じて図をみやすくしてあるが、これは引力ポテンシャルとして $V(R) = -C_s R^{-s}$ を仮定すれば古典的な微分断面積が

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{s} \left[\frac{(s-1)}{E} C_s \right]^{2/s} \theta^{-\frac{2s+2}{s}} \quad (4.16)$$

で与えられるため、 $s=6$ とすれば $\sigma(\theta) \theta^{7/3}$ は散乱角によらない一定値となる。Supernumerary rainbow は量子論に特有の干渉効果であるから古典的な対応はないが、この振動を平均化した線がほぼ一定となることは、引力ポテンシャルが R^{-6} の依存性を示すことを意味している。

最近ビーム技術の進歩にともなう、上で述べたような微分断面積にあらわれる微細な干渉構造まで実験的に観測できるようになった。Fig. 4.5 に Barwig ら³⁸⁾ が Na-Xe で測定した rainbow 散乱の微分断面積を示す。それぞれの衝突エネルギーで、rainbow散乱のピークと一つの supernumerary rainbow がみられ、それらに重なって正と負の散乱分枝の間でおこる微細な干渉構造までよく分離されている。Fig. 4.6 に Pauly らの用いた実験装置の概念図を示す。

このように微分断面積が精密に測れるようになったおかげで、弾性散乱に関する多くの詳細な知見が得ら

Fig. 4.5: Na-Xe の微分断面積。各エネルギーで rainbow 散乱のピークと最初の supernumerary rainbow ($N=1$) がみられる。それに重なって正と負の散乱分枝の干渉にもとづく微細構造が明確に分離されている (文献38)。

れるようになった。まず従来よく使われてきた Lennard-Jones のポテンシャル $LJ(n, 6)$ は ϵ, σ_{LJ} , n の3種のパラメータを含むが、それでは不十分であることがわかった。そこで Schlier ら³⁹⁾ は5個のパラメータを用いてポテンシャルを分割して実験値に合せ

Fig. 4.6: 微分断面積を測定するために Pauly らが用いた分子線散乱装置。主要部分は：②一次ビーム用オープン、⑤速度選択器、⑥ビーム・モニター、⑩二次ビーム用オープン、⑫回転台に取りつけられた検出器、④⑧⑭⑮液体窒素温度に冷却された金属板、⑬ビーム・モニター (文献40)。

Fig. 4.7: 微分断面から逆に求めた Na-Hg のポテンシャル。5つの異なったエネルギーにおける微分断面から求めた値が殆んど重なっていることは、逆操作の正しいことを示す。実線は同じ ϵ と R_m をもった LJ (12, 6) ポテンシャル (文献18)。

ることを試みた。しかし実験の精度がこのくらいよくなると、実験的に得られた微分断面の値から、逆にポテンシャルを求めた方が实际的である。Buck¹⁸⁾ は Na-Hg の測定値より逆にポテンシャルを求め、Lennard-Jones (12, 6) ポテンシャルが正しくないことを示した (Fig. 4.7)。図から明らかなように、実験値から求めたポテンシャルは同じ ϵ と R_m をもつ LJ (12, 6) よりもポテンシャルが最小になる R_m の近傍でずっとゆるやかに変化する。ポテンシャルの形を表わす目安として

$$\kappa = \left[\frac{\partial^2 (V/\epsilon)}{\partial (R/R_m)^2} \right]_{R=R_m} \quad (4.17)$$

で定義されるパラメータがある。 κ が大きければポテンシャルの底は鋭くなり、いわゆる芯の硬いポテンシャルであることを意味する。逆に κ が小さければポテンシャルの底は広くなり、より芯の柔らかいポテンシャルを表わす。LJ (12, 6) では $\kappa=72$ であるのに対し Buck のポテンシャルは $\kappa \approx 20$ となり、Na-Xe 散乱の

分子間力はかなり芯が柔らかいことを示唆している。もしこれを Lennard-Jones ポテンシャルで合わせると LJ (8, 6) でもっともよく一致する。しかしこの事実は総ての散乱系で正しいわけではなく、希ガス同士の散乱では $n>12$ となり、Ne-(Ar, Kr, Xe) で行なった Parson¹⁹⁾ の実験では LJ (20, 6) でもっともよい一致を示している。

以上あげた例は総て中性粒子同士の散乱であるが、イオンと中性粒子でも rainbow 散乱はおこる。ただこの場合異なることは、イオンによって相手の中性粒子が分極をうけるため、イオンの電荷と誘起双極子との間に生ずる R^{-4} に比例した相互作用が加わることである^{註)}。イオン-中性散乱で最初に rainbow 散乱の実験を行なったのは Herrero⁴¹⁾ である。その後 Champion⁴²⁾ は水素イオンと希ガスの散乱実験で、干渉構造のよく分離された微分断面の測定を行なった。Fig. 4.8 にいくつかの例を示す。

図に示された顕著な干渉山はいづれの場合も負の散乱分枝 (l_2, l_3) 間で生ずる supernumerary rainbow である。正の散乱分枝 (l_1) と負の散乱分枝 (l_2, l_3) の干渉にもとづく微細な干渉構造は H^+-He , H^+-Ne で僅かにみられるが、 H^+-Ar , H^+-Kr では分離されていない。それは (4.15) 式よりわかるように、同じエネルギーでは重い粒子ほど $\Delta\theta_r$ が小さくなるためである。

Champion⁴²⁾ らはデータ解析に、 H^+-He の場合を除いて分子間ポテンシャルとしてさきに述べた (12, 6, 4) 型でなく

$$V(\rho) = C e^{A(1-\rho)}/\rho - C_6/\rho^6 - C_4/\rho^4 \quad (4.18)$$

を用いた。ここに C, C_6, C_4 は定数、 $\rho = R/R_m$ 。第一項は遮蔽クーロン・ポテンシャル、第二項は電荷と誘起四重極子との相互作用、第三項は電荷と誘起双極子との相互作用である。このポテンシャルを用いることの利点は、斥力項が他のポテンシャルより柔らかいために $\theta > \theta_r$ で微分断面が速かに減衰し、実験値と合わせやすいためである。また H^+-He には、Wolniewicz⁴³⁾ と Michels⁴⁴⁾ が $(HeH)^+$ 分子について行なった *ab initio* のポテンシャル計算があり、これをもとにして Helbig⁴⁵⁾ が解析関数に直したものをを用いている。

註) イオンと中性子のポテンシャルでは R^{-4} の項が加わるので中性粒子同士のポテンシャルより井戸も深く幅も広くなる。したがって入射粒子のエネルギーが同じなら、2章で定義したパラメータ Λ はイオンの方が中性粒子の場合より大きくなる。このことは、入射粒子がイオンならより高いエネルギーでも量子論的效果があらわれ易いことを意味している。

Fig. 4.8: H^+ と希ガスの rainbow 散乱の微分断面積。●は実測値、破線は JWK B 近似による計算値、実線は装置の分解能に応じて平均操作を施した値。

- (i) H^+-He : $\epsilon=2.04\text{ eV}$, $R_m=0.767\text{ \AA}$. 平均操作を施しても微細な干渉構造は残る。 $E>22\text{ eV}$ では微分断面積に干渉構造は現われなくなる。
- (ii) H^+-Ne : $\epsilon=1.8\text{ eV}$, $R_m=1.7\text{ \AA}$. Chupka と Russell (1968) の求めた値 ($\epsilon=2.29\text{ eV}$) とかなり異なるが、用いるポテンシャルを変えても 1.8 eV に近い値が得られる。 $E>18\text{ eV}$ で干渉構造は消える。
- (iii) H^+-Ar : $\epsilon=3.0\text{ eV}$, $R_m=2.9\text{ \AA}$. Herrero ら (1969) の値 ($\epsilon=2.48\text{ eV}$, $R_m=4.2\text{ \AA}$) と異なるが、Henero らの実験は角度分解能が悪く単一 rainbow ピークの位置と形から ϵ と R_m を求めているため精度に乏しい。ポテンシャルを (12, 6, 4) 型に変えて同じ計算を実行しても得られる ϵ , R_m の値は殆んど変わらないことと、Herrero らの値を用いて計算すると Airy 関数による近似と干渉構造が一致することから Airy 関数による半古典論は正しくないことがわかる。
- (iv) H^+-Kr : $\epsilon=3.0\text{ eV}$, $R_m=3.8\text{ \AA}$. ArH^+ の ϵ と同じであるが R_m だけが異なるため $\Delta\theta$ が小さくなり、識別し得る supernumerary rainbow の数も 2 個多い (文献 42)。

このようにしてまず ϵ や R_m など必要なポテンシャルのパラメータを試行的に与え、位相のずれ η_l を JWK B 近似で求めてから量子力学的に正しく部分波の和をとって $\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2$ を計算する。得られた

$\sigma(\theta)$ は Fig. 4.8 をみてわかるようにはげしく振動しているため、実験条件に合わせた平均操作を施してから実験値と比較する。この計算操作をポテンシャル・パラメータを変えながら数回反復し、そのうちでもっ

Fig. 4.9: H^+-Ar における rainbow 散乱の微分断面積。
 $E\theta_R \approx 275$ eV. degrees. (文献42)。

ともよく実験値と一致したときのポテンシャルを採用する。図中実線で示した微分断面積はこうにして求めたものである。とくに H^+-Ar の微分断面積について詳しく測定した結果を Fig. 4.9 に示す。図の縦軸と横軸はそれぞれ換算微分断面積 $\sigma(\theta) \cdot \theta \cdot \sin \theta$ と換算散乱角 $E\theta$ でプロットしてあるが、このようにとると rainbow ピークの位置が衝突エネルギーに依存しないでいつも同じ位置に現われ、しかも山の高さもほぼ同じになるのでみやすいためである。また supernumerary rainbow の山の数がエネルギーとともに少くなるのは、干渉に関与する部分波の量子数 l が小さくなり、(4.11) 式の $\Delta\theta_l$ が大きくなるためである。これらのデータを詳しく解析した結果、Champion らは Airy 関数で近似する半古典論がこのエネルギー領域では正しくないという結論を得た。

ポテンシャルが球対称でない分子などの rainbow 散乱は理論も実験もまだ不十分で、ピークがぼやけて幅が広くなると同時に位置も少しずれる程度しか知られていない。

5. 巨大 glory 散乱

これまで述べてきた散乱現象は総て衝突径数が比較的限制された狭い範囲で起るものであった。最近になって、Demkov ら⁴⁶⁾ は非常に広い領域の衝突径数で起る奇妙な現象を見出した。すなわち、ある核間距離 R_c より内側ではクーロンポテンシャル、 R_c より外側では 0 となるようなカットオフ・クーロンポテンシャル $U(R)$:

$$U(R) = \begin{cases} Ze^2 \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right) & ; R \leq R_c \\ 0 & ; R \geq R_c \end{cases} \quad (5.1)$$

のもとでは、入射粒子のエネルギーがちょうどカットオフ・エネルギーの半分、 $E = Ze^2/2R_c$ のとき散乱角 θ が $0 < \theta < R_c$ の全領域で π となり、その外側 $\theta > R_c$ では $\theta = 0$ となることである。これは非常に幅の広い広義の rainbow 散乱と後方 glory 散乱が $\theta = \pi$ で重なったものと考えることができる。このように広範囲にわたる衝突径数で入射した粒子が全て後方散乱 ($\theta \approx \pi$) をうけるので、通常の glory 散乱よりも一層干渉効果は強調されまた断面積も大きくなる。そこで Demkov ら⁴⁷⁾ はこの現象を巨大 glory 散乱と名づけた。

しかし、このようなポテンシャルが実在しないならば巨大 glory 散乱も机上の空論にすぎないことになるが、幸いにしてこのポテンシャルを実現してくれそうな例がある。Fig. 5.1 に示すように、NaI のイオン性

Fig. 5.1: NaI の断熱ポテンシャルとカットオフ・クーロンポテンシャル。 $R_c = 13.1 a_0$. (文献47)

Fig. 5.2: 巨大 glory 散乱の微分断面積。実線は半古典論による計算、破線は古典論による近似を表す。(a) $E=0.0424$ a.u., $\theta_r = \pi$, (b) $E=0.0414$ a.u., $\pi - \theta_r = 0.107$ rad. (文献48)。

結合のポテンシャル曲線は共有性結合のポテンシャル曲線と核間距離 R_c で交差する。Na のイオン化ポテンシャルを $I(Na)$, I の電子親和力を $A(I)$ とすれば, R_c は前にも述べたように,

$$\Delta E = I(Na) - A(I) = e^2/R_c \quad (5.2)$$

与えられる。NaI の場合には $R_c \approx 13.1 a_0$ (a_0 はボーア半径で $0.51 \text{ \AA}$) であり, この程度の距離では分極力や Van der Waals 力は無視できるから, イオン性結合のポテンシャルはよい近似で, $V_{\text{ion}}(R) = \Delta E - e^2/R$, と与えられ, また共有性結合のポテンシャルも $V_{\text{cov}}(R) = 0$ と与えられる。巨大 glory 散乱を起すエネルギー ($e^2/2R_c$) はおよそ 1 eV 程度であるから, 衝突は断熱的に起ると考えられ, 図の矢印に沿って R_c より外側では共有性結合 ($Na^2 S_{1/2}, I^2 P_{3/2}; {}^1 \Sigma^+$) R_c より内側ではイオン性結合 ($Na^+ {}^1 S_0, I^- {}^1 S_0$) と衝突が進行する。したがって NaI の断熱ポテンシャルは $R < 3 \text{ \AA}$ で効く近距離の斥力部分を除けば, ほぼ理想的なカットオフ・クーロンポテンシャルに近いポテンシャルを与える。その他のアルカリハライドでは, R_c におけるポテンシャルの交差部で非断熱衝突過程が考えられ, 巨大 glory 散乱の実験には適当でない⁴⁷⁾。

この現象は衝突エネルギーに対して非常に敏感であり, しかも低エネルギーで高分解能の実験が必要となるためまだ報告例はないが, Demkov らはこれを理論的に詳しく調べた。衝突エネルギー ($e^2/2R_c$) で入射した粒子が理想的なカットオフ・クーロンポテンシャルで散乱される様子は, ちょうど平面波が半径 R の剛

体球で散乱されるとき小角散乱でみられる Fraunhofer 回折によく似ている。この場合微分断面積は, $kR_c \theta \leq 1$ に対して

Fig. 6.1: Orbiting の古典的概念図。(a) 古典散乱関数が特異点をもつため, $\theta=0$ の前方散乱には $-2\pi, -4\pi, \dots$ と無数の散乱分枝が関与する。 b_0 では無限にわり続ける。(b) $\chi = -2\pi$ に対応する軌道。

$$\sigma(\pi - \theta) = \sigma(\theta) = \left(\frac{k \sigma_{tot}}{4\pi} \right)^2 \left[\frac{2J_1(kR_c \theta)}{kR_c \theta} \right]^2 \quad (5.3)$$

で与えられる (Fig. 3. 2)。後方散乱に現われる微分断面積の極大の幅は、入射粒子の de Broglie 波長 λ と R_c の比 (λ/R_c) 程度であり、NaI の場合には散乱角にしておよそ 1° 以下となる。しかし実際には、たとえ僅かとはいえ、理想的なカットオフ・クーロンポテンシャルからのずれがあるため、微分断面積に現われる極大の位置は π から少しずれると同時に極大の幅も広がる。Demkov と Ostrovsky⁽⁴⁸⁾ はこの僅かな差、つまり主として遠距離で効く分極力、van der Waals の分散力および近距離で効く斥力効果を摂動として考慮し、半古典論を用いて微分断面積を求めた。Fig. 5. 2 に二、三の計算例を示す。この図から明らかなように衝突エネルギーが僅かに変化しても微分断面積の極大の現われる位置が大きくずれ、また極大の幅も数度にわたって広がっている様子がうかがえる。はやく振動している部分は glory 散乱からの寄与であり、これが rainbow 散乱にもとづく比較的ゆっくりした振動で変調を受けて微分断面積は複雑な干渉構造を示す。

6. Orbiting 共鳴

衝突粒子のエネルギーが次第に低くなって、古典散乱関数 χ が Fig. 6. 1 に示すように b_0 で特異点をもつようになると、特定の散乱角には衝突径数の異なる無数の散乱分枝が関与する。これを古典的に考えれば入射粒子が標的の粒子的まわりを何回かまわった後に再び去っていくことに相当し、とくに b_0 で入射した粒子は標的のまわりを無限にまわり続ける^(註)。このようなことは入射粒子の運動エネルギー E が有効ポテンシャル V_{eff} (本来の分子間ポテンシャルに遠心力のポテンシャルを加えたもの) に等しいときおこる。いづれにしても入射粒子が標的の近傍にある時間だけ滞在することは量子論的な共鳴に相当する。入射粒子を波動と考え、この入射波がポテンシャルで散乱される様子を Fig. 6. 2 に模式的に示す。

有効ポテンシャルの障壁の内側に適当な幅と深さがあれば量子力学的な束縛状態が許される。入射波のエネルギーがこの束縛状態のエネルギーに等しければ、

Fig. 6. 2: (a) ポテンシャル共鳴の概念図。有効ポテンシャル V_{eff} が障壁の内側に束縛準位 E をもつと、同じエネルギーの入射波 ψ (領域 I) はポテンシャル障壁をトンネル効果で通過し (領域 II)、障壁内で共鳴して振幅が大きくなる (領域 III)。 R_1 、 R_2 、 R_3 では径方向の力が 0 になり古典的には粒子はその点で引き返す。すなわち、入射粒子は R_1 より内部には入れないし、一旦ポテンシャルに捕獲された粒子は R_2 と R_3 の間を往復する。(b) orbiting の量子論的概念図。古典的には粒子は R_0 より内部には入れないが、量子論的には入射波は内部に入りうる。しかし直ぐに出ていくので滞在時間 τ_0 は短く ($\sim 10^{-13}$ sec), $\tau_0 \Delta E \sim \hbar$ から $\Delta E \sim 10^{-2}$ eV の準共鳴準位ができる (文献 16 b)。

波はトンネル効果で障壁の内部に入り込み、そこではエネルギー的に許されているので振幅が大きくなる。しかし障壁の高さと幅が有限であるため、ある時間 τ_R たてばいづれはトンネル効果で再び外に出ていく (Fig. 6. 2a)。これはいわゆるポテンシャル共鳴とか形状共鳴と呼ばれるもので、低速電子の散乱や核子の散乱では重要である。しかし原子や分子の散乱でこの現象を観測するのは、後で述べる理由から現在の技術ではむづかしい。

これに対し orbiting では、入射波のエネルギーがちょうど障壁の高さに等しいので、波はポテンシャルの内部に入りはするが時間 τ_0 ($\tau_0 \ll \tau_R$) でまた直ぐに出ていってしまう。しかし波はポテンシャルで散乱され

註) 入射粒子が標的のまわりにまきつくことから spiral 散乱とか orbiting と呼ばれている。

Fig. 6.3: Orbiting共鳴の実験例。全断面積の相対速度 g 依存性を示す。●は実測値、実線は LJ (12, 6) を用いて量子論的に正しく計算した全断面積、破線は全断面積からデコンボリューションを行なって主要な部分波の寄与を分離して示したもの。相対速度の全域にわたるゆるやかな山は glory散乱 ($N=1$) を表わしている。

- (i) H-Xe: $\epsilon = 6.85 \text{ meV}$, $R_m = 3.78 \text{ \AA}$, $l = 5 \sim 8$ の共鳴が分離されている。
- (ii) H-Kr: $\epsilon = 5.9 \text{ meV}$, $R_m = 3.57 \text{ \AA}$, $l = 4 \sim 7$ の共鳴が分離されている。
- (iii) H-Ar: $\epsilon = 4.73 \text{ meV}$, $R_m = 3.49 \text{ \AA}$, $l = 4, 5$ の二つの共鳴がみられる (文献 49)。

て障壁の近傍で振幅が大きくなる。 $|\psi|^2$ は粒子の存在確率を表わすから、古典的には R_0 で径方向の力が 0 になりその点で粒子が引き返すことを意味している (Fig. 6. 2b)。

共鳴準位のエネルギー幅 ΔE とその寿命 τ の間には

$$\tau \Delta E \sim \hbar \quad (6.1)$$

の関係がある。いま波が一回の反射でポテンシャルから出ていくとしても $\tau_0 \sim 10^{-13}$ sec 程度であり $\Delta E \sim 10^{-2}$ eV となる。一方熱エネルギー領域での分子線散乱実験では、得られるエネルギー分解能はやはり $\sim 10^{-2}$ eV 程度であるから、orbiting 共鳴の観測が現在のビーム技術では限界となる。さきのポテンシャル共鳴では一般に $\tau_R \gg \tau_0$ となるので共鳴幅が狭くなりすぎて分離できない^{16b)}。

そこで orbiting 共鳴が精度よく分離されるために有効ポテンシャル V_{eff} に課せられる条件としては; V_{eff} の内側に少なくとも 1 つ以上の束縛状態ができる程度の深さをもたなくてはならないが、その準位の寿命が長くなりすぎないために遠心力ポテンシャルの障壁の高さはできるだけ低く幅も狭いことが必要である。また実際の実験では全断面積の速度依存性を測定するとき glory 干渉の上に重なって現われるから、全断面積に不必要な構造ができないようにできるだけ簡単な分子間ポテンシャルの衝突系を選ぶことも重要である。

以上のことを考慮して Toennies ら⁴⁹⁾ は H-Xe, Kr, Ar について全断面積の測定を行ない、orbiting 共鳴の分離に成功した。衝突ビームとして H 原子を選んだ利点は、準安定状態の混入が少なく ($\leq 0.01\%$) 状態選択器を用いなくてもその殆んどが基底状態であり、希ガスとの衝突ではポテンシャルが一つだけであるから非弾性衝突を起す心配がない。しかも H-Xe, H-Kr, H-Ar では弱く結合して少数の振動準位を作り、H 原子がトンネル効果でポテンシャル障壁を通り抜ける確率が他の原子よりも高いため、各準位の共鳴幅が広がって観測しやすくなることなどが挙げられる。He 原子はトンネル効果は高いが希ガスとの相互作用のポテンシャルが浅すぎるし、Li では十分なポテンシャルは得られてもトンネル効果が低いので orbiting 共鳴の測定には適当でない。

H 原子ビームは液体窒素で冷却した RF イオン源で作成し、さらに機械的なチョッパーを用いた回転速度選択器で速度分布 $\Delta v_1/v_1$ を 9% にしぼった。標的の希

ガスもノズルビーム²⁾を用いて、マッハ数 $M \approx 20$ のとき $\Delta v_2/v_2 = 8.6\%$ 、ビームの空間的拡りの角度 4° を得ている⁵⁰⁾。しかし実際に orbiting 共鳴の観測される相対速度は、このようにして作られた実際のビーム速度よりおそくする必要があるので、Toennies らは二つのビームを 45° で交差させるビーム合流法¹²⁾を用いた。ビーム合流法の利点は、用いるビーム速度より小さい相対速度が得られるだけでなく、相対速度の広がり (Δv_r) がもとのビーム速度の広がり ($\Delta v_1, \Delta v_2$) よりも小さくなることである¹¹⁾。これを用いて最低相対速度 280 m/sec ($E_{cm} \approx 0.4$ meV, $\Delta v_r/v_r = 10\%$) を得ることができた。Fig. 6. 3 に H-Xe, H-Kr, H-Ar のについて全断面積の速度依存性を示す。全断面積全体にわたってみられるゆるやかな山は $N=1$ の glory 干渉によるもので (Fig. 3. 4)、その上に l の異なる orbiting 共鳴が分離して重なっている様子がよくわかる。

その他 Schutte ら⁵¹⁾ も H-Hg で orbiting 共鳴を観測しているが、現在のところ総て H 原子散乱だけで得られている。

7. おわりに

以上重い粒子同士の弾性散乱のうちから、一つのポテンシャルだけが関与する二、三の特徴的な問題について少し詳しく述べてみた。そのほか、二つのポテンシャルが関与する弾性衝突過程でも重要な問題が沢山ある。共鳴電荷交換でみられる $g-u$ 振動やポテンシャルの交差にもとづく Stueckelberg 振動などがその例で、やはりポテンシャルに関する知見が得られる。しかし紙面の都合と時間的制約からこれらの問題はすべて割愛した。話題をしぼったにも拘らず大変散漫なものになってしまったが、少しでも読者の参考になれば幸いである。

文 献

- 1) J. B. Anderson, R. P. Andres and J. B. Fenn, Adv. in Atomic and Molecular Physics, 1, p. 345, Ed. D. R. Bates and I. Estermann (Academic Press, 1965).
- 2) J. B. Anderson, R. P. Andres and J. B. Fenn, Advances in Chemical Physics, X, p. 275, Ed. J. Ross (Interscience Publishers, 1966).
- 3) E. Gustafsson and E. Lindholm, Ark. Fys., 18, 219 (1960).
- 4) H. Von Kock and E. Lindholm, Ark. Fys., 19, 123 (1961).
- 5) Z. Herman, J. Kerstetter, T. Rose and R. Wolfgang, Rev. Sci. Instrum., 40, 538 (1969).

- 6) J. H. Futrell and C. D. Miller, *Rev. Sci. Instrum.*, **37**, 1521 (1966).
- 7) T. Arikawa, T. Mochizuki and G. Miyamoto, *Mass Spectroscopy*, **20**, 11 (1972).
B. R. Turner, H. A. Fineman and R. F. Stebbings, *J. Chem. Phys.*, **42**, 4088 (1965).
- 9) Y. T. Lee, J. D. McDonald, P. R. Le Breton and D. R. Herschbach, *Rev. Sci. Instrum.*, **40**, 1402 (1969).
- 10) R. W. Bickes, Jr. and R. B. Bernstein, *Rev. Sci. Instrum.*, **41**, 759 (1970).
- 11) S. M. Trujillo, R. H. Neynaber and E. W. Rothe, *Rev. Sci. Instrum.*, **37**, 1655 (1966).
- 12) R. D. Rundel, K. L. Aitken and M. F. A. Harrison, *J. Phys.*, **B2**, 954 (1969).
- 13) 高柳和夫, 質量分析, **16**, 195 (1968).
- 14) 蟻川達男・鶴淵誠二, 日本物理学会誌, **32**, 313 (1977).
- 15) 蟻川達男, 応用物理, **43**, 815 (1974).
- 16) (a) R. B. Bernstein, *Advances in Chemical Physics*, X, p. 75, Ed. J. Ross (Interscience Publishers, 1966)
(b) M. A. D. Fluendy and K. P. Lawley, "Chemical Applications of Molecular Beam Scattering". (Chapman and Hall, London, 1973).
- 17) K. W. Ford and J. A. Wheeler, *Ann. Phys.*, **7**, 259 and 287 (1959).
- 18) U. Buck, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1923 and 1929 (1971).
- 19) J. M. Parson, T. P. Schafer, F. P. Tully, P. E. Siska, Y. C. Wong and Y. Y. Lee, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2123 (1970).
- 20) G. E. Ioup and B. S. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **50**, 5009 (1969).
- 21) R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1880 (1962).
- 22) L. I. Schiff, *Phys. Rev.*, **103**, 443 (1956).
- 23) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, London, 1959, p. 416.
- 24) R. K. B. Helbing and E. W. Rothe, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3945 (1968).
- 25) E. W. Rothe and R. K. B. Helbing, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4750 (1968).
- 26) E. W. Rothe and R. K. B. Helbing, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1555 (1970).
- 27) E. W. Rothe and R. K. B. Helbing, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3531 (1969).
- 28) E. W. Rothe and R. K. B. Helbing, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2501 (1970).
- 29) M. Hollstein and H. Pauly, *Z. Physik*, **20**, 10 (1967).
- 30) R. J. Cross and C. J. Malerich, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 481 (1968).
- 31) R. E. Olson and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **49**, 162 and 3367 (1968).
- 32) H. L. Kramer and P. R. LeBreton, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3367 (1967).
- 33) D. R. Herschbach, *Adv. Chem. Phys.*, X, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1966, p. 319 (Ed. J. Ross).
- 34) M. G. Dondi, G. Scoles, F. Tollero and H. Pauly, *J. Chem. Phys.*, **51**, 392 (1969).
- 35) H. Pauly and J. P. Toennies, *Adv. in Atom. and Mol. Phys.*, I, Academic Press, New York, London, 1965, p. 195 (Ed. D. R. Betes and I. Estermann).
- 36) E. A. Mason and L. Monchick, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2221 (1968).
- 37) E. Hundhausen and H. Pauly, *Z. Naturf.*, **19A**, 810 (1964).
- 38) P. Barwig, U. Buck, E. Hundhausen and H. Pauly, *Z. Physik*, **196**, 343 (1966).
- 39) C. Schlier, R. Duren and C. P. Raabe, *Z. Physik*, **214**, 410 (1968).
- 40) H. Pauly and J. P. Toennies, *Methods of Experimental Physics*, **7A**, 277 (1968), Academic Press, New York (Ed. B. Bederson and W. Fite).
- 41) G. A. Herrero, F. M. Nemeth and T. L. Bailey, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4591 (1969).
- 42) R. L. Champion, L. Doverspike, W. G. Rich and E. M. Bobbio, *Phys. Rev.*, **2A**, 2327 (1970).
- 43) L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1087 (1965).
- 44) H. H. Michels, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3834 (1966).
- 45) H. F. Helbig, D. B. Millis and L. W. Todd, *Phys. Rev.*, **A2**, 771 (1970).
- 46) Yu. N. Demkov, V. N. Ostrovskii and N. B. Berezina, *Sov. Phys., JETP*, **33**, 867 (1971).
- 47) Yu. N. Demkov and J. Los, *Phys. Letters*, **46A**, 13 (1973).
- 48) Yu. N. Demkov and V. N. Ostrovskii, *Abstracts of Papers, IX Int. Conf. on Phys. of Atom. and Elect. Collisions*, 1975, p. 1017, Washington Univ. Press.
- 49) J. P. Toennies, W. Welz and G. Wolf, *Abstracts of Papers on the Xth Intl. Conf. On Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Washington Univ. Press, 1975) p. 1007.
- 50) J. P. Toennies, W. Welz and G. Wolf, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2461 (1974).
- 51) A. Schutte, D. Bassi, F. Tommasini and G. Scoles, *J. Chem. Phys.*, **62**, 600 (1975).