

# 窒素分子と低エネルギー電子の衝突断面積

高柳和夫・高橋 旦\*

## Effective Cross Sections for Collision Processes between Molecular Nitrogen and Slow Electrons

By

Kazuo TAKAYANAGI and Tan TAKAHASHI

**Abstract:** Effective cross sections have been compiled for collision processes between molecular nitrogen and electron with the collision energy below 100 eV. This work includes the following new calculations as well as collection of existing data. Energy distribution of the electrons ejected in ionization is estimated by using the experimental photoionization cross section. For production of some singlet excited states, the Born cross section is obtained by making use of the generalized oscillator strengths reported by Lassette and his collaborators. Stopping cross sections have been calculated for vibrational and rotational transitions and also for momentum transfer. Processes which require further study are pointed out.

### 概 要

100 eV 以下の電子と  $N_2$  分子の衝突によって起るすべての主要過程について有効断面積を推定した。まず電離については実測値があるが、二次電子分布がわかっていないので光による電離の実測値を利用して推定した。励起のいくつかについては、Lassette 等が求めた一般化された振動子強度を利用し、Born 近似で計算した。振動励起には Schulz の実験、回転遷移には Geltman-Takayanagi の計算、弾性散乱には Phelps 等の実験の結果を利用し、これらについて阻止断面積を計算した。なお今後さらに研究する必要がある問題を指摘している。

### 1. 序 論

気体の中での電子の振舞いを理解することは、宇宙科学においてとくに重要である。太陽から直接または間接にやってくる紫外線・X線・荷電粒子などが大気に突入すると、そこにある原子や分子に衝突して電離を起こさせる。とび出した二次電子は、さらにほかの原子分子を電離したり励起したりしてエネルギーを失い、最後には正イオンと再結合する。電離層の生成、上層大気におけるエネルギーの収支、観測された電子温度が大気の温度より高いこと、一部の大气光の成因、オーロラの発光機構等々を論ずるときに、いつも登場して重要な役割を受けもつのがこれら比較のおそい電子である。さらに恒星の大气や星間物質でも電子

\* 理化学研究所放射線研究室

は重要な役目をもっているし、実験室においてもプラズマ物理を含む放電科学の広い範囲で電子と気体分子との衝突の知識が要求される。

地球の電離層圏あたりの主成分である  $N_2 \cdot O_2 \cdot O$  やそれらのイオン、もっと外の大気や恒星の大気の主成分となっている  $H \cdot He$  やそれらのイオンが、電子の衝突相手として最も重要なものである。一般にこれらの気体の混合体の中での電子の振舞いを理解するためには、すべての衝突の相手について、起こりうるすべての過程を調べあげなければならない。たとえ直接の目標が電子による電離だけであったとしても、電離の有効断面積のほかにすべての励起断面積も知っていなければならない。なぜならば、電子のもっているエネルギーは電離だけでなく励起にも費されるので、それらの間に競争が行なわれることになるからである。従来の衝突現象の研究では、理論家も実験家も大抵は個々の過程に注目していて、あらゆる過程を同時に考えて総合的に電子の振舞いを知ろうとした例は多くなかったように思われる。

そのような仕事の手はじめとして、この論文では、純粋な  $N_2$  の中で 100 eV 以下のエネルギーをもつ電子が引き起こしうる主要な過程のすべてについて有効断面積を推定することを試みる。それを用いて電子の減速の様子を調べたり、他の気体について同様なことを研究することも計画中で、それらについては別の機会に報告する予定である。

比較的エネルギーの高い粒子が物質中を通過するときには、減速の大きさを阻止能 (Stopping power) で表わすのが普通である。これは粒子のエネルギー  $E$  が、通過した距離  $x$  が増すにつれて、減少する割合で、

$$-\frac{dE}{dx} = \sum_a N \sigma_a (\Delta E)_a \quad (1)$$

で与えられる。 $N$  は単位体積中の分子数、 $\sigma_a$  は  $a$  という型の衝突の有効断面積で  $E$  の関数、 $(\Delta E)_a$  はそのような衝突一回について失う平均エネルギーである。

$$S_a = \sigma_a (\Delta E)_a \quad (2)$$

のことを阻止断面積 (stopping cross section) とよぶ。衝突は連続的に起こるわけではないし、一回の衝突で失うエネルギーも無限小ではないが、入射粒子がもっているエネルギー  $E$  にくらべてごく小さければ、連続的にエネルギーを失っていくとしても大きな間違いにはならない。しかし本論文で扱う 100 eV 以下の電子についてみると、電子のもっているエネルギー  $E$  のかなりの部分が一回の衝突で失われるので連続減速の考え方は適当でない。沢山の電子が 100 eV のエネルギーで一斉に気体にとび込んだとしても、少したったあとの個々の電子のエネルギーは非常にばらついてしまい。平均エネルギーというものがあまりよい代表値ではなくなるであろう。ただし電子がごくおそくなって、振動励起・回転励起・弾性散乱などだけでエネルギーを失うようになると、 $(\Delta E)_a$  がごく小さいので、再び阻止断面積  $S_a$  がある程度有用になってくる。そこでこれらの過程に対しては本論文でも  $\sigma_a$  のほかに  $S_a$  も計算しておくことにする。

次節では第 3 節以下で必要となる  $N_2$  の諸性質の簡単なまとめを与え、あとの各節で電子状態の励起・電離・振動励起・回転遷移・弾性散乱の各断面積を求め、おわりにそれらの比較を行なう。ここで問題としているエネルギー領域では、純粋に理論的な計算で正確な断面

積を求めることはきわめて困難である。それで実測値があるものについてはできるだけそれを活用し、足りないところを理論的に推定するという方針で進むことにする。

この論文と類似の性格をもった仕事として、Green と Barth [177] によるものがあげられるが、彼らの行なった断面積推定は相当荒っぽいやり方によつていので満足できるものではない。

## 2. N<sub>2</sub> 分子の諸性質

窒素の原子核には質量数 14 のものと 15 のものがあるが、天然に見出されるもののうち 99.64% までは質量数 14 であるから、ここでもそれだけを考えることにする。それで、原子の質量は  $M_N = 2.3250 \times 10^{-23} \text{g} = 2.5524 \times 10^4 \text{a. u.}$  である。1 a. u. (原子単位) の質量とは電子の静止質量  $m$  のことである。以下 N<sub>2</sub> の質量を  $M$  と書くことにすると

$$\frac{m}{M} = (5.1048 \times 10^4)^{-1} = 1.9589 \times 10^{-5} \quad (3)$$

この値は弾性散乱に対する阻止断面積を求めるときに必要となる。

つぎに基底状態にある N<sub>2</sub> の若干の定数をあげておく。まず平衡核間距離は

$$R_e = 1.094 \text{ \AA} = 2.067 a_0 \quad (4)$$

である。 $a_0$  は Bohr 半径。解離エネルギーは 7.373 eV。

一般に二原子分子の振動・回転のエネルギーは近似的に

$$E_{v,J} \cong \hbar \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v J(J+1) \quad (5)$$

と書かれる。 $\hbar$  は Planck の定数を  $2\pi$  で割ったもの。 $v$  は振動量子数、 $J$  は回転量子数で、ともに 0 または正の整数値をとる。(5) の第一項は調和振動子のエネルギーの式になっており、第二項は非調和性の補正項。第三項は回転エネルギーである。回転定数  $B_v$  は

$$B_v \cong B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (6)$$

と書かれる。 $B_e$  は核間距離が  $R_e$  に固定されているときの回転定数で

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}, \quad \mu = \frac{M_N M_N}{M_N + M_N} = \frac{1}{2} M_N \quad (7)$$

の関係にある。(6) の第二項は振動している分子の平均の核間距離が  $R_e$  からはずれるための補正を表わす。

振動は室温ではほとんどすべての分子が  $v=0$  の状態にあるが、1000°K をこえると  $v=1$  のものの数もかなり多くなってくる。 $v=0$  から  $v=1$  への励起エネルギーと、 $v=1$  から  $v=2$  への励起エネルギーを (5) から求めるとそれぞれ  $\hbar \omega_e(1-2x_e)$ ,  $\hbar \omega_e(1-4x_e)$  となる。以上の各式に現われた諸定数の値を表 1 に示す。これは文献 [1] の数値をもとにして計算されたものである。

つぎに、入射電子が遠くにあるとき、それと窒素分子の間の相互作用のポテンシャルは

$$-\frac{\alpha e^2}{2r^4} - \left( \frac{Qe}{r^3} + \frac{\alpha' e^2}{2r^4} \right) P_2(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{R}}) \quad (8)$$

表 1 基底状態にある  $N_2$  分子の振動・回転の諸定数

|                         | eV                       | a. u. (1 a. u. = 27. 21 eV) |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| $\hbar\omega_e$         | 0. 29254                 | $1. 0751 \times 10^{-2}$    |
| $\hbar\omega_e x_e$     | 0. 001792                | $0. 00659 \times 10^{-2}$   |
| $\hbar\omega_e(1-2x_e)$ | 0. 28896                 | $1. 0619 \times 10^{-2}$    |
| $\hbar\omega_e(1-4x_e)$ | 0. 28537                 | $1. 0488 \times 10^{-2}$    |
| $B_e$                   | $2. 492 \times 10^{-4}$  | $9. 158 \times 10^{-6}$     |
| $\alpha_e$              | $0. 0232 \times 10^{-4}$ | $0. 0852 \times 10^{-6}$    |
| $B_0$                   | $2. 481 \times 10^{-4}$  | $9. 117 \times 10^{-6}$     |

と書かれる.  $\mathbf{r}$  は分子の中心から電子へ引いた位置ベクトル,  $-e$  が電子の電荷,  $\hat{\mathbf{r}}$  は  $\mathbf{r}$  方向の単位ベクトル,  $\hat{\mathbf{R}}$  は分子軸方向の単位ベクトルで,  $P_2$  は Legendre 多項式,  $Q$  は分子の電氣的四重極能率,  $\alpha$  と  $\alpha'$  は分子の分極率の球対称部分と非球対称部分である. 分子軸方向およびそれに垂直な方向の分極率を  $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$  とすると

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \quad (9)$$

$$\alpha' = \frac{2}{3}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$$

である. Bridge と Buckingham [178] によると

$$\alpha = 1. 767 \text{ \AA}^3 = 11. 92 \text{ a. u.} \quad (10)$$

$$\alpha' = 0. 471 \text{ \AA}^3 = 3. 17 \text{ a. u.}$$

である. [Takayanagi-Geltman [88], [89] は Landolt-Bernstein の表に出ている値  $\alpha = 12. 00$  a. u.,  $\alpha' = 4. 20$  a. u. を用いた.] (10) を求めるとき行なった実験では波長  $6328 \text{ \AA}$  の光を用いている. 以下で述べるように,  $N_2$  の励起電子状態のうち最も低いと考えられるものは  $6 \text{ eV}$  以上の高さにあるので, 光の異常分散はずっと波長の短い紫外部ではじめて見られる. それだから, 可視光できめた  $\alpha$  はほぼ静電場をかけたときと同じ値と考えられ, おそい電子が入射したときの分子の分極を知るにはこの値を用いて大きな誤りはなからう. むしろ分極による力が近距離ではどうなっているかわからないという点が大きな困難になってくる.

入射電子が速いときに標的分子の分極の影響を見るには, もっと短波長の光に対応する分極率を用いた方がよいと思われる. そのとき現われる分散は電子による標的励起の可能性と密接に結びついているはずであるが, その関係についてまだくわしい研究はされていない.

(8) 式に出てくる  $Q$  は

$$Q = \int q(\mathbf{r}') \mathbf{r}'^2 P_2(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}') d\mathbf{r}' \quad (11)$$

で定義される.  $\mathbf{r}'$  は分子中心からの位置ベクトル,  $q$  は分子内の電荷密度 (核電荷を含む) を表わす.  $Q$  の測定も多くの人によって行なわれているが, ここでは Poll [179], Ketelaar 達 [180] による値

$$Q = -1. 5 \times 10^{-26} \text{ esu} = -1. 1 \text{ a. u.} \quad (12)$$

をあげておく。

$N_2$ ,  $N_2^+$  の励起電子状態にどんなものがあるか, その断熱ポテンシャル曲線や推定される電子配置はどうかなどについては Herzberg の本その他 [参考文献リストの I に属する五つの文献] によつてかなりくわしく知ることができる. 分子軌道に電子をあてはめていくと, 出発点になる基底状態の  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  ではほぼ

$$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2 \quad (13)$$

のような電子配置であると考えられる. これより上のあいている軌道としては  $\pi_g 2p$ ,  $\sigma_u 2p$  などがつづいている. 核間距離が  $1.4 \text{ \AA}$  よりも大きいところでは,  $\pi_u 2p$  は  $\sigma_g 2p$  よりもエネルギーが高くなっている [3]. 次節での考察の基礎となるので, 表 2 および表 3 に  $N_2$  と  $N_2^+$  とのおもな励起状態の電子配置 [2] [3], 励起エネルギー (基底状態の  $v=0$  の振動準位から励起状態の  $v=0$  準位までのエネルギー差) [1], および平衡核間距離  $R_e$  (ポテンシャル曲線の極小点がどのくらいずれているかを知るのに必要) [1] を示す.

つぎに電子衝撃で光の放出を起す場合にその強度を知るには, 特定の電子状態が励起される有効断面積のほかにその状態からもっと下の特定の状態へ光を出してうつる確率も知って

表 2  $N_2$  のおもな電子状態

|                  | 電子配置*)                | 励起エネルギー (eV) | 平衡核間距離 $R_e$ (Å) |
|------------------|-----------------------|--------------|------------------|
| 一重項状態            |                       |              |                  |
| $u^1\Sigma_u^+$  |                       | 14.95        | 1.50             |
| $h^1\Sigma_u^+$  | (3200+4d $\sigma_g$ ) | 13.98        | 1.20             |
| $r^1\Sigma_u^+$  |                       | 13.75        | (1.50)           |
| $q^1\Sigma_u^+$  | (3030)                | 13.62        | 1.46             |
| $p^1\Pi_u$       | (3120)                | 13.44        | 1.41             |
| $m^1\Pi_u$       | (3120)                | 13.06        | 1.33             |
| $p'^1\Sigma_u^+$ | 4100+4p $\sigma_u$    | 12.93        | 1.12             |
| $b'^1\Sigma_u^+$ | (3210)                | 12.85        | 1.44             |
| $b^1\Pi_u$       |                       | 12.58        | (1.31)           |
| $j^1\Sigma_u^+$  | (4101)                | 12.50        | 1.28             |
| $a^1\Pi_g$       | 4110                  | 8.55         | 1.213            |
| $X^1\Sigma_g^+$  | 4200                  | 0            | 1.098            |
| 三重項状態            |                       |              |                  |
| $E^3\Sigma_g^+$  | 4100+3s $\sigma_g$    | 11.87        | (1.12)           |
| $C^3\Pi_u$       | 4210- $\sigma_u 2s$   | 11.05        | 1.148            |
| $B^3\Pi_g$       | 4110                  | 7.39         | 1.212            |
| $A^3\Sigma_u^+$  | 3210                  | 6.22         | 1.293            |

括弧に入れたものは不確実.

\*) 電子配置の欄に示した数字は, 電子配置がほぼ

$$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^{n_1}(\sigma_g 2p)^{n_2}(\pi_g 2p)^{n_3}(\sigma_u 2p)^{n_4}$$

で表わされるとしたときの  $n_1, n_2, n_3, n_4$  を表わす.

表 3  $N_2^+$  のおもな電子状態

|                 | 電子配置*)   | 励起エネルギー**(eV) | 平衡核間距離 $R_e$ (Å) |
|-----------------|--|---------------|------------------|
| $C^2\Sigma_u^+$ | $\left\{ \begin{array}{l} 3110 \\ 4200-\sigma_u 2s \end{array} \right\}$ | (8.012)       | 1.21             |
| $D^2\Pi_g$      | $\left\{ \begin{array}{l} 2210 \\ 4010 \end{array} \right\}$             |               |                  |
| $B^2\Sigma_u^+$ | $\left\{ \begin{array}{l} 4200-\sigma_u 2s \\ 3110 \end{array} \right\}$ | 3.157         | 1.075            |
| $A^2\Pi_u$      | 3200   |               |                  |
| $X^2\Sigma_g^+$ | 4100   | 0             | 1.116            |

\*) 数字の意味は表 2 と同じ.

\*\*)  $N_2^+$  の基底状態から測ったエネルギー.  $N_2$  の基底状態から測るには  $N_2$  の電離エネルギー 15.58 eV を加えればよい.

いなければならない. 許容遷移についていえば, 状態  $a$  ( $\equiv n', v', J', M'$ , ただし  $n'$  は電子状態,  $v'$  は振動状態  $J', M'$  は回転状態を表わす量子数) から  $b$  ( $\equiv n'', v'', J'', M''$ ) へおちる遷移確率は

$$A(a \rightarrow b) = \frac{4(\Delta E)^3}{3\hbar^4 c^3} |\mathbf{P}_{ab}|^2 \quad (14)$$

与えられる.  $\Delta E$  は上下の準位のエネルギー差,  $c$  は光速,  $\mathbf{P} = \sum_i z_i e \mathbf{r}_i$  は分子の電気的二重極能率 ( $z_i e$ ,  $\mathbf{r}_i$  は分子内  $i$  番目の粒子の電荷と位置ベクトル),  $\mathbf{P}_{ab}$  はその行列要素である. この  $\mathbf{P}_{ab}$  を用いて,  $x$  方向の偏光に関する振動子強度

$$f_{ba}^x = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\Delta E}{e^2} |(P_x)_{ab}|^2 \quad (15)$$

や, 平均の振動子強度

$$f_{ba} = \frac{1}{3} (f_{ba}^x + f_{ba}^y + f_{ba}^z) = \frac{2m}{3\hbar^2} \frac{\Delta E}{e^2} |\mathbf{P}_{ab}|^2 \quad (16)$$

が定義できる.  $m$ ,  $-e$  はそれぞれ電子の質量, 電荷である. なお準位  $a$ ,  $b$  がそれぞれ  $g_a$ ,  $g_b$  重に縮退しているときは,  $a$  に属する一つの状態  $i$ ,  $b$  に属する一つの状態  $j$  の間で行列要素  $\mathbf{P}_{ij}$  を計算し,

$$A(a \rightarrow b) = \frac{4(\Delta E)^3}{3\hbar^4 c^3 g_a} \sum_{i,j} |\mathbf{P}_{ij}|^2 \quad (17)$$

$$f_{ba} = \frac{2m}{3\hbar^2} \frac{\Delta E}{e^2} \frac{1}{g_b} \sum_{i,j} |\mathbf{P}_{ij}|^2 \quad (18)$$

を用いなければならない.

測定または計算された  $A$  や  $f$  のいくつかは文献 [15]~[26] にのっている. しかし一つの遷移に対して測定者によりかなり違う値が得られているものもあり, おもな遷移については今後さらに精密な測定が行なわれることが望まれる.

二つの電子状態の間の遷移で, はじめとおわりの振動状態  $v'$ ,  $v''$  の組み合わせにより多数のバンドができる. この band system の中での個々のバンドの強度は

$$\left| \int \phi_{v'} P_{ab}(R) \phi_{v''} R^2 dR \right|^2$$

に比例する。  $\phi_{v'}$ ,  $\phi_{v''}$  は振動の波動関数,  $P_{ab}(R)$  は  $\mathbf{P}$  をはじめとおわりの電子状態を表わす関数ではさんで積分して得られるベクトルの大きさである。分子回転の影響は小さいとして無視し, 一次元振動子の波動関数を  $\chi_{v'}$ ,  $\chi_{v''}$  とすれば  $\phi_{v'} = \chi_{v'}/R$  等である。さらに  $P_{ab}(R)$  はあまり  $R$  によつて変わらないとしてそこに  $R$  の代表値  $\bar{R}$  に対する値を入れ積分の外へ出してしまふと, 上式は

$$\left| P_{ab}(\bar{R}) \int \chi_{v'} \chi_{v''} dR \right|^2$$

となる。  $\bar{R}$  としては通常 r-centroid と呼ばれる

$$\bar{R} = \int \chi_{v'} \chi_{v''} R dR / \int \chi_{v'} \chi_{v''} dR \quad (19)$$

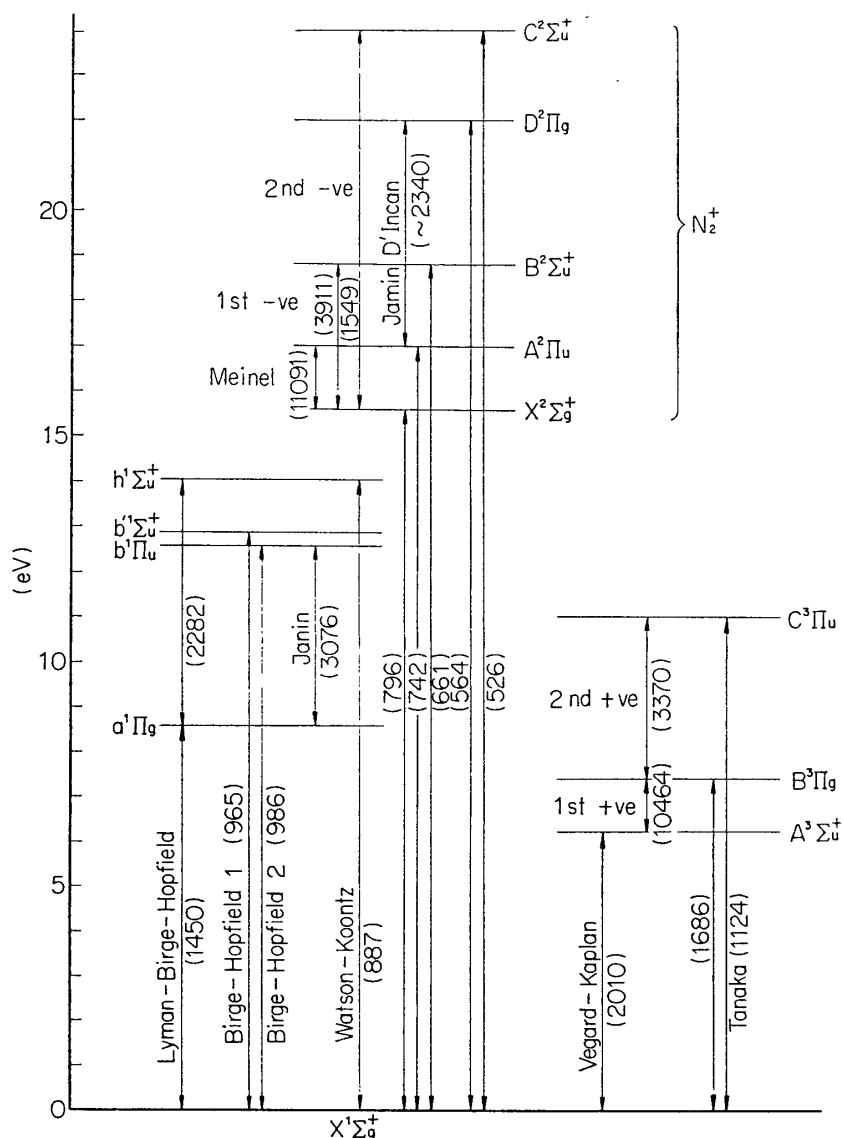
が用いられる。

$$q_{v'v''} \equiv \left| \int \chi_{v'} \chi_{v''} dR \right|^2 \quad (20)$$

はいわゆる Franck-Condon 因子で,  $N_2$  では多くの遷移に対してその値が計算されている。従来は上下の断熱ポテンシャル曲線を Morse 曲線で近似してその固有関数同志の重なりを計算したものが多かったが, この頃は分光学的資料からきめられてもっと実際に近いと思われるポテンシャル曲線に対して Schrödinger 方程式を数値的にといて  $\chi_{v'}$ ,  $\chi_{v''}$  を出し  $q_{v'v''}$  を計算している例が多く見られる。  $q_{v'v''}$  の数表を与えている文献を [27]~[47] に示す。表4にはその索引が与えてある。なお  $N_2$ ,  $N_2^+$  のおもなエネルギー準位と, それらの間のおもな遷移を第1図に示してある。

表4 Franck-Condon 因子の文献索引

| 遷 移         |                         | 文 献 番 号                                 |
|-------------|-------------------------|---|
| $N_2$       | Lyman-Birge-Hopfield    | [32] [33] [34] [36] [40] [43] [44]      |
|             | first positive          | [29] [31] [34] [39] [43] [45] [46]      |
|             | second positive         | [28] [29] [31] [34] [37] [38] [43] [45] |
|             | Vegard-Kaplan           | [29] [33] [34] [36] [43] [44] [46]      |
|             | Tanaka (X-C)            | [36] [43] [44]                          |
|             | X-B                     | [36] [44]                               |
| $N_2^+$     | first negative          | [27] [29] [34] [38]                     |
|             | second negative         | [36] [40] [47]                          |
|             | Meinel                  | [30] [34]                               |
|             | Janin d'Incan           | [35] [36] [40]                          |
| $N_2-N_2^+$ | $N_2(X)-N_2^+(C, D)$    | [36]                                    |
|             | $N_2(X)-N_2^+(X, A, B)$ | [34] [36] [41]                          |

第 1 図  $N_2$  および  $N_2^+$  のおもなエネルギー準位

振動の基底状態を示している。括弧に入れた数字は band origin の波長を Å 単位で示したもので、band head の値とは少し異なる。

### 3. 電子状態の励起

$N_2$  には表 2 に示したものをはじめ無数に励起状態がある。これらのうちのどれが電子衝撃で励起されやすいかを知る一番よい方法は、直接おそい電子をあてる実験をして、そのエネルギー損失をあらゆる散乱方向で調べることであろう。特定の方向（たとえば散乱角 0 の方向）についてエネルギー損失をしらべている例はあるが、あらゆる方向で調べて断面積の絶対値まで出している例はまだない。いずれ技術的な問題が解決されてそのような測定もできるようになるであろうが、今のところはもう少し間接的な方法で推定するほかはない。一つは電子をあてて出てくる光を調べ、特定の励起状態が作られていることを確認する方法



である。これはカスケードの効果がどの位あるかを正確に推定しにくいいため得られた結果が不確実な場合もでてくるが、従来よく用いられてきた方法である。この方法で調べられているのは first positive および second positive の両バンドで、これからそれぞれ  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$  状態の励起断面積が導かれている。

これらの断面積を理論的に出すことは容易でない。それは分子の電子状態を表わす波動関数を必要な精度で求めることが困難であるほか、二つ以上の中心をもつ散乱体による入射電子の波のひずみを取扱うことが容易でないことによる。現在のところ実行可能な唯一の計算方法は Born 近似であろう。ここでも分子の波動関数の不正確さが邪魔になるが、光学的な遷移確率がわかっているときは（したがって光学的に許された遷移に限る）、それをたよりにある程度の改善を行なうことができる（後述）。一方 Born 近似はいま問題にしている 100 eV 以下のエネルギー領域ではあまり正確な近似ではない。しかし光学的に許された遷移では、経験によると Born 近似は悪いといっても factor 2 とは間違っていないことが多い。threshold のすぐ近くではもっと悪くなる場合もあるが、多くの目的には factor 2 以内の正確さで断面積がわかれば十分なので、以下 Born 近似を用いた断面積の推定について述べ、それを  $N_2$  の一重項励起に応用することにする。

分子の波動関数はかなりよい近似で電子状態の関数と振動・回転の関数の積の形に書ける。いわゆる断熱近似である。このような近似で衝突の前とあとの分子状態を表わすと、Born 近似の断面積は

$$\sigma(0 \rightarrow n) = \frac{8\pi}{k_0^2 a_0^2} \int_{|k_0 - k_n|}^{k_0 + k_n} q \cdot |\varepsilon_{n0}(\mathbf{K})|^2 \frac{dK}{K^3} \quad (21)$$

と書ける。 $k_0$ ,  $k_n$  は入射電子および散乱された電子の波数ベクトルであり、 $\mathbf{K} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_n$  である。 $\varepsilon_{n0}$  は

$$\varepsilon_{n0}(\mathbf{K}) = \sum_s \int e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_s} \Psi_n^* \Psi_0 d\tau \quad (22)$$

で定義される。 $q$  はさきに定義した Franck-Condon 因子で、分子のはじめとおわりの状態の振動関数の重なり積分の平方である。 $\mathbf{r}_s$  は分子内の  $s$  番目の電子の位置ベクトル、 $\Psi_0$  と  $\Psi_n$  ははじめとおわりの分子の電子状態の固有関数である。 $\int \dots d\tau$  は分子内電子の座標についての積分を表わす。(22) はもともと分子と入射電子の相互作用の行列要素を変形してでてきたものである。今用いている近似の下では、入射電子と核の相互作用は電子状態の遷移に役立たず、残りの相互作用  $\sum_s (e^2/|\mathbf{r}_s - \mathbf{r}|)$  が (22) を与える。(22) は分子の向きの関数であるが、(21) の  $|\varepsilon_{n0}|^2$  はそれを分子の向きで平均したものであると考えることにする。なお  $\Psi_0$  や  $\Psi_n$  は核間距離によっても若干変るが、(22) を計算するときには  $R$  は一定、たとえば (19) で定義した  $\bar{R}$  に等しいとしておけばよい。

一般化された振動子強度はつぎの式で定義される。

$$F_{ba}(K) = (E_a - E_b) \frac{2m}{\hbar^2} \frac{|\varepsilon_{ab}(K)|^2}{K^2} q \quad (23)$$

$E_a$ ,  $E_b$  は状態  $a$ ,  $b$  にある分子のエネルギーである。(22) に注意すると

$$\lim_{K \rightarrow 0} F_{ba}(K) = f_{ba} \quad (24)$$

であることがわかる。本来ならこの極限はベクトル  $\mathbf{K}$  方向の偏光に関する光学的振動子強度  $f_{ba}^{\mathbf{K}}$  を与えるが、いまは  $|\varepsilon_{ba}(K)|^2$  を分子の向きで平均したものと考えるので、 $\mathbf{K}$  の向きによらない平均の  $f_{ba}$  が得られる。

(23) を用いると (21) は

$$\sigma(0 \rightarrow n) = \frac{8\pi}{k_0^2} \frac{R_y}{E_n - E_0} \int_{|k_0 - k_n|}^{k_0 + k_n} F_{0n}(K) \frac{dK}{K} \quad (25)$$

となる。ただし  $R_y = e^2/2a_0 \cong 13.6 \text{ eV}$  である。さきに述べたように分子の波動関数は正確に求めることが困難なので  $F_{0n}(K)$  を理論的に計算したとしてもその値がどのくらい正確であるかが心配になる。そのようなときに光学的な振動子強度がわかっているならば (24) によって理論的な  $F_{0n}$  の可否が調べられるし、もしくいちがっていれば計算された  $F_{0n}$  にある定数をかけて少くも  $K$  の小さいところでは正しい値にすることができる。

一番よいのは実験的に  $F_{0n}(K)$  を求めることである。それには微分断面積を測定するとよい。単位立体角当りの微分断面積は

$$\frac{k_n}{k_0} \frac{4R_y}{E_n - E_0} \frac{F_{0n}(K)}{K^2} \quad (26)$$

で与えられる。(散乱角は  $\mathbf{k}_0$  と  $\mathbf{k}_n$  のなす角であり、 $K$  は  $|\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_n|$  であることに注意) 高い入射エネルギーで、非弾性散乱の微分断面積 (26) を広い角度範囲で測定すれば、広い  $K$  の範囲での  $F_{0n}(K)$  が得られることになる。一旦これが得られたなら、ほかの入射エネルギーに対して (25) から断面積を計算することは容易である。最近 Lassette 達は  $\text{N}_2$  をはじめ多くの気体に数百 eV の電子線をあて、 $F_{0n}$  を求めている。ここではそれを利用して低い入射エネルギーにおける有効断面積を推定することにする。

なお  $\varepsilon_{ab}$  の (22) 式で指数関数を

$$\sum_s e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_s} = 1 + i \sum_s \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_s - \frac{1}{2} \sum_s (\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_s)^2 + \dots \quad (27)$$

のように展開すると、第一項は 0 となり ( $\Psi_n$  と  $\Psi_0$  の直交性!), 第二項から前述の光学的振動子強度、したがって電氣的二重極ふく射の確率が出てくる。もしそれが 0 であれば (つまり禁止遷移) その次の項をしらべなければならないが、この項は電氣的四重極ふく射の確率と密接に結びついている。(Garstang [181]) なお (27) のような展開をしたときの  $F$  の収束性について Lassette [182] が議論している。

以上の方法は電子交換を伴う遷移には適用できない。したがって  $\text{N}_2$  の三重項状態の励起には使えない。このような場合において、Born 近似に相当する近似は Born-Oppenheimer の近似 (略して BO 近似) であるが、この近似によって計算された断面積は実測値との一致がはなはだよくないことがわかっている [183]。しかし最近になって、Moiseiwitsch 達 [184]~[186] や、Ochkur その他 [187]~[195] によって BO 近似の改善が試みられており、今後電子交換を伴う励起についても実測値の簡単な分析ができるようになるかもしれない。ただしこの種の過程の断面積は入射エネルギーが増すとともにどんどん小さくなる傾向があるので、実験しやすい高い入射エネルギーのところでは有益な情報を得ることは困難であ

と思われる。

以下  $N_2$  についての励起断面積を推定しよう。関係文献は [102]~[124] および [162]~[164] である。

#### 一重項—一重項遷移

Lassetre 達 [114] [120] は約 500 eV の電子線が  $N_2$  の中を通るときうけるエネルギー損失のスペクトルをしらべ、そこに現われた各ピークに対して一般化された振動子強度  $F_{ba}(K)$  を求めている。しかし分解能には限度があるため、得られているスペクトルの一つは必ずしも一つの電子状態に対応しているわけではなく、いくつもの電子状態のいろいろな振動状態がそこに含まれていると見られる。この程度の入射電子エネルギーでのエネルギー損失スペクトルは紫外線吸収とほぼよい対応がついているはずなので、分解の程度のよい紫外線吸収のスペクトル [10] を参考にしてどの電子状態がおもにきいているを推定するのがよい。

以下エネルギー損失を  $\Delta E$  と書くことにする。Lassetre 達が見出した  $\Delta E=9.10$  eV のピークは  $N_2(a^1\Pi_g)$  の励起であると考えられる。その理由の一つは、得られた  $F_{ba}(K)$  を  $K \rightarrow 0$  に外挿するとほぼ  $K^2$  に比例して 0 になり、電気的四重極ふく射に対応していることを示している点にある。また Franck-Condon 因子からみると、 $N_2$  の基底状態からの遷移は  $a^1\Pi_g$  の  $v \cong 3$  あたりへ最も起りやすく、 $v=0$  までの励起エネルギー 8.55 eV (表 2) より約 0.7 eV 上にピークができることになって観測された  $\Delta E$  と符合する。また  $a^1\Pi_g$  以外にはそれらしい電子状態が知れてないなどから、この identification は確実と思われる。

つぎに  $\Delta E=12.85$  eV を中心とするピークのあたりには、 $j, b, b', p', m$  など多くの励起状態があり、そのうちのどれがきいているかが問題になる。紫外線吸収の方を見るとこのうち  $b^1\Pi_u$  が最も強いので、これがおもに寄与していると思われる。Green と Barth [177] も同じように結論している。エネルギー幅 0.04 eV の 33 keV の電子線を用いて Geiger と Stickel [116] が調べたエネルギー損失スペクトルも、 $b$  状態が  $12.5 < \Delta E < 13$  eV あたりで最も重要であることを明瞭に示している。ただ紫外線吸収では振動準位  $v=2$  が最も強く作り出されているのに、Franck-Condon 因子や、Geiger 達の電子衝撃からみると、 $v=0 \sim 5$  では  $v$  が増すほど励起確率が増している。この相違は主として紫外線吸収法の性格からくる精度の限界と結びつくもので、とくにスペクトルに多数の鋭いピークがあるときには電子線を用いて得られた結果の方が信頼度が高いと思われる (この点について井口道生氏の御教示を頂いた)。なお Heideman 達 [123] が 15.7 eV, 35 eV などのおそい入射電子のエネルギー損失をしらべた結果、12 eV より一寸大きい  $\Delta E$  をもつピークが一つ見つかった。これは  $i$  状態とよばれているものであると思われる。Lassetre 達の実験では  $b^1\Pi_u$  のピークのすそにかくれていると考えられるが、 $b$  の threshold に近い 13~15 eV では  $i$  の方が重要であろう。

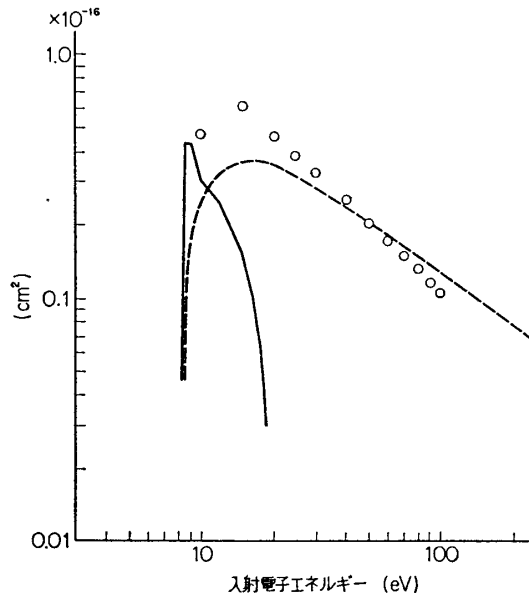
つぎの  $\Delta E=13.99$  eV に極大をもつピークにも、沢山の電子状態が関与している可能性がある。Green と Barth [177] はこれを  $h$  状態と考えているが、紫外線吸収 [10] からみるとむしろ  $r^1\Sigma_u^+$  が主であると思われる。Lassetre 達が求めた  $F_{ba}(K)$  は 13.6 eV から 15.0 eV までの間の積分値である。紫外線吸収はこの領域であまり強くない。それに反し電子衝撃 [120] ではかなりの励起が起っていて、 $r$  状態が強く励起されているほか、 $h, o$  や、 $N_2^+(X)$  に収束する Rydberg 系列に属する準位などが若干まざっているようである。

以上が電離エネルギー以下にあるおもな一重項準位の励起である。これらの状態の励起に伴って出る光はいずれも可視部にはないので、光の強度から励起断面積を求めることは今まで行なわれていない。今後紫外部での光の放出の測定が行なわれることが望ましい。

上記の三つの  $\Delta E$  に対し Lassette 達の与えた  $F_{ba}(K)$  を用い、(25) によって有効断面積を求めた結果を表 5 および図 2, 3, 4 に示す。図には比較のために Green と Barth [177] が推定した値および Engelhardt 達 [113] が swarm experiment から求めた結果も示してある。electron swarm を用いる実験を分析した結果はその性格上あまり正確な知識を供給して

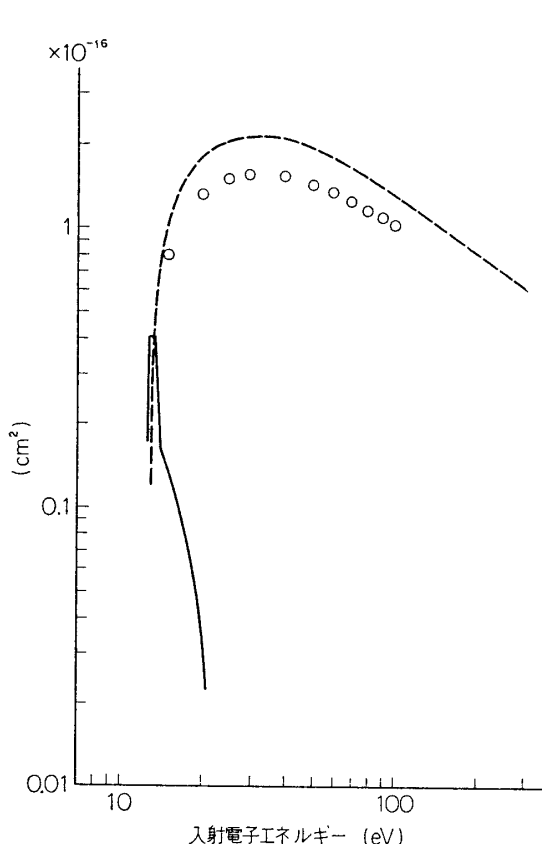
表 5 一重項状態の励起断面積 (単位  $a_0^2$ )

| $\Delta E$     | $\left\{ \begin{array}{l} \text{eV} \\ \text{a. u.} \end{array} \right.$ | 9.10   | 12.85  | 13.99  |
|----------------|--|--------|--------|--------|
|                |  | 0.3345 | 0.4723 | 0.5142 |
| 入射電子エネルギー (eV) | 10   | 1.65   | —      | —      |
|                | 15   | 1.97   | 2.81   | 1.28   |
|                | 20   | 1.63   | 4.62   | 3.03   |
|                | 25   | 1.36   | 5.23   | 3.54   |
|                | 30   | 1.16   | 5.40   | 3.71   |
|                | 40   | 0.897  | 5.22   | 3.62   |
|                | 50   | 0.730  | 4.94   | 3.42   |
|                | 60   | 0.615  | 4.63   | 3.21   |
|                | 70   | 0.531  | 4.33   | 3.01   |
|                | 80   | 0.467  | 4.06   | 2.82   |
| 90             | 0.415  | 3.83   | 2.66   |        |
| 100            | 0.377  | 3.60   | 2.52   |        |

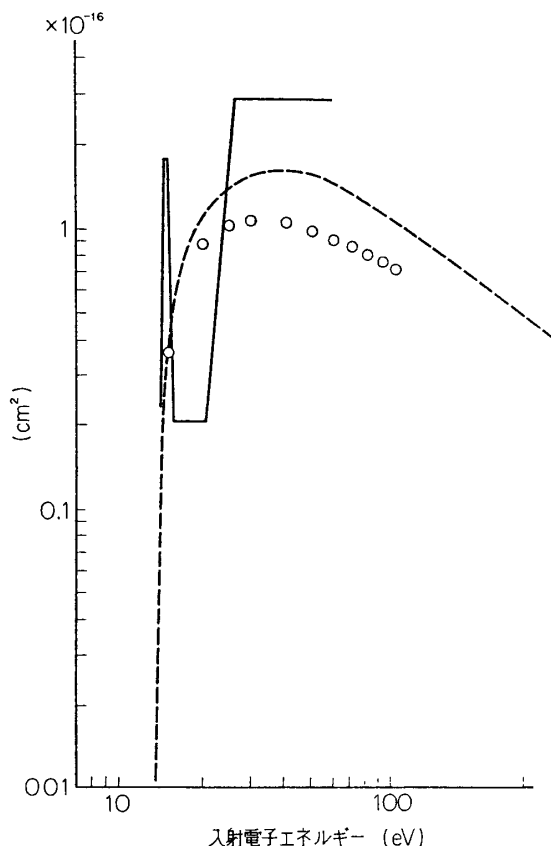


第 2 図  $N_2(a^1\Pi_g)$  の励起断面積

小さい丸は、Lassette 達が出した  $F_{ba}(K)$  を用い (25) 式で計算した値。実線は Engelhardt 達 [113] の値。破線は Green と Barth [177] の推定値。

第 3 図  $N_2(b^1\Pi_u)$  の励起断面積

小さい丸は, Lassette 達が出した  $\Delta E=12.85$  eV に対する  $F_{ba}(K)$  を用い, (25) 式で計算した値. 実線は Engelhardt 達 [113] が  $\Delta E=12.5$  eV に対して得た値. 破線は Green と Barth [177] の推定値.

第 4 図  $\Delta E=14$  eV 付近の準位の励起断面積

小さい丸は, Lassette 達が出した  $\Delta E=13.99$  eV に対する  $F_{ba}(K)$  を用い, (25) 式で計算した値. 実線は Engelhardt 達 [113] が  $\Delta E=14.0$  eV に対して得た値. 破線は Green と Barth [177] が推定したもので, 彼らが  $h^1\Sigma_u^+$  状態の励起と称しているもの.

くれない. とくにエネルギーの高いところでは信用できない. 比較的能量の低いところで得られた断面積の大きさがほぼ合っていればよしとすべきである. なお Lassette 達は  $K^2 \leq 2$  a. u. の範囲で  $F_{ba}(K)$  の値を与えているだけなので, (25) 式を用いて積分するときにはなんらかの方法で彼らの得た値を  $K$  の大きい方へ外挿しなければならない. われわれは  $F(K)/K^2$  が  $K$  の大きい方で

$$\frac{A}{(K^2+a)^n} \text{ または } Be^{-bK^2}$$

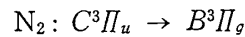
で近似できるとして Lassette 達の値にできるだけなめらかにつながるようにして外挿した. 幸い  $K^2 > 2$  a. u. の領域は (25) の積分にほんの少しきり寄与しないので, 外挿の誤りからくる誤差は小さいと思われる.

### 一重項-三重項遷移

基底状態と多重度を異にする励起状態は, 入射電子と分子内電子の交換によってのみ可能となる. この種の過程は Lassette 達のような高い入射エネルギーの実験ではほとんど起ら

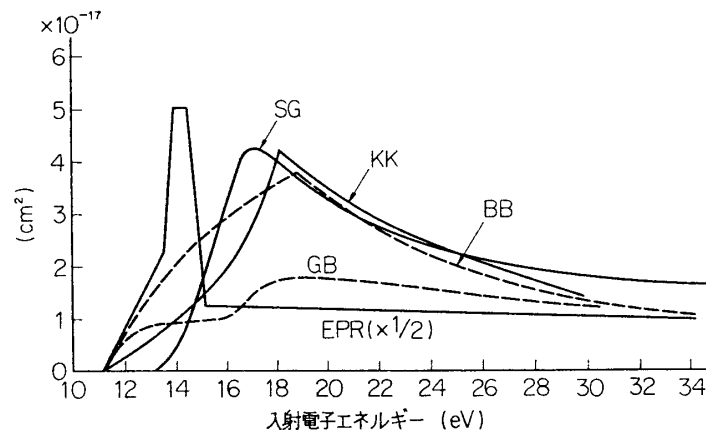
ない。三重項励起はずっと低い入射エネルギーの電子を用いて実験しないと観測されない。

Thieme [103], Langstroth [105], Hermann [107], Stewart 達 [108], Kishko 達 [109] [111] はいわゆる second positive band system



の光を観測している。より上の状態からのカスケードの影響が小さいとすると、これらの実験から  $C^3\Pi_u$  状態の励起断面積が知れる。Bauer 達 [115] は  $E$  とよばれている状態 (励起エネルギー 11.9 eV) からのカスケードが重要であろうと考えている。しかし Meyer 達 [124] が 400 eV の電子のエネルギー損失をくわしく調べた結果 11.9 eV のピークはこのような高い入射エネルギーでも存在することがわかった。一方  $C$  状態 ( $\Delta E=11.0$  eV) の励起は認められなかった。これからみて  $\Delta E=11.9$  eV の状態は  $C$  状態より強く励起されていることになり、従来 Mulliken [2] が言っていたような  $E^3\Sigma_g^+$  ではなくて、最近 Čermák [196] がほかの実験にもとづいて言っているように  $^1\Sigma_g^+$  状態である可能性がかなりある。そうだとすると、そこから  $C$  へのカスケードは考える必要はない。それでわれわれはカスケード効果を考えないことにした。二、三の実測値、Bauer 達の理論値、および Green 達の論文で彼らが推定した値を図 5 に示す。Bauer 達の論文に示してある彼ら自身の値や Stewart 達や Kishko 達の測定曲線は (0, 0) バンドについてのものである。これに 35 eV で Stewart 達が出した他のバンドの強度を考慮し、図 5 では  $C$  状態の全励起断面積を推定して示してある。なお Winters [122] は光の観測によらないで準安定 (おもに三重項) の  $\text{N}_2$  ができる断面積を求めているが、それによると  $C^3\Pi_u$  の threshold 付近に断面積の小さいピークがあり、3.5 eV ほど上の大きな山と共に  $C^3\Pi_u$  の励起に相当していると解釈されている。しかし前者は小さいので大勢には変りない。

低いところにあるほかの三重項状態 A および B の励起についてはあまりよくわかっていない。Schulz [110] は、electron trapping の方法で  $A^3\Sigma_u^+$  状態がたしかに励起されることを

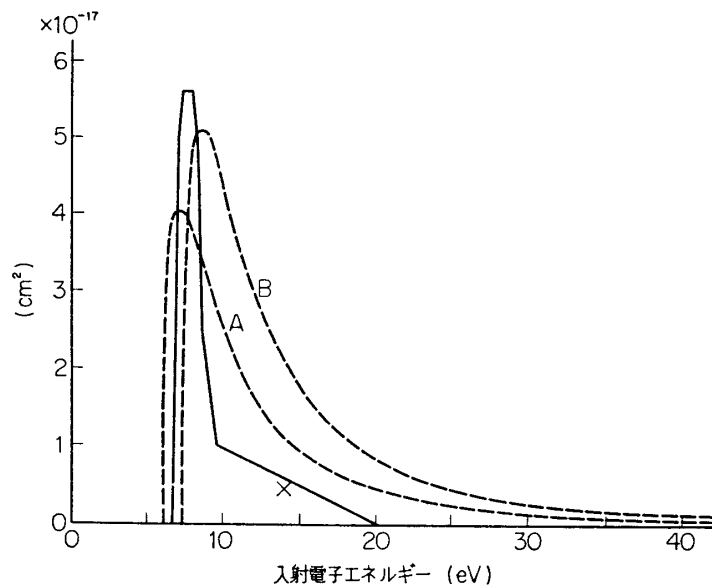


第 5 図  $\text{N}_2(C^3\Pi_u)$  の励起断面積

Engelhardt 達の値は大きくなりすぎるので半分にちじめてある (折線 EPR). Kishko 達の測定は相対値だけを与えているので、ここでは Bauer のやり方に従い、Stewart 達の断面積と極大値が同じになるように規格化した (曲線 KK). SG は Stewart-Gabathuler の測定. BB は Bauer 達の計算. GB は Green-Barth の推定値.

確認しているが、残念ながら断面積がエネルギーのどういう関数になっているかということも、絶対値もわかっていない。Williams [106] は first positive band system のうち、可視部の  $6500 \text{ \AA}$  あたりと  $5900 \text{ \AA}$  あたりにあるものの励起確率を測り、それから band system 全体の励起断面積を入射電子エネルギー  $14 \text{ eV}$  のところで  $5.1 \times 10^{-2} \pi a_0^2$  の程度であると推定している。直接観測したのは system の中でも弱い方の band であるし、system 内の各 band の相対強度はそれほど正確にはわかっていなかったと思われるので、得られた結果の精度がどの程度であるかを知ることは困難である。

Engelhardt 達 [113] は swarm experiment の結果を分析し、 $6.7 \text{ eV}$  に threshold をもつ励起の存在を認めている。これは  $A^3\Sigma_u^+$  および  $B^3\Pi_g$  を一まとめにしたものではないかと考えられるので図 6 に Green-Banath [177] の推定値、Williams の測定値とともに示した。A および B 状態の励起は低エネルギー電子のエネルギー損失にとって重要なものなので、直接低速電子線を用いてもっと正確な測定がなされることが望まれる。なお励起エネルギー約  $7.5 \text{ eV}$  のところに  $^3A_u$  状態があるといわれている [3] [214]。その励起断面積は多分 A や B の状態の値より小さいと思われるが、Engelhardt 達の測定値の中にその効果が含まれていると考えることができよう。

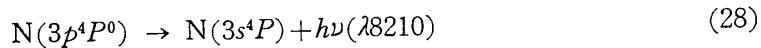


第 6 図  $N_2(A^3\Sigma_u^+$  および  $B^3\Pi_g)$  の励起断面積

実線は Engelhardt 達 [113] の値で、多分 A と B の励起を含んでいる。破線 A と B は Green と Barth [177] がそれぞれ A 状態と B 状態の励起断面積として推定したもの。×印は、Williams [106] が求めた A 状態の励起断面積。

以上電離エネルギー ( $15.6 \text{ eV}$ ) 以下の励起準位についてわかっている限りのことを示した。もっと高いエネルギーでは電離が主要な役割を演ずるかもしれないが、励起も無視できないであろう。電離エネルギー以上のエネルギーを受取るのであるから、そのようにしてできた励起状態は光を出して下へおちるか、しばらくしてから電離する (autoionization) か、または解離を起すことになるだろう。このうち解離を伴うものについては Winters [164] の

測定がある。それによると解離断面積は 10 eV より少し上からふえていき 90 eV くらいの電子エネルギーで  $2 \times 10^{-16} \text{cm}^2$  ほどの極大を示している。この値は解離を伴う電離を含んでいるが、Rapp 達 [169] によると後者の断面積は 100 eV で  $0.6 \times 10^{-16} \text{cm}^2$  くらいで、低エネルギーではもっと小さい。それで中性原子への解離の断面積だけを考えても、それは 100 eV あたりであとで述べる電離の断面積の半分くらいはあることになり、電子のエネルギー損失にとって無視できないものである。しかし解離してできる原子の運動エネルギーの分布や、励起原子ができる確率などについてはほとんどわかっていない。Sheridan 達 [163] は  $\text{N}_2$  に電子をあてたとき



が起る断面積を測っている。これは 50~100 eV で  $3 \times 10^{-19} \text{cm}^2$  の程度で小さいが、ほかにもっと大きい断面積をもったものがないとはいえないだろう。また Sheridan 達が測った光がすべて  $\text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}^*$  でできた励起原子 (\*印は励起状態を意味する) によるものか、 $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}^+ + \text{N}^*$  の  $\text{N}^*$  の寄与を含んでいるかも今後の研究によって明らかにしなければならない。

#### 4. 電 離

入射エネルギーの関数としての電離の全断面積  $\sigma_{\text{ion}}$  は、Tate と Smith [128]、Rapp と Englander-Golden [145]、Schram 達 [146] [149] などによって測定されている。 $\sigma_{\text{ion}}$  は生じた正イオンの全電気量を測定して得られるので、

$$\sigma_{\text{ion}} = \sigma(\text{N}_2^+) + \sigma(\text{N} + \text{N}^+) + 2\sigma(\text{N}_2^{++}) + 2\sigma(\text{N}^+ + \text{N}^+) + \dots \quad (29)$$

を意味する。ここで  $\sigma(\text{N}_2^+)$  等は  $\text{N}_2^+$  等の生成断面積を表わす。Rapp 達が最初 Lockheed の研究所報告で示した断面積はかなり Tate-Smith の値に近いものであったが、あとで正式に発表したときの値はそれより少し小さくなっている。これは気体の圧力の推定方法をかえたため、どちらがより正しいかは明らかでない。Schram 達は 100 eV 以上で実験しているが、Rapp 達よりさらに小さい断面積を与えている。ここでは Rapp 達の値を採用することにする。

次の問題は電離の内訳である。すなわち、



などを区別しなければならない。まずそれらのイオンが作られる threshold energy は表 6 のようになっている。 $\text{N}_2$  とほとんど同じ第一、第二電離エネルギーをもつ Ar での実験によると、 $\text{Ar}^{++}$  が生ずる量は (少くも 100 eV 以下では)  $\text{Ar}^+$  の 10% くらいである [197] ので、 $\text{N}_2$  でも二重電離は同じ程度と考えられる。 $\text{N}_2$  での直接測定としては、Cook と Peterson [168] が  $\sigma(\text{N}^+) + 2\sigma(\text{N}_2^{++})$  を求めている。それによると、 $\text{N}_2^{++}$  の出現電圧以下では何も観測されていない。つまり  $\text{N}^+$  もできていないということであるが、Rapp 達 [169] によ



表 6 イオン生成の threshold energy

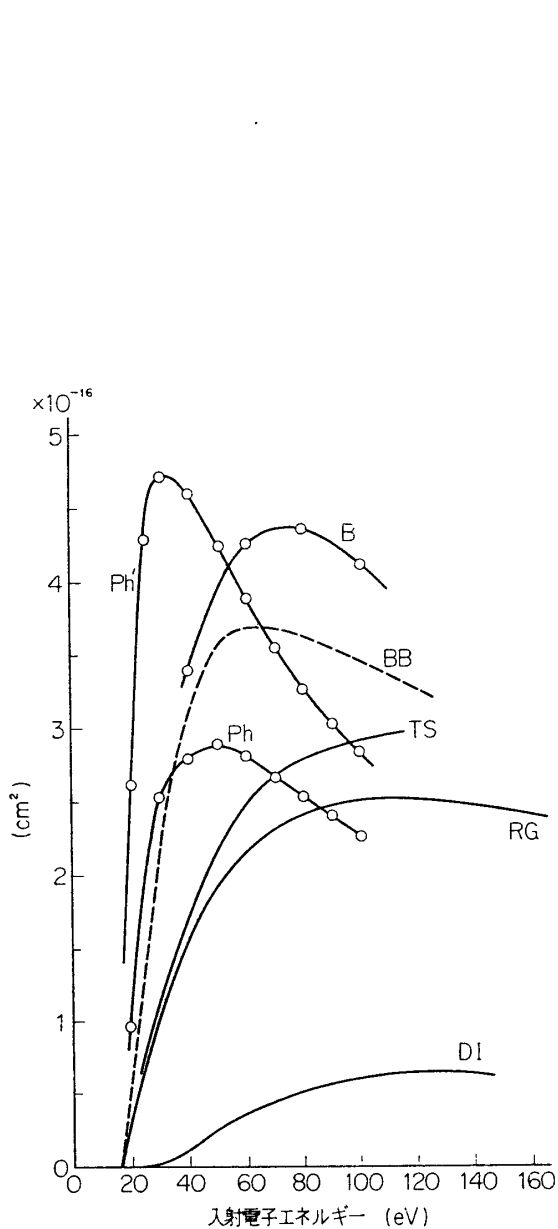
| イオン                          | threshold energy (eV) | 文献および備考   |
|------------------------------|-----------------------|---|
| N <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | 15.60                 | [132] N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (A) はこれより 1.33 eV, N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (B) は 3.24 eV 上.   |
|                              | 15.58                 | [136] N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (A) は 16.94 eV, N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (B) は 18.75 eV からできる. |
| N <sup>+</sup>               | 24.3                  | [166]   |
| N <sub>2</sub> <sup>++</sup> | 43.5                  | [135] <sup>14</sup> N <sup>15</sup> N を使用している.  |
|                              | 42.7                  | [139] すぐ上に N <sub>2</sub> <sup>++</sup> の励起状態 (~43.8 eV) がある.                                       |
| N <sup>++</sup>              | 64                    | [130]   |

ると 26 eV あたりから N<sup>+</sup> ができはじめる. 後者は 0.25 eV 以上の運動エネルギーをもつ正イオンを測定しているので, (32) (33) (34) などできたイオンを見ていることになる. このうち (34) は threshold energy が高いので, 100 eV 以下ではあまり重要でないと考えてよからう. そうすると Rapp 達はおもに N<sup>+</sup> の数を数えていることになる. 100 eV あたりでその断面積は  $0.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  くらいである. 一方 Cook 達は N<sup>+</sup> のほかに N<sub>2</sub><sup>++</sup> も測っているはずであるが, 100 eV あたりで得た断面積は  $0.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  くらいでかえって少ない. つまりこれら二つの実験はいろいろな点でくいちがっている. しかし仮に Cook の結果が 100 eV において factor 2 違っていて, 本当は  $\sigma(\text{N}^+) + 2\sigma(\text{N}_2^{++}) \cong 0.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  であるとしても,  $\sigma(\text{N}_2^{++}) \cong 0.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  で, N<sub>2</sub><sup>++</sup> の数が N<sup>+</sup> よりかなり少ないということは言えそうである.

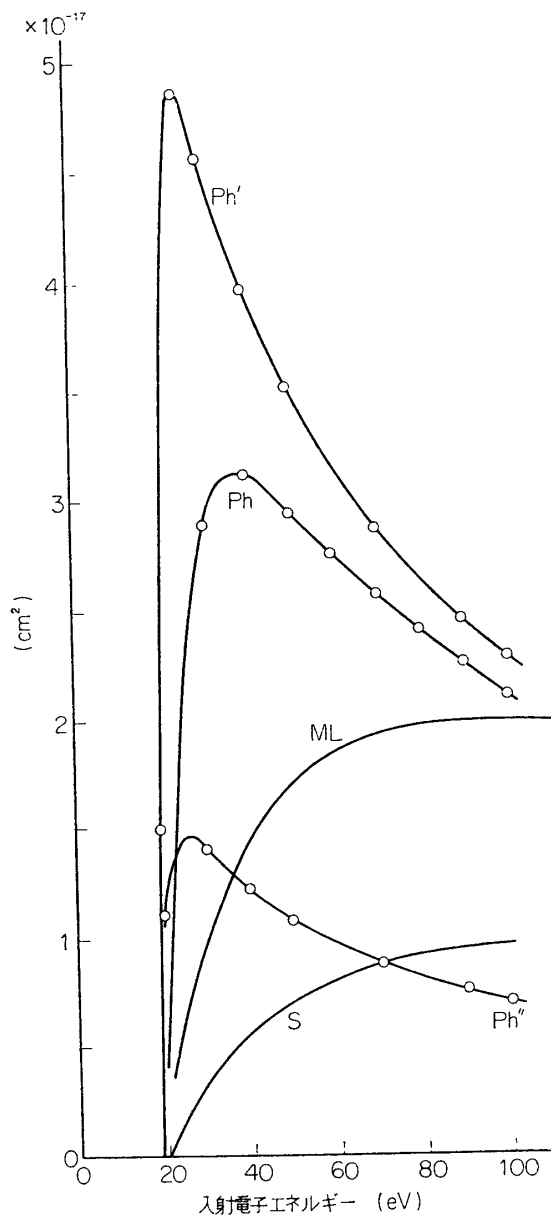
残された問題は, 電離の際放出される電子がどのようなエネルギー分布をもっているかということ, あとに残るイオンや (32) (34) の N がどのような電子状態にあるかということである. まず (30) でできる N<sub>2</sub><sup>+</sup> の電子状態のおもなものは図 1 および表 3 に示してある. このうち B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> 状態はそれからでてくる first negative band system の光の観測を通じて多くの人によって調べられている. オーロラの光の中でもこの band system に属する光と, N<sub>2</sub><sup>+</sup> の A<sup>2</sup>Π<sub>u</sub> → X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> によって発生する Meinel bands の光が比較的強いことがわかっている [198]. ところで B 状態の励起断面積の絶対値を求めている Stewart [155] の結果を McConkey と Latimer [161] の得た値とくらべると, あまり一致はよくない. 前者は後者のほぼ半分にすぎない. この差の原因は不明であるが, ここでは一応後者を採用する. また Bauer と Bartky [159] は古典論による計算で N<sub>2</sub><sup>+</sup>(X), N<sub>2</sub><sup>+</sup>(A), および N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B) ができる断面積をそれぞれ出している. しかしこの理論の性格上全電離断面積以外ではあまり高い精度を期待できない. 実際全電離断面積は図 7 に示すように, 数 +eV のあたりで実測値の 2 倍くらいになってはいるが, 全体の傾向を見ると比較的よく一致している. それに反し B 状態だけの断面積の計算値は, McConkey 達の値の 3 倍以上の大きい値になっている.

Meinel bands その他の励起断面積については絶対値測定が行なわれたという話をきいていない.

二次電子のエネルギー分布については, 入射エネルギー 7~15 keV の電子を空気や水素にあてたときの Ishino [199] の実験と, Ar に 50~200 eV の電子をあてた Hughes 達 [200] の実験があるくらいである. 理論的にも, H 原子について Born 近似を適用した例 [201] な

第 7 図  $N_2$  の電離断面積  $\sigma_{ion}$ 

曲線 Ph は経験的な  $a(\epsilon)$  を用い、(40) 式を積分して得たもの。Ph' は同じ  $a(\epsilon)$  を用い (39) 式で計算したもの。曲線 B は Lassette 達 [120] の  $F(K)$  を利用し、Born 近似で計算したもの。破線 BB は Bauer と Bartky [159] の古典論による計算値。TS, RG はそれぞれ Tate-Smith [128], Rapp-Golden [145] の実測値。なお DI は Rapp 達 [169] が求めた解離性電離の断面積。

第 8 図  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  ができる断面積

曲線 Ph は文献 [6] の  $a(\epsilon)$  を用い (40) 式を積分して得た。Ph' と Ph'' は公式 (39) で  $\tau=1$  としたものによる計算値で、それぞれ  $a(\epsilon)$  として文献 [6] と [7] の値を用いている。S は Stewart [155], ML は McConkey と Latimer [161] の実測した first negative bands の励起断面積。

どが若干あるだけで、いずれにしても  $N_2$  にそのまま用いることはできない。また Bagge [202] が一般式を出しているが、原子内電子に対するポテンシャル場を Thomas-Fermi 近似で出すのはよいとしても、入射電子との衝突が自由な 2 電子の衝突と同じであるとしてエネルギーのやりとりを計算している点に問題があり、かなり速い入射電子エネルギーでないと使えないように思われる。一応 Bagge の式を書いてみると、 $\varepsilon$  と  $\varepsilon+d\varepsilon$  の間のエネルギーをもつ二次電子を作り出す電離断面積は次式のようになる。

$$\sigma(E, \varepsilon)d\varepsilon = 4\pi a_0^2 Z \left( \frac{I_H}{\varepsilon + I} \right)^2 \frac{d\varepsilon}{E} \quad (35)$$

$Z$  は標的原子の原子番号 ( $N$  原子なら 7 だが、 $N_2$  では原子が 2 個あるので分子当りではさらに 2 倍する必要がある)、 $E$  は入射電子のエネルギー、 $I$  と  $I_H$  は標的および水素原子の電離エネルギー ( $I_H = 13.6 \text{ eV}$ ) である。上式を  $\varepsilon$  で積分して得られる電離断面積は、少くも 100 eV 以下の  $E$  では実測された  $\sigma_{\text{ion}}$  よりかなり大きくなってしまふ。

これらのほか二次電子のエネルギー分布を推定する方法の一つに、光による電離の断面積から推定するという間接的なやり方がある。これは Bethe 近似に基づいているので、まずこの近似の性格を簡単に説明しておこう。出発点は Born 近似の式 (21) である。(22) を見てわかるように、 $K$  の大きいところでは振動する因子のために  $\varepsilon_{n0}(K)$  が非常に小さくなるのが予想されるので、(21) の積分で  $K$  の適当な値をえらぶとそれから上の領域はあまり重要でないことになる。そこでそれから上を無視してしまうと、残りの部分では  $\exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_s) \cong 1 + i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_s$  という近似を用いてよいことになるので電氣的二重極能率の行列要素だけが現われることとなって大変簡単である。どこで積分を切りすてるかという境界の  $K$  の値は最後の式では対数の中にはいってくるだけなので、少くも入射エネルギーの高いところでは大きな誤差をひき起こさない。(22) の空間積分にきくのは、遷移する電子がはじめにいた軌道関数の広がり範囲内と見てよい。この軌道関数が分子の外で減少していく characteristic distance は  $K_0^{-1}$  で与えられる。ただし

$$K_0^2 = 2mI/\hbar^2 \quad (36)$$

で、 $I$  は電離エネルギーである。そこで (21) の  $K$  積分では上限を  $K_0$  で止め、その積分範囲で  $\exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_s)$  を  $i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_s$  としたものをを用いることにする。積分上限を (36) 式で定めることについては厳密な根拠があるわけではなく大体の目安であるから、そこにあいまいさが残ることはやむをえない。このようにすると

$$\sigma(0 \rightarrow n) \cong \frac{8\pi}{k_0^2 a_0^2} q \int_{|k_0 - k_n|}^{K_0} \left| \left( \sum_s x_s \right)_{n0} \right|^2 \frac{dK}{K}$$

$x_s$  はベクトル  $\mathbf{r}_s$  の  $\mathbf{K}$  方向の成分。ベクトル  $\mathbf{K}$  の定義から、このベクトルの長さ  $K$  が変ると  $\mathbf{K}$  の向きも変る。そこで  $x$  方向というのが  $K$  とともに変ることになり、 $|\dots|^2$  は積分の外へ出してしまふわけにはいかない。しかし (22) 式のあとの約束により、ここでは分子の向きで平均した量を考えることにするので、その結果  $|\dots|^2$  は  $x$  方向のえらび方によらなくなる。そこで積分の外へ出せて

$$\sigma(0 \rightarrow n) \cong \frac{8\pi}{k_0^2 a_0^2} q \left| \left( \sum_s x_s \right)_{n0} \right|^2 \ln \frac{K_0}{|k_0 - k_n|} \quad (37)$$

となる。|...|<sup>2</sup> の因子が 0 でないのは光学的な許容遷移のときで、このときこの因子はその遷移の振動子強度で表わされる。さて入射電子エネルギーが高いときは、励起エネルギーを  $\Delta E$  として

$$|k_0 - k_n| = \frac{(2m/\hbar^2)\Delta E}{k_0 + k_n} \cong \frac{(2m/\hbar^2)\Delta E}{2k_0} \quad (38)$$

である。それで (37) 式の中の対数因子は

$$\frac{1}{2} \ln \frac{K_0^2}{(k_0 - k_n)^2} \cong \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{4E}{\Delta E} \cdot \frac{I}{\Delta E} \right\}$$

となる。普通の励起では  $\Delta E$  は  $I$  と同程度の量なので、 $E$  が  $\Delta E$  より十分大きければ対数の中は  $4E/\Delta E$  だけにしておいてよい。こうして得られる近似式が Bethe 近似の式である。これを電離の場合に適用すると、 $n$  は連続エネルギースペクトルの中の状態となり二次電子のエネルギー  $\epsilon$  についての積分をはじめて全電離断面積になる。光による電離の有効断面積  $a(\epsilon)$  を用いると、

$$\sigma_{\text{ion}}(E) = \frac{I_H}{\pi\alpha E} \int_0^{E-I} \frac{a(\epsilon)}{\epsilon+I} \ln \left( \frac{4E\tau}{\epsilon+I} \right) d\epsilon \quad (39)$$

書ける [203]。  $\alpha$  は微細構造定数 ( $\cong 1/137$ )、 $\tau$  は 1 の程度の定数と見られる。実測された  $a(\epsilon)$  を用いるなら、行列要素の計算に関する限り、近似計算による誤差を心配しなくてよいというのがこの方法の長所である。しかしもともと Bethe 近似なので、今問題にしている 100 eV 以下の入射エネルギーでは、あまり正確でないことはやむを得ない。Seaton [203] は Ne 原子と O 原子をくらべ、Bethe 近似による誤差の相対的な大きさはどちらの原子でも同じ程度と考え、両者に対する  $a(\epsilon)$  と、Ne に対する  $\sigma_{\text{ion}}$  とから、O に対する  $\sigma_{\text{ion}}$  を推定して実測とかなりよく合う結果を得ている。残念ながら  $\text{N}_2$  の場合は素性の知れた比較の相手がないので、こういう方法は使えない。

そこで (39) を直接用いるほかはない。この式で積分をする前の形が二次電子のエネルギー  $\epsilon$  についての分布を与えてくれる。この式を  $\text{N}_2$  に適用する前にほんの少し修正をしておこう。電離では  $I/\Delta E$  は 1 より大分小さくなりうる。また入射エネルギーが低いので (38) の近似も許されない。そこで (39) 式中の対数因子を、もともとの形

$$\ln \frac{K_0^2}{|k_0 - k_n|^2} = \ln \frac{I}{(\sqrt{E} - \sqrt{E-I-\epsilon})^2}$$

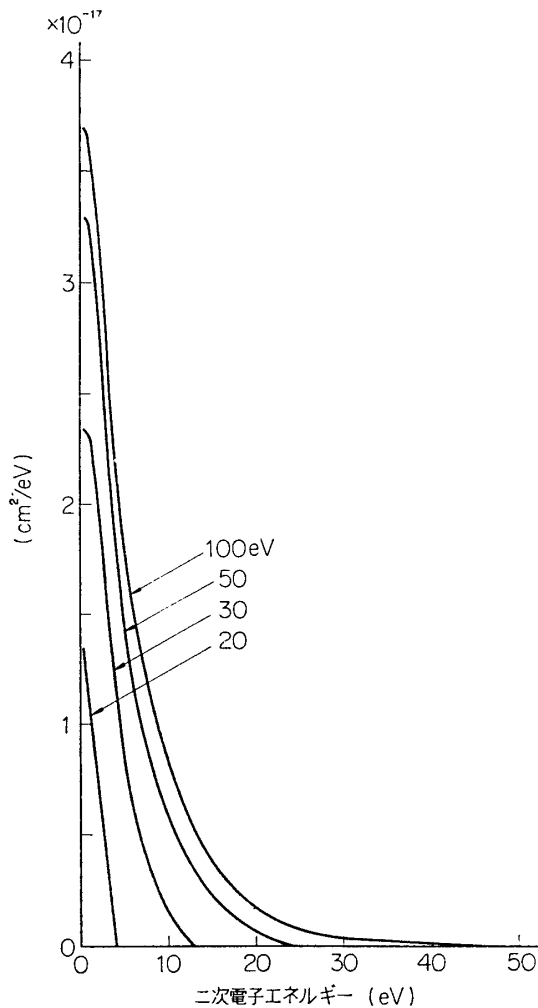
に戻しておこうということである。したがってわれわれが用いる二次電子のエネルギー分布は

$$\frac{I_H}{\pi\alpha E} \frac{a(\epsilon)}{\epsilon+I} \ln \frac{I}{(\sqrt{E} - \sqrt{E-I-\epsilon})^2} \cdot d\epsilon \quad (40)$$

となる。これを  $\epsilon=0$  から対数の中が 1 になる  $\epsilon$  の値まで積分したものが電離の全断面積 (二重電離はいくらも起らないとして) になる。ただし前に述べたように  $K$  の積分上限を (36) のようにとることはある程度あいまいさをもっているもので、対数の中味をここでやったように修正することが必ず改良になるときまっているわけではない。

そこで  $a(\epsilon)$  の実測値が必要になる。threshold 付近では多くの人がこれを実測している。

しかしもっと高いエネルギーの光子を用いた実験としては、Weissler 達のもの [6] [8] くらいである。われわれは Weissler の総合報告 [7] および文献 [6] をもとに二次電子分布を計算した、実測された光電離断面積  $a(\epsilon)$  の曲線は 18.75~24.5 eV の範囲にこぶをもち、これはおもに  $N_2^+$  の  $B$  状態の励起に対応していると考えられる。ところで文献 [7] の図に示されたこぶの大きさだけから計算すると、 $B$  状態ができる断面積として前記の McConkey 達の実測値とくらべて 100 eV で 1/3 程度となってしまう。一方文献 [6] の曲線を用いると McConkey の実験値より 5% 程度大きくなる。全電離断面積の計算値が 100 eV で実験値よりやや大きく出ることや、Born-Bethe 近似の一般的傾向からみて、文献 [6] を用いた結果の方がもっともらしく思われる。そこで、ここでは  $B$  状態の励起については文献 [6] を用い、その他の部分は文献 [7] (文献 [8] の結果がここで考慮されている) を用いることにした。



第9図 (40)式で計算した二次電子のエネルギー分布

各曲線につけた数字は入射電子のエネルギーで、それぞれ積分したものが Rapp 達 [145] の実測値になるように規格化してある。

このような方法で光による電離の断面積から二次電子のエネルギー分布を求めるときの最大の問題点は、光電離の実験の精度である。実際この種の測定では実験者によりかなり違った値が得られている。とくに  $N_2$  に 20 eV 以上の光子をあてる場合については資料も少ないので精度について判断しにくい。今後くりかえし実験されることが望まれる。とにかくこのようにして求めた電離断面積を図7、図8に示してある。Born-Bethe 近似でいつもそうであるように、低エネルギー部分で計算された断面積が実測値とくらべて大きすぎるのがわかる。この断面積を Rapp 達の実測値に一致させるように定数をかけて規格化したときの、二次電子分布の計算値を図9に示す。なおこのような規格化をしたときの計算された  $B$  状態の励起断面積は McConkey 達の実験結果とよく一致する。このことは  $C$ 、 $D$  状態のイオンがあまりできていないことを意味しているのととることができるだろう。なお  $X$  状態と  $A$  状態はエネルギー的に近く (その差 1.1 eV)、Weissler の論文でそれぞれの寄与を分けることは困難なので、 $A$  を  $X$  に含め両者を一つの状態のように見て扱った。

ここで電離断面積をもう一つの方法で推定してみることにしよう。その材料となるのは第3節の一重項・一重項遷移のところでも用

いた Lassettre 達の仕事 [120] である。彼等は電離エネルギー 15.58 eV より大きいエネルギー損失に対する一般化された振動子強度  $F$  も求めている。たとえば 15.89, 17.30, 22.73 eV 等のピークがエネルギー損失のスペクトルで見つかっている。これらの中には電離でなく中性原子への解離によるエネルギー損失過程も含まれているかもしれないが、ここでは仮に全部が電離であるとしてその断面積を求めてみることにする。まず 15.89 eV のあたりのピークは  $N_2^+$  の  $X^2\Sigma_g^+$  状態ができることに対応していると見てよからう。つぎの 17.30 eV は  $A^2\Pi_u$  状態のイオンができることに対応しているだろうが、同時に  $X$  状態のイオンができてそのとき放出される二次電子のエネルギーが数 eV のものも含まれていることを忘れてはならない。同様に 22.73 eV のピークには  $N_2^+$  の  $B, C, D$  状態が関与しているほか、 $X$  や  $A$  状態のイオンができて、そのとき 5~7 eV のエネルギーの二次電子がとび出してくるような過程が background として含まれていると考えるべきである。これらのピークのほか、もっと大きいエネルギー損失に対しても Lassettre 達は  $F$  を求めている。そこでこれから電離断面積が計算でき、その結果を表 7 および第 7 図に示してある。

表 7

Lassettre 達 [120] が求めた「一般化された振動子強度」を用い、Born 近似で計算した電離断面積 ( $E$ , 入射エネルギー. いろいろなエネルギー損失  $\Delta E$  の範囲についての部分断面積とその和を示す.)

| $\Delta E$ (eV) | $E$ (eV) | 40   | 60   | 80   | 100  |                               |
|-----------------|----------|------|------|------|------|-------------------------------|
| 15.6-16.8       |          | 0.35 | 0.32 | 0.28 | 0.25 | $\times 10^{-16} \text{cm}^2$ |
| 16.8-19.0       |          | 0.79 | 0.73 | 0.66 | 0.60 |                               |
| 20-30           |          | 1.48 | 1.58 | 1.50 | 1.37 |                               |
| 30-40           |          | 0.60 | 0.85 | 0.84 | 0.77 |                               |
| 40-50           |          |      | 0.44 | 0.48 | 0.47 |                               |
| 50-60           |          |      | 0.18 | 0.27 | 0.28 |                               |
| 60-70           |          |      |      | 0.14 | 0.16 |                               |
| 70-80           |          |      |      | 0.05 | 0.09 |                               |
| 80-90           |          |      |      |      | 0.04 |                               |
| 全電離断面積          |          | 3.22 | 4.10 | 4.22 | 4.03 |                               |

この計算には二、三の問題点がある。第一に Lassettre 達の論文では  $K^2 > 2$  に対する  $F$  の値が与えてないので、かなり任意的に外挿しなければならなかったことである。第二に 15.89 eV のピークの  $F$  は 15.0~16.8 eV の範囲にわたっての積分値で、明らかにこの中には電離でないものを含んでいる。しかしその割合はわからないので、ここではこのピークの半分が電離に対応するとした。さらに 19~20 eV の間の寄与がわかっていない。これらのあいまいさがあるが、そこから生れる誤差は多分 Born 近似を用いているための誤差より大きくはないであろうと思われる。

Lassettre 達の仕事では生じたイオンがどの状態にあるかはわからないので、入射電子が失うエネルギーの分布がわかってもこれから直ちに二次電子のエネルギー分布を推定することはできない。しかし仮に生じたイオンの大部分が  $X$  または  $A$  状態であるとすると、入射

エネルギー 100 eV のときに 15 eV 以上の二次電子が作られる割合は 45% 程度にもなり、光による電離から推定した図 9 とくらべてかなり大きくなっている。(実際は  $B$ ,  $C$  状態等も作られるので、45% は上限を与えている。)

Lassette の  $F$  から計算した電離断面積にくらべて (40) を積分して得られるものの方が小さいことは (図 7 参照), (40) の基礎となった Bethe 近似で,  $K$  についての積分の上の方を無視していることと, Lassette の  $F$  が解離の寄与を含むことのためと考えられる。

## 5. 振動励起

古くは Harries [92] の実験があるが, もっと最近になってからは Haas [93] の electron swarm を用いた実験および, Schulz [94] [96] [100] の電子線を用いた実験がある。

振動励起の断面積の特長は 1.7~3.5 eV の範囲できわめて大きなピークをもつことである。さらに Schulz によると, 振動量子数  $v=1$  の励起状態のみならず,  $v=2\sim 8$  の状態がかなりの確率で励起されていることが確かである。このようなことは,  $v=0$  の状態からの直接の励起としては考えにくいというので



という, 中間状態  $\text{N}_2^-$  を経由する過程が考えられている。同様の共鳴性の振動励起は  $\text{N}_2$  と似た分子  $\text{CO}$  でも認められる。さて (41) については Herzenberg と Mandl [95] の理論や, Chen [97] [98] [99] の理論がある。いずれも  $\text{N}_2^-$  の共鳴準位の存在を仮定し, モデル計算を行ない, 得られた一般式の中のパラメーターを実験曲線に合わせてきめるという半経験的理論である。果してそのような共鳴準位があるかどうかは振動励起以外の実験ではたしかめられていないし, 理論的にもたしかでない。どうして上記の場所に一つ共鳴準位ができるだけでは他の場所にはないのかについても満足な説明が与えられていない。

一方弾性散乱の断面積も同じエネルギー範囲で大きなピークをもち [51] [52] [53], そのことは  $\text{N}_2$  の静的なポテンシャル場による散乱を研究した Stier [68] や Fisk [69] の理論的計算によっても説明できている。つまり特定の励起状態の存在を仮定しなくてもよい。しかしエネルギー領域が全く同じであることからみて, 振動の断面積のピークと弾性散乱の断面積のピークが無関係ではないようにも思われる。あるいは本当に  $\text{N}_2^-$  の適当な準位が存在して, そのために振動励起と弾性散乱との両方の確率が限られたエネルギー範囲で大きくなっているのかもしれない。または  $\text{N}_2$  の作りだすポテンシャル場 (入射電子の影響をうけて分極する作用も含める) が適当な深さであるために, 2 eV 付近の入射電子は長い時間  $\text{N}_2$  の付近にとどまっていることができ, その間に  $\text{N}_2$  の振動状態が徐々に変わるという可能性もある。分子の分極というのは分子の励起状態がある程度できているということなので, Chen 達のいう中間状態と似ているところもある。しかし Chen が  $\text{N}_2$  の特定の電子状態を想定しているのに対し上述の考えでは多数の励起状態の総合的な効果だけがきいてくるわけで, どうして振動励起のピークが低エネルギー領域に一つできるだけかということについてはその方が説明しやすいように思われる。ごく最近になって Schulz と Koons [204] は,  $72^\circ$  の散乱角で弾性散乱された電子の flux をしらべ, 入射エネルギーの関数として 2~3 eV の範囲で多くの山や谷をもつ曲線を得た。山の間隔は丁度  $\text{N}_2$  の基底状態 ( $X$ ) の振動準位

間隔と一致するということであるが、このことの意味はまだわかっていない。

さて Schulz [100] はおもに  $72^\circ$  の散乱角が出てくる電子のエネルギースペクトルを測定した。非弾性散乱と弾性散乱の比は、断面積極大のあたり (2.3 eV) で、 $72^\circ$  のとき 0.30,  $60^\circ$  方向では 0.15 であった。この差の一部は弾性散乱の角分布が角度増加とともに急にへることに起因する。Bullard と Massey [74] の角分布測定の実験によると、2.3 eV あたりでは  $d\sigma(72^\circ)/d\sigma(60^\circ) \sim 0.75$  である。しかしこれだけではまだ振動の励起断面積がどういう角分布になっているか全くわからない。Schulz は  $72^\circ$  での微分断面積にある定数をかけて、Haas [93] が求めた断面積の値に合うようにした。したがってまだ最終的な結果とはいいいにくい。さらにピークの両側でまだ断面積 (とくに  $v=0 \rightarrow v=1$  の) が有限であるところで測定を打切っているが、この領域ではまだ振動励起が最も大切な電子エネルギー損失の原因であると思われるので、今後実験範囲をより広いエネルギー領域に拡大することが望ましい。なおここで重要な非共鳴性の振動励起については Breig と Lin [101] による Born 近似の計算があるが、近似の性質上定量的に信用できるとはいえない。

ここでは Schulz の論文のグラフに示された断面積をよみとり、これから振動励起による阻止断面積  $S_{vib}$  を求めた。 $v$  番目の振動準位の励起に対する有効断面積を  $\sigma_v$  とするとき

$$S_{vib} \cong h\nu \sum_{v=1}^8 v\sigma_v \quad (42)$$

である。 $h\nu$  は  $v=1$  の準位の励起エネルギーである。(表 1 の  $\hbar\omega_e (1-2x_e)$  のこと) 表 8 には  $S_{vib}$  および、振動励起の全断面積

$$\sigma_{vib} = \sum_{v=1}^8 \sigma_v \quad (43)$$

表 8

N<sub>2</sub> の振動励起

| 入射電子<br>エネルギー<br>eV | 励起断面積<br>$\sigma_{vib}$<br>( $10^{-16}\text{cm}^2$ ) | 阻止断面積<br>$S_{vib}$<br>( $10^{-16}\text{cm}^2\text{eV}$ ) |
|---------------------|--|--|
| 1.4                 | 0.06   | 0.017  |
| 1.5                 | 0.07   | 0.020  |
| 1.6                 | 0.08   | 0.023  |
| 1.7                 | 0.10   | 0.029  |
| 1.8                 | 0.19   | 0.055  |
| 1.9                 | 0.71   | 0.28   |
| 2.0                 | 2.42   | 1.08   |
| 2.1                 | 2.62   | 1.66   |
| 2.2                 | 2.62   | 2.18   |
| 2.3                 | 3.20   | 2.43   |
| 2.4                 | 3.21   | 2.84   |
| 2.5                 | 3.00   | 2.97   |
| 2.6                 | 2.64   | 2.46   |
| 2.7                 | 1.99   | 2.20   |
| 2.8                 | 1.70   | 1.73   |
| 2.9                 | 1.11   | 1.25   |
| 3.0                 | 1.08   | 1.05   |
| 3.1                 | 1.01   | 0.84   |
| 3.2                 | 0.70   | 0.57   |
| 3.3                 | 0.51   | 0.40   |
| 3.4                 | 0.30   | 0.12   |
| 3.5                 | 0.26   | 0.095  |



を示してある。

## 6. 回 転 遷 移

分子の回転遷移に伴う入射電子のエネルギーの増減はきわめて小さいので、ほかの非弾性過程が起らないくらいにおそい電子に対してだけ考慮の必要がある。それ以上では弾性散乱の一部と考えて差支えない。エネルギーが 1 eV くらいから下が今問題にしなければならない領域である。このように低いところでよくエネルギーのそろった電子線を作り、回転遷移に伴ってそれがうけたごくわずかなエネルギー変化を実験的に検出することは至難のことである。だから、ずっと高い入射エネルギーで、しかも回転準位間隔の大きい  $H_2$  については、振動のみならず回転によるエネルギー損失まで確認したという例もあるが、その他の分子で同様の実験をした例は全くない。唯一の実験方法は electron swarm を用いるものである。すなわち電極の間に気体を入れ、その中をゆっくり運動する電子群の drift velocity や拡散速度などを求めそれらを分析して各種の断面積を推定するやり方である。弾性散乱だけならこの方法でもかなりくわしく断面積が出せると思われるが、回転遷移の方はそうはいかない。第一、気体分子はいろいろな回転状態にあり、電子の方もある速度分布をもっているから、得られる知識はたくさんのパラメーターについて平均したものでしかない。さらに振動励起なども起るようになると、実験結果の分析から個々の断面積を一義的に決定することは困難である。エネルギーの関数としての断面積の大体の形状が理論の方でわかっていると、大いに助けとなる。しかし回転についてはそれほど決定的な理論はまだできていないので、今のところ大変大雑把なこときりえない。たとえば Engelhardt 達の論文 [86] では Born 近似にもとづく理論的な断面積の関数形をそのまま用いてその絶対値を実験に合わせて決定するというやり方をとっている。しかしその後の研究 (後述) によってこの問題での Born 近似使用はごく限られた適用範囲きりもたないことがわかっているので Engelhardt 達の結果をそのまま用いるわけにはいかない。それで、以下では理論的な面から回転遷移を扱うことにする。

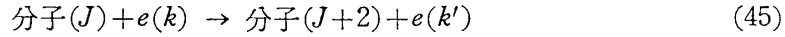
まず分子と電子の相互作用がはっきりとわかっているなければならない。Massey [205], Morse [206], Carson [207] などは等核二原子分子と電子の相互作用の主要部分は近距離で働く静電的な力であるとした。さらに分子は二つの孤立原子を並べたものとほとんど同じであると考えた。すると相互作用のポテンシャルは

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = v\left(\mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{R}\right) + v\left(\mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{R}\right) \quad (44)$$

となる。v は原子と電子との相互作用ポテンシャル。r と R は (8) 式で用いたものと同じである。Carson は  $H_2$  について、また Morse は等核 2 原子分子一般について、どちらも Born 近似を用いて計算をしている。彼らによると、弾性散乱でエネルギーを失う早さと回転励起でエネルギーを失う早さが同じ程度であるという結論が出る。ところが実験によると、分子性気体の中の電子は弾性散乱だけとしたときよりはけた違いに速かにエネルギーを失うことがわかっている。

(44) で無視している化学結合の影響を考えると、分子内の電子雲の形は孤立原子を二つ並べたものとは違ってくるであろう。そのため (44) では r が増したとき V が指数関数的

に減少するのに反し、実際の分子ではもっと遠くまで静電的な作用が届くことになる。分極作用まで入れた相互作用の遠くでの形が(8)式である。Gerjuoy と Stein [80] は(8)式のうち  $Q$  を含む項だけを用い、Born 近似で回転遷移の有効断面積を計算し、 $H_2$  や  $N_2$  で実測値から要求されるのと同程度の値を得ることができた。過程



( $J$  は分子の回転量子数,  $k$  は電子の波数) に対して彼らが得た断面積の式は

$$\sigma_{GS}(J, k \rightarrow J+2, k') = \frac{8\pi}{15} \left( \frac{Q}{ea_0} \right)^2 \frac{k'}{k} \frac{(J+1)(J+2)}{(2J+1)(2J+3)} \quad (46)$$

である。普通、励起断面積というものは高エネルギーで減少するものである。それは、早い衝突では衝突時間が短かすぎて、その間に何の変化も起こらないからである。(46)はこれに反して  $k \rightarrow \infty$  のとき一定値に収束する。これはポテンシャルの漸近形を原点まで使ってしまったため、 $r^{-3}$  の特異性に起因する。なお  $P_2(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{R}})$  という因子のために、 $J \rightarrow J \pm 1$  という遷移は起らず、 $J \rightarrow J, J \pm 2$  だけが許される点に注意しておきたい。

その後 Dalgarno と Moffett [84] は分極による力の重要性に気づき、(8)式の  $Q$  と  $\alpha'$  の項の両方を用い、再び Born 近似で断面積を計算した。その結果は(46)に補正因子をかけた形になっている。すなわち

$$\begin{aligned} \sigma_{DM}(J, k \rightarrow J+2, k') \\ = \sigma_{GS}(J, k \rightarrow J+2, k') \left[ 1 + \frac{\chi \pi a_0}{4k} \left( k^2 - \frac{\Delta k^2}{4} \right) + \frac{9\chi^2 \pi^2 a_0^2}{512} \left( k^2 - \frac{\Delta k^2}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (47)$$

ここに

$$\chi = \frac{\alpha' e}{Q a_0}, \quad \Delta k^2 = k^2 - k'^2$$

ごく低エネルギーのとき括弧 [ ] の中は1に近く、Gerjuoy-Stein の結果と大差ないが、高エネルギーでは分極による力が顕著になって、断面積は  $k^2$  に比例して発散する。これは  $r^{-4}$  という特異性のあるポテンシャルを原点までそのまま用いているためである。

Born 近似の妥当性は Takayanagi [208] によって検討された。Born 近似の公式を分析してみると、回転遷移に主としてきくのは p 波 (入射電子の軌道角運動量量子数  $l=1$  の部分波) であることがわかった。それで Born 近似がよく成立つためには、分子が作るポテンシャル場の中で、p 波があまりゆがまないこと、p 波で入射したときの遷移確率が1よりずつと小さいことが必要である。このうち後者は、p 波に対する部分有効断面積が  $3\pi/k^2$  より小さいといういい方にもできる。他の部分断面積は小さいので

$$\sigma(J, k \rightarrow J+2, k') < \frac{3\pi}{k^2} \quad (48)$$

と思ってよい。ところでごく低いエネルギーでは、p 波は分子のごく近くまではいけないので、そのゆがみも小さいし遷移確率も小さい。そのため Born 近似が比較的よい近似になる。通常、Born 近似はごく早い衝突だけで使えるとされているが、このようにごくおそい衝突でも成立つことがあるのは興味深い。

一寸考えると s 波 ( $l=0$ ) は遠心力の妨害をうけないので分子の中心部まで侵入することができ、これが一番断面積に寄与しそうである。しかし分子と電子をあわせた全系の角運動

量が保存されなければならないことから、回転遷移  $J \rightarrow J \pm 2$  には必ず  $l=0 \leftrightarrow l=2$  が起こらなければならない。つまり s 波は必ず d 波 ( $l=2$ ) と組になって断面積に寄与する。ところで d 波はおそい衝突では分子から非常に遠いところを通過する電子を表わすので、回転遷移はほとんど起こりえない。

$N_2$  の場合、入射電子のエネルギーが 1 eV より少し下あたりから、p 波のゆがみが相当大きくなって Born 近似が全く使えなくなる。入射電子の波動関数のゆがみを考慮に入れた最も手近かな計算方法は歪曲波の方法 (Distorted Wave Method) とよばれるものである。この方法を用いて  $N_2$  の回転励起を計算したのは Takayanagi と Geltman [88] [89] および Sampson と Mjolsness [87] [90] である。これら二つの仕事は互に独立に行なわれ、ポテンシャルのとり方が少し違うが結果は大差ない。Takayanagi 達はポテンシャルとして遠方で (8) を用い、近くでの特異性を除くために  $r \leq r_c$  では (8) 式中の  $r$  を一定値  $r_c$  でおきかえたものを採用した。切断距離  $r_c$  は、このポテンシャルの球対称部分を用いて計算された弾性散乱の断面積が、実測された全断面積にできるだけ近くなるようにえらんだ。その値は  $r_c = 1.75 \sim 1.8 a_0$  であった。

このようにして得られた断面積を用い Takayanagi [209] は阻止断面積

$$S_J(k) = \Delta E(J, J+2) \sigma(J, k \rightarrow J+2, k') - \Delta E(J-2, J) \sigma(J, k \rightarrow J-2, k'') \quad (49)$$

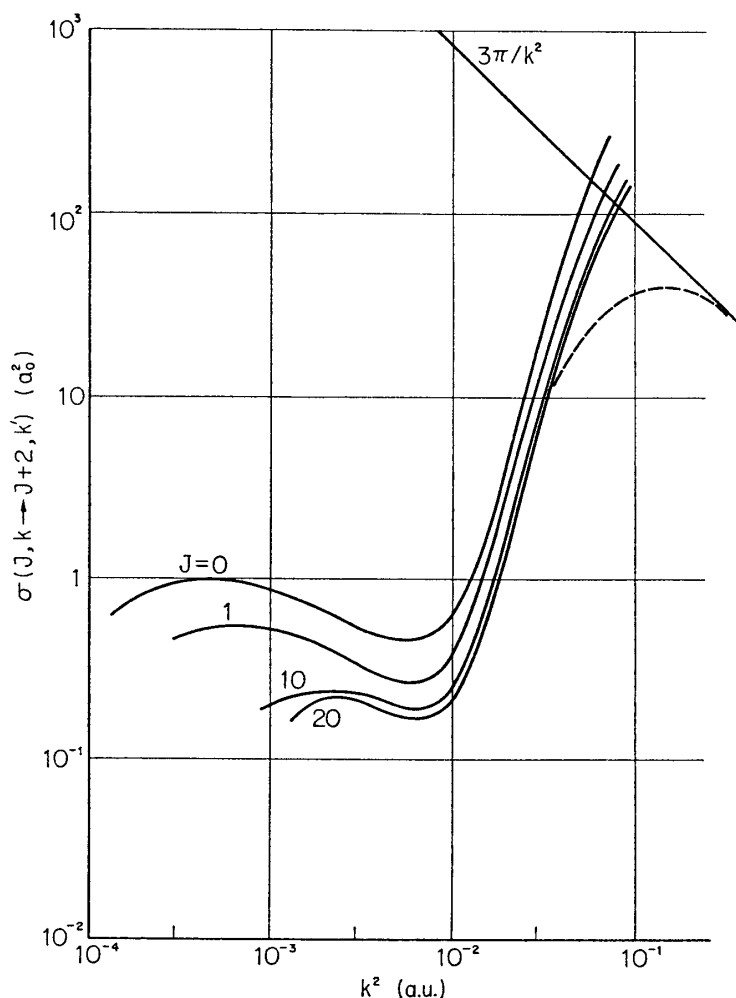
およびこれを  $J$  に関する Boltzmann 分布で平均したものを計算した。 $\Delta E(J, J+2)$  は回転準位  $J, J+2$  の間のエネルギー差を意味し、逆過程 (de-excitation) の断面積は detailed balance の関係

$$\begin{aligned} k^2 \cdot (2J+1) \sigma(J, k \rightarrow J+2, k') &\equiv \Omega(J, k \leftarrow J+2, k') \\ &= k'^2 (2J+5) \sigma(J+2, k' \rightarrow J, k) \end{aligned} \quad (50)$$

を用いて計算した。 $\Omega$  は collision strength とよばれる量である。

ところで、窒素と同じ計算方法で  $O_2$  の回転励起断面積を計算してみると  $N_2$  のときの値よりずっと小さくなる。その主な理由は  $O_2$  の電氣的四重極能率は  $Q = -0.30$  a. u. で、 $N_2$  の値よりずっと小さい絶対値であることにある。一方 Mentzoni と Rao [210] による実験結果は、少くも数百度の温度では  $O_2$  の回転励起が  $N_2$  の回転励起よりもずっと大きな確率で起こることを示している。この予想外の結果を説明するのに、はじめ  $O_2$  の基底状態が三重項状態であるためではないかと考えたが、近似的な見積りによるとこの説明では不十分である [211]。そこで久しく忘れられていた近距離力が再登場した。すなわち、入射エネルギーが少し増すと p 波が分子の電子雲にふれるようになり、そこまでいけば近距離力はきわめて大きいのでこれを無視できなくなる。どのくらいの入射エネルギーからこれがきいてくるかは遠距離力と遠心力のかねあい、したがって分子の種類によっていくらか違うことになる。

Geltman と Takayanagi [91] は近距離力を含めて  $O_2$  と  $N_2$  の回転励起の計算をやり直した。その結果室温から 1000°K 以上のところまで  $O_2$  の回転励起が  $N_2$  より頻繁に起るといふ Mentzoni 達の実験と合う結論が得られた。同時に  $N_2$  の断面積も少し修正された。これは 0.1 eV あたりから下では前に計算したものと大差ないが、それから上では近距離力の影響で断面積が 100 倍くらいに急増する (図 10)。0.7 eV ( $k^2 \cong 0.05$  a. u.) くらいから上では計算値は大きすぎて (48) の条件を破ってしまう。これは歪曲波の方法がポテンシャル



第 10 図 回転励起の断面積

の非球対称部分に関して一次の摂動論であるために起こった欠陥で、こうなったときは摂動計算がもう不適當なのである。もっと信頼できる答を出すには連立微分方程式を解かなければならない。それをやるには非常な労力がある。幸い 1 eV から上では振動励起の方が重要になると思われるので、ここでは正確に問題を解き直すことはやめて、第 10 図の点線のような曲線を仮定することにする。このように断面積をえらぶことは観測された全衝突断面積とは矛盾しない。後者は  $k^2=0.15\sim 0.2$  a. u. で  $100 a_0^2$  くらいのピークをもち、 $k^2>0.2$  a. u. ではほぼ  $50 a_0^2$  くらいになっている。また  $J=0, 1$  を除くと励起断面積は  $J$  によっていくらかも違わないし、 $J=0, 1$  にある分子数は室温以上ではごく少数なので、図のような曲線をすべての  $J$  に対して仮定してもそう大きな間違いにはならない。近距離力の中でここで考慮されていない交換力の影響の方が多分大きいであろう。しかし分子と電子の衝突で交換力まできちんと入れることは今のところきわめて困難なので、これ以上くわしい計算をしても意味がないことになる。

Geltman と Takayanagi [91] が計算した励起断面積と、それから (50) の関係で求めた逆過程の断面積を表 9 および表 10 に示す。(50) を用いて collision strength  $\Omega$  を出し、そ

表 9  
 $N_2$  の回転励起の断面積  
 $\sigma(J, k \rightarrow J+2, k')$  (原子単位)

| $J$ | $k^2=0.001$ | 0.003   | 0.01    | 0.03   |
|-----|-------------|---------|---------|--------|
| 0   | 0.8903      | 0.5487  | 0.6309  | 18.28  |
| 1   | 0.5197      | 0.3284  | 0.3734  | 10.92  |
| 2   | 0.4339      | 0.2813  | 0.3159  | 9.314  |
| 3   | 0.3905      | 0.2604  | 0.2885  | 8.585  |
| 4   | (0.364)     | (0.249) | (0.273) | (8.16) |
| 5   | 0.3377      | 0.2418  | 0.2605  | 7.870  |
| 6   | (0.310)     | (0.237) | (0.252) | (7.67) |
| 7   | (0.283)     | (0.234) | (0.246) | (7.51) |
| 8   | (0.256)     | (0.232) | (0.239) | (7.38) |
| 9   | (0.228)     | (0.230) | (0.234) | (7.26) |
| 10  | 0.2009      | 0.2286  | 0.2295  | 7.155  |
| 11  |             | (0.228) | (0.226) | (7.07) |
| 12  |             | (0.227) | (0.222) | (7.00) |
| 13  | 0.000       | (0.227) | (0.219) | (6.93) |
| 14  | 0.000       | (0.226) | (0.216) | (6.88) |
| 15  | 0.000       | 0.2257  | 0.2126  | 6.801  |
| 16  | 0.000       | (0.225) | (0.210) | (6.74) |
| 17  | 0.000       | (0.224) | (0.207) | (6.69) |
| 18  | 0.000       | (0.224) | (0.205) | (6.64) |
| 19  | 0.000       | (0.223) | (0.203) | (6.59) |
| 20  | 0.000       | 0.2215  | 0.2012  | 6.548  |

注 括弧をつけたのはグラフによって内挿して求めた値。その他は直接歪曲波の方法で計算したもの。

表 10  
 $N_2$  の回転の de-excitation の断面積  
 $\sigma(J, k \rightarrow J-2, k'')$  (原子単位)

| $J$ | $k^2=0.001$ | 0.003 | 0.01  | 0.03 |
|-----|-------------|-------|-------|------|
| 2   | 0.186       | 0.113 | 0.129 | 3.65 |
| 3   | 0.246       | 0.148 | 0.166 | 4.76 |
| 4   | 0.277       | 0.167 | 0.183 | 5.37 |
| 5   | 0.297       | 0.179 | 0.191 | 6.21 |
| 6   | 0.313       | 0.187 | 0.199 | 6.41 |
| 7   | 0.324       | 0.194 | 0.207 | 6.56 |
| 8   | 0.333       | 0.204 | 0.212 | 6.57 |
| 9   | 0.340       | 0.212 | 0.216 | 6.67 |
| 10  | 0.345       | 0.219 | 0.219 | 6.90 |
| 11  | 0.350       | 0.225 | 0.224 | 7.10 |
| 12  |             | 0.225 | 0.226 | 7.47 |
| 13  |             | 0.226 | 0.228 | 7.78 |
| 14  |             | 0.228 | 0.231 | 7.93 |
| 15  |             | 0.232 | 0.232 | 8.01 |
| 16  |             | 0.236 | 0.233 | 8.08 |
| 17  |             | 0.240 | 0.234 | 8.29 |
| 18  |             | 0.245 | 0.235 | 8.47 |
| 19  |             | 0.248 | 0.238 | 8.63 |
| 20  |             | 0.248 | 0.241 | 8.78 |

注  $\log \cdot \log$  scale でグラフによる内挿をして求めたので、各数字の最後のけたはあまり正確でない。

れから逆過程の断面積を出すときに、グラフ上で点をよみとる操作をやっているので、表 10 の値や、それを使って計算された阻止断面積 (49) の値にはかなりの誤差がありうる。しかし得られた  $S_J$  をみるとほぼ

$$S_J = a - bJ(J+1) \quad (51)$$

のような式で近似できることがわかる。  $a, b$  の値は表 11 に示した。

表 11  
(51) 式の  $a$  と  $b$  の値

| $k^2$ (a. u.) | $a$ (a. u.) | $b$ (a. u.) |
|---------------|-------------|-------------|
| 0.001         | 5.0 (-5)    | 9.0 (-7)    |
| 0.003         | 3.0 (-5)    | 7.7 (-8)    |
| 0.01          | 3.4 (-5)    | 1.15(-7)    |
| 0.03          | 1.13(-3)    | 5.4 (-6)    |

注 5.0(-5) は  $5.0 \times 10^{-5}$  を意味する。

一般に入射電子のエネルギーが分子の回転エネルギーより高いときは  $S_J > 0$  (つまり平均において電子はエネルギーを失う)、逆の関係のときは  $S_J < 0$  となりそうに思われる。もしこれが厳密な法則であるならば、電子のエネルギー、したがって  $k^2$  がふえるにつれて  $S_J = 0$  となる  $J$  の値もふえるはずである。しかし表 11 をしらべると  $k^2 = 0.01$  から  $0.03$  a. u. へ移るときに、 $S_J = 0$  となる  $J$  の値が逆に小さくなっていることがわかる。これは  $k^2 = 0.03$  a. u. あたりで励起断面積が非常に急激に増加していることに関係がある。(付録 2 参照) 一見このことは電子のエネルギーの熱平衡化を妨げるように思えるが、detailed balance の関係 (50) は満されているのだから、分子がある絶対温度  $T$  の Boltzmann 分布をし、電子の方も同じ温度で Maxwell 速度分布をしていれば平衡は実現できる。ただそこまで行くのに要する時間にはかなりの影響をもつかもしれない。

さて  $S_J$  を Boltzmann 分布で平均してやるのがつぎの仕事である。質量数 14 の窒素原子核のスピンは 1 であるから、 $N_2$  の Boltzmann 分布  $n_J$  には  $\alpha(J=偶数) = 2$ ,  $\alpha(J=奇数) = 1$  となるような統計因子  $\alpha$  がはいり

$$n_J = \frac{\alpha(J)(2J+1)\exp[-B_0J(J+1)/\kappa T]}{\sum_J \alpha(J)(2J+1)\exp[-B_0J(J+1)/\kappa T]} \quad (52)$$

で表わされる。  $B_0$  は表 1 に示した回転定数、  $\kappa$  は Boltzmann 定数である。室温以上ではきわめて多数の回転準位が励起されているので、  $J$  について平均をとるときには  $\alpha(J) = 1$  をすべての  $J$  に対して用いても大きな間違いにはならない。さらに  $J$  についての和は近似的に積分

$$\int_0^\infty \dots dJ$$

でおきかえられる。すると (51) から

$$S \equiv \langle S_J \rangle_{AV} \cong a - b \frac{\kappa T}{B_0} \quad (53)$$

表 12 N<sub>2</sub> の平均阻止断面積

| $k^2$ (a. u.) | T=100°K  | 300°K     | 500°K      |
|---------------|----------|-----------|------------|
| 0.001         | 1.9 (-5) | -4.4 (-5) | -10.6 (-5) |
| 0.003         | 2.7 (-5) | 2.2 (-5)  | 1.7 (-5)   |
| 0.01          | 3.0 (-5) | 2.2 (-5)  | 1.4 (-5)   |
| 0.03          | 94. (-5) | 57. (-5)  | 19.2 (-5)  |

となり, そこへ  $a, b$  の値を入れて表 12 が得られる.

つぎに  $k^2 > 0.1$  a. u. では入射エネルギーに比して  $\Delta E$  がごく小さいから,  $k \cong k'$  とおくことができ, (50) により

$$\begin{aligned} (2J+1)\sigma(J \rightarrow J-2) &\cong (2J-3)\sigma(J-2 \rightarrow J) \\ &\cong (2J-3)\sigma(J \rightarrow J+2) \end{aligned}$$

となる. そこで阻止断面積は

$$\begin{aligned} S_J &\cong \left[ \Delta E(J, J+2) - \Delta E(J-2, J) \frac{2J-3}{2J+1} \right] \sigma(J \rightarrow J+2) \\ &= 2B_0 \left[ (2J+3) - (2J-1) \frac{2J-3}{2J+1} \right] \sigma(J \rightarrow J+2) \\ &= \frac{32B_0 J}{2J+1} \sigma(J \rightarrow J+2) \end{aligned} \quad (54)$$

$k^2 \cong 0.15$  a. u. で  $\sigma$  が平坦なピークをもち, その値がほぼ 30 a. u. である (図 10) ことから  $S_J$  がきまる.  $J$  があまり小さくなければ (54) はほとんど  $J$  によらず, その値を平均値  $S = \langle S_J \rangle_{AV}$  としてよからう. こうして

$$S(k^2 = 0.15 \text{ a. u.}) \cong 4.37 \times 10^{-3} \text{ a. u.} \quad (55)$$

を得る. 同様に  $k^2 > 0.3$  a. u. では  $\sigma(J \rightarrow J+2) \cong 3\pi/k^2$  と見て

$$S(k^2 > 0.3 \text{ a. u.}) \cong \frac{1.3 \times 10^{-3}}{k^2} \text{ a. u.} \quad (56)$$

となる. なお阻止断面積の 1 a. u. とは  $a_0^2(e^2/a_0) = 7.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ eV}$  のことである.

以上まとめると N<sub>2</sub> の回転による阻止断面積は図 11 のようになる.

## 7. 弾 性 散 乱

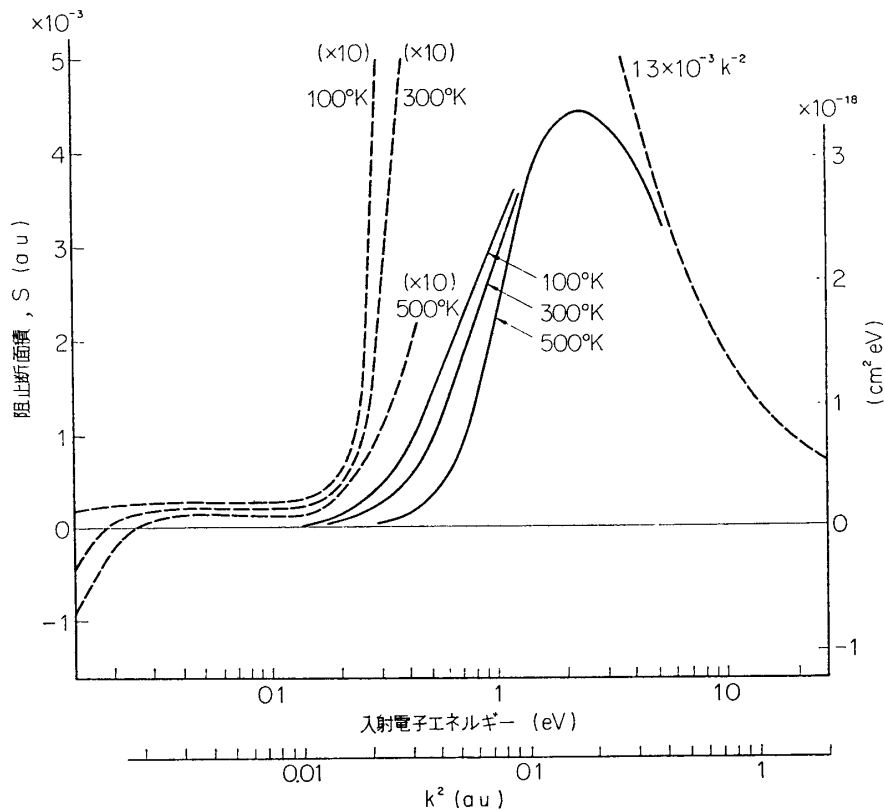
弾性散乱で電子は進行方向をまげられるが, 同時にわずかではあるがエネルギーも変る. それは N<sub>2</sub> 分子全体の並進運動との間のエネルギーのやりとりによる. いま, 分子の質量, 初速度, 終速度を  $M, \mathbf{V}, \mathbf{V}'$  とし, それらに対応する電子の量をそれぞれ  $m, \mathbf{v}, \mathbf{v}'$  とする. 衝突前後の相対速度は

$$\mathbf{V}_r = \mathbf{v} - \mathbf{V}, \quad \mathbf{V}_r' = \mathbf{v}' - \mathbf{V}' \quad (57)$$

であるが, 弾性散乱であるから

$$\mathbf{V}_r = \mathbf{V}_r' \quad (58)$$

である. また重心速度は変らないから



第 11 図 回転遷移による平均の阻止断面積  
 気体の温度 100, 300, 500°K に対する値である。

$$\frac{MV + mv}{M + m} = V_G = \frac{MV' + mv'}{M + m} \quad (59)$$

そこで,  $M/(M+m) = \lambda$  とおくと

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{v} &= \mathbf{V}_G + \lambda \mathbf{V}_r \\ \mathbf{v}' &= \mathbf{V}_G + \lambda \mathbf{V}_r' \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

と書くことができる. (58) に注意すると, 一回の衝突でのエネルギー損失の大きさは

$$\Delta E = \frac{m}{2} (v^2 - v'^2) = \lambda m \mathbf{V}_G \cdot (\mathbf{V}_r - \mathbf{V}_r') \quad (61)$$

となる. ここまでは正確な式である.

ここでいろいろな量の大よその大きさについて考えておこう. まず (3) 式からわかるように  $\lambda \cong 1$  である. つぎに  $N_2$  の気体の温度が数百 °K の程度とすると,  $MV^2/2$  の平均は 1/30 eV の程度であるから,  $MV = mv$  となる  $v$  は, 数 keV のエネルギーに相当することになる. 弾性散乱がエネルギー損失として重要となる数 eV から下では

$$MV \gg mv \quad (62)$$

と思ってよい. そこで (59) から

$$\mathbf{V}' \cong \mathbf{V}_G \cong \mathbf{V} \quad (63)$$

で  $\mathbf{V}$  の fractional change が小さいことがわかる. 他方衝突の前もあとも電子の運動エネルギー



ギーが分子の運動エネルギーより大きいとすると

$$v \gg V, \quad v' \gg V' \quad (64)$$

である。そこで (57) から

$$v' \cong V_r' = V_r \cong v \quad (65)$$

これらを (61) に入れると、エネルギー損失の上限は

$$(\Delta E)_{\max} \cong 2mvV \ll \frac{1}{2}mv^2 \quad (66)$$

つまり電子の fractional energy loss は常に小さい。

重心系での散乱方向の分布は微分断面積  $q(\theta, \varphi)d\omega$  で与えられる。  $\theta, \varphi$  は入射方向  $\mathbf{V}_r$  から測った  $\mathbf{V}_r'$  の極座標で、  $d\omega$  は  $\theta, \varphi$  方向の立体角要素。分子の回転状態で平均すれば  $q$  は  $\theta$  だけの関数になるであろう。それゆえ  $\mathbf{V}_r'$  の平均は  $\mathbf{V}_r$  方向を向き、その大きさは

$$\overline{\cos \theta} V_r = V_r \int \cos \theta \cdot q d\omega / \int q d\omega \quad (67)$$

で与えられる。そこで分子の回転状態と電子の散乱方向で平均したあと、エネルギー損失 (61) は

$$\begin{aligned} \Delta E &= \lambda m(1-\alpha) \mathbf{V}_G \cdot \mathbf{V}_r \\ &= \lambda m(1-\alpha) \frac{M\mathbf{V} + m\mathbf{v}}{M+m} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{V}) \\ &= \frac{mM}{(m+M)^2} (1-\alpha) [mv^2 - MV^2 + (M-m)\mathbf{v} \cdot \mathbf{V}] \end{aligned} \quad (68)$$

となる。  $\alpha = \overline{\cos \theta}$  である。この式の導出は Huxley と Crompton [212] による。彼らはここで末項が平均すれば 0 であるとして

$$\langle \Delta E \rangle_{AV} = \frac{2mM}{(m+M)^2} (1-\alpha) \left[ \frac{1}{2}mv^2 - \left\langle \frac{1}{2}MV^2 \right\rangle_{AV} \right] \quad (69)$$

を導いている。これはいかにももっともらしい式であるが、  $\mathbf{v} \cdot \mathbf{V} > 0$  のときと  $\mathbf{v} \cdot \mathbf{V} < 0$  のときは衝突頻度に差があるので、平均して (68) の末項を 0 とすることは正しくない。極端な場合として  $\mathbf{v} \parallel \mathbf{V}$  のときと  $\mathbf{v} \parallel (-\mathbf{V})$  のときをくらべると、衝突頻度は  $(v-V) : (v+V)$  の比になり、全衝突数の  $V/v$  の order の打ち消し合わない部分が残る。このため (68) の末項の平均は第二項と同じ order の量となりしかも additive に働く。

もっと大事なのは平均する前の (68) の末項である。(62) からわかるように、これは第一項よりはるかに大きいのが普通である。したがって個々の衝突では平均値よりずっと大きいエネルギーを失ったり逆にもらったりする。それで入射電子のエネルギーははじめ一定値にそろえておいても少したつと非常に大きな fluctuation を示すようになるであろう。この点について一般にあまりよく認識されていないようである。

$E \equiv mv^2/2 \gg kT$  では (68) を平均するとき第一項だけが主要なものとなり

$$\langle \Delta E \rangle_{AV} \cong \frac{2m}{M} (1 - \overline{\cos \theta}) E \quad (70)$$

となる。これがよく用いられる式である。

阻止断面積を  $S_m$  とすると

$$S_m = \sigma_{sc} \langle \Delta E \rangle_{AV} \quad (71)$$

$$\sigma_{sc} = \int q(\theta) d\omega \quad (72)$$

である。  $\overline{\cos \theta}$  の定義から

$$S_m = \frac{2m}{M} E \int (1 - \cos \theta) q(\theta) d\omega \quad (73)$$

とも書ける。ここに出てきた

$$\int (1 - \cos \theta) q(\theta) d\omega \equiv \sigma_m \quad (74)$$

は momentum transfer の断面積または拡散断面積とよばれ、普通の散乱断面積 (72) と区別されている。

なお momentum transfer は弾性散乱だけでなく非弾性散乱にもある。つまり内部状態が変化するような衝突では大い並進運動のエネルギーも変っているのである。しかしそのエネルギー変化は内部エネルギー変化にくらべるとはるかに小さいので無視することができる。

さて  $N_2$  では Bullard と Massey [74] が散乱された電子の角分布  $q(\theta)$  を測っている。しかし比較的低いエネルギーの範囲では 7 eV と 10 eV で測定しているだけである。彼ら

表 13

 $N_2$  の運動量移行断面積およびそれに対応する阻止断面積

| $E$<br>(eV) | $\sigma_m$<br>( $10^{-16} \text{cm}^2$ ) | $S_m$<br>( $10^{-18} \text{cm}^2 \text{eV}$ ) | $E$<br>(eV) | $\sigma_m$<br>( $10^{-16} \text{cm}^2$ ) | $S_m$<br>( $10^{-18} \text{cm}^2 \text{eV}$ ) |
|-------------|--|---|-------------|--|---|
| 0.01        | 2.17                                     |   | 1.7         | 14.6                                     | 0.0973  |
| 0.02        | 2.82                                     |   | 1.8         | 16.95                                    | 0.120   |
| 0.03        | 3.38                                     |   | 1.9         | 19.8                                     | 0.148   |
| 0.04        | 3.86                                     |   | 2.0         | 24.0                                     | 0.188   |
| 0.05        | 4.30                                     |   | 2.2         | 28.8                                     | 0.248   |
| 0.06        | 4.70                                     |   | 2.4         | 29.9                                     | 0.281   |
| 0.07        | 5.05                                     |   | 2.6         | 29.9                                     | 0.305   |
| 0.08        | 5.37                                     |   | 2.8         | 28.0                                     | 0.307   |
| 0.09        | 5.63                                     |   | 3.0         | 21.6                                     | 0.254   |
| 0.10        | 5.92                                     | 0.00232                                       | 3.2         | 18.3                                     | 0.230   |
| 0.12        | 6.44                                     | 0.00303                                       | 3.4         | 16.0                                     | 0.213   |
| 0.14        | 6.90                                     | 0.00379                                       | 3.6         | 14.7                                     | 0.207   |
| 0.16        | 7.30                                     | 0.00458                                       | 3.8         | 13.5                                     | 0.201   |
| 0.18        | 7.65                                     | 0.00540                                       | 4.0         | 12.6                                     | 0.198   |
| 0.20        | 7.92                                     | 0.00621                                       | 4.5         | 11.5                                     | 0.203   |
| 0.22        | 8.16                                     | 0.00704                                       | 5.0         | 11.0                                     | 0.216   |
| 0.3         | 9.10                                     | 0.0107  | 5.5         | 10.6                                     | 0.229   |
| 0.4         | 9.78                                     | 0.0153  | 6.0         | 10.3                                     | 0.242   |
| 0.5         | 10.04                                    | 0.0197  | 6.5         | 10.03                                    | 0.256   |
| 0.6         | 10.06                                    | 0.0237  | 7.0         | 9.8                                      | 0.269   |
| 0.7         | 10.01                                    | 0.0275  | 8.0         | 9.6                                      | 0.301   |
| 0.8         | 9.99                                     | 0.0313  | 9.0         | 9.5                                      | 0.335   |
| 0.9         | 9.98                                     | 0.0352  | 10          | 9.51                                     | 0.373   |
| 1.0         | 9.98                                     | 0.0391  | 15          | 11.1                                     | 0.653   |
| 1.1         | 10.14                                    | 0.0437  | 20          | 12.0                                     | 0.941   |
| 1.2         | 10.51                                    | 0.0494  | 25          | 11.7                                     | 1.15  |
| 1.3         | 11.00                                    | 0.0561  | 30          | 11.05                                    | 1.30  |
| 1.4         | 11.45                                    | 0.0628  | 35          | 10.5                                     | 1.44  |
| 1.5         | 12.0                                     | 0.0703  | 40          | 10.1                                     | 1.58  |
| 1.6         | 12.9                                     | 0.0809  | 45          | 9.8                                      | 1.73  |

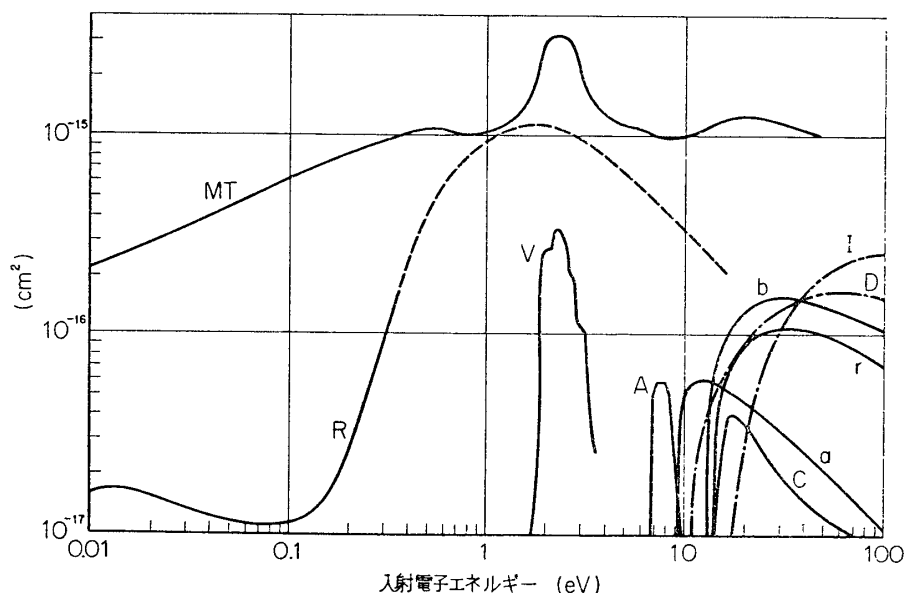
の値は相対値なので Normand [53] の測定した  $\sigma_{sc}$  にあわせて規格化すると  $\sigma_m$  としてそれぞれのエネルギーで  $7.8 \times 10^{-16}$ ,  $7.9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  が得られる.  $\sigma_{sc}$  はこのほか Bruche [52], および Aberth ら [65] の測定などがある. お互の一致はかなりよい. 他方  $\sigma_m$  は electron swarm を用いた Engelhardt 達 [66] の測定がある. 彼らの値は 7, 10 eV どちらでも,  $10 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  に近く上記の値よりやや大きい. どちらの値をとるべきか明らかではないが, Engelhardt らは広いエネルギー領域にわたって  $\sigma_m$  を求めているので, 一貫してそれを用いることにする. 彼らの出した値から必要なか所では内挿などして求めた  $\sigma_m$  および  $S_m$  の値を表 13 に示す. swarm experiment を分析したものである. エネルギーが高く非弾性衝突が可能などところでの精度は悪いだろう.

### 8. ま と め

以上各節で述べた断面積相互を比較したものが第 12 図である. 低エネルギー領域からみていくと, まず momentum transfer の断面積  $\sigma_m$  は表 13 によっている. 回転遷移の断面積  $\sigma_{rot}$  は

$$\sigma_{rot}(J) = \sigma(J, k \rightarrow J+2, k') + \sigma(J, k \rightarrow J-2, k'') \quad (75)$$

で  $J$  の関数であるが, 図 12 では代表として  $J=7$  の値を示してある. 破線の部分は理論計算の結果が全く信用できず, かなり任意的に推定したものである. しかし,  $\sigma_m$  のピークとほとんど同じ入射エネルギーで  $\sigma_{rot}$  が極大をもっていることは偶然ではなく, その辺のエネルギーで入射した電子波が分子の作り出す場によってとくに著しくゆがめられ, かなりの時間分子の近くに電子が滞在しているという事情を反映しているものと見られる.



第 12 図 各種断面積の比較

MT は momentum transfer. R は回転遷移. V は振動励起. A は  $A^3\Sigma_u^+$  および  $B^3\Pi_u$  の励起. C は  $C^3\Pi_u$  の励起. a, b, r はそれぞれ  $a^1\Pi_u$ ,  $b^1\Pi_u$ , および 14 eV 付近の状態の励起. D は中性原子への解離. I は全電離断面積を表わす.

振動励起の断面積  $\sigma_{vb}$  は表 8 による. 5 節で述べたように, この Schulz の実験はもう少しエネルギー範囲を広げ, さらに  $72^\circ$  以外の散乱角でも測定を行なって正しい断面積を求めることが必要である.

$A^3\Sigma_u^+$  および  $B^3\Pi_g$  の励起断面積は Engelhardt 達の swarm experiment からの推定なので, 今後電子線を用いた実験がなされることが望ましい.  $C^3\Pi_u$  の励起断面積は Stewart 達 [108] の実測である.

$a$ ,  $b$ ,  $r$  等の状態の励起断面積は, Born 近似を用いて推定したものであり, 問題にしている低エネルギー領域では factor 2 くらいの誤差は免かれられないので, これも直接実測されることが望ましい.

解離断面積  $\sigma_D$  は Winters の求めた断面積から, Rapp 達が解離性電離について得た値  $\sigma_{DI}$  を引き去ったもので, 中性原子への解離を表わしている. しかし生じた原子の電子状態や, 運動エネルギーの分布については何もわかっていない.  $\sigma_D$  は割合大きく, 入射電子のエネルギー損失にもかなりきくと思われるので, さらにくわしく研究をすることが必要である.

おわりに電離断面積  $\sigma_I$  は Rapp 達の値を用いている. 3 節で一応二次電子のエネルギー分布まで出したが, これもまだくわしい値が出るまでの暫定的なものであるから, 直接測定が望まれる.

これを要するに, 窒素については各種断面積が他の分子の場合よりはよくわかってきているが, まだまだやらなければならないことが多いということである.

図 12 を見ると, 電子エネルギーが 30 eV くらい以上では多分電離が最も重要なエネルギー損失の原因であり, それ以下では中性原子への解離を含む各種電子状態の励起が主要である. 5~7 eV あたりではエネルギー損失はかなり小さい. 1.5~4 eV では振動によるエネルギー損失が顕著で, それ以下では回転遷移が主要である.

以上は外から入射した電子と中性  $N_2$  分子との衝突である. もしはじめの電子が高エネルギー荷電粒子や X 線によって気体窒素の中に作り出されたものであるとしたら, 同時に作られた  $N_2^+$  イオンや, ほかの自由電子との衝突も問題になりうる. しかしここでは  $N_2^+$  と電子との衝突断面積はほとんどわかっていないこと, 熱運動エネルギーにまで減速されたあとの電子が  $N_2^+$  と再結合する反応係数が  $(2.9 \pm 0.3) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec}$  であること [176] を注意しておくだけにし, あとは次の機会にゆずることにする.

### 付録 1 断面積の換算表

原子衝突論では衝突の確率を断面積で表わすが, その単位は人によりまちまちであるため, いくつかの実測値または計算値を相互に比較するとき大変わずらわしい. そこでここに簡単な対応表をのせて比較の便に供する.

よく理論家を用いるのは原子単位 (a. u.) であるが, 面積の 1 a. u. は  $a_0^2$  のことである.  $a_0$  は Bohr の半径. 人により  $\pi a_0^2$  を単位にする人もあるが  $\pi$  をつけたことの利点はあまりないように思う. 実験家は  $\text{\AA}^2 = 10^{-16} \text{ cm}^2$  をよく用いる.  $a_0 = 5.29167 \times 10^{-9} \text{ cm}$  であるから,  $a_0^2 = 0.28002 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . したがって

$$\sigma(\text{in } 10^{-16} \text{ cm}^2) = 0.28002 \sigma(\text{in a. u.}) \quad (\text{A } 1)$$

$$\text{また} \quad \sigma(\text{in } \pi a_0^2) = 0.31831 \sigma(\text{in a. u.}) \quad (\text{A } 2)$$

の関係がある. もう一つよく用いられるものに衝突確率  $P$  とよばれるものがある. これは標的を 1 mmHg, 0°C の気体にしておいたとき, 入射粒子がこの中を 1 cm 進む間に衝突を起す確率ということである. このような気体 1 cm<sup>3</sup> 中にある分子数  $n$  は  $3.5355 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  で与えられ,

表 A 1

| $\sigma(\text{a. u.})$ | $\sigma(10^{-16} \text{ cm}^2)$ | $\sigma(\pi a_0^2)$ | $P(\text{cm}^{-1})$ | $\sigma(\text{a. u.})$ | $\sigma(10^{-16} \text{ cm}^2)$ | $\sigma(\pi a_0^2)$ | $P(\text{cm}^{-1})$ |
|------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| 0.1                    | 0.02800                         | 0.03183             | 0.09900             | 5.1                    | 1.42810                         | 1.62338             | 5.04905             |
| 0.2                    | 0.05600                         | 0.06366             | 0.19800             | 5.2                    | 1.45610                         | 1.65521             | 5.14805             |
| 0.3                    | 0.08401                         | 0.09549             | 0.29700             | 5.3                    | 1.48411                         | 1.68704             | 5.24705             |
| 0.4                    | 0.11201                         | 0.12732             | 0.39600             | 5.4                    | 1.51211                         | 1.71887             | 5.34605             |
| 0.5                    | 0.14001                         | 0.15916             | 0.49501             | 5.5                    | 1.54011                         | 1.75071             | 5.44506             |
| 0.6                    | 0.16801                         | 0.19099             | 0.59401             | 5.6                    | 1.56811                         | 1.78254             | 5.54406             |
| 0.7                    | 0.19601                         | 0.22282             | 0.69301             | 5.7                    | 1.59611                         | 1.81437             | 5.64306             |
| 0.8                    | 0.22402                         | 0.25465             | 0.79201             | 5.8                    | 1.62412                         | 1.84620             | 5.74206             |
| 0.9                    | 0.25202                         | 0.28648             | 0.89101             | 5.9                    | 1.65212                         | 1.87803             | 5.84106             |
| 1.0                    | 0.28002                         | 0.31831             | 0.99001             | 6.0                    | 1.68012                         | 1.90986             | 5.94006             |
| 1.1                    | 0.30802                         | 0.35014             | 1.08901             | 6.1                    | 1.70812                         | 1.94169             | 6.03906             |
| 1.2                    | 0.33602                         | 0.38197             | 1.18801             | 6.2                    | 1.73612                         | 1.97352             | 6.13806             |
| 1.3                    | 0.36403                         | 0.41380             | 1.28701             | 6.3                    | 1.76413                         | 2.00535             | 6.23706             |
| 1.4                    | 0.39203                         | 0.44563             | 1.38601             | 6.4                    | 1.79213                         | 2.03718             | 6.33606             |
| 1.5                    | 0.42003                         | 0.47747             | 1.48502             | 6.5                    | 1.82013                         | 2.06902             | 6.43507             |
| 1.6                    | 0.44803                         | 0.50930             | 1.58402             | 6.6                    | 1.84813                         | 2.10085             | 6.53407             |
| 1.7                    | 0.47603                         | 0.54113             | 1.68302             | 6.7                    | 1.87613                         | 2.13268             | 6.63307             |
| 1.8                    | 0.50404                         | 0.57296             | 1.78202             | 6.8                    | 1.90414                         | 2.16451             | 6.73207             |
| 1.9                    | 0.53204                         | 0.60479             | 1.88102             | 6.9                    | 1.93214                         | 2.19634             | 6.83107             |
| 2.0                    | 0.56004                         | 0.63662             | 1.98002             | 7.0                    | 1.96014                         | 2.22817             | 6.93007             |
| 2.1                    | 0.58804                         | 0.66845             | 2.07902             | 7.1                    | 1.98814                         | 2.26000             | 7.02907             |
| 2.2                    | 0.61604                         | 0.70028             | 2.17802             | 7.2                    | 2.01614                         | 2.29183             | 7.12807             |
| 2.3                    | 0.64405                         | 0.73211             | 2.27702             | 7.3                    | 2.04415                         | 2.32366             | 7.22707             |
| 2.4                    | 0.67205                         | 0.76394             | 2.37602             | 7.4                    | 2.07215                         | 2.35549             | 7.32607             |
| 2.5                    | 0.70005                         | 0.79578             | 2.47503             | 7.5                    | 2.10015                         | 2.38733             | 7.42508             |
| 2.6                    | 0.72805                         | 0.82761             | 2.57403             | 7.6                    | 2.12815                         | 2.41916             | 7.52408             |
| 2.7                    | 0.75605                         | 0.85944             | 2.67303             | 7.7                    | 2.15615                         | 2.45099             | 7.62308             |
| 2.8                    | 0.78406                         | 0.89127             | 2.77203             | 7.8                    | 2.18416                         | 2.48282             | 7.72208             |
| 2.9                    | 0.81206                         | 0.92310             | 2.87103             | 7.9                    | 2.21216                         | 2.51465             | 7.82108             |
| 3.0                    | 0.84006                         | 0.95493             | 2.97003             | 8.0                    | 2.24016                         | 2.54648             | 7.92008             |
| 3.1                    | 0.86806                         | 0.98676             | 3.06903             | 8.1                    | 2.26816                         | 2.57831             | 8.01908             |
| 3.2                    | 0.89606                         | 1.01859             | 3.16803             | 8.2                    | 2.29616                         | 2.61014             | 8.11808             |
| 3.3                    | 0.92407                         | 1.05042             | 3.26703             | 8.3                    | 2.32417                         | 2.64197             | 8.21708             |
| 3.4                    | 0.95207                         | 1.08225             | 3.36603             | 8.4                    | 2.35217                         | 2.67380             | 8.31608             |
| 3.5                    | 0.98007                         | 1.11409             | 3.46504             | 8.5                    | 2.38017                         | 2.70564             | 8.41509             |
| 3.6                    | 1.00807                         | 1.14592             | 3.56404             | 8.6                    | 2.40817                         | 2.73747             | 8.51409             |
| 3.7                    | 1.03607                         | 1.17775             | 3.66304             | 8.7                    | 2.43617                         | 2.76930             | 8.61309             |
| 3.8                    | 1.06408                         | 1.20958             | 3.76204             | 8.8                    | 2.46418                         | 2.80113             | 8.71209             |
| 3.9                    | 1.09208                         | 1.24141             | 3.86104             | 8.9                    | 2.49219                         | 2.83296             | 8.81109             |
| 4.0                    | 1.12008                         | 1.27324             | 3.96004             | 9.0                    | 2.52018                         | 2.86479             | 8.91009             |
| 4.1                    | 1.14808                         | 1.30507             | 4.05904             | 9.1                    | 2.54812                         | 2.89662             | 9.00909             |
| 4.2                    | 1.17608                         | 1.33690             | 4.15804             | 9.2                    | 2.57618                         | 2.92845             | 9.10809             |
| 4.3                    | 1.20409                         | 1.36873             | 4.25704             | 9.3                    | 2.60419                         | 2.96028             | 9.20709             |
| 4.4                    | 1.23209                         | 1.40056             | 4.35604             | 9.4                    | 2.63219                         | 2.99211             | 9.30609             |
| 4.5                    | 1.26009                         | 1.43240             | 4.45505             | 9.5                    | 2.66019                         | 3.02395             | 9.40510             |
| 4.6                    | 1.28809                         | 1.46423             | 4.55405             | 9.6                    | 2.68819                         | 3.05578             | 9.50410             |
| 4.7                    | 1.31609                         | 1.49606             | 4.65305             | 9.7                    | 2.71619                         | 3.08761             | 9.60310             |
| 4.8                    | 1.34410                         | 1.52789             | 4.75205             | 9.8                    | 2.74420                         | 3.11944             | 9.70210             |
| 4.9                    | 1.37210                         | 1.55972             | 4.85105             | 9.9                    | 2.77220                         | 3.15127             | 9.80110             |
| 5.0                    | 1.40010                         | 1.59155             | 4.95005             | 10.0                   | 2.80020                         | 3.18310             | 9.90010             |

$$P = \sigma \cdot n$$

の関係にあるから

$$P(\text{in cm}^{-1}) = 3.5355\sigma(\text{in } 10^{-16}\text{cm}^2) = 0.99001\sigma(\text{in a. u.}) \quad (\text{A } 3)$$

となる。以下に示す表の数値はこれらの式を用いて求めたものである。なお用いた定数の値は文献 [213] による。

## 付 録 2

### 回転の阻止断面積 $S_J$ が 0 となる $J$ の値に対する断面積の傾斜の影響

いま回転励起の断面積が近似的に

$$\sigma(J, k \rightarrow J+2, k') \cong a_J (k^2)^n \quad (\text{A } 4)$$

と書けるものとする。回転の準位間隔にくらべて大きいエネルギー範囲でこの関数形が使えれば十分である。ある程度高い入射エネルギーでは大部分の  $J$  に対して断面積の形がほとんど同じなので  $n$  が  $J$  によらないとすることはそう乱暴ではない。detailed balance の関係 (50) から, de-excitation の断面積は

$$\sigma(J, k \rightarrow J-2, k'') = \frac{2J-3}{2J+1} a_{J-2} s^{n+1} (k^2)^n \quad (\text{A } 5)$$

と書ける。ただし

$$s = \frac{k''^2}{k^2} = 1 + \frac{4B_0(2J-3)}{k^2}$$

で,  $B_0$  は回転定数である。

阻止断面積は

$$\begin{aligned} S_J &= 2B_0[(2J+3)\sigma(J, k \rightarrow J+2, k') - (2J-1)\sigma(J, k \rightarrow J-2, k'')] \\ &= 2B_0(k^2)^n \left[ a_J(2J+3) - a_{J-2} \frac{(2J-1)(2J-3)}{2J+1} s^{n+1} \right] \end{aligned} \quad (\text{A } 6)$$

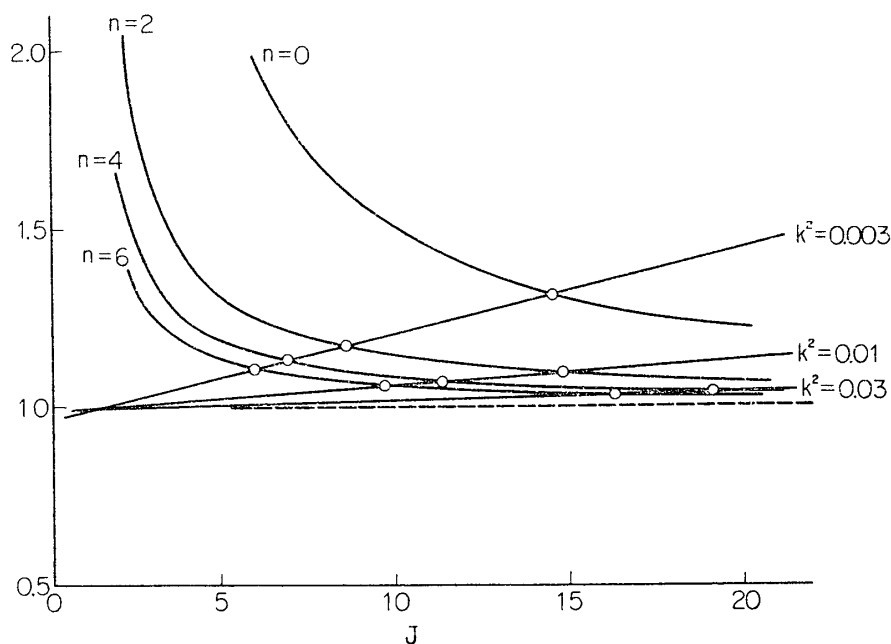
したがって  $S_J=0$  となる  $J$  は

$$s \equiv 1 + \frac{4B_0}{k^2}(2J-3) = \left\{ \frac{(2J+1)(2J+3)}{(2J-1)(2J-3)} \frac{a_J}{a_{J-2}} \right\}^{\frac{1}{n+1}} \quad (\text{A } 7)$$

から求められる。ところで,  $N_2$  の回転励起断面積 (表 9) を見ると,  $k^2 \geq 0.003 \text{ a. u.}$  での  $a_J$  と  $a_{J-2}$  の差は  $J \sim 20$  で 1% 位,  $J \sim 10$  で 1.5% くらい,  $J \sim 5$  で 3% 程度にすぎない。それだから  $a_J/a_{J-2} = 1$  としても以下の結論には変りない。そこで  $B_0$  に  $N_2$  の回転定数の値を入れたときの  $k^2 = 0.03, 0.01, 0.003$  に対する (A 7) の左辺と,  $n = 0, 2, 4, 6$  に対する

$$\left\{ \frac{(2J+1)(2J+3)}{(2J-1)(2J-3)} \right\}^{\frac{1}{n+1}}$$

とを図示したものが図 A 1 である。これを見ると,  $n$  が一定で  $k^2$  が増せばたしかに  $S_J=0$  となる  $J$  が増していくことがわかる。しかし  $n$  が急増するこのことは必ずしも正しくない。たとえば  $k^2 = 0.01$  で  $n < 1$  で,  $k^2 = 0.03$  で  $n \cong 6$  とすると,  $k^2 = 0.03$  における  $S_J=0$  の  $J$  の方が  $k^2 = 0.01$  のときの値より小さくなる。第 6 節で扱った  $S_J$  はほぼそうい



第 A 1 図 回転の阻止断面積  $s_J$  が 0 となる  $J$  の値の決定。  
 直線は  $1+4B(2J-3)k^{-2}$ 。曲線は  $\{(2J+1)(2J+3)/(2J-1)(2J-3)\}^{1/n+1}$

う条件になっている。

1966年8月30日 宇宙科学

### 参 考 文 献

II に示した文献のあとの括弧 [ ] の中には、測定した波長範囲を示してある。

V-XIV の文献のあとの括弧 [ ] の中で用いた記号の意味は以下の通りである。

T: 理論計算, それ以外は実験

swarm: swarm experiment によるもの, それ以外の実験は電子線を用いている。

数字は測定したエネルギー範囲を示し, 特にことわっていないのは eV 単位。なお X の欄で, energy loss と書いたあとに示した太文字の数字は, その領域 (eV 単位) のエネルギー損失を調べていることを意味する。

A: 断面積の絶対値が示してあるもの。ほかの人の測定値に合わせてきめたものを含む。

R: 相対値だけを示してあるもの。

なお I-XV では分類の都合上若干重複して記載されている文献があることを断っておく。

#### I. Energy levels and adiabatic potential curves of $N_2$ and $N_2^+$

[ 1 ] G. Herzberg: Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Co, Princeton, N. J. (1950).

[ 2 ] R. S. Mulliken: The Threshold of Space, ed. by M. Zelikoff, Pergamon Press, London (1957) p. 169.

[ 3 ] F. R. Gilmore: J. Quant. Spectry. Radiative Transfer 5, 369 (1965).

[ 4 ] W. Benesch, J. T. Vanderslice, S. G. Tilford and P. G. Wilkinson: Astrophys. Journal 142,

1227 (1965).

[5] L. Wallace: *Astrophys Journal suppl.* **6**, 445 (1962).

## II. Photoionization and Photoabsorption of $N_2$

[6] G. L. Weissler, B. O. Lee and E. I. Mohr: *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, 84 (1952) [300-1300 Å].

[7] G. L. Weissler: *Handbuch der Physik* **21**, 304 (1956) [300-1200 Å].

[8] N. Wainfan, W. C. Walker and G. L. Weissler: *Phys Rev* **99**, 542 (1955) [470-800 Å]

[9] K. Watanabe and F. F. Marmo: *J. Chem. Phys.* **25**, 965 (1956) [850-1500 Å].

[10] R. E. Huffman, Y. Tanaka and J. C. Larrabee: *J. Chem. Phys.* **39**, 910 (1963) [550-1000 Å].

[11] J. A. R. Samson and R. B. Cairns: *J. Geophys. Res.* **69**, 4583 (1964) [300-1040 Å],

[12] G. R. Cook and P. H. Metzger: *J. Chem. Phys.* **41**, 321 (1964) [600-1000 Å].

[13] F. G. Comes and W. Lessmann: *Z. Naturforschg.* **19a**, 65 (1964) [420-800 Å].

[14] G. R. Cook and M. Ogawa: *Can. J. Phys.* **43**, 256 (1965) [734-805 Å].

## III. Transition probability and oscillator strength of $N_2$ and $N_2^+$

[15] D. R. Bates: *Proc. Roy. Soc. A* **196**, 562 (1949) [theoretical, 1st -ve].

[16] H. Shull: *Astrophys. Journal* **112**, 352 (1950) [theoretical, 1st -ve].

[17] G. Stephenson: *Proc. Phys. Soc. A* **64**, 99 (1951) [2nd +ve].

[18] R. G. Bennett and F. W. Dalby: *J. Chem. Phys.* **31**, 434 (1959) [2nd +ve, 1st -ve].

[19] R. A. Allen, J. C. Camm and J. C. Keck: *J. Quant. Spectry Radiat. Transfer* **1**, 269 (1961) [1st -ve].

[20] J. C. Keck, R. A. Allen and R. L. Taylor: *J. Quant. Spectry Radiat. Transfer* **3**, 335 (1963) [2nd +ve].

[21] R. W. Nicholls: *Ann. de Geophys.* **20**, 99 (1964) [1st +ve, 2nd +ve, 1st -ve, Vegard-Kaplan, Meinel].

[22] V. H. Reis: *J. Quant. Spectry. Radiat. Transfer* **4**, 783 (1964) [2nd +ve, 1st -ve].

[23] E. B. Brusyanova, V. N. Kolesnikov and N. N. Sobolev: *Optika i Spektroskopiya* **19**, 819 (1965); *Opt. & Spectry.* **19**, 453 (1965) [1st +ve, 2nd +ve].

[24] K. L. Wray and T. J. Connolly: *J. Quant. Spectry. Radiat. Transfer* **5**, 633 (1965) [1st -ve].

[25] W. Brennen: *J. Chem. Phys.* **44**, 1793 (1966) [1st +ve, Vegard-Kaplan].

[26] M. Jeunehomme: *J. Chem. Phys.* **44**, 2672 (1966) [2nd +ve, 1st -ve].

## IV. Franck-Condon factor

[27] G. Stephenson: *Proc. Phys. Soc. A* **64**, 209 (1951).

[28] D. D. Desai, K. S. Korgaokar and B. B. Laud: *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 228 (1952).

[29] W. R. Jarman, P. A. Fraser and R. W. Nicholls: *Astrophys. Journal* **118**, 228 (1953).

[30] W. R. Jarman, P. A. Fraser and R. W. Nicholls: *Astrophys. Journal* **119**, 286 (1954).

[31] W. R. Jarman and R. W. Nicholls: *Can. J. Phys.* **32**, 201 (1954).

[32] W. R. Jarman, P. A. Fraser and R. W. Nicholls: *Astrophys. Journal* **122**, 55 (1955).

[33] R. W. Nicholls, D. Robinson, W. Parkinson and W. R. Jarman: *Proc. Phys. Soc. A* **69**, 713 (1956).



- [34] R. W. Nicholls: J. Res. Nat. Bur. Standard **65A**, 451 (1961)
- [35] R. W. Nicholls: Can J. Phys **40**, 523 (1962).
- [36] R. W. Nicholls: J. Quant. Spectry. Radiat. Transfer **2**, 433 (1962).
- [37] M. K. Pillow and S. E. F. Smallwood: Proc. Phys. Soc. **80**, 560 (1962).
- [38] L. V. Wallace and R. W. Nicholls: J. Atm. Terr. Phys. **24**, 749 (1962).
- [39] D. R. Childs: J. Quant. Spectry. Radiat. Transfer **4**, 283 (1964).
- [40] R. W. Nicholls: Ann. de Geophys. **20**, 99 (1964).
- [41] M. Halmann and I. Laulicht: J. Chem. Phys. **43**, 1503 (1965).
- [42] R. W. Nicholls: J. Chem. Phys. **42**, 804 (1965).
- [43] R. N. Zare, E. O. Larsson and R. A. Berg: J. Mol. Spectry. **15**, 117 (1965).
- [44] W. Benesch, J. T. Vanderslice, S. G. Tilford and P. G. Wilkinson: Astrophys. Journal **143**, 236 (1966).
- [45] W. Benesch, J. T. Vanderslice, S. G. Tilford and P. G. Wilkinson: Astrophys. Journal **144**, 408 (1966).
- [46] M. Halmann and I. Laulicht: J. Chem. Phys. **44**, 2398 (1966).
- [47] K. C. Joshi: Proc. Phys. Soc. **87**, 989 (1966).

#### V. Total scattering cross-section of N<sub>2</sub>

- [48] H. F. Mayer: Ann. Physik **64**, 451 (1921) [0.2-40, A].
- [49] C. Ramsauer: Ann. Physik **64**, 513 (1921) [0.7-1.1, A].
- [50] R. B. Brode: Phys. Rev. **25**, 636 (1925) [2-360, A].
- [51] E. Bruche: Ann. Physik **81**, 537 (1926) [1-36, A].
- [52] E. Bruche: Ann. Physik **82**, 912 (1927) [1.7-50, A].
- [53] C. E. Normand: Phys. Rev. **35**, 1217 (1930) [0.5-400, A].
- [54] C. Ramsauer and R. Kollath: Ann. Physik **4**, 91 (1930) [0.16-1.5, A].
- [55] F. L. Arnot: Proc. Roy. Soc. A **133**, 615 (1931) [30-780, R].
- [56] A. V. Phelps, O. T. Fundingsland and S. C. Brown: Phys. Rev. **84**, 559 (1951) [swarm].
- [57] R. W. Crompton and D. J. Sutton: Proc. Roy. Soc. A **215**, 467 (1952) [swarm]
- [58] J. M. Anderson and L. Goldstein: Phys. Rev. **102**, 388 (1956) [swarm].
- [59] L. G. H. Huxley: Austral. J. Phys. **9**, 44 (1956) [swarm].
- [60] J. L. Pack and A. V. Phelps: Phys. Rev. **121**, 798 (1961) [swarm].
- [61] I. P. Shkarofsky, M. P. Bachynski and T. W. Johnston: Planet. Space Sci. **6**, 24 (1961) [collection of cross-section data].
- [62] I. W. Cochran and D. W. Forester: Phys. Rev. **126**, 1785 (1962) [swarm].
- [63] L. S. Frost and A. V. Phelps: Phys. Rev. **127**, 162 (1962) [swarm].
- [64] R. H. Neynaber, L. L. Marino, E. W. Rothe and S. M. Trujillo: Phys. Rev. **129**, 2069 (1963) [2-10, A].
- [65] W. Aberth, G. Sunshine and B. Bederson: Atomic Collision Processes, ed. by McDowell p. 53 (1964) [1-25, A].
- [66] A. G. Engelhardt, A. V. Phelps and C. G. Risk: Phys. Rev. **135**, A 1566 (1964) [swarm].
- [67] G. I. Kozlov: Zhur. Tekh. Fiz. **35**, 895 (1965); Sov. Phys.-Tech. Phys. **10**, 690 (1965) [swarm].

**VI.** Theoretical calculation of total elastic scattering cross-section of  $N_2$ 

- [68] H.C. Stier: *Z. Physik* **76**, 439 (1932) [T,  $\leq 12$ ].  
[69] J.B. Fisk: *Phys. Rev.* **49**, 167 (1936) [T,  $\leq 25$ ].  
[70] J.C.Y. Chen: *Atomic Collision Processes*, ed. by McDowell, p. 428 (1964) [T, 1.3-3.7].  
[71] K. Takayanagi and S. Geltman: *Phys. Rev.* **138**, A 1003 (1965) [T,  $\leq 7$ ].

**VII.** Differential elastic scattering of slow electrons by  $N_2$ 

- [72] R. Kollath: *Ann. Physik* **87**, 259 (1928) [at  $90^\circ$ , A].  
[73] F.L. Arnot: *Proc. Roy. Soc. A* **133**, 615 (1931) [30-800, R].  
[74] E.C. Bullard and H.S.W. Massey: *Proc. Roy. Soc. A* **133**, 637 (1931) [7-60, R].  
[75] H.S.W. Massey and C.B.O. Mohr: *Proc. Roy. Soc. A* **135**, 258 (1932) [T, scattering from two Thomas-Fermi nitrogen atoms, Born, 10-60, R].  
[76] C.B.O. Mohr and F.H. Nicoll: *Proc. Roy. Soc. A* **138**, 469 (1932) [50, 84, 100, R].  
[77] H.C. Stier: *Z. Physik* **76**, 439 (1932) [T, 0.5-2].  
[78] H.S.W. Massey and E.C. Bullard: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **29**, 511 (1933) [T, 83-780].  
[79] G.J. Schulz: *Atomic Collision Processes*, ed. by McDowell, p. 124 (1964) [at  $72^\circ$ , 1.5-3.5, R].

**VIII.** Rotational excitation of  $N_2$  by electron collision

- [80] E. Gerjuoy and S. Stein: *Phys. Rev.* **97**, 1671 (1955) [T, Born with quadrupole interaction].  
[81] J.M. Anderson and L. Goldstein: *Phys. Rev.* **102**, 388 (1956) [swarm].  
[82] L.G. Huxley: *Austral. J. Phys.* **9**, 44 (1956) [swarm].  
[83] L.S. Frost and A.V. Phelps: *Phys. Rev.* **127**, 1621 (1962) [swarm].  
[84] A. Dalgarno and R.J. Moffett: *Proc. Nat. Acad. Sci. India A* **33**, 511 (1963) [T, Born with quadrupole and polarization interactions].  
[85] M.H. Mentzoni and R.V. Row: *Phys. Rev.* **130**, 2312 (1963) [swarm].  
[86] A.G. Engelhardt, A.V. Phelps and C.G. Risk: *Phys. Rev.* **135**, A 1566 (1964) [swarm].  
[87] R.C. Mjolsness and D.H. Sampson: *Phys. Rev. Letters* **13**, 812 (1964) [T, distorted wave calculation].  
[88] K. Takayanagi and S. Geltman: *Phys. Letters* **13**, 135 (1964) [T, distorted wave calculation].  
[89] K. Takayanagi and S. Geltman: *Phys. Rev.* **138**, A 1003 (1965) [T, distorted wave calculation].  
[90] D.H. Sampson and R.C. Mjolsness: *Phys. Rev.* **140**, A 1466 (1965) [T, distorted wave calculation].  
[91] S. Geltman and K. Takayanagi: *Phys. Rev.* **143**, 25 (1966) [T, distorted wave calculation].

**IX.** Vibrational excitation of  $N_2$  by electron impact

- [92] W. Harries: *Z. Physik* **42**, 26 (1927) [5.2, A].  
[93] R. Haas: *Z. Physik* **148**, 177 (1957) [swarm, 1.5-6, A].  
[94] G.J. Schulz: *Phys. Rev.* **116**, 1141 (1959) [1.5-4.5, A].  
[95] A. Herzenberg and F. Mandl: *Proc. Roy. Soc. A* **270**, 48 (1962) [T, resonance theory].

- [96] G. J. Schulz: Phys. Rev. **125**, 229 (1962).  
[97] J. C. Y. Chen: Atomic Collision Processes, ed. by McDowell, p. 428 (1964) [T, resonance theory].  
[98] J. C. Y. Chen: Phys. Letters **8**, 183 (1964) [T, resonance theory].  
[99] J. C. Y. Chen: J. Chem. Phys. **40**, 3507 (1964) [T, resonance theory].  
[100] G. J. Schulz: Phys. Rev. **135**, A 988 (1964) [1.5-3.5].  
[101] E. L. Breig and C. C. Lin: J. Chem. Phys. **43**, 3839 (1965) [T, Born, non-resonant contribution].

#### X. Electronic excitation of N<sub>2</sub> by electron impact

- [102] M. Renninger: Ann. Physik **9**, 295 (1931) [at 220, 500, 2000 energy loss spectrum: **0-500**].  
[103] O. Thieme: Z. Physik **78**, 412 (1932) [2nd +ve 4000 Å, ≤30, R].  
[104] F. H. Nicoll and C. B. O. Mohr: Proc. Roy. Soc. A **142**, 647 (1933) [E, energy loss: **8.5 & 12.5**, 18-60, angular distribution, R].  
[105] G. O. Langstroth: Proc. Roy. Soc. A **146**, 166 (1934) [2nd +ve (0, 2), (1, 3), (2, 4) bands, ≤60, R].  
[106] S. E. Williams: Proc. Phys. Soc. A **47**, 420 (1935) [1st +ve, ~6500 Å and ~5900 Å, 14, A].  
[107] O. Hermann: Ann. Physik **25**, 166 (1936) [2nd +ve (0, 3), (0, 4), (1, 4), (1, 5), (2, 6) bands, ≤30, A].  
[108] D. T. Stewart and E. Gabathuler: Proc. Phys. Soc. **72**, 287 (1958) [2nd +ve (0, 0) band, ≤200, R; 2nd +ve various bands at 35 eV, A].  
[109] S. M. Kishko and M. Iu. Kuchinka: Opt. & Spectry. **6**, 378 (1959) [2nd +ve (0, 3), (1, 4), (2, 6) bands, ≤30, R].  
[110] G. J. Schulz: Phys. Rev. **116**, 1141 (1959) [excitation of A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>, C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> near threshold].  
[111] I. P. Zapesochnyi and S. M. Kishko: Izv. Akad. Nauk SSSR **24**, 953 (1960); Bull. Acad. Sci. USSR **24**, 955 (1960) [2nd +ve (0, 3), (1, 4), (2, 6), ≤30; (0, 3), ≤200, R].  
[112] W. Legler: Z. Physik **173**, 169 (1963) [2nd +ve, ≤35, R].  
[113] A. G. Engelhardt, A. V. Phelps and C. G. Risk: Phys. Rev. **135**, A 1566 (1964) [swarm].  
[114] E. N. Lassettre and M. E. Krasnow: J. Chem. Phys. **40**, 1248 (1964) [generalized oscillator strengths for energy loss **9.10 & 12.85**, at 511 eV].  
[115] E. Bauer and C. E. Bartky: J. Chem. Phys. **43**, 2466 (1965) [T, 2nd +ve, <35].  
[116] J. Geiger and W. Stickel: J. Chem. Phys. **43**, 4535 (1965) [energy loss spectrum: **12-19**, at 33 keV].  
[117] E. N. Lassettre, F. N. Glaser, V. D. Meyer and A. Skerbele: J. Chem. Phys. **42**, 3429 (1965) [energy loss spectrum: **5-25**, 200-400].  
[118] V. D. Meyer, A. Skerbele and E. N. Lassettre: J. Chem. Phys. **43**, 3769 (1965) [energy loss spectrum: **12.2-13.6**, 200].  
[119] J. Olmsted, A. E. Newton and K. Street: J. Chem. Phys. **42**, 2321 (1965) [metastable state formation, 7-13, R].  
[120] S. M. Silverman and E. N. Lassettre: J. Chem. Phys. **42**, 3420 (1965) [generalized oscillator strength for energy loss: **10-83**, at 500 eV].

- [121] A. Skerbele and E. N. Lassetre: J. Chem. Phys. **42**, 395 (1965) [energy loss spectrum: **8.6-9.7** & **11-18**, 200-300].
- [122] H. F. Winters: J. Chem. Phys. **43**, 926 (1965) [metastable state formation, 6-28, R].
- [123] H. C. M. Heideman, C. E. Kuyatt and G. E. Chamberlain: J. Chem. Phys. **44**, 355 (1966) [transmission experiment, 2-4; energy loss spectrum: **8-14**, at 15.7 and 35 eV].
- [124] V. D. Meyer and E. N. Lassetre: J. Chem. Phys. **44**, 2535 (1966) [energy loss spectrum: **7-18**, 400].

#### XI. Ionization of N<sub>2</sub> by electron impact

- [125] A. L. Hughes and E. Klein: Phys. Rev. **23**, 450 (1924) [0-300, A].
- [126] K. T. Compton and C. C. Van Voorhis: Phys. Rev. **26**, 436 (1925) [0-325, A].
- [127] A. L. Vaughan: Phys. Rev. **38**, 1687 (1931) [0-600, A, and near-threshold regions for N<sub>2</sub><sup>+</sup> and N<sup>+</sup> production].
- [128] J. T. Tate and P. T. Smith: Phys. Rev. **39**, 270 (1932) [0-750, A].
- [129] C. B. O. Mohr and F. H. Nicoll: Proc. Roy. Soc. A **144**, 596 (1934) [100, 200, 300, angular distribution of electrons scattered with various energy losses, R].
- [130] H. D. Hagstrum and J. T. Tate: Phys. Rev. **59**, 354 (1941) [determination of threshold energy for N<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>++</sup>, N<sup>+</sup>, N<sup>++</sup> formations].
- [131] E. M. Clarke: Can. J. Phys. **32**, 764 (1954) [15-18, 23-28, R].
- [132] R. E. Fox and W. M. Hickam: J. Chem. Phys. **22**, 2059 (1954) [15-21, R].
- [133] D. C. Frost and C. A. McDowell: Proc. Roy. Soc. A **232**, 227 (1955) [15-23, R].
- [134] F. H. Dorman and J. D. Morrison: J. Chem. Phys. **32**, 378 (1960) [15-20, R].
- [135] F. H. Dorman and J. D. Morrison: J. Chem. Phys. **35**, 575 (1961) [16-19, for N<sub>2</sub><sup>+</sup> production, and 45-50 for N<sub>2</sub><sup>++</sup> production, R].
- [136] R. E. Fox: J. Chem. Phys. **35**, 1379 (1961) [15-21, A].
- [137] Y. Kaneko: J. Phys. Soc. Japan **16**, 1587 (1961) [15-21, R].
- [138] C. J. Cook and J. R. Peterson: Phys. Rev. Letters **9**, 164 (1962) [ $\leq 500$ , A; N<sub>2</sub><sup>+</sup> production is observed separately from N<sub>2</sub><sup>++</sup> and N<sup>+</sup> production, A].
- [139] F. H. Dorman and J. D. Morrison: J. Chem. Phys. **39**, 1906 (1963) [43-65 for N<sub>2</sub><sup>++</sup> production, R].
- [140] S. S. Prasad and K. Prasad: Proc. Phys. Soc. **82**, 655 (1963) [T, classical,  $\leq 700$ , A].
- [141] J. R. Peterson: Atomic Collision Processes, ed. by McDowell, p. 465 (1964) [ $\leq 500$ , A].
- [142] K. Batabyal, A. D. Barus and B. N. Srivastava: Ind. J. Phys. **39**, 219 (1965) [at 70 eV].
- [143] E. Bauer and C. D. Bartky: J. Chem. Phys. **43**, 2466 (1965) [T, classical,  $\leq 140$ , A].
- [144] M. A. Fineman, E. M. Clarke, H. P. Hanson and J. W. McGowan: Abstracts of Papers, 4th Intern. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions, in Québec, p. 425 (1965) [15.5-16.8, direct and autoionization, R].
- [145] D. Rapp and P. Englander-Golden: J. Chem. Phys. **43**, 1464 (1965) [ $\leq 1000$ , A].
- [146] B. L. Schram, F. J. de Heer, M. J. van der Wiel and J. Kistemaker: Physica **31**, 94 (1965) [600-20000, A].
- [147] S. M. Silverman and E. N. Lassetre: J. Chem. Phys. **42**, 3420 (1965) [generalized oscillator

strength at 500 eV, A].

- [148] L. Vriens. *Physica* **31**, 385 (1965) [T, 100].  
[149] B. L. Schram, H. R. Moustafa, J. Schutten and F. J. de Heer: *Physica* **32**, 734 (1966) [100-600, A].

## XII. Simultaneous ionization and excitation of N<sub>2</sub> by electron impact

- [150] O. Thieme: *Z. Physik* **78**, 412 (1932) [1st -ve (0, 1) band,  $\leq 300$ , R].  
[151] G. O. Langstroth: *Proc. Roy. Soc. A* **146**, 166 (1934) [1st -ve (0, 1), (1, 2) bands, 21-50, R].  
[152] O. Hermann: *Ann Physik* **25**, 166 (1936) [1st -ve (0, 0), (0, 1), (1, 2) bands,  $\leq 140$ , A].  
[153] F. P. Bundy: *Phys. Rev.* **52**, 698 (1937) [1st -ve (0, 0) + (0, 1) bands,  $\leq 450$ , R].  
[154] D. T. Stewart: *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 404 (1955) [Meinel (2, 0), (3, 1) bands; 1st -ve (2, 0) band, 20-140, R].  
[155] D. T. Stewart: *Proc. Phys. Soc. A* **69**, 437 (1956) [1st -ve (0, 0), (0, 1), (0, 2) bands,  $\leq 200$ , A].  
[156] S. M. Kishko: *Optika i Spektroskopiya* **8**, 160 (1960); *Opt. & Spectry.* **8**, 84 (1960) [1st -ve (0, 0), (0, 1) bands,  $\leq 200$ , R].  
[157] W. F. Sheridan, O. Oldenberg and N. P. Carleton: *Abstracts of Papers, 2nd Intern. Conf on Physics of Electronic and Atomic Collisions, in Boulder, p. 159 (1961)* [1st -ve (0, 0) band, 20-30000, A].  
[158] S. Hayakawa and H. Nishimura: *J. Geol. Geomag.* **16**, 72 (1964) [1st -ve (0, 0) band, 400-1500, A].  
[159] E. Bauer and C. E. Bartky: *J. Chem. Phys.* **43**, 2466 (1965) [T, classical, production of N<sub>2</sub><sup>+</sup> in A and B states,  $\leq 140$ , A].  
[160] S. Hayakawa, T. Kumazaki, H. Nishimura and M. Otsuka: *Rept. Ionos. Space Res. Japan* **19**, 311 (1965) [1st -ve (0, 0), (0, 1), (0, 2) bands, 100-1500, R].  
[161] J. W. McConkey and I. D. Latimer: *Proc. Phys. Soc.* **86**, 463 (1965) [1st -ve (0, 0), (0, 1), (0, 2) bands, 20-300, A].

## XIII. Dissociation of N<sub>2</sub> by electron impact

- [162] D. T. Stewart: *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 404 (1955) [NI line emission at 8200 Å, 20-140, R].  
[163] W. F. Sheridan, O. Oldenberg and N. P. Carleton: *Abstracts of Papers, 2nd Intern. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions, in Boulder, p. 159 (1961)* [NI emission at 8200 Å, 20-30000, A].  
[164] H. F. Winters: *J. Chem. Phys.* **44**, 1472 (1966) [dissociation + dissociative ionization, 20-300, A].

## XIV. Dissociative ionization of N<sub>2</sub> by electron impact

- [165] A. L. Vaughan: *Phys. Rev.* **38**, 1687 (1931) [N<sub>2</sub><sup>+</sup> production near threshold, R].  
[166] J. T. Tate and W. W. Lozier: *Phys. Rev.* **39**, 254 (1932) [measurement of kinetic energy of N<sup>+</sup> ions].

- [167] E. M. Clarke: *Can. J. Phys.* **32**, 764 (1954) [15-18,  $N_2^+$  production; 23-29,  $N^+$  production, R].
- [168] C. J. Cook and J. R. Peterson: *Phys. Rev. Letters* **9**, 164 (1962) [sum of  $N^+$  and  $N_2^{++}$  production probabilities,  $\leq 500$ , A].
- [169] D. Rapp, P. Englander-Golden and D. D. Briglia: *J. Chem. Phys.* **42**, 4081 (1965) [production of ions with kinetic energy above 0.25 eV, 25-1000, A].

**XV.** Recombination of electrons with  $N_2^+$ ,  $N_4^+$

- [170] R. B. Bayan, R. B. Holt and O. Oldenberg: *Phys. Rev.* **106**, 83 (1957).
- [171] A. C. Faire, O. T. Fundingsland, A. L. Aden and K. S. W. Champion: *J. Appl. Phys.* **29**, 928 (1958).
- [172] A. C. Faire and K. S. W. Champion: *Phys. Rev.* **113**, 1 (1959).
- [173] W. H. Kasner, W. A. Rogers, M. A. Biondi: *Phys. Rev. Letters* **7**, 321 (1961).
- [174] M. H. Mentzoni: *J. Geophys. Res.* **68**, 4181 (1963).
- [175] M. A. Biondi: *Ann. de Geophys.* **20**, 5 (1964).
- [176] W. H. Kasner and M. A. Biondi: *Phys. Rev.* **137**, A 317 (1965).

**XVI.** Other references

- [177] A. E. S. Green and C. A. Barth: *J. Geophys. Res.* **70**, 1083 (1965).
- [178] N. J. Bridge and A. D. Buckingham: *J. Chem. Phys.* **40**, 2733 (1964).
- [179] J. D. Poll: *Phys. Letters* **7**, 32 (1963).
- [180] J. A. A. Ketelaar and R. P. H. Rettschnick: *Mol. Phys.* **7**, 191 (1964).
- [181] R. H. Garstang: *J. Chem. Phys.* **44**, 1308 (1966).
- [182] E. N. Lassettre: *J. Chem. Phys.* **43**, 4479 (1965).
- [183] D. R. Bates, A. Fundaminsky, J. W. Leech and H. S. W. Massey: *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **243**, 93 (1950).
- [184] K. L. Bell and B. L. Moiseiwitsch: *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 346 (1963).
- [185] K. L. Bell: *Proc. Phys. Soc.* **86**, 246 (1965).
- [186] K. L. Bell, H. Eissa and B. L. Moiseiwitsch: *Proc. Phys. Soc.* **88**, 57 (1966).
- [187] V. I. Ochkur: *Zhur. Eksper. Teor. Fiz.* **45**, 734 (1963); *Sov. Phys. JETP* **18**, 503 (1964).
- [188] V. I. Ochkur and V. F. Brattsev: *Optika i Spektroskopiya* **19**, 490 (1965); *Opt. & Spectry.* **19**, 274 (1965).
- [189] S. S. Prasad: *Proc. Phys. Soc.* **85**, 57 (1965).
- [190] M. R. H. Rudge: *Proc. Phys. Soc.* **85**, 607 (1965).
- [191] O. Bely: *Proc. Phys. Soc.* **87**, 1010 (1966).
- [192] D. S. F. Crothers: *Proc. Phys. Soc.* **87**, 1003 (1966).
- [193] V. I. Ochkur and V. F. Bratsev: *Sov. Astron.-AJ.* **9**, 797 (1966).
- [194] G. Peach: *Proc. Phys. Soc.* **87**, 381 (1966).
- [195] S. S. Prasad: *Proc. Phys. Soc.* **87**, 393 (1966).
- [196] V. Čermák: *JILA Report No. 42* (1965); *J. Chem. Phys.* **44**, 1318 (1966).
- [197] H. S. W. Massey and E. H. S. Burhop: *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Oxford Univ.

Press, p. 266 (1952).

- [198] J. W. Chamberlain: *Physics of the Aurora and Airglow*, Academic Press, p. 197 (1961).
- [199] M. Ishino: *Phil. Mag.* **32**, 72 (1937).
- [200] A. L. Hughes and H. McMillen: *Phys. Rev.* **39**, 585 (1932).
- [201] H. A. Bethe: *Handbuch der Physik* **24/1**, 273 (1933).
- [202] E. Bagge: *Ann. Physik* **30**, 72 (1937).
- [203] M. J. Seaton: *Phys. Rev.* **113**, 814 (1959). see also M. J. Seaton, *Atomic and Molecular Processes*, ed. by D. R. Bates, Academic Press, p. 374 (1962).
- [204] G. H. Schulz and H. C. Koons: *J. Chem. Phys.* **44**, 1297 (1966).
- [205] H. S. W. Massey: *Trans. Faraday Soc.* **31**, 556 (1935).
- [206] P. M. Morse: *Phys. Rev.* **90**, 51 (1953).
- [207] T. R. Carson: *Proc. Phys. Soc. A* **67**, 909 (1954).
- [208] K. Takayanagi: *JILA Report No. 11* (1964); *Rept. Ionos. Space Res. Japan* **19**, 1 (1965).
- [209] K. Takayanagi: *Rept. Ionos. Space Res. Japan* **19**, 16 (1965).
- [210] M. H. Mentzoni and K. V. Narasinga Rao: *Phys. Rev. Letters* **14**, 779 (1965).
- [211] K. Takayanagi and S. Geltman: *Abstract of Papers, 4th Intern. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions, in Québec*, p. 360 (1965).
- [212] L. G. Huxley and R. W. Crompton: *Atomic and Molecular Processes*, ed. by D. R. Bates, Academic Press, p. 335 (1962).
- [213] M. Abramowitz and I. A. Stegun, ed.: *Handbook of Mathematical Functions, NBS Appl. Math. Ser.* **55**, (1964).
- [214] C. Kenty: *J. Chem. Phys.* **41**, 3996 (1964).
- 原稿を一通り書き上げたあとで photoionization に関するつぎの二つの実験報告に気付いたので追加しておく。
- [215] J. P. Curtis: *Phys. Rev.* **94**, 908 (1954) [150-850 Å]
- [216] N. Astoin and J. Granier: *Compt. rend.* **244**, 1350 (1957) [150-800 Å]