

ABSORPTION SPECTROSCOPY OF AMINO ACIDS IN ULTRAVIOLET TO SOFT X-RAY REGION

Yudai Izumi

Graduate School of Human Development and Environment, Kobe University,
3-11, Tsurukabuto Nada-ku, Kobe, 657-8501, Japan
E-mail: izumi@radix.h.kobe-u.ac.jp

(Received July 29, 2008; Accepted August 22, 2008)

(Abstract)

Amino acids have been detected from some meteorites. This fact suggests that these amino acids (or its precursors) are produced in space and the possible energy sources should be vacuum ultraviolet (VUV) light, X-ray, high energy particles and so on. To understand the interactions between biomolecules and those energy sources quantitatively, absorption cross section is important information. However, the absorption cross section of biomolecules within the range from VUV to soft X-ray region was hardly reported. Recently our group succeeded to determine the absorption cross section of some amino acids (glycine, alanine, phenylalanine and methionine) in ultraviolet to soft X-ray region ($5 \text{ nm} \leq \text{wavelength} \leq 350 \text{ nm}$; $3.5 \text{ eV} \leq \text{photon energy} \leq 250 \text{ eV}$). Herein, I am going to briefly review the experimental and analytical techniques for the measurements of the absorption cross section, which were recently established in our group.

紫外～軟 X 線領域におけるアミノ酸の吸収スペクトル測定

泉 雄大

神戸大学大学院 人間発達環境学研究科 博士課程後期課程 人間環境学専攻
〒657-0051 神戸市灘区鶴甲 3-11 神戸大学人間発達環境学研究科中川研究室
FAX : 078-803-7761

E-mail : izumi@radix.h.kobe-u.ac.jp

1. はじめに

隕石からアミノ酸が検出されたこと[1-3]は、宇宙でアミノ酸（前駆体）の合成反応が起こったことを示している。宇宙環境で無機物からアミノ酸（またはその前駆体）が生成するエネルギー源として、電磁波の中でも特にエネルギーの大きな真空紫外線や軟 X 線が有力な候補として挙げられるだろう。また実際、太陽から放射される幅広い電磁波スペクトルにも真空紫外線[4]や軟 X 線[5]が含まれていることは、衛星などを用いた観測により確認されている。そこで、われわれのグループでは、(1)アミノ酸は固体としてすでに存在している、(2)すべてのアミノ酸は遊離の状態である、(3)L 体と D 体は等量存在している、という仮定を立て、宇宙空間におけるアミノ酸生成後の反応過程を模擬するために、アミノ酸の固相膜に電磁波を照射して観察する研究を続けてきた。その中で、真空紫外線もしくは軟 X 線によって誘起されるグリシンの化学進化[6]や、アスパラギン酸の光分解過程ではラセミ化が起こらないこと[7]などを報告してきた。これらの研究において定量的な議論を成功に導くためには、一見、生命の起源の研究を進めていく上では遠回りにも思われる真空紫外線および軟 X 線領域の吸収スペクトルを正確に測定することが不可欠であった。

光によって誘起される反応には、光が吸収される過程が必ず含まれる。したがって、光によって誘起される反応を定量的に議論するためには、光吸収光量の決定が必要である。しかしながら、真空紫外線から軟 X 線領域のアミノ酸の光吸収光量を決定する鍵である固体状（膜状）アミノ酸の光吸収スペクトルの報告例は少なかった。しかも、そのほとんどは膜の厚さに依存する相対値であり[8]、吸収

光量の決定には向かないものであった。そのため、われわれのグループでは、10 年ほど前から固相アミノ酸の光吸収スペクトルを紫外領域で膜厚に依存しない値＝絶対値として測定する（以下、絶対値測定と呼ぶ）ことに挑戦してきた。その初期の成果は既に報告されている[9, 10]ので、本稿では、測定範囲を紫外線領域を超えて軟 X 線領域（約 5 nm, 約 250 eV）にまで広げること成功した最近の成果[11]を紹介する。

読者の中には、宇宙で化学進化に寄与したエネルギー源の主役は光ではなく、高速で運動する荷電粒子であると考える方がおられるかもしれない。しかし一方で、放射線化学における光学近似[12]によると、高速荷電粒子がごくわずかな時間に与える電場揺動は、広い波長（エネルギー）範囲にわたって分布した光子と分子内の電子との双極子相互作用とほぼ等価であることが知られている。すなわち、高速荷電粒子と物質との相互作用は、光子と物質との相互作用として近似的に理解できる。したがって、荷電粒子とアミノ酸との相互作用を考える上でもアミノ酸の光吸収スペクトルの絶対値測定は非常に重要である。

2 節では、本稿で述べる分光法と結果を専門外の方が理解するために必要な知識を簡単に述べる。「ランベルト-ベール (Lambert-Beer) の法則」と聞いて、関係式が思い浮かぶ方は読み飛ばしていただいて差し支えない。3 節では、実験方法と結果について述べ、4 節では実験によって得られた光吸収断面積（絶対値）の検証方法について述べる。

2. ランベルト-ベール (Lambert-Beer) の法則

サンプルに波長 λ , 強度 I_0 (λ) の光が入射し

た場合を考える。このとき、サンプルによって光の一部が吸収されたならば、透過してくる光の強度は $I(\lambda)$ に減衰する。この場合には、入射光強度 $I_0(\lambda)$ と透過光強度 $I(\lambda)$ の間に Lambert-Beer の法則と呼ばれる以下の関係式が成り立つ。

サンプルが溶液の場合

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) 10^{-\varepsilon(\lambda)CL} \quad (1)$$

サンプルが固体の場合

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\sigma(\lambda)NT} \quad (2)$$

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\mu(\lambda)T} \quad (3)$$

ここで、 C は溶液のモル濃度 [mol dm^{-3}]、 L はセルの長さ [cm]、 ε は溶液の吸収の強さを示す物理量でモル吸光係数 [$\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$] と呼ばれる。また、 N はサンプル内の分子の数密度 [molecules cm^{-3}]、 T はサンプルの厚さ [cm] である。 σ は吸収断面積 [cm^2]、 μ は線吸収係数 [cm^{-1}] と呼ばれ、これらも吸収の強さを表すのに用いられる物理量である。ここで書いたそれぞれの単位は慣習的に用いられているものである。お気付きの方もおられるかと思うが、溶液と固体の場合で異なる式を用いるのも慣習によるもので、溶液と固体で式を分ける本質的な意味はない。式(1)~(3)を変形すると、次の式(4)~(6)を得ることができる。

$$\log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \varepsilon(\lambda)CL \quad (4)$$

$$\log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sigma(\lambda)NT \log_{10} e \quad (5)$$

$$\log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \mu(\lambda)T \log_{10} e \quad (6)$$

式(4)~(6)の左辺は、入射光強度を透過光強度で割り（すなわち、透過率の逆数）、常用対数をとったものであるが、この値を吸光度（Absorbance; ABS）や光学密度（Optical Density; OD）と呼ぶ。多くのスペクトル測定では、この値が吸収スペクトルとしてプロットされる。しかしながら、右辺に濃度や厚さといったサンプルに依存するファクターを含むために、測定ごとに強度が変化し得る相対値である。

したがって、定量的な議論にはモル吸光係数 $\varepsilon(\lambda)$ や吸収断面積 $\sigma(\lambda)$ 、線吸収係数 $\mu(\lambda)$ といった物質固有の普遍的な量（絶対値）で吸収スペクトルを得る必要がある。すなわち、入射光強度と透過光強度を測定するだけでは不十分で、さらにサンプルに依存するファク

ターを決定しなければならない。溶液の場合には、濃度やセルの長さは既にわかっているので、直ちにモル吸光係数 $\varepsilon(\lambda)$ を決定することができ、サンプルに依存しない絶対値で吸収スペクトルを得ることができる。一方、われわれのターゲットは固体であるから数密度 N や厚さ T を決定しなければならない。これらの決定は、溶液の場合ほど簡単ではない。次節で、数密度 N と厚さ T の決定法および入射光強度や透過光強度の測定法を詳しく述べる。

3. 実験方法と結果

3.1 基板の作成

本研究のような透過光を測定する実験では、試料をのせる基板の選定が重要である。なぜなら、真空紫外線~軟 X 線領域では、基板自身が光を吸収するからである。一般的な紫外線領域の光学測定で用いられる基板（例えば、溶融石英、 MgF_2 、 LiF など）はかなり厚い（といっても 1 mm 程度であるが）ため、基板自身の吸収のために、実質的に測定可能な波長域下限は、最も短い LiF の場合で 105 nm 程度である。本研究では、105 nm よりも短波長領域で測定することが目的であるから、これらの基板は利用できない。

そこで、われわれは透過型電子顕微鏡観察で試料の支持膜としてよく用いられるコロジオンに注目した。コロジオンは、硝化度の低いニトロセルロースをアルコールとエーテルの混合溶液に溶かしたもので、溶媒を蒸発させると水に溶けない薄膜（コロジオン膜）を簡単に作成することができる。コロジオン薄膜自身も真空紫外線や軟 X 線を吸収するものの、一般的な基板と比べてはるかに薄くできる（わずか数 nm）ので、基板自身の吸収を小さくすることが可能である。すなわち非常に薄いコロジオン膜の作成に成功したことが、波長 110 nm 以下での絶対値測定を可能にした大きな要因である。

コロジオン膜の作成法は以下の通りである。タングステンメッシュを蒸留水中に沈め、水面にコロジオン溶液を滴下した。溶液に含まれる有機溶媒を十分飛ばした後で、容器の下部から排水し、水面にできた薄い膜をメッシュに付着させた（以下、コロジオン基板と呼ぶ）。水分が残っているとアミノ酸が溶解してしまうため、十分乾燥させた後に用いた。

3.2 アミノ酸蒸着膜

光吸収スペクトルを絶対値測定するためには、膜の厚さが均一であることが必要である。そこで、われわれのグループはアミノ酸の真空蒸着膜を用いた。

ニクロムヒーターの上にカプトン箔を置き 10^{-3} Pa 程度の真空中でアミノ酸粉末を加熱した（カプトン上の温度は最大で 80°C 程度であった）。アミノ酸粉末を昇華させコロジオン基板の上に蒸着膜を作成した。アミノ酸は比較的蒸着が簡単なグリシン（Gly）、L-アラニン

(Ala), L-フェニルアラニン (Phe), L-メチオニン (Met) を用いた. 膜厚は水晶振動子の膜厚モニターを用いて 10 nm 程度に調節した.

3.3 相対スペクトルの測定

分光測定は, 自然科学研究機構・分子科学研究所 UVSOR の BL5B, BL7B において行った. 測定波長範囲は, それぞれ 5-40 nm (約 31-250 eV), 30-300 nm (約 4-40 eV) であった. ここで, コロジオン膜自身の光吸収を除去し得られた吸収スペクトルを補正する必要がある. そこで, まずコロジオン膜のみを透過してきた光の強度 $I_0(\lambda)$ を測定した. 続いて, アミノ酸を蒸着したコロジオン膜を透過した光の強度 $I(\lambda)$ を測定した. 測定した $I_0(\lambda)$ と $I(\lambda)$ を用いて, 吸光度を求め, 膜厚に依存する相対値としてアミノ酸の吸収スペクトルを得た. 一例として L-Met のスペクトルを Fig. 1 に示す.

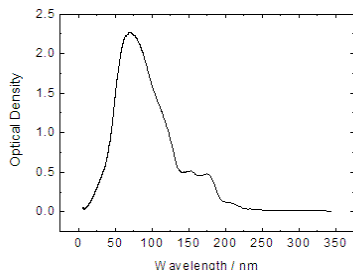


Fig. 1. Relative absorption spectrum of L-methionine (Met).

3.4 絶対値の決定

膜厚などの決定は, UVSOR での測定終了後に神戸大学で行った. 熔融石英基板にアミノ酸の蒸着膜を作成し, 市販の分光器 (VM-504, Acton) を用いて, 3.3 と同様の方法で 165-350 nm (約 3.5-7.5 eV) にわたって吸光度を求め, 相対値として吸収スペクトルを得た. 測定終了後, 石英基板上のアミノ酸の蒸着膜に蒸留水を滴下して, アミノ酸水溶液として回収した. 得られた水溶液を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析し, ピークエリアから蒸着膜内の分子数 n を決定した. 分子数 n を蒸着膜の底面積 S で割ったものは, 数密度 N と膜厚 T の積に等しいことから, 式(5)から式(7)が得られる.

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{NT \log_{10} e} \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \frac{1}{(n/S) \log_{10} e} \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \alpha \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (7)$$

ここで, 底面積 S は既知であるから, n を用いることで α は既知の定数となる. したがって, 相対値スペクトルを α 倍して膜厚に依存する項を相殺することによって, 165-350 nm にわたって吸収断面積 $\alpha(\lambda)$ を決定した. この操作によって 165-350 nm にわたる吸収スペク

トルを膜厚というパラメータを含まない絶対値として得ることができた.

次に, UVSOR で測定した吸光度 (相対値スペクトル) と神戸大学で測定した絶対値スペクトルを比較して, UVSOR で測定したスペクトルの吸収断面積を求めた. Fig. 2 に UVSOR で測定した L-Met の相対スペクトル (スペクトル A) と神戸大学で測定した 165-350 nm に

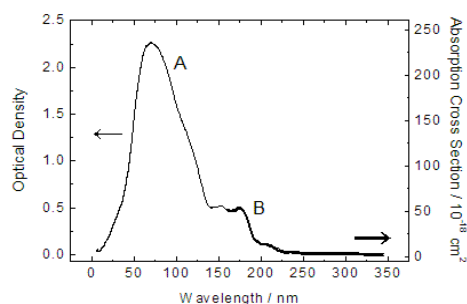


Fig. 2. Absorption spectra of L-Met. Thin solid line (A): relative absorption spectrum of L-Met on collodion film measured at UVSOR (left axis); thick solid line (B): absolute absorption spectrum of L-Met on quartz plate measured at Kobe University (right axis).

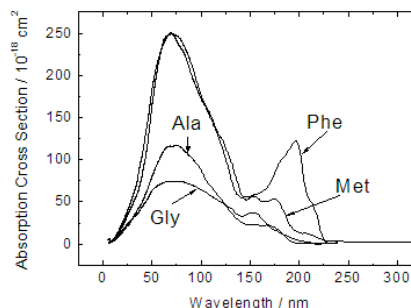


Fig. 3. Absolute absorption spectra of glycine (Gly), L-alanine (Ala), L-phenylalanine (Phe), L-Met.

わたる L-Met の絶対値スペクトル (スペクトル B) を示す. 例えば 175 nm では, スペクトル A の光学密度 (すなわち $\log_{10} I_0/I$) は 0.48 であり, スペクトル B の吸収断面積 $\sigma(\lambda)$ は $53 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ であった. スペクトル A とスペクトル B は同じ物質のスペクトルであるから, 2 つのスペクトルの絶対値は一致しなければならない. したがって, 2 つのスペクトルの縦軸を比較することで, HPLC 分析の結果によらなくとも, スペクトル A にかけるべき定数 α は $1.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ であると決定できる. よって, $1.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ をスペクトル A にかけることで, 5-350 nm にわたって L-Met のスペクトルを絶対値として得ることができた. 同様の方法で, 残りのアミノ酸についても 5-350 nm にわたって絶対値で吸収スペクトルを得た. これらのスペクトルを Fig. 3 に示す.

4. 絶対値スペクトルの検証

3節で述べたように、本研究では、165-350 nm までの狭い領域の吸収スペクトルで 5-350 nm までの広い領域のスペクトルを校正した。そこで、紫外線～軟 X 線領域の吸収スペクトルの絶対値の検証法[例えば 13-17]に用いられている Thomas-Reiche-Kuhn の総和則 (T-R-K 総和則) を用いて吸収断面積の検証を試みた。T-R-K 総和則は振動子強度の総和則とも呼ばれ、(8)式に示すように原子や分子などの電子系の 2 つのエネルギー準位 l, k 間の光吸収による遷移について、その振動子強度 f_{lk} のすべての l, k についての和と系の全電子数 Z が等しくなる[18]という法則として知られている。

$$\sum_{l,k} f_{lk} = Z \quad (8)$$

ただし、振動子強度 f_{lk} は古典的振動子や束縛状態で定義されるもので、本研究のような紫外から軟 X 線にわたる広範囲のスペクトルに適用する場合には、(9)式で示されるような振動子強度分布 df/dE の全エネルギー(波長)にわたる積分値と系の全電子数が等しくなるという、より一般化した T-R-K 総和則を用いるべきである[12]。振動子強度分布に関する詳しい説明は、文献[19]などを参照していただきたい。

$$\int \frac{df}{dE} dE = Z \quad (9)$$

本研究で測定した吸収断面積 $\sigma(E)$ と振動子強度分布 df/dE との間には式(10)のような関係があり[20, 21]、吸収断面積がわかれば直ちに振動子強度分布が得られる。

$$\sigma(E) = \beta \frac{df}{dE} \quad (10)$$

ここで、 β は定数 (1.098×10^{-16} [$\text{cm}^2 \text{eV}$]) である。ただし、このときは、吸収断面積 $\sigma(E)$ は cm^2 単位、振動子強度分布 df/dE は eV^{-1} 単位であることに注意が必要である。また光子のエネルギー E と波長 λ の間には、 $E = hc/\lambda$ の関係がある。ここで、 h はプランク定数、 c は光速である。

式(10)を用いて吸収断面積を振動子強度分布に変換し、3.5-250 eV (5 nm-350 nm) にわたって積分した結果と、3.5-250 eV の範囲で遷移に関わる電子の総和を計算した (Table. 1)。本研究の測定範囲のエネルギー領域は、炭素の K 殻吸収端よりも低エネルギー側であるので、遷移に関わる電子は価電子と (L-Met の場合) 硫黄の L 殻電子である。しかしながら、Table 1 からわかるように、積分値は価電子 (および L-Met 場合は L 殻電子) 数の総和よりも少なくなった。これは、価電子および L 殻電子が本研究で測定した範囲よりも短波長 (高エネルギー) の光も吸収するために、必要な積分区間 (測定範囲) をカバーできて

いないためであると考えられる。しかしながら、この影響を考慮すると 3.5-250 eV の範囲では十分よい精度で T-R-K 総和則を満たしたと結論した。すなわち、本研究で得られた吸収断面積の値は信頼性が高いと結論した。

5. まとめと今後の展望

UVSOR BL5B, BL7B において、コロジオン基板に蒸着したアミノ酸の蒸着膜を用いて、グリシン, L-アラニン, L-フェニルアラニン, L-メチオニンの 4 種のアミノ酸について、5-350 nm (3.5-250 eV) にわたって吸収スペクトルを測定することに成功した。

5-350 nm (3-250 eV) という波長 (エネルギー) 範囲は、宇宙に比較的豊富に存在すると考えられるヘリウム I 線 (58.5 nm, 21.2 eV) などを含んでいる。これらの電磁波をエネルギー源として用いて宇宙空間における光化学反応のシミュレーションをする際には、少なくとも 4 種類のアミノ酸については光化学反応を定量的に扱うことが、本研究の成果によって可能となった。また、他の生体アミノ酸や DNA, RNA 塩基についても同様の吸収スペクトル測定を進めており、新たな成果を学術講演会などでご紹介することができるであろう。

加えて、今以上の高エネルギー領域へ測定範囲を広げるべく UVSOR BL1A など新たな実験を進めている。今回の測定範囲よりも短波長 (高エネルギー) の領域では、生体分子を構成する軽元素の K 殻電子を選択的に励起するエネルギー領域に入る。これらの領域の光子のエネルギーは数百 eV 以上であり、VUV 領域とは異なる反応が確認できるかもしれない。また、これらの測定に成功すれば、軟 X 線とアミノ酸との相互作用だけでなく、冒頭で述べた光学近似[12]に基づいて高速荷電粒子とアミノ酸との相互作用までも定量的に議論することができるようになるであろう。

真空紫外線および軟 X 線領域における生体分子の吸収スペクトルの測定は、一見すると生命の起源の研究を進めていく上では遠回りにも思われる。しかしながら、生体分子の基本的な物理的性質に関する情報を得ることは、生命の起源研究をはじめとする様々な研究に大きな波及効果を与えるものである。われわれのグループの研究成果は基礎的な測定が科学の進歩において不可欠であることを示すも

Table 1. Number of electrons responsible to optical transitions at 3-250 eV (5-350 nm) and integration of oscillator strength distribution.

	Number of electrons responsible to optical transitions at 3-250 eV	Integration of oscillator strength distribution $d\sigma/dE$
Gly	30	27.3
L-Ala	36	31.0
L-Phe	64	62.6
L-Met	62	60.1

のであり、新たな物理的性質に関する研究や、本研究の成果を利用し展開するきっかけになることを期待したい。

謝辞

本稿で紹介した研究は、中川研究室の卒業生である蒲原真澄さんを中心に行われました。蒲原真澄さんに感謝いたします。吸収スペクトルの測定は、自然科学研究機構・分子科学研究所 UVSOR の共同施設利用（課題番号 18-515, 18-534）において行われました。UVSOR スタッフの皆様にご挨拶いたします。また、原稿執筆に際し、さまざまな有益なコメントをいただいた大阪府立大学の川村邦男先生に深くお礼申し上げます。最後に、第 33 回生命の起原および進化学会学術講演会参加のための旅費援助をいただいた生命の起原および進化学会の皆様にご挨拶いたします。

引用文献

1. Shimoyama, A., Ponnamperna, C. and Yanai, K. Amino acids in the Yamato carbonaceous chondrite from Antarctica, *Nature* 282, 394-396 (1979).
2. Cronin, J. R. and Pizzarello, S. Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids, *Science* 275, 951-955 (1997).
3. Pizzarello, S. and Cronin, J. R. Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 329-338 (2000).
4. Warneck, P. *Chemistry of the Natural Atmosphere*, pp. 62, Academic Press, USA, 1991.
5. 最近の観測では、例えば、Fujimoto, R., Mitsuda, K., McCammon, D., Takei, Y., Bauer, M., Ishisaki, Y., Porter, F. S., Yamaguchi, H., Hayashida, K. and Yamasaki, N. Y., Evidence for solar-wind charge-exchange X-ray emission from the Earth's magnetosheath, *Publications of the Astronomical Society of Japan* 59, S133-S140 (2007).
6. Kaneko, F., Tanaka, M., Narita, S., Kitada, T., Matsui, T., Nakagawa, K., Agui, A., Fujii, K. and Yokoya, A. Chemical evolution of amino acid induced by soft X-ray with synchrotron radiation, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 144-147, 291-294 (2005).
7. Izumi, Y., Matsui, T., Koketsu, T. and Nakagawa, K. Preservation of homochirality of aspartic acid films irradiated with 8.5 eV vacuum ultraviolet light, *Radiation Physics and Chemistry*, 77, 1160-1163 (2008).
8. 例えば、Inagaki, K. Optical absorptions of aliphatic amino acids in the far ultraviolet, *Biopolymers* 12, 1353-1362 (1973).
9. Nakagawa, K., Mochida, T., Okamoto, T., Saijoh, S., Ueji, S., Amakawa, T., Yamada, T. and Onuki, H. Search for asymmetric reaction of amino acids by circularly polarized radiation using a polarizing undulator at the Electrotechnical Laboratory, Akaboshi, M., Fujii, N. and Navarro-González, R. (eds.) *The Role of Radiation in the Origin and Evolution of Life*, pp. 353-362, Kyoto University Press, Japan, 2000.
10. 中川和道 シンクロトロン放射による生命の起源の研究 放射光 13, 57-61 (2000).
11. Kamohara, M., Izumi, Y., Tanaka, M., Okamoto, Tanaka, M., Kaneko, F., Kodama, Y., Koketsu, T. and Nakagawa, K. Optical oscillator strength distribution of amino acids from 3 to 250 eV and examination of the Thomas-Reiche-Kuhn sum rule, *Radiation Physics and Chemistry* 77, 1153-1155 (2008).
12. 例えば、日本放射線化学会 編 放射線化学のすすめ pp. 217-224, 学会出版センター, 2006.
13. Koizumi, H., Yoshimi, T., Shinkawa, K., Ukai, M., Morita, M., Hatano, Y., Yagishita, A. and Ito, K. VUV-optical oscillator strength distributions of C₃H₆ and C₄H₈ isomers, *Journal of Chemical Physics* 82, 4856-4861 (1985).
14. Koizumi, H., Hironaka, K., Shinsaka, K., Arai, S., Nakazawa, H., Kimura, A., Hatano, Y., Ito, Y., Zhang, Y., Yagishita, A., Ito, K. and Tanaka, K. VUV-optical oscillator strength distribution of C₂H₄O and C₃H₈O isomers, *Journal of Chemical Physics* 85, 4276-4279 (1986).
15. Au, J. W. and Brion, C. E. Absolute oscillator strength for the valence and inner (P 2p,2s) shell photoabsorption, photoionization, and ionic photofragmentation of PF₅, *Chemical Physics* 221, 135-149 (1997).
16. Au, J. W., Burton, G. R. and Brion C. E. Quantitative spectroscopic studies of the valence-shell electronic excitation of Freons (CFCl₃, CF₂Cl₂, CF₃Cl, and CF₄) in the VUV and soft X-ray regions, *Chemical Physics* 221, 151-168 (1997).
17. Feng, R., Cooper, G. and Brion, C. E. UV, VUV and soft X-ray photoabsorption of dimethyl ether by dipole (e,e) spectroscopies, *Chemical Physics* 260, 391-400 (2000).
18. 岩波 理化学辞典 第4版 「総和則」の項.
19. 井口道生 原子分子の振動子強度分布 日本物理学会誌 22, 196-207 (1967).
20. Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy*, pp. 11, Springer-Verlag, Germany, 1992.
21. 日本放射線化学会 編 放射線化学のすすめ pp. 226, 学会出版センター, 2006.