

原子衝突研究協会誌 2007年第4巻第1号

しよとつ

Journal of Atomic Collision Research



**The Society for
ATOMIC COLLISION
RESEARCH**

原子衝突研究協会 2007年1月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第4巻 第1号

目次

シリーズ;原子衝突実験の歩み ー独断と偏見で選んだ10大(?)実験ー	
第7回 多価イオン(市川行和)	… 3
シリーズ;多電子原子の構造とダイナミクス ー独立粒子モデルの来し方行く末ー	
第1回 擬制としての1電子軌道概念 (小池文博)	… 7
多重極ビームガイドの特性とその活用法(奥野和彦)	…11
鈴木俊法氏日本 IBM 科学賞受賞(高口博志)	… 18
第7回アジア国際原子・分子物理学セミナー (AISAMP7) に参加して(渡辺信一)	… 18
原子衝突研究協会30周年記念式典の報告(柳下明)	… 20
2006年度第3回運営委員会報告 (庶務)	… 21
2007年度原子衝突研究協会役員選挙の結果(選挙管理委員会)	… 21
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ (庶務)	… 22
投稿規程の改訂について (編集委員会)	… 23
「しょうとつ」原稿募集 (編集委員会)	… 25
今月のユーザー名とパスワード	… 25

第7回 多価イオン

市川 行和

yukitikawa@nifty.com

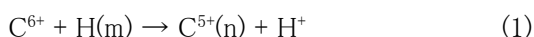
平成18年12月7日原稿受付

1. はじめに

世の中に多価イオンというものがあって、原子物理学の新しい研究対象として大変興味深く、また応用上も重要な役割を果たす、ということは読者の皆さんはすでにご存知のことであろう [1,2,3]. 「多価イオン科学」の発展にはわが国の研究者の寄与が大変大きい。それを示す証拠の一つが今回紹介する実験である [4]. この論文が発表されて今年(2007年)で25年である。多価イオンの研究がいつ始まったかは定かではないが、原子物理学の一部としてその地位を確立したのは、現在も続いている「多価イオン物理学国際会議」(HC I)が始まったときとしてもよいであろう。これも25年前である。多価イオン科学は立派に一人前になったのである。

2. 電子捕獲

多価イオンはその性質上、周囲から電子を引きつけ易い。電子捕獲の確率が高いだけでなく、捕獲の仕方にも特徴がある。例として、炭素の裸イオン(C^{6+})が水素原子(H)に衝突して電子を一個捕獲することを考えよう。



衝突による内部エネルギーの減少は

$$\Delta E = \left(\frac{36}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \times 13.6 \text{ eV} \quad (2)$$

この分だけ衝突後の運動エネルギー(重心系)が増える。基底状態にある水素原子と衝突する場合、 $n < 6$ ならば発熱反応になる。 n はどのように分布するだろうか。その答えを示したのが図1である。これは 6 keV の C^{6+} ビームをヘリウムに当てたときの電子捕獲後のエネルギー(実験室系)の増加を示す [4]. 標的が水素ではなくヘリウムであるが、本質的なところは(1)と同じである(彼らは、後に水素についても実験している [5]). これから、 C^{6+} が基底状態のヘリウムと衝突すると、電子は C^{5+} の $n=3$ の状態に捕まり、他の状態には行かないことがわかる(ちなみに、水素の場合は $n=4$ のみに捕まる)。

このように、多価イオンが電子を捕獲する際は、いろいろな軌道に電子が入るのではなく、ある特定の軌道に捕獲される。それも最もエネルギーを得する基底状態へではなく、かなり高い励起状態へ捕まる。実はこのことは比較的簡単な理論で理解できるが、その理論の開発にも日本の研究者が大きな役割を果たした [6]. なお、電子が捕獲される軌道は衝突エネルギーが低い間はほとんどエネルギーによらない。しかし、衝突エネルギー

が高くなると次第に複数個の状態に捕獲されるようになる。

3. 実験装置の開発

多価イオンの実験をするには多価イオンを作る装置(イオン源)が必要になる。多価イオンらしさを調べるには裸に近い(せいぜい数個しか束縛電子が残っていない)イオンを使うのが望ましい。また、普通の実験室で実験を行えるように、あまり大型でないものがほしい。そのようなイオン源として、図1の実験にはEBIS(Electron Beam Ion Source)が用いられた。これは原理は簡単で、強い磁場の中で細く絞られ電流密度が高くなった電子ビームを用いて原子をイオン化する。出来たイオンは電子ビームの作るポテンシャルの中に閉じ込められ、次々とやってくる電子により束縛電子を剥ぎ取られ多価イオンとなる。なお、ビームを囲む電極により軸方向に井戸型ポテンシャルを形成し、イオンが端から逃げないようにしてある。EBISはもともと

原子核実験のための加速器に使うイオン源としてロシアで開発された。1970年代後半、核融合プラズマの研究に関連して多価イオンの研究をするために、当時の名古屋大学プラズマ研究所に共同研究グループが組織された。裸のイオンを作るという意気込みでNICE(Naked Ion Collision Experiment)グループと自称した研究者たちは、目的とする多価イオンの研究に相応しいイオン源としてEBISを選んだ。世界的にみても、EBISを原子衝突に使うことはほとんどなされていなかった時代に、あえて目的達成のために最適の装置を作ることに挑戦したのである。

1977年に装置を作り始め、いくつかの予備的研究を経たのち、1980年には裸のイオンを手にすることができるようになった。途中たとえば、イオンが残留ガスと衝突して中性化されないように高度の真空が必要となるとか、また、強い磁場の中に電子ビームを通すためには両者の軸が完全に一致していなければならないとか、さまざまな問題を一つずつ解決していった。EBIS完成後は、そ

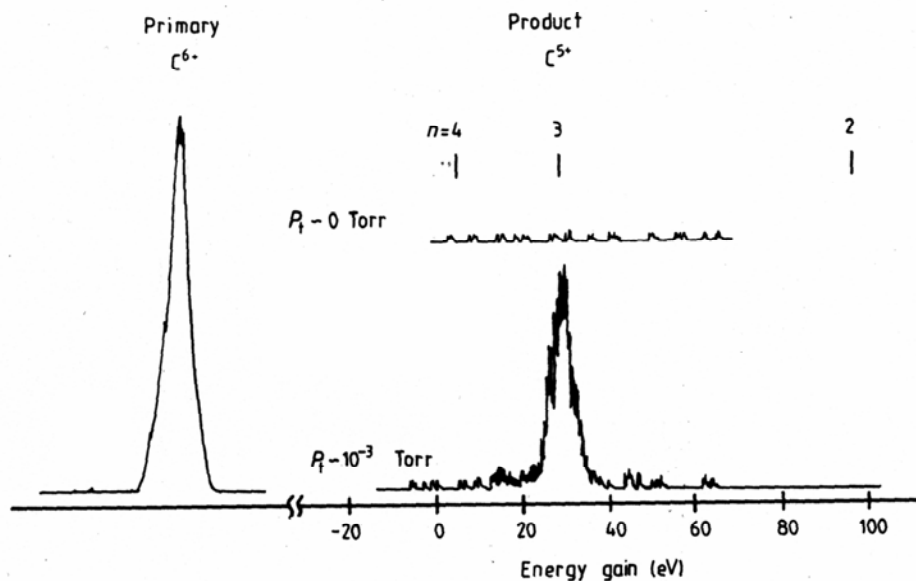


図1 6 keV の C^{6+} ビームが He との衝突で電子捕獲を起こした後のビームエネルギーの増加。 C^{5+} の状態 (n) に対応したエネルギー増加の位置を図の上部に示してある(文献 [4] より)。

れを用いて主として多価イオンによる電荷移行衝突の研究を系統的に行い、その方面では世界の研究をリードした。全く新しい研究対象を扱うにはそれにふさわしい実験手法があるはずである。しかし、技術的困難などから必ずしもそのような手法が用いられない場合が多い。NICEグループはその困難を乗り越えて多価イオン研究に最適の手法を開発し、見事な成果を収めた。彼らは数多くの研究成果を報告しており [7]、代表例としてはここで紹介したものよりももっとふさわしいものがあるかもしれない。しかし筆者は、多価イオンらしさをはっきりと分かりやすく実験で示したこの論文が最も気に入っている。

4. 電磁波の放出

多価イオンが電子を捕獲すると、高い励起状態が生成される。励起状態にある電子は直ちに電磁波(この場合は、波長の短い紫外線やX線)を放出して低い状態へ移る。このような電子捕獲に伴う電磁波を検出することでも、特定の励起軌道に選択的に電子が捕まることが確かめられる(たとえば [8])。

電子捕獲により多価イオンが放出する電磁波は、核融合プラズマの診断に用いられている。水素原子などの中性原子ビームをプラズマ中に注入し、プラズマ中の多価イオンがその原子と衝突して電子捕獲する際に発生する電磁波を測る。そのスペクトルからイオンの温度やプラズマの回転速度などが求められる。この方法によれば、中性ビームの通ったところの(局所的な)情報が得られる。

ところで、(1)で生成された C^{5+} は電磁波を出しながら低い状態へ移り、最後は $n=2-1$ に伴う放射(Lyman α 線)を出す。この光(もっと一般に C, N, O などの多価イオンからの放射)が意外なところから出ていることが見つかって大きな話題となっている。1996年、X線を観測する人工衛星 ROSATが彗星 Hyakutake からX線(厳密には極端紫外線あるいは軟X線)が出ているのを見つけた [9]。彗星は氷でできており、その大気は太陽からの光で氷が蒸発して出来たもので、とてもX線

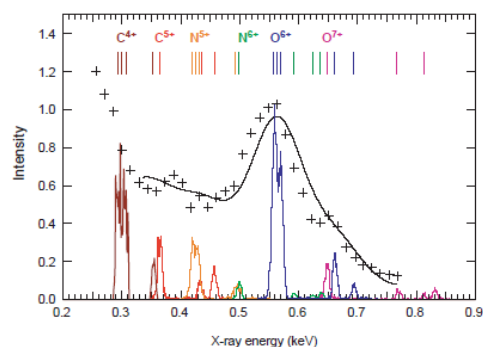


図 2 Linear 彗星からのX線のスペクトル(+印)と多価イオンの電子捕獲に伴って放出されるX線のスペクトルに基づくモデル(実線)との比較(文献 [11] より)。

を出すほど高温ではない。その後、他の彗星からもX線が出ているのが観測された。その起源としては、いろいろ考えられたが、太陽風の中の多価イオンが彗星大気中の分子に当たって、電子捕獲を起こし、上記の過程でX線を出しているものとして理解されている [10]。衝突する相手は H_2O や CO_2 などであるが、高い励起状態へ捕獲されることには変わらない。現実に行われている衝突過程を対象とした実験や計算が行われ、その結果に基づくモデル計算が多数試みられた。その結果の一例を図2に示す。これは人工衛星 Chandra により観測された彗星 Linear からのX線強度とモデルとの比較である [11]。原子衝突実験の結果に基づく放出X線のスペクトルを観測装置の装置関数をかけてならしたもの(実線)が観測値(+印)と比べてある。イオンの組成を調節して一致が良くなるようにしてあるが、結果は太陽風中の組成とあまり違わない。

5. おわりに

多価イオンの本格的研究が始まって四分の一世紀が経った。多価イオンについてさまざまなことが分かり、思いがけない発見もあった。まだ分からないこともあるが、そろそろ研究の方向を見直した方がよいかもしれない。今後の研究としてはまだまだ面白いピックスがあるかもしれないが、やはり系統的な研究を行って基礎となるデータベースを

築くことが重要である。ただこれまでのように、核融合のためとか、天体のためとかいうのではなくて、原子(イオン)のもつ固有の基本データとして、データベースを確立することが重要である。そのようなデータベースがあれば、意外な発見にもすぐに対処できるし、応用を考えるにも大いに役に立つ。聞くところによれば、次回の「多価イオン物理学国際会議」は、2008年に東京(調布)で開催される。それに向けてわが国の研究が一段と盛んになることを期待したい。

Chen, S.M. Kahn, R.L. Kelley, M. May, R.E. Olson, F.S. Porter, C.K. Stahle, and W.A. Tillotson, *Science* **300**, 1558 (2003).

参考文献

- [1] 大谷俊介, 応用物理 **57**, 190 (1988).
- [2] 市川行和, 真空 **33**, 1 (1990).
- [3] 最近の解説としては, 真空 **48**, No.8 (2005) 小特集「低速多価イオンの物理とその応用」.
- [4] S. Ohtani, Y. Kaneko, M. Kimura, N. Kobayashi, T. Iwai, A. Matsumoto, K. Okuno, S. Takagi, H. Tawara, and S. Tsurubuchi, *J. Phys. B* **15**, L533 (1982).
- [5] S. Ohtani, M. Kimura, N. Kobayashi, and H. Tawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 1271 (1987).
- [6] H. Ryufuku, K. Sasaki, and T. Watanabe, *Phys. Rev. A* **21**, 745 (1980).
- [7] H. Tawara, Ed. “The Collected Papers of Nice Project/IPP, Nagoya”, *Inst. Plasma Physics Report IPPJ-AM-43* (Inst. Plasma Phys. Nagoya Univ., 1985).
- [8] D. Dijkkamp, Yu.S. Gordeev, A. Brazuk, A.G. Drentje, and F.J. de Heer, *J. Phys. B* **18**, 737 (1985).
- [9] C.M. Lisse, K. Dennerl, J. Englhauser, M. Harden, F.E. Marshall, M.J. Mumma, R. Petre, J.P. Pye, M.J. Ricketts, J. Schmitt, J. Trümper, and R.G. West, *Science* **274**, 205 (1996).
- [10] V.A. Krasnopolsky, J.B. Greenwood, and P.C. Stancil, *Space Sci. Rev.* **113**, 271 (2004).
- [11] P. Beiersdorfer, K.R. Boyce, G.V. Brown, H.

—独立粒子モデルの来し方行く末—

第1回 擬制としての1電子軌道概念

小池 文博

koikef@kitasato-u.ac.jp

平成18年12月18日原稿受付

0. はじめに

標記のタイトルで数回に分けて解説的な話をお届けします。原子物理学の一分野である原子の構造の研究の歴史は初期の原子論から最近の超精密な分光学を基礎とした議論まで非常に長いのですが、学部や大学院の課程ではその全てに亘って紹介されるということはあまり無いようです。原子の構造の研究は、構造の存在の認識から1電子原子(水素原子)を経て多電子原子へと進みました。しかし、水素原子の研究が量子力学を生んだこと、原子核が近くにあれば電子はひとつで輻射場と相互作用できること、などの事情から関心の対象はとりあえずこのあたりで一段落で、電子が2つ以上ではじめて起こりえる自動電離や電子が4つ以上ではじめて起こる(ノーマル)オーグメント過程などの多電子過程は現象論的な紹介に留まっているように思われます。多電子原子の物理学は平均場近似による1電子軌道概念を導入して独立粒子モデルを採用することによって、1電子原子の延長上に捉えることが可能になり、飛躍的に理解が進みました。電子の独立粒子モデルは原子のみならず分子や固体の分野でも広く採用され大きな力を発揮してきました。しかしながら、独立粒子モデルは、系の展開基底のひとつに過ぎない1電子軌道を個々の粒子とみなすという擬

制、つまり、フィクションの上に成り立っているわけで、これが事実と一致するか否かについては常に検証が必要です。原子物理学においては、超球座標モデル(Hyperspherical Coordinate Model)など強く関連した多電子を記述する方法が早くから提唱され、独立粒子モデルを超える方法として大きな成功を収めてきましたが、原子物理学の領域を超えて広く採用されるには至っていないようです。

最近の実験技術の精密化は恐るべきもので、独立粒子モデルが適用できない現象も広く扱われるようになって来ています。しかし、物理現象を語る言葉としての独立粒子モデルは、その、ずば抜けた便利さ故に捨て難いものがあります。実際、関連の強い系においてもある程度の修正の下に独立粒子モデルが生き延び得るのであれば、これは、悪いことではありません。

以下の章では、最初に、独立粒子モデルを生んだ平均場近似についての復習を試みることにします。その後、関連の強い系を記述する上で独立粒子モデルとの折り合いがどのようにつけられるか、あるいは、つけられないかを見ていくことにします。さらに、これらの議論を基礎にして、いくつかのトピックスを紹介できればと思います。

1. 多電子系の中のひとつの電子を語る言葉としての平均場近似

20世紀の前半に大成功をおさめた量子力学の創立者の一人である P. A. M. Dirac が1929年に量子力学の応用について次のように記しています[1,2].

「量子力学の一般理論は、今やほぼ完成し、残っている不備な点といえば、相対論の考えと正確に合致させることである。不都合が生じるのは高速粒子が関与する場合であり、したがって原子分子の構造や普通の化学反応については重要でない。実際、こうした問題では質量の相対論的速度依存性を無視し、電子や原子核の間に働く力として Coulomb 力だけを仮定しても、大体十分正確なのである。要するに、物理学の大部分と化学の全体の数学的理論に必要な基礎的物理法則は完全にわかっているということであり、困難は、ただ、これらの法則を厳密に適用すると複雑すぎて解ける望みのない方程式にいきついてしまうことにある。したがって、量子力学を応用するための実用的な近似方法を発展させ、過度の計算を行うことなしに、複雑な原子集合体の主だった性質を説明できるようになることが望ましい。」

21世紀の初頭になり計算機の発達した今、「複雑すぎて解ける望みのない方程式」と言うのはディラック先生の時代が抱えた問題の範囲内では最早少なくなつたと思うのですが、「過度の計算を行うことなしに、複雑な原子集合体の主だった性質を説明できる」ということに関しては、必要な計算量は少ないほうが良いという意味で、もっと追求されているのかもしれませんが。さらに計算無しに物理系のイメージが構成できればもっと良いのかもしれませんが。

ディラック先生の時代に Hartree-Fock 法や Dirac-Fock 法の枠組みは概ね完成し、この枠組みの中で、図1に示すように、原子の1電子原子軌道や分子の(1電子)分子軌道、そして、凝縮系のバンドの概念が形成されてきました。

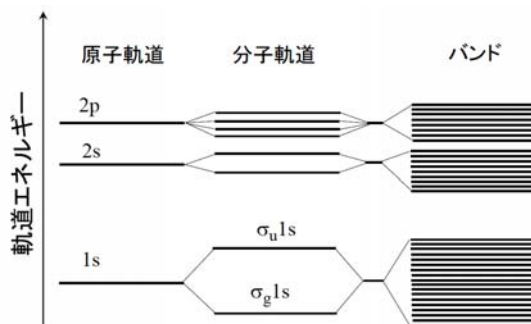


図1 原子の1電子原子軌道の1つのエネルギー準位は、2個の原子が互いに近づいて分子を形成すると分子軌道を作って2つに分裂し、さらに、多数の原子が互いに近づいて凝縮系を形成すると構成原子の数だけに分裂してバンドを作る。それぞれの準位にパウリの原理を満たすだけの数の”独立粒子”としての電子が下準位から順に詰められ電子状態が形成される。

Hartree-Fock 法はひとつひとつの電子を1電子軌道関数で表現する独立粒子モデルの下での平均場近似のひとつで、平均場は1電子軌道関数と同時に自己無撞着になるように定められます。そして Dirac-Fock 法は Hartree-Fock 法の相対論版です。さらに、この方法の下で、多電子系の電子状態の遷移はひとつの1電子軌道 $|p\rangle$ を占めている電子がそれとは異なるひとつの1電子軌道 $|q\rangle$ に移ると考えることで理解されてきました。大変成功したモデルですが、どのようなモデルにも功と罪の両面があります。

1電子軌道の”量子状態”は量子数で特徴付けられると考えるわけですが、例えば、基底状態に属する1電子軌道の量子数と励起状態に属する1電子軌道の量子数をそれぞれ p と q で表してみましょう。電子遷移の相互作用行列要素 V_{qp} は相互作用ハミルトニアンを V として $V_{qp} = \langle q | V | p \rangle$ と書くことができます。ここで、量子数 p と q を持つ1電子軌道にある電子を生成する演算子を導入し、それぞれ、 a_p^\dagger と a_q^\dagger と表すことにすれば、電子遷移に係る相互作用ハミルトニアンは $\sum_{q,p} V_{qp} a_q^\dagger a_p$ の形で表現することができます。もし、このとき、演算子の集合： $\{a_p^\dagger \mid \text{all possible } p\}$ ともうひとつの演算子の集合： $\{a_q^\dagger \mid \text{all possible } q\}$ が同一の正規直交完全系を導くのであれば、相互作用ハミル

トニアン $\sum_{q,p} V_{qp} a_q^\dagger a_p$ に関する計算は代数的な計算で済ませることができるようになり、電子遷移は基底状態、励起状態における1電子軌道に対する電子の占有数の変化として理解できます。そして、占有数の変化で理解することが出来るためには上記の条件が満たされなければなりません。言い換えれば、 a_p^\dagger と a_q^\dagger とが場の生成演算子であるためには a_p^\dagger と a_q^\dagger とが同一の Fock 空間 の上で定義される必要があります。普通の多体系の量子論ですと、このようなことは最初から理論の枠組みに取り込まれていますので特に議論することはないのですが、単なる「仮定」であることには変わりはありません。

Hartree-Fock の方法や Dirack-Fock の方法は、実は、上記の条件を満たさない基底を与えます。多電子系における1電子の軌道とこれに対する平均場が自己無撞着的に求められるのですから、多電子系の状態が異なれば1電子軌道も平均場も互いに異なるのが自然です。もう少し具体的に言えば次のようになります。基底状態についての Hartree-Fock (Dirac-Fock) 解は基底状態についての1次変分解に過ぎないのでから励起状態を必ずしも最適化せず、同様に励起状態の Hartree-Fock (Dirac-Fock) 解は基底状態を必ずしも最適化しません。基底状態の素励起が、励起状態の中の対応する軌道と一致しない可能性があります。つまり、「電子遷移は電子の占有数の変化である。」という命題はそれほど自明ではないのです。さらに、Hartree-Fock (Dirack-Fock) の方法に基づいて基底を定義する方法は、実はひとつではありません。「励起状態についての1次変分解に基づいて基底を定義する。」可能性は理論的には排除されません。よく検討しないといけません。

このあたりの事情を、Lipkin[3] にしたがって少し考えて見ましょう。Hartree-Fock の方法は次のように導入できることがわかります。ただし、以下の記述では、Hartree-Fock か Dirac-Fock かということは大きな問題ではありません。両者は以下の記述において単にハミルトニアン H のとり方が異なるというだけで形式的には全く同じです。独立

粒子モデルの下での N 粒子系の”基底状態”の試行関数 Φ は次式で与えられます。

$$|\Phi\rangle = \prod_{i=1}^N a_{k_i}^\dagger |0\rangle \quad (1)$$

ここで、ここで、 $a_{k_i}^\dagger$ ($i=1,2,\dots,N$)は最適化されるべきポテンシャルの下で作られる正規直交基底の中の1電子生成演算子、そして、 $|0\rangle$ は真空 (Vacuum)を表します。あらわには書いてありませんが Φ は電子の交換に対して反対称化されている、すなわち、Slater の行列式で表現されている、としましょう。さらに、角運動量などの対称性演算子に対しても必要ならば対角化しておくものとしましょう。

1電子軌道に対する正規直交条件

$$\langle 0 | a_{k_i} a_{k_i}^\dagger | 0 \rangle = \delta_{k_i k_i} \quad (2)$$

の下で試行関数 Φ に対する規格化条件

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \quad (3)$$

が成り立っていると仮定すれば、Hartree-Fock の解は次の変分条件を満たします。

$$\delta \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \delta \Phi | H | \Phi \rangle = 0 \quad (4)$$

試行関数 $|\Phi\rangle$ の変分 $|\delta\Phi\rangle$ は具体的には次のように表すことができます。演算子 $a_{k_i}^\dagger$ の微小変化を次のように表してみます。すなわち、

$$a_{k_i}^\dagger \rightarrow a_{k_i}^\dagger + \delta_i^\dagger \quad (5)$$

すると試行関数 $|\Phi\rangle$ の微小変化は次のように表されるでしょう。

$$|\Phi + \delta\Phi\rangle = \sum_{i=1}^N (a_{k_i}^\dagger + \delta_i^\dagger) |0\rangle \quad (6)$$

ただし、 δ_i^\dagger は1電子生成演算子の集合 $\{a_{k_i}^\dagger\}$ に属さない任意の1電子生成演算子、例えば、 $a_{m_i}^\dagger$ に無限小定数、例えば、 δ をかけたもの、

$\delta_i^\dagger = \delta m_i^\dagger$, で与えられます. 結局,

$$\begin{aligned} |\delta\Phi\rangle &= |\Phi + \delta\Phi\rangle - |\Phi\rangle \\ &= \sum_{j=1}^N (-1)^P \delta a_j^\dagger \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N a_{ki}^\dagger |0\rangle \end{aligned} \quad (7)$$

が得られます.

ただし, P は生成演算子を上に書かれている順序に並べ替えるのに必要な交換(Permutation)の数です. (7)式は系の中の電子がひとつだけ”基底状態の集合”: $\{a_{ki}^\dagger\}$ とは異なる軌道(励起状態の軌道): a_{mj}^\dagger に入っている, そのような電子配置の線形結合から出来ています. 言い換えれば, 系が1電子励起状態にあることを表しています.

$|\Phi\rangle$ の変分条件は (4)式: $\langle\delta\Phi|\Phi\rangle = 0$ だから, $|\Phi\rangle$ が変分条件を満たすとき, $|H|\Phi\rangle$ は全ての1電子励起状態と直交することになります. 別の言葉で表現すれば, $|H|\Phi\rangle$ は1電子励起状態を含まず, 任意の1電子励起配置 Φ' に対して $\langle\Phi'|H|\Phi\rangle = 0$ と表現できます. 結局 Hartree-Fock 近似は, ハミルトニアンを1電子励起について対角化する近似であると言えます.

このようにして得られる”基底状態” $|\Phi\rangle$ の物理学的役割は次のように捉えることが出来るでしょう. 集合 $\{a_{ki}^\dagger | i=1,2,\dots,N\}$ のいずれの要素にも直交する任意の1電子生成演算子をとりにこれを a_m^\dagger としましょう. また, 1電子生成演算子 a_k^\dagger は1正孔(hole)消滅演算子 b_k を用いて表すことが可能で, $a_k^\dagger = b_k$ と書いてよろしいでしょう. すると,

$$a_m^\dagger |\Phi\rangle = b_k |\Phi\rangle = 0 \quad (8)$$

が成り立ち, よって, よく知られているように $|\Phi\rangle$ は準粒子(quasi-particle)生成演算子 $\{a_m^\dagger, b_k^\dagger\}$ の組にとって”真空 (quasi-particle vacuum)”になります. そして, ここで, 準粒子: $\{a_m^\dagger, b_k^\dagger\}$ は, 真空: $|\Phi\rangle$ が決まって初めて定義可能となることに注意しておいてください.

さて, 上記の式(1)から式(8)までのフォーマリズ

ムは必ずしも試行関数 $|\Phi\rangle$ が基底状態であることを要求しません. 実際, 式(4)はエネルギーの停留条件を示す式であって最低となる条件を示す式ではありませんから, 式(1)を作る際に励起軌道の生成演算子を含むように, 集合 $\{a_{ki}^\dagger | i=1,2,\dots,N\}$ を選べば, ”励起状態”の Hartree-Fock (Dirac-Fock) 近似になります. しかし, このとき, ”励起状態”の最適化は”基底状態”の最適化とは独立の手続きですから, 基底状態 $\{a_{ki}^\dagger\}$ と励起状態 $\{a_{ki}^\dagger\}$ は互いに直交でもなければ正規でもありません. したがって, 集合 $\{a_{ki}^\dagger | i=1,2,\dots,N\}$ の選び方の種類の数だけの異なる”真空”があり得ることになります. これはこれで矛盾でも何でもありません. しかし, これを認めると, 我々が持っている電子励起についてのプリミティブなイメージが崩れます. つまり, ある”真空”から見ると励起に見える過程が別の”真空”からは励起に見えないことが起こり得ます. この困難を避けるためにはどの”真空”を用いるかを約束で決める(パラダイムの形成)が便法として有効で, 一般には”基底状態”が”真空”として採用されています. しかし, いわゆる, 中空原子のように, 系の中の大半の電子が励起されてしまっている場合でも, ”基底状態”が良いリファレンスとして機能するのでしょうか? 大きな問題が我々に提示されていることが理解されます. 次回以降は, この問題がどのように解かれるかを見ていくことにいたします.

参考文献

- [1] P.A.M.Dirac: Proc. Roy. Soc. (London), A123, 714 (1929).
- [2] 藤永茂著“分子軌道法”岩波(1980) p1 (和訳).
- [3] H. J. Lipkin, ‘Quantum Mechanics—New Approach to Selected Topics’, (North Holland, Amsterdam) 1973, p293.

多重極ビームガイドの特性とその活用法

首都大学東京 客員教授 奥野和彦

平成 18 年 12 月 12 日原稿受付

okuno.k-y@nifty.com

1. はじめに

1989 年のノーベル物理学賞は当原子衝突研究協会に最も関連の深い原子物理分野の Norman F. Ramsey と Hans G. Dehmelt と Wolfgang Paul の三名が受賞した。Norman F. Ramsey は「原子泉」の考案で高精度の核磁気共鳴を実現させたラムゼー共鳴法の開発およびその水素レーザー原子時計への応用などの功績が認められ、Hans G. Dehmelt¹⁾と Wolfgang Paul²⁾はレーザー冷却による Doppler free の精密分光を可能にして g 因子などの精密測定や周波数標準器開発などに貢献したイオントラップの技術開発への功績が評価されてのものである。荷電粒子を空間に閉じ込めるイオントラップ技術はもとより原子線を噴水状に吹上る「原子泉」の効用は、相互作用の時間を長くする手法が測定感度や測定分解能を飛躍的向上させた。イオントラップには、磁場と静電場で荷電粒子をサイクロトロン・マグネトロン振動をさせて閉じ込める Dehmelt らが開発してきた Penning トラップ³⁾と Paul らの発案⁴⁾による振動電場で荷電粒子を閉じ込める RF トラップ(別名 Paul トラップ)の 2 タイプがある。後者の RF トラップは、振動電場に静電場を重畳させると質量選別機能を持つ⁵⁾。その原理は質量分析に応用され、今日、イオントラップ型質量分析計や四重極型質量分析計(四重極マスフィルター)として製品化された質量分析計はいろいろな分野で広く活用されている。四重極マスフィルタの使用体験のある方ならば、振動電場に重畳させる静電場成分を減じていくと質量分解能は下がるが 4 重極電極のイオン透過収量が急増する現象を体感されている

であろう。多重極電極に高周波電位のみを印加すると、質量によらず荷電粒子の動径方向の運動を電極内に閉じ込められるからである。この特性に着目した E. Teloy と D. Gerlich は、最初に原子衝突研究に多重極ビームガイド技術の導入を試み、熱領域の衝突実験に適用した^{6,7)}。

今から 27 年前の 1979 年に 8 重極イオンガイド (Octo-Pole Ion Guide; OPIG) の開発に着手した私は、タンデム質量分析計の中央の衝突箱に衝突箱を貫通させる形で開発した OPIG を組み込み、RF 加熱による厄介なエネルギー補正を要しない熱領域以上の meV から keV の広いエネルギー領域にわたる反応断面積測定を実現させた^{8, 9, 10)}。衝突箱および差動排気の真空隔壁を貫通させた OPIG の取り付けは、入射イオンの発散防止のみならず衝突箱内の散乱イオンや生成イオンを損失なく後段の質量分析計へ転送しようという目論見を見事実現させた。更に、通常イオンビームを減速するとビーム発散による強度損失で十分な強度をもつ低エネルギーイオンビームの準備が難しくなるのだが、イオンビームをビームガイドの中心に軸に沿って入射させて、ビームガイド入口で一気に入射イオンを減速すればほとんど強度損失がないことが分かった。このイオン減速法は低エネルギーイオン衝突実験にとってこの上ない朗報で、全エネルギー領域でほぼ一定のイオン強度で衝突実験を可能にする予想外のビームガイド活用の効用であった。

原子衝突実験においては、ビームガイドの有効な活用法は、衝突箱への応用以外にも、飛行時間分析管、1次元トラップ、イオンビーム転送、真空隔壁のビームトンネル、・・・などいろいろな用途

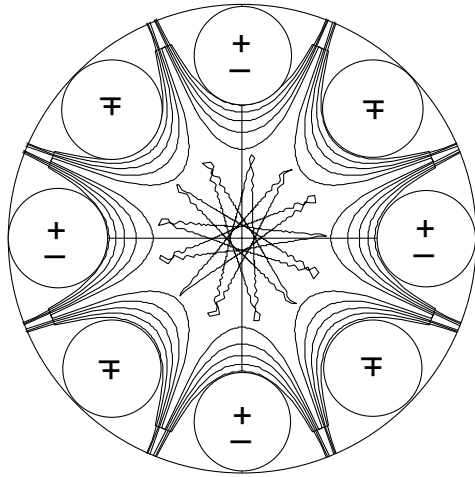


図 1 8重極ビームガイド内 $R-\theta$ 面上の電位分布と荷電粒子の軌道例

があろう。本稿では、構造が簡便で重宝なビームガイドを利用の便に供するため、その原理やタンデムビームガイドへの応用例の紹介に加えて実際に活用する際に役立つ製作上のノウハウを提供することにする。

2. 多重極ビームガイド内での荷電粒子の運動

ビームガイドは、 (r, θ, z) の円筒座標の z 軸を中心とした円筒側面上に $2N(N \geq 2)$ 本の電極を等間隔に配置した構造である。隣接する電極に 180 度位相の異なる高周波電位を交互に印加すると、ビームガイド内の z 軸の周りの電位分布は、

$$\Phi = V_{rf} \left(\frac{r}{a} \right)^N \cos(N\theta) \cos(\omega t) \quad (1)$$

の多重双極線の電位分布(図 1 参照:20%毎の等高線表示)の振動電場が形成される。 V_{rf} は周波数 $(\omega/2\pi)$ の高周波電圧の振幅で、 a は z 軸から電極表面までの最短距離である。

ビームガイド中における質量 m 、電荷 q の荷電粒子の運動方程式は、

$T = \omega t$, $R = r/a$, $A = NqV_{rf} / m(\omega a)^2$ の座標変換で、次の基準化微分方程式で記述される。

$$\ddot{R} - R\dot{\theta}^2 = -AR^{N-1} \cos(N\theta) \cos T \quad (2)$$

$$R\ddot{\theta} + 2\dot{R}\dot{\theta} = AR^{N-1} \sin(N\theta) \cos T \quad (3)$$

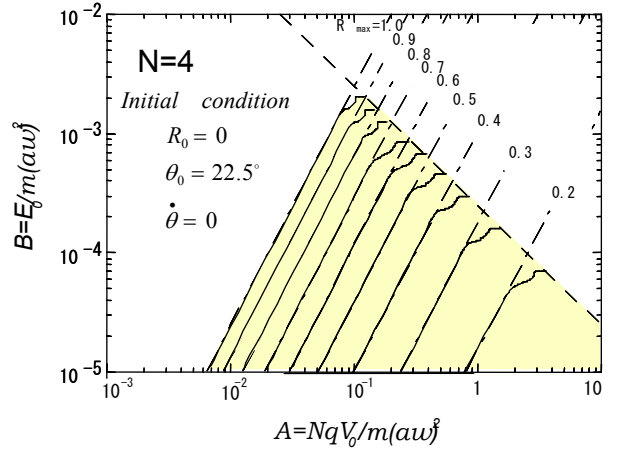
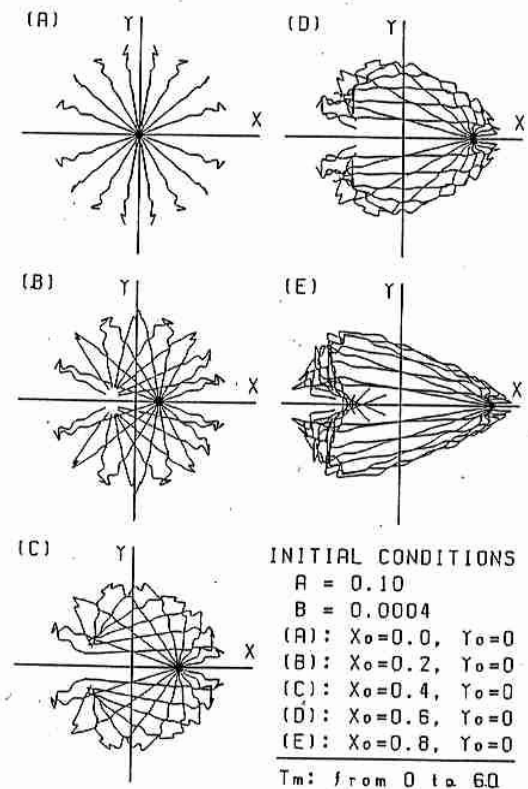


図 2 OPIG ($N=4$) における軌道の安定領域

$$\ddot{z} = 0 \quad (4)$$

z 軸に沿った方向には電場がないので z 方向の運動は入射時の速度成分を保持した等速運動である。粒子の運動が場の変動に追従できないほど電場の変動が急激な場合、 $R-\theta$ 面上の運動の軌道は長周期の平均軌道 (R_{av}, θ_{av}) に微小振動 (R_{os}, θ_{os}) を重畳させた合成軌道で近似できる。平均軌道をとる粒子運動は、



INITIAL CONDITIONS

$A = 0.10$

$B = 0.0004$

(A): $X_0=0.0, Y_0=0$

(B): $X_0=0.2, Y_0=0$

(C): $X_0=0.4, Y_0=0$

(D): $X_0=0.6, Y_0=0$

(E): $X_0=0.8, Y_0=0$

T_m : from 0 to 6Q

12 図 3 OPIG 内の出射位置と軌道の関係

$\Phi_{eff} = \frac{1}{4} A^2 R_{av}^{2(N-1)}$ のポテンシャル内でのエネルギーと角運動量 $R_{av}^2 \dot{\theta}_{av}$ を保存する中心力場での運動と等価で、平均軌道に重畳する微小振動項は、第ゼロ近似では $R_{os} \sim AR_{av}^{N-1} \cos(N\theta_{av}) \cos T$, $\theta_{os} \sim AR_{av}^{N-2} \sin(N\theta_{av}) \times \cos T$ と近似される。

図1には、 $N=4$ の8重極イオンガイド (Octo-Pole Ion Guide; OPIG) 内の動径方向のイオン軌道のシミュレーション例を示す。ビームガイド内の軌道は荷電粒子の初期エネルギーの $R-\theta$ 成分の E_0 の大きさに依存する。エネルギーを $m(a\omega)^2$ で規格化した $B = E_0 / m(a\omega)^2$ と $A = NqV_{rf} / m(a\omega)^2$ をパラメーターにした軌道の最大半径 R_{max} のシミュレーションによると、OPIG 内の安定軌道領域の A および B 値は図2の着色領域となり、初期エネルギーの動径方向のエネルギー成分 E_0 が大きいと閉じ込め効率に質量依存が現れる。また、OPIG 内の中心軸以外の位置から等方的に出射するイオン軌道のシミュレーションでは、図3に示すように、放射状に出射したイオンは中心軸に対して対称な位置に集光する特性がみられ、中心軸以外の位置で生成あるいは散乱されたイオンに対しても閉じ込め作用・発散防止効果があることが判る。前述したように、衝突箱出口および差動排気の真空隔壁を貫通させてビームガイドを設定すると、衝突箱内の生成イオンおよび散乱イオンを効率よく後段の必要のところまで運ぶことができるので、衝突箱への応用はビームガイドの特性を効果的に活かした利用法といえる。

3. タンデムビームガイドへの応用例

ビームガイドは動径方向に優れた閉じ込め特性を持つが、軸に沿った方向には電場がないので軸方向の運動は保持されビーム強度の損失のない低速飛行が可能になる。この特性は飛行時間分析のドリフト管にとって理想的なので、1984年にタンデムビームガイドを試作して飛行時間測定による生成イオンのエネルギー分析を試みた。ビームガイドの効用を示すためその結果の一部を紹介する。

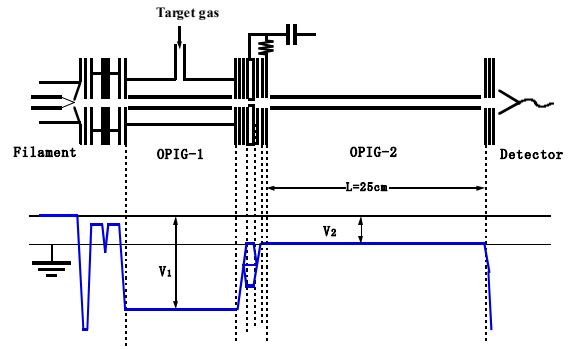


図4 タンデムビームガイドの構成と電位分布

試作したタンデムビームガイドは、図4に示すように、熱放射型アルカリイオン源、標的ガスを導入できるビームガイド (OPIG-1)、飛行時間分析用の長さ 25cm のビームガイド (OPIG-2) とイオン検出器で構成されている。OPIG-1 と OPIG-2 のビームガイド電極には、それぞれ図5にしめす回路システムで高周波電圧を供給する。

イオンと標的ガスとの衝突エネルギーおよび OPIG-2 中のイオンの飛行エネルギーは、OPIG-1 および OPIG-2 それぞれの中心電位とフィラメント電位との電位差 V_1, V_2 とで決まる。OPIG-1 の後段に飛行時間測定用の OPIG-2 を接続する前にイオン検出器を直接取り付け、Filament と OPIG-1 の中心電位との電位差 V_1 を関数として OPIG-1 を通過してくるイオン強度を測定すると、図6に示す特性が得られる。 $V_1 \sim 0$ 近傍でイオン強度が急激に立ち下がる。その立下り曲線から熱放射型アルカリイオンのエネルギー分布は 0.24eV (FWHM) と見積もれる。この値はおお

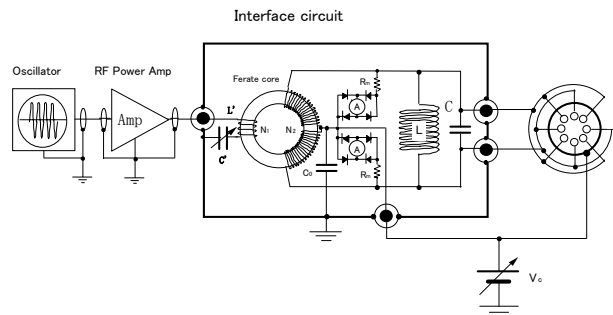


図5 高周波電圧インターフェイス回路システム

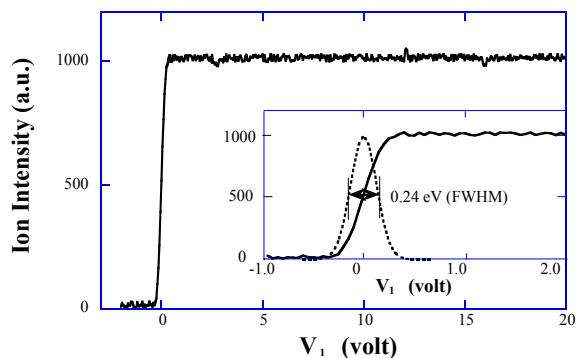


図6 イオン強度の V_1 特性とエネルギー分布

むね Filament における熱エネルギーの分布に相当している。

OPIG-2 を取り付けてイオン源から放射されるアルカリイオン (Li^+ , Na^+ , K^+) の OPIG-2 ($L=25\text{ cm}$) 内の飛行時間を OPIG-2 中のイオンエネルギー E_2 を変えて測定すると、観測されるスペクトルは図7のようにスペクトル幅が変化する。(a) $E_2=36.5\text{ eV}$ で飛行させたイオンのタイムスペクトルの幅は十分狭く、 ${}^6\text{Li}^+$ と ${}^7\text{Li}^+$ の同位体が分離されている。飛行エネルギーを(c) $E_2=2.28\text{ eV}$ まで下げると、観測されるイオンの飛行時間は数 $10\ \mu\text{ s}$ で(a) $E_2=36.5\text{ eV}$ のときの4倍ほどであるが、スペクトル幅が急速に広がっている。時間計測上の誤差は問題にならない領域なので、観測するスペクトル幅の広がりにはイオンのエネルギー分布によ

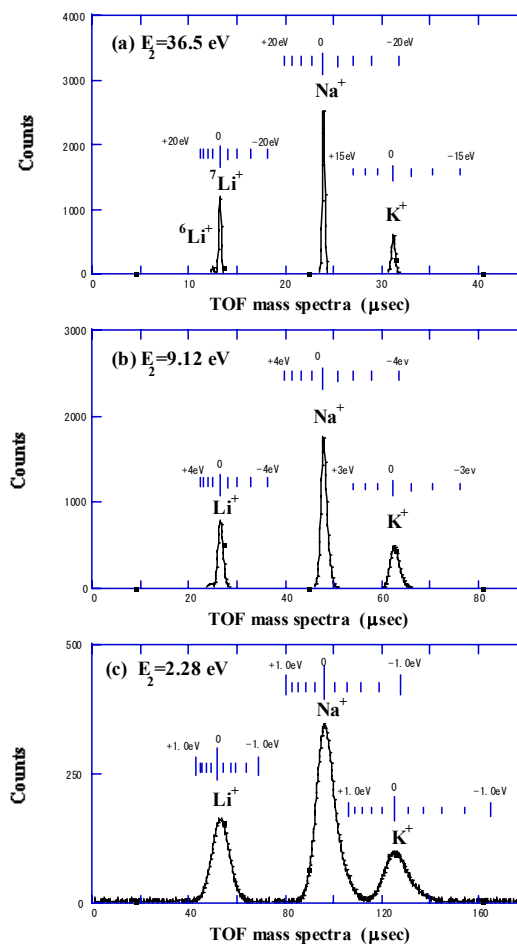


図7 熱放射アルカリイオンの飛行時間スペクトル

ると考えてよい。事実その広がりにはほぼイオンの初期エネルギーのボルツマン分布に一致し、ビームガイドを活用した低速飛行時間分析は高分解

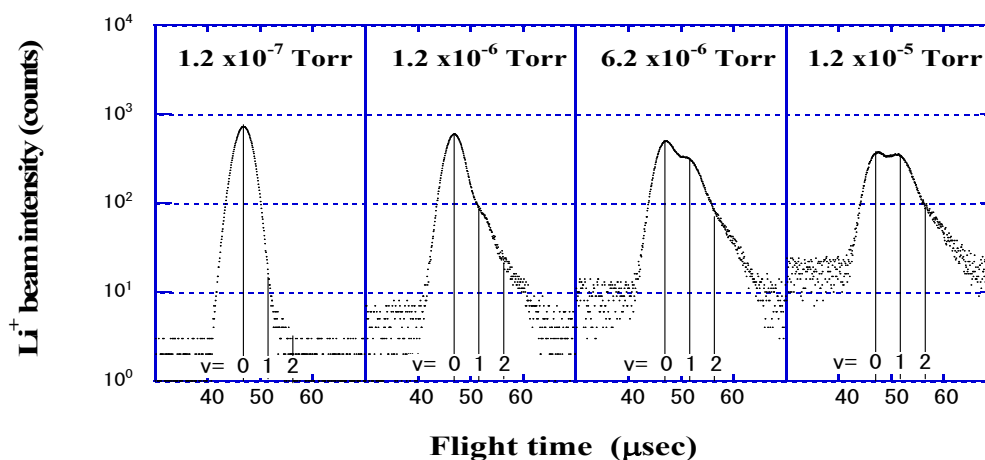


図8 $\text{Li}^+\text{-H}_2$ 衝突におけるエネルギー損失のタイムスペクトル ($E_1=2.09\text{ eV}$, $E_2=2.09\text{ eV}$)

能のエネルギー分析に使えることを示唆している。

このタンデムビームガイドの初段の OPIG-1 に CO や H₂ の標的ガスを導入して Li⁺ や Na⁺ イオンのエネルギー分析を行った。図 8 は衝突エネルギーを E1=2.09eV まで下げた低エネルギー Li⁺-H₂ 衝突において、OPIG-2 でのイオン飛行エネルギーを E2=2.09eV にて観測したタイムスペクトルである。Li⁺ イオンが約 0.3 eV の初期エネルギー分布を持っているので、はっきりとしたピーク分離はできていないが、ガス導入によるチャンバー内の圧力の上昇とともに Li⁺ イオンが標的の H₂ 分子と衝突で H₂ 分子を 0.54eV 間隔の $\nu = 1, 2$ への振動励起相当のエネルギー損失イオンの分布が観測できている。もし、入射イオンの初期エネルギー分布をもっと小さくできれば、非常に高い分解能でエネルギー分析が行えるであろう。イオン収率を格段に向上させて分解能の高い測定ができれば、飛行時間測定ドリフト管へのビームガイド活用のご利益は計り知れない。

4. ビームガイドの製作ノウハウと活用例

ビームガイドは、中心軸の周囲に 2N (N≥2) 本の電極を等間隔に配置するだけの簡単な構造であるが、いざビームガイドを設計・製作しようとする、さて 2N 本の電極の固定方法やリード線のとり方をどうしたらよいか迷う。これまで試行錯誤しながらいろいろな方法を試みた結果、実際に採用したビームガイドのセットアップの簡便な 2 例を紹介



写真1 上段: 1.5φ 8Mo-rod 電極型ガイド、
下段: 0.5φ 16SUS-wire 電極型ガイド

する。

写真1の上段は 1984 年に製作したタンデムビームガイド(前章で紹介した)の後段部の飛行時間(TOF)測定用のビームガイド OPIG-2 である。長さ 22.5cm で直径 1.5φ の棒状のモリブデン電極 8 本を内径 7.0φ のガラス管内壁に内接させてセラミック用の接着剤で固定させた 8 重極ビームガイドである。その製作手順は、まず曲がりのないモリブデン棒を選別して長さを 22.5cm にそろえ高速カッターで切り、スポットウエルダーでリード線(ニッケル線)を点溶接する。このとき、溶接時にモリブデン電極の対向面側に損傷を与えぬように溶接機側の電極とモリブデン間の接触面積を十分確保してやらねばならない。モリブデン電極 8 本を内径 7.0φ のガラス管内壁に等間隔に内接させて固定するにはどうしたらよいか? 直径 5.5φ の円周上に直径 1.5φ の 8 本の電極を等間隔に配置すると隣接する電極間隔は 0.604 mm と計算される。内径 7.0φ のガラス管内に挿入した 8 本のモリブデン電極の両端部と中央部の三ヶ所で隣接電極間の隙間に 0.6φ の Cu 線を 4 本ずつ挿入してやると電極に無理な力を加えることなく電極を結構しっかり等間隔に仮固定できる。電極とガラス管内壁との接着には 200°C で 2 時間ほどの加熱処理を要するセラミック接着剤を使用した。実際には、接着剤の塗布し過ぎで電気炉による加熱処理中に接着剤が電極のビームガイドの中心軸側面まで回り込んでしまうトラブルに遭遇し、何度もやり直しの苦労をしたことを思い出す。接着後に写真 2 にあるように高周波電位を加えるためのピンコネ

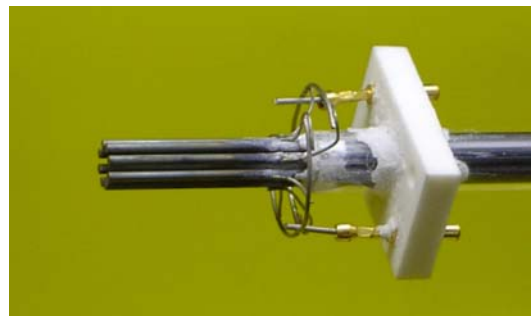


写真2 8Mo 電極リード線取付部拡大

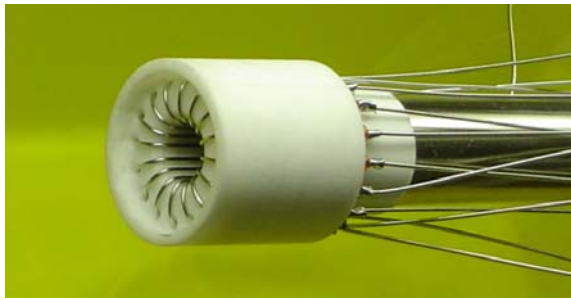


写真3 Wire 電極型ビームガイド端部拡大

クタを取り付けて使用する。

写真1の下段は、1996年に多価イオン・分子衝突における分子崩壊過程研究用に開発した三粒子同時計測装置¹¹⁾(図8)の衝突領域から左右に飛び出すフラグメントイオンの計測用に組み込んだ左右一対のビームガイドと同型のものである。内径10φ、外径12φのステンレス管の両端に7.0φの穴あきセラミック(マコール)キャップをかぶせて16本の0.5φのステンレス線を張る構造の多重極ビームガイドである(写真3参照)。このワイヤーの張り方にはちょっとしたコツがある。まず、2本のワイヤーをステンレス管と両端のセラミックを貫通させ、ワイヤーの両端それぞれを折り返してセラミックの周囲に空けてある細穴に差し込み、それぞれにガラスビーズと短く切ったステンレス細短管を挿入してからワイヤー両端をそれぞれ束ねて巻き上げる方法でワイヤーが若干伸びるほどの張力を加えた状態で挿入した細短管をかしめて2本ずつ対でワイヤーを固定していく(写真3参照)。ワイヤー張りの途中でステンレス管とセラミックがずれると既に張ったワイヤーが伸びて弛みが生じてしまうが、ステンレス線を使用して2本を対にして張ればステンレス管とセラミックがずれることはない。軟らかい材質の方が張りやすいので最初は銅線や銀線で試みたが、張力をかけてワイヤーをピンと張っても時間が経つと伸びて張りが無くなり不具合を生じた。ワイヤー線材には張力をかけて若干伸ばしてやると急激に硬化して時間が経っても弛むことがないステンレスが最適である。前述の棒電極のビームガイドでは真直ぐな棒の入手に長さ制限があるが、ワイヤー電極ではいくらかでも長くす

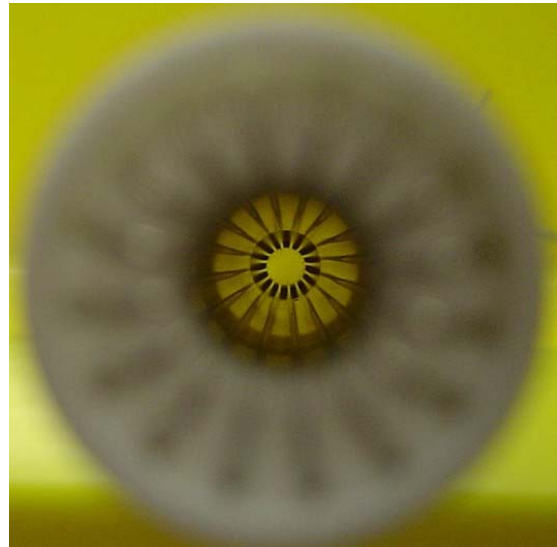


写真4 16 wire 型ガイドの内部透視

ることが可能である。16本のワイヤーを張った場合には、ワイヤーの結線によって4重極、8重極、16重極ビームガイドと好みに応じて極数の使用も可能である。16本もワイヤーを張るには長時間緊張を維持せねばならず結構くたびれるが、張り上がってビームガイド内部を透視すると写真4に示すように万華鏡を覗くがごとくとても美しく神秘的で疲れを忘れさせてくれる。

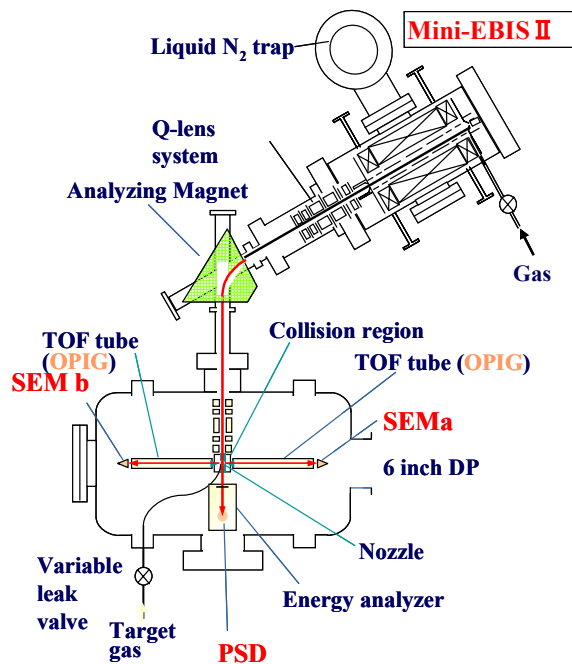


図9 多価イオン分子衝突における分子崩壊過程研究用:三粒子同時計測装置¹¹⁾

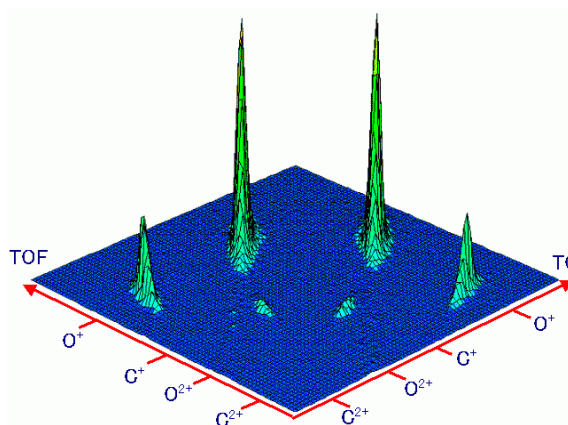
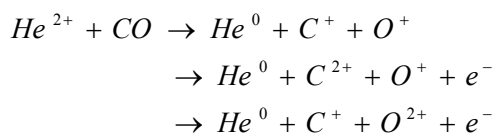


図 10 He²⁺-CO 衝突における(CO)²⁺の崩壊過程、三粒子同時計測信号の三次元表示、衝突エネルギーE=1333 eV(amu)

一般に、衝突実験における多種類の信号種を同時計測する多重同時計測実験では、多重の信号を同時に全種計測できる割合は個々の信号種の計測効率の積で決まり、個々の計測信号の収率が良くないと全種信号が同時に計測される確率は下がり、途方もなく長時間の蓄積が必要となる。同時計測実験では個々の信号種の捕集効率を如何にして良くするかが本質的課題である。この点、信号取り込みにビームガイドを使用して個々の信号の取り込み収率を上げられれば、信号蓄積時間を大幅に短縮でき効率の良い多重同時計測を実現できる。図 9 に示した装置で He²⁺-CO 衝突において二電子捕獲で中性化した He と対を成して飛び出す (CO)²⁺イオンからのフラグメントイオンを衝突領域の左右に取り付けたビームガイドの飛行時間(TOF)測定で計測する。図 10 の三次元表示は、左右のビームガイドで中性化した He 計測と同時に計測した TOF スペクトルを2軸に表示したした 3 粒子同時計測結果である。He²⁺-CO 衝突の二電子捕獲過程における主要な分子崩壊過程は次の 3 過程である。



ビームガイド使用によりアクシデンタルの同時計測ノイズは非常に少なく、高効率の同時計測が実現され、ビームガイド使用の威力が実証された。

原子衝突研究協会員諸氏においても、是非ともビームガイドの特性を活かした用途を見つけ、ビームガイドを有効活用されることを期待しております。

参考文献

- [1] H. G. Dehmelt, Rev. Mod. Phys., **62**, (1989) 525.
- [2] W. Paul, Rev. Mod. Phys., **62**, (1989) 531.
- [3] F. M. Penning, Physica, **3**, (1936) 873.
- [4] W. Paul and H. Steinwedel, Z. Naturforsch., **8a**, (1953) 448.
- [5] W. Paul, H. P. Reinhard, U. V. Zahn, Z. Physik, **80** (1958)143.
- [6] D. Gerlich, Dipl. Arbeit., Freiburg (1971).
- [7] E. Telay and D. Gerlich, Chem. Phys., **4** (1974) 417.
- [8] K. Okuno, J. Phys. Soc. Jpn., **55** (1986) 1504.
- [9] K. Okuno and Y. Kaneko, Mass Spectroscopy, **34** (1986) 351.
- [10] K. Okuno, K. Soejima and Y. Kaneko, Nucl. Instrum. Meth. **B53** (1991) 387.
- [11] T. Kaneyasu, T. Azuma and K. Okuno, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **38** (2005)1314.
- [12] K. Okuno, T. Kaneyasu, K. Ishii, M. Yoshino and K. Kobayashi, Physica Scripta. **T80** (1999) 173.