

原子衝突研究協会誌 2007年第4巻第3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5月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第4巻 第3号

目次

シリーズ 原子衝突実験の歩み—独断と偏見で選んだ10大(?)実験— 第9回 COLTRIMS(市川行和)	... 3
シリーズ 多電子原子の構造とダイナミクス—独立粒子モデルの来し方行く末— 第2回原子の平均場近似の中の1電子軌道(小池文博)	... 8
高 Z 多電子多価イオンの相対論的原子構造の Z 依存性(加藤太治)	...15
第7回若手奨励賞受賞者決定のお知らせ (庶務)	...29
第3回原子・分子・光科学(AMO)討論会の報告(柳下 明)	...29
第14回「原子衝突セミナー」報告(行事委員)	...31
第14回「原子衝突セミナー」に参加して(井上洋子)	...33
第14回「原子衝突セミナー」に参加して(入来仁隆)	...34
第4回原子・分子・光科学(AMO)討論会	...34
原子・分子・光科学(AMO)第4回討論会プログラム	...36
「2007年度第1回運営委員会(新旧合同)報告」(庶務)	...36
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ(庶務)	...36
新編集委員会(編集委員会)	...37
「しょうとつ」原稿募集(編集委員会)	...37
今月のユーザー名とパスワード	...38

第9回 COLTRIMS

市川 行和

yukitikawa@nifty.com

平成19年4月3日原稿受付

1. はじめに

COLTRIMSというのは、今から15年ほど前に原子衝突実験の分野に登場した実験技術の一つであり、Cold-Target Recoil-Ion Momentum Spectroscopy (冷却標的的反跳イオン運動量分光法)の略である。はじめはその名の通り反跳イオンの運動量を精密に測る手法として開発された。その後、それにより反応衝突の起こる現場を詳細に見ることが出来るという意味で、reaction microscope として発展している。見ることのできる過程には制限があるが、衝突の詳細を知ることのできる新しい道具として現在では広く用いられている。筆者がこの手法について初めて話を聞いたときは、なんと面白い方法だろうと感心した記憶がある。今回は、その初期の頃の論文のいくつか [1,2] と、最近の応用例 [3] を一つ紹介する [4]。

2. 反跳イオン運動量分光

入射粒子Aが、止まっている粒子Bに衝突する場合を考える。衝突後のAの運動量(すなわち、散乱角とエネルギー)を測定すると、衝突前後のAの運動量の変化から粒子の内部エネルギーの

変化がわかり、どのような状態が励起されたかがわかる。これがいわゆる並進運動分光法(電子衝突の場合のエネルギー損失分光法はその一種)である。イオン化や解離が起こらない場合には(すなわち、二体系が保たれている場合には)Aの代わりにBの運動量を測っても全く同じ情報が得られる。これが反跳運動量分光法である。入射粒子のエネルギーが大きいときには運動量のわずかな差を測るのは困難であり、並進運動分光法には限界がある。一方、反跳粒子の運動量は入射粒子のエネルギーには無関係に測定することができる。衝突後の粒子Bがイオンの場合、反跳イオン運動量分光法(RIMS)として、古くから利用されてきた。COLTRIMSは、このRIMSを高性能化する目的で開発された。

COLTRIMSの原理は次の通りである。図1は4章で紹介する実験に用いられているものである。

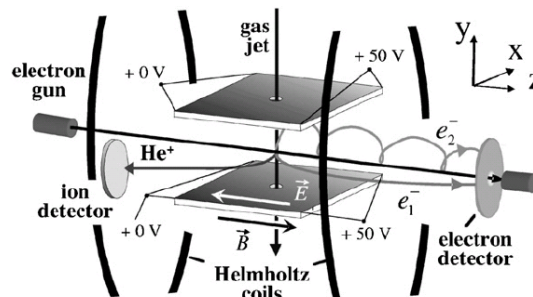
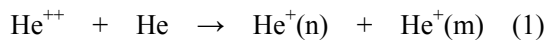


図1. COLTRIMS の一例。電子衝突によるヘリウムのイオン化の実験に用いたもの(文献 [3] より)。

パルス状の入射粒子(この場合は電子)を標的粒子に当てイオン化する. 入射電子の方向をz軸とし, それの反対方向に一様な電場をかける. 発生した(反跳)イオンはその電場に導かれて, $-z$ 方向に進み, 図の左方にある二次元検出器に達する. 到達したイオンの検出器面上での位置(x, y)と飛行時間を測定すれば, それからイオンが生成された直後の運動量がわかる. 地上で石を投げるとき, 石の落下地点の座標と落ちるまでにかかった時間を計れば, ニュートン方程式から石の初期運動量を求めることが出来るのと全く同じ原理である. さらに, 右方向にも検出器を置けば, イオンと同時に電子も測ることができる. ただし, 電子の速度は早いので, z方向に磁場をかけて, 電子を螺旋運動させて検出器にゆっくり到達するようにする. ここで最も肝心なことは, 標的粒子が最初止まっている(あるいは少なくとも, その運動が既知である)必要があることである. COLTRIMSは超音速ガスジェットなどを使って, 標的粒子の熱運動を極力小さくしている. これがCOLTRIMSにCOLTが付いている理由であり, ここに一つの大きな特徴がある. もう一つの特徴は飛行時間法と二次元検出器を併用したことで, これにより生成荷電粒子の運動量ベクトル情報が正確に得られる.

COLTRIMSの名が最初に現れた論文の一つは



の実験である [1]. 電子を剥ぎ取られてできた He^+ の運動量の測定から (n,m) 分布を求めた. 入射 He^{++} のエネルギー E_p は 0.25 – 1 MeV である. 内部エネルギーの変化を Q とすると

$$Q/E_p \sim 10^{-5}$$

の分解能が得られた. これは従来の並進運動分光法と比べると一桁ほど小さい.

3. reaction microscope

COLTRIMSを使えば, イオン化衝突において生成されるすべてのイオンおよび電子の運動量を同時に測定できる. このことから, 衝突過程の現場を見るという意味で reaction microscope という言葉が使われるようになった.

この方向の研究の初めての論文は 3.6 Mev/u の Ni^{24+} による He のイオン化である [2]. 衝突後の He^+ および電子の運動量を測った. 一つの興味ある結果は図2である. これは反跳イオンと電子の入射イオン方向の運動量を示したものである. これから He^+ と電子はほぼ反対方向に飛び出すことがわかる. それらの運動量に比べて, 図には示していないが, 入射イオンの運動量変化はかなり小さい. これは光イオン化の場合に似ている. つまり, 入射イオンは標的に電場を及ぼすだけで, 運動量は与えない. なお, He^+ も電子もその運動量分布は非対称であり, これは衝突後の Ni^{24+} との相互作用の結果である. すなわち, 電子は Ni^{24+} の方向へ引っ張られ, 反跳イオンはその反対である. その後, 3.6 Mev/u の Se^{28+} を用いた同様の実験が行われ, 衝突後の 3 粒子の運動量分布が詳細に解析された [5].

この装置を用いて, これまでに電子・イオン・光衝突による原子・分子のイオン化過程が広い範囲にわたって調べられた. 衝突後に生成される粒子

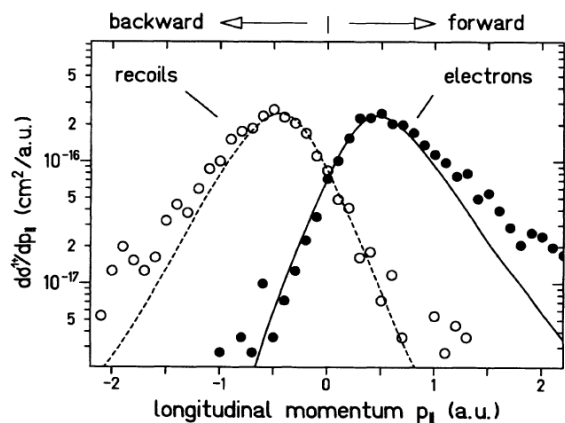
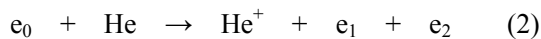


図 2. Ni^{24+} (3.6 Mev/u) によるヘリウムのイオン化の際の, 反跳イオン He^+ および電子の入射イオン方向の運動量分布 (文献 [2] より).

が何個でも(ただし、電荷をもっていれば)同時に測定できる。その意味で、これまで実験が困難だった多重イオン化についての情報が飛躍的に増した [6]。

4. 電子衝突による He のイオン化

標記の過程



は、イオン化衝突の基礎であり、古くから研究がある。(2)式の右辺にある2個の電子は本来区別できない。しかしここでは便宜上エネルギーの大きい方を散乱電子(e_1)とし、他方を二次電子(e_2)とする。入射電子(e_0)を含めて、3個の電子のエネルギーをそれぞれ E_0, E_1, E_2 とする。

問題は、放出される2個の電子がどのようにエネルギーを分け持って、それぞれどの方向に飛んで行くかということである。そのことをはじめて本格的に実験で調べたのは Ehrhardt のグループであった [7]。図3はしばしば引用されるものである

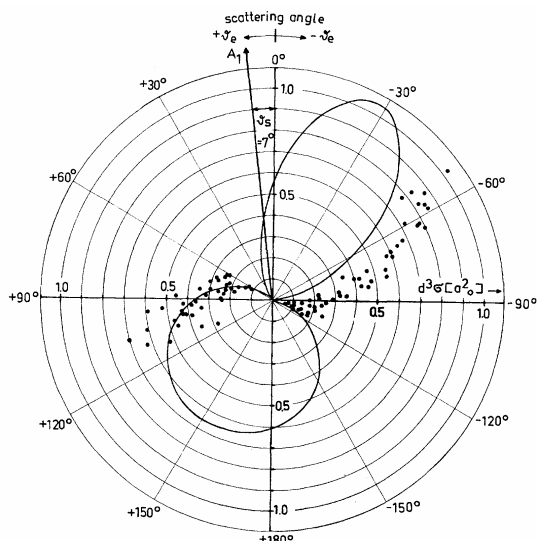


図3. 114 eV の電子によるヘリウムのイオン化における二次電子 (15 eV) の方向分布. 散乱電子の方向は 7 度, 散乱平面内の測定. 黒点が実測値, 実線は簡単な理論計算の結果. 実験値は計算値に規格化してある. 2 体衝突モデルによる binary peak は -28° に, recoil peak は $+150^\circ$ にある. (文献 [7] より)

が, $E_0 = 114 \text{ eV}$ の電子によるイオン化で, $E_1 = 74.5 \text{ eV}$ の散乱電子が $\theta_1 = 7^\circ$ の方向へ飛び出す際に, $E_2 = 15 \text{ eV}$ の二次電子が飛んでゆく方向の分布を測定したものである. その結果によると, 二次電子の飛んでゆく方向は大きく二つに分けられる. それは

(A) binary peak 周辺のグループ

(B) recoil peak 周辺のグループ

である. これは次のように解釈されている.

電子衝突によるイオン化の最も単純なモデルは 2 体衝突モデルである. 入射電子が標的内電子の一つと衝突してエネルギーをやりとりする. 標的内電子のもらうエネルギーがその束縛エネルギーより大きいと外へ飛び出すことができる. これがイオン化である. 入射電子が失った運動量(\mathbf{q} とする)と同じだけの運動量を二次電子はもらって外へ飛び出す. 衝突前に二次電子は止まっているとすると, 二次電子の飛び出す方向は完全に \mathbf{q} の方向(これを binary peak と呼ぶ)と一致する. このモデルでは原子核や他の電子は何の役割も果たさない. 実際はそれらの粒子との相互作用があり, また標的内電子は衝突前にも動いているから, 二次電子の分布は binary peak の周辺に広がる. これが (A) のグループである. これに反して, (B) のグループは本質的に核の影響を受けるものであり, 通常次のように解釈されている. すなわち, 入射電子がまず核により跳ね返され, その後で束縛電子とぶつかって前記の 2 体衝突を起こす. あるいは, 2 体衝突した後で, 核に引っ張られて反対向きに外へ出る. いずれにしろ \mathbf{q} とは反対向きに飛び出す(これを recoil peak と呼ぶ). こちらの方が多体相互作用の影響が大きく電子の分布は単純なモデルから大きくずれる可能性がある.

今, 入射電子(e_0)と散乱電子(e_1)の運動量で規定される平面を「散乱平面」とよぶことにすると, 図3は「散乱平面」内での電子の運動を測ったものである. 電子はこの「散乱平面」の外にも飛び出すことが可能である. ただし, \mathbf{q} は当然「散乱平面」内にあるので, もし 2 体衝突で電子が飛び出すならば, それは「散乱平面」内に限られる. すな

わち (A) のグループの電子はあまり「散乱平面」の外には出てこないであろう。一方、(B) のグループは独立な 2 回の衝突で出てくるので、「散乱平面」の外へやってくるものは決して少なくはないと思われる。これまで「散乱平面」外へ出てくる電子を測った例はかなり存在する。しかし、通常の方法では装置が複雑になり、特別な条件のもとでの測定に限られていた。COLTRIMSは衝突後の電子(およびイオン)の運動量を、それがどの方向を向いても完全に測定できるので、このような実験に最適である。最近発表された結果を紹介しよう [3]。

図4は、 $E_0 = 102 \text{ eV}$ の電子によるイオン化で、散乱電子が $\theta_1 = 8\text{-}20^\circ$ の方向へ飛び出す際に、 $E_2 = 10 \text{ eV}$ の二次電子が飛んでゆく方向の分布を測定したものである。左側のパネルが「散乱平面」内の二次電子の分布、右側はz軸を含んでそれと垂直な平面(以下「垂直平面」という)の中での分布である。横軸はいずれも二次電子の飛行方向とz軸とのなす角である [8]。

まず「散乱平面」内の分布は図3と本質的に同じである。すなわち、 30° 付近に **binary peak** が、また 210° 付近に **recoil peak** の分布がある。後者の分布は広がっており、 180° 付近にもデータがある。(ただし、ちょうど 180° のところは装置の関係で測定できない。)次に、「垂直平面」内での二次電子の分布は、基本的に 180° 付近の一つのピークからなっている。これはその性質から **recoil peak** に属することがわかる。なぜなら「散乱平面」内の図から、**recoil peak** のグループは 180° 付近にも値をもつからである。(図4の右側と左側で 0° と 180° の所は共通である。) **binary peak** に相当するものは「垂直平面」には現れていない。このことは最初の予想と一致する。なお、運動量移行が大きくなると、 70° と 290° の付近に小さなピークが現れる。これは多体相互作用による高次の効果であろう。

この実験では二次電子の運動量の 3 次元分布が得られており、ここに示したのはそれを二つの平面で切ってあらわしたものである。平面のとり方は無数にあり、見方を変えればさらに新しい知見

が得られるかもしれない。また E_0, E_1, θ_1 は固定してある。これらのパラメータもさまざまに取り得る。イオン化の詳細を知るためには、さらに一層の研究が必要である。

5. 終わりに

図4の線は理論計算である。ここでは、最近開発された三つの方法による結果が示してある(詳しくは、文献 [3] を参照)。一部一致の悪いところもあるが、全体として理論は実験値をよく再現している。断面積の角度依存性のみでなく、絶対値も良く合う。(ただし、実験の絶対値はこの実験で得られたのではなく、「散乱平面」での以前のデータを用いて規格化してある。)今から 10 年ほど前までは、イオン化断面積を理論で正しく求めることはきわめて困難なこととみなされていた。イオンの作るクーロン場の中で、互いに相互作用しながら自由に飛んでゆく 2 個の電子の波動関数をどのようにして作るかがわかっていなかったのである。筆

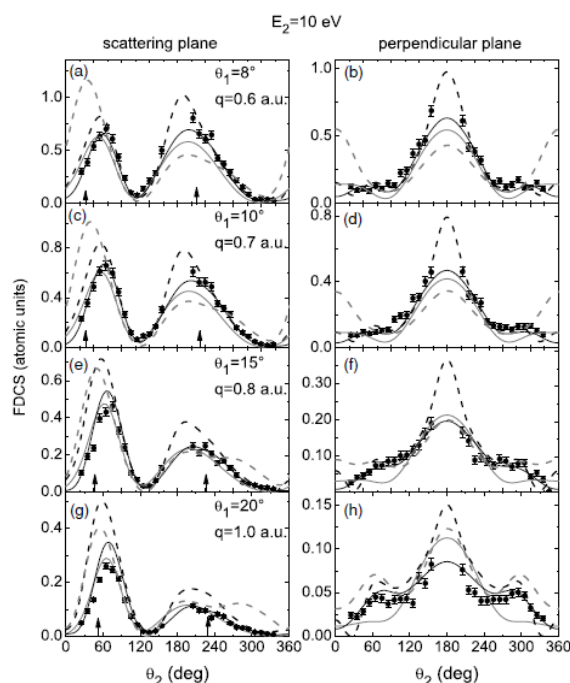


図4. 102 eV の電子によるヘリウムのイオン化における二次電子(10 eV)の方向分布。 θ_1 は散乱電子の方向、 \mathbf{q} は運動量移行を表す。左側の図は散乱平面内の分布、右側は垂直平面内の分布を表す。黒点が実測値、線は理論計算の結果を示す。(文献 [3] より)

者も講義の中で、イオン化断面積の計算の話になると説明に苦勞するのが常であった。しかし今やこの程度のことは可能になった。もちろん、実験条件によっては、うまく理論で再現できないものもある。しかし研究は着実に進歩している。研究者たるもの決してあきらめてはいけない。

参考文献

- [1] V. Mergel, R. Dörner, J. Ullrich, O. Jagutzki, S. Lencinas, S. Nüttgens, L. Spielberger, M. Unverzagt, C.L. Cocke, R.E. Olson, M. Schulz, U. Buck, E. Zanger, W. Theisinger, M. Isser, S. Geis, H. Schmidt-Böcking, Phys. Rev. Lett. 74, 2200 (1995).
- [2] R. Moshhammer, J. Ullrich, M. Unverzagt, W. Schmidt, P. Jardin, R.E. Olson, R. Mann, R. Dörner, V. Mergel, U. Buck, H. Schmidt-Böcking, Phys. Rev. Lett. 73, 3371 (1994).
- [3] M. Dürr, C. Dimopoulou, A. Dorn, B. Najjari, I. Bray, D.V. Fursa, Z. Chen, D.H. Madison, K. Bartschat, J. Ullrich, J. Phys. B 39, 4097 (2006).
- [4] COLTRIMSについての解説は多数あるが、比較的初期のものは
R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, H. Schmidt-Böcking, Phys. Rep. 330, 95 (2000).
- [5] R. Moshhammer, J. Ullrich, H. Kollmus, W. Schmitt, M. Unverzagt, H. Schmidt-Böcking, C.J. Wood, R.E. Olson, Phys. Rev. A 56, 1351 (1997)
- [6] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L.Ph.H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, Rep. Prog. Phys. 66, 1463 (2003).
- [7] H. Ehrhardt, M. Schulz, T. Tekaas, K. Willmann, Phys. Rev. Lett. 22, 89 (1969).
- [8] ちなみに、図3と図4は同じ情報を異なる表示方で示したものである。これが同じだということが直感的に分かるということが、自然科学の研究者が身につける最低限の能力の一つではないだろうか。

シリーズ 多電子原子の構造とダイナミクス

— 独立粒子モデルの来し方行く末 —

第2回 原子の平均場近似の中の1電子軌道

小池文博 koikef@kitasato-u.ac.jp

北里大学 医学部

平成 19 年 5 月 6 日原稿受付

今回は「擬制としての1電子軌道概念」と題して多電子原子の電子状態を記述する方法として Hartree-Fock (Dirac-Fock) の方法を紹介しました。そして、この方法は、原子の中を1つ1つの電子があたかも互いに他と関係が無いように独立に運動する、独立粒子モデルを基礎としていることを紹介しました。

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、 $a_{k_i}^\dagger$ ($i = 1, 2, \dots, N$) 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。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 (Dirac-Fock) の方法は次のように波動関数に対する1次変分が停留値を取ることを要請します。

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

今回は「原子の平均場近似の中の1電子軌道」

と題して、独立粒子モデルと、このモデルから出てくる1電子軌道概念を、もう少し掘り下げて見ていくことにいたします。そして、Hartree-Fock (Dirac-Fock) 法を超える方法のひとつとして多配置 Hartree-Fock (Dirac-Fock) 法を紹介いたします。

1. Fock 演算子

原子の Hartree-Fock (Dirac-Fock) 近似においては一般には次のようなハミルトニアン H が採用されます。すなわち、

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (5)$$

ただし、 e は電子の電荷をあらわします。(5) 式の第1項は水素型の原子イオンの1電子ハミルトニアンで、Hartree-Fock 近似では

$$h \equiv h_S = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \quad (6a)$$

Dirac-Fock 近似では

$$h \equiv h_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (6b)$$

のようにならわされます。ただし、 \mathbf{p} は電子の運動量で、 \hbar を有理化されたプランク定数として $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla (= -i\hbar\text{grad})$ で与えられ、 r は原子核と電子の間の距離です。さらに、 m は電子の質量、 c は真空中の光の速さ、 Z は原子番号、そして、 $\boldsymbol{\alpha} \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ と β は Dirac の4元行列

です。(6a,b) 式の $-Ze^2/r$ は核引力ポテンシャルですが、近似を上げるために原子核の大きさが有限であることを考慮することもあります。(5) 式の右辺の第2項の e^2/r_{ij} は電子間のクーロン相互作用ポテンシャルです。(6b) 式を (5) 式に代入して得られるハミルトニアンを Dirac-Coulomb ハミルトニアンといい、 H_{DC} とあらわします。 H_{DC} は相対論的なハミルトニアンと表現されることが多いのですが、実は、いくつかの効果が抜けています。クーロン力の遅延効果、電子スピン同士の相互作用、等です。それから、束縛電子の電磁場との相互作用 (QED 効果、Lamb shift) が書き込まれていません。ハミルトニアン H_{DC} を基礎とした Dirac-Fock 近似の計算コードを高エネルギー極限で使うときには、十分な注意が必要です。さらに、ハミルトニアン H_{DC} は電子の運動量 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ について一次の項を持ちますので、正定値 (positive definite) ではありません。ご承知のように自由電子に対する Dirac 方程式は負エネルギー解を持ちます。そして、Dirac の解釈によって、負エネルギーの海は電子によって埋めつくされていることになっています。原子内電子の場合もこの事情は同じで、その結果、原子内の1つの電子が相互作用する相手の電子の数は常に無限大ということになり、たとえ、1電子原子の問題であっても必然的に無限多体問題になります。第2量子化をして場の理論に移行しない限りこの矛盾から抜けることはできません [1]。また、Dirac の解釈は物理学的解釈であって H_{DC} の持つ負エネルギー解の連続スペクトルは数学的にはそのまま存在します。すると、原子内の二つの電子はクーロン相互作用によって正エネルギー電子と負エネルギー電子のペアを作り原子から離れて行って、 H_{DC} のもとでは、多電子原子はそもそも安定に存在できないことになります。これを Brown and Ravenhall のパラドックスと言います [2]。Dirac-Fock の計算コードを使う場合にはこの点も頭の隅に留めておくと良いのかもしれない。

さて、ハミルトニアン (5) 式と、多電子波動

関数が反対称性を満たすとの制約条件のもとで、Hartree-Fock (Dirac-Fock) 法は、1電子軌道についての Fock の方程式を導きます。Fock の方程式の導出について簡単に復習してみましょう。1電子生成消滅演算子を用いると (5) 式は次のように表現されます。

$$H = \sum_{kk'} \langle k' | h | k \rangle a_{k'}^\dagger a_k + \frac{1}{2} \sum_{kk'k''k'''} \left\langle k'k''' \left| -\frac{Ze^2}{r_{ij}} \right| k''k \right\rangle a_{k'}^\dagger a_{k''}^\dagger a_{k'''} a_k \quad (7)$$

この式が、変分条件 (4) 式を満たす基底関数で表現されているとすれば1電子励起の行列要素はすべて0でなければなりません。したがって次式が成り立ちます。

$$\begin{aligned} & \langle k' | h | k_i \rangle + \\ & \sum_{k_i'} \left\{ \left\langle k_i' k' \left| -\frac{Ze^2}{r_{ij}} \right| k_i' k_i \right\rangle - \left\langle k' k_i' \left| -\frac{Ze^2}{r_{ij}} \right| k_i' k_i \right\rangle \right\} \\ & = \begin{cases} \varepsilon_{k_i}, & k' = k_i \\ 0, & k' \neq k_i \end{cases} \quad (8) \end{aligned}$$

上の式の左辺は形式的に $\langle k' | F | k_i \rangle$ と表現できるので、結局 (8) 式は次のように変形できます。

$$\langle k' | F | k_i \rangle = \varepsilon_{k_i} \delta_{k'k_i} \quad (9)$$

F は Fock 演算子と呼ばれる演算子です。この式において、 k' は任意なので、Fock 演算子 F は結局次の Fock の方程式を導きます。

$$F | k_i \rangle = \varepsilon_{k_i} | k_i \rangle \quad (10)$$

演算子 F には他の電子との交換相互作用も入っていますから (10) 式は実際には非局所的なポテンシャルを含む微積分方程式になります。しかし、形式的には一体の方程式であらわされますので、 N 電子原子の波動関数は (10) 式の N 個

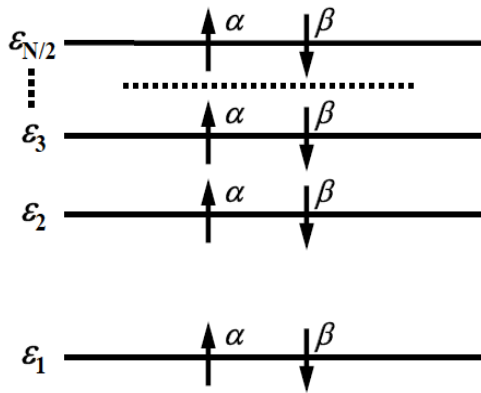


図 1: 原子の 1 電子軌道のエネルギー準位のダイアグラム。非相対論的な電子であれば電子は 1 つの種類軌道に α スピンと β スピンの電子がひとつづつ、合計 2 つ、入ることができる。原子のイオン化は電子が軌道を占有するのをやめることで表現される。すなわち、1 電子軌道という名の箱に入っていた電子が箱の外に出ていくことであるが、このとき、箱の“形”や“大きさ”は変化しないと考えるのが鍵で、この不変性は (10) 式によって保証される。

の解: $|k_1\rangle, |k_2\rangle, \dots, |k_N\rangle$ を building-up principle に従って積み上げて得られます。多電子原子の電子状態を、図 1 のような準位図を用いて表現することの理論的根拠は (10) 式にあります。ところで、このとき、図 1 で電子として描かれている粒子は、Fock の方程式の解で特徴づけられているわけですから、互いに相互作用をしないことに留意する必要があります。電子間のクーロン斥力ポテンシャルも平均場の意味で (10) 式の Fock の演算子に既に組み込まれているわけですから、Fock の方程式の解に従う粒子が互いに近づいても互いに素通りするだけです。したがって、図 1 で電子として描かれている粒子は、“裸の電子”ではなく、原子の中を互いに相手と無関係に運動する“仮想的な電子”ということになります。このモデルは実際によく成り立っていて、例えば、ネオン (Ne) 原子の基底状態の Hartree-Fock 解と、基底状態から “1s 電子” をひとつ取り除いた、K 殻空孔状態の Hartree-Fock 解を、それぞれ別個に計算して、表 1 にまとめてみると、互いによく似てること

がわかります。“1s 電子”を取り除いても他

表 1: 基底状態のネオン原子と K 殻に空孔を持つ 1 個のネオン原子イオンの 1 電子軌道エネルギーと平均半径および平均 2 乗半径の平方根の計算値。GRASP92[5] を用い単配置の Dirac-Fock 近似によって計算した。LS-結合効果はあまり大きくないので、2p 軌道については $2p_{3/2}$ 軌道のみ 2p として表示した。K 殻から電子がひとつ抜けることによって 1 電子軌道の半径は 1s で 2% 程度、2s、2p で、10% から 20% 程度小さくなる。基底状態のネオン原子の 1s の軌道エネルギーは 892.6eV ($= 32.815\text{au}$) でこの値は K 殻イオン化エネルギーの計算値: 869.8eV ($= 3501.9 - 2632.1$) (全エネルギーの差) に対して約 3% の範囲で一致している。

Subshell	energy (au)	$\langle r \rangle$ (a_0)	$\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ (a_0)
Ne ⁰ 1s	32.815	0.158	0.184
Ne ⁰ 2s	1.939	0.890	0.981
Ne ⁰ 2p	0.848	0.966	1.109
Ne ⁺ 1s	37.222	0.154	0.180
Ne ⁺ 2s	2.860	0.816	0.896
Ne ⁺ 2p	1.813	0.800	0.906

の被占軌道の形は変化せず、中性のネオン (Ne) 原子の K 殻空孔生成過程は、堅い電子殻から他に影響を及ぼさずに “1s 電子” が取り除かれる過程として描いても概ね正しいこととなります。前回の稿で紹介したように Hartree-Fock 近似は 1 電子励起に対してハミルトニアンを対角化する近似なので、Hartree-Fock 近似が良い近似である限りこの描像が成り立つのは自然です。逆に言うと、系の中の “一つの電子” の状態の変化に際して電子間のクーロン斥力ポテンシャルを考えたら、それは、“数えすぎ” になります。この点は初学者でなくても陥りやすい落とし穴の一つですから注意が必要です。しかし、表 1 の Ne⁰ と Ne⁺(1s⁻¹) の中の軌道エネルギーや平均軌道半径の値が両者の間で少し異なっているのが気にかかる向きもあるでしょう。この違いの程度が結局平均場近似の破れの程度を示唆しているわけで、精度の高い議論をするためには無視できないこととなります。

さて、私達はこのようにして、“裸の電子” の

代わりに、Fock の方程式：(10) 式に従う “仮想的な粒子” を導入することによって、多電子系に対しても互いに独立に振舞う “電子” のモデルを採用することができました。ところが、(4) 式は試行関数の一次変分の停留解を要請する式ですから、解がこの要請を満たしたからと言って高次の変分については何の制限も受けません。言い換えれば、試行関数 $|\Phi\rangle$ の中の二つ以上の電子の状態の変化に対しては、ハミルトニアンを対角化しません。Hartree-Fock 近似に基づく独立粒子モデルが有効なのは、例えば、基底状態から見た時は 1 電子励起過程のみで、2 電子以上の励起過程には必ずしも有効でないこととなります。ですから、中性のネオン (Ne) 原子の基底状態を $1s^2 2s^2 2p^6$ 、1 電子励起状態を $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$ 、そして、2 電子励起状態を $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2$ と書いたとき、1 電子励起状態の中の $3s$ 軌道関数と、2 電子励起状態の中の $3s$ 軌道関数は、互いに同じではありません。基底状態の電子の $2p$ から $3s$ への励起を 1 つ、2 つと数えることはできないのです。(1) 式で与えられる試行関数を、単配置の配置関数 (Configuration State Function、略して、CSF) と言います。この単配置 CSF を与える 1 電子生成演算子 $\{a_{k_1}^\dagger, a_{k_2}^\dagger, \dots, a_{k_N}^\dagger\}$ と励起電子の生成演算子 $\{a_m^\dagger\}$ は、Fock の方程式 (10) 式の固有解によって特徴づけられますが、2 個以上の電子の励起に対してはそのままでは相互の対応が付けられなくなります。この困難を克服または回避するためには、多電子励起を素励起の数で表現することをあきらめるか、あるいは、多電子励起の配置と基底状態の配置を同時に最適化して、両者に共通の基底関数を求めて、崩れた対応関係を回復する必要があります。

単配置の Hartree-Fock (Dirac-Fock) 法については、その問題点をもうひとつ指摘しないと いけません。Fock の方程式 (10) 式の固有解を用いて組み上げられた H の近似解 $|\Phi\rangle$ はもちろん厳密解ではありません。特に、 $|\Phi\rangle$ の 2 電子仮想励起 (two-electron virtual-excitation) 配置については現実の原子では強く寄与する可能

性があるにもかかわらず、考慮に入れられていません。例えば、このシリーズで稿を改めて詳しく紹介しますが、中性のベリリウム (Be) 原子の基底状態の配置は $1s^2 2s^2$ と考えてよいのですが、詳しい計算をしてみると、これに、 $1s^2 2p^2$ の配置が 8% 程度混ざっているのがわかります。いわゆる sp 混成 (hybridization) が起きています。一つの電子の $2s \rightarrow 2p$ 移行では軌道関数のパリティが変わりますので、 $1s^2 2s^2$ 配置との相互作用は生じないのですが、二つの電子の $2s^2 \rightarrow 2p^2$ 移行では、パリティが元に戻り対称性が回復して $1s^2 2s^2$ 配置との相互作用ができるようになります。配位子場がなくても自発的に sp 混成が起きます。しかし、単配置の Hartree-Fock (Dirac-Fock) 近似においては この効果は 2 次の効果なので無視されます。原子の Hartree-Fock (Dirac-Fock) 計算においては、通常、個々の基底関数が個別に定まった角運動量とパリティを持つようにとりますので、 s と p が混ざっていて角運動量やパリティがユニークに定まらない 1 電子関数を基底関数に選ぶことはありません。したがって、既存の計算コードを用いる限り、ゼロ次のオーダーの効果としてこのような効果が計算されることもありません。原子の角運動量 (含む、スピン) やパリティに関する対称性は原子の全体が負うものであって、原子を構成する個々の電子が個別に満たさなければならない対称性ではないのですけれど、伝統的に個々の基底関数が個別に満たすものとして扱われています。多電子原子を 1 電子原子のアナロジーで理解するためには必要な道具立てなのでしょうけど、どちらかというとなり人為的な制約なので、この為に見逃される効果もあるということには留意しておいたほうがよさそうです。

2. 多配置近似

Hartree-Fock (Dirac-Fock) 法において、ハミルトニアンの高次の非対角項を対角化し近似を高める試みとして、多配置 (Multi-

Configuration) Hartree-Fock あるいは多配置 Dirac-Fock 法があります。略して、MCHF あるいは MCDF と表します。いままでにいくつかのコードが開発されています [3,4,5]。単配置の CSF を n を番号としていくつか用意して $|\Phi_n\rangle$ とし、これらの線形結合を作り、原子状態関数 (Atomic State Function、略して、ASF) $|\Psi_m\rangle$ とします。すなわち、

$$|\Psi_m\rangle \equiv \sum_n |\Phi_n\rangle c_{nm} \quad (11)$$

とあらわされ、ここで、 c_{nm} は展開係数です。そして、CSF $|\Phi_n\rangle$ は 1 電子生成演算子のセット $\{a_{k_i^{(n)}}^\dagger\}$ を用いて、次式で与えられます。

$$|\Phi_n\rangle \equiv \prod_{i=1}^N a_{k_i^{(n)}}^\dagger |0\rangle \quad (12)$$

次の規格直交条件 (Orthonormality constraint):

$$\langle 0 | a_{k_i'} a_{k_i}^\dagger | 0 \rangle = \delta_{k_i' k_i}$$

$$\text{for } \forall a_{k_i'}, \forall a_{k_i} \in \{a_{k_i^{(n)}}^\dagger, n = 1, 2, \dots\} \quad (13a)$$

$$\langle \Phi_{n'} | \Phi_n \rangle = \delta_{n' n}, \quad \langle \Psi_{m'} | \Psi_m \rangle = \delta_{m' m} \quad (13b)$$

のもとに、ASF $|\Psi_m\rangle$ に関するハミルトニアン の期待値の一次変分が停留値をとるように要請 すると MCHF (MCDF) 近似が得られます。

$$\begin{aligned} \delta \langle \Psi_m | H | \Psi_m \rangle &= \langle \sum_n \delta \{ \Phi_n \} \cdot c_{nm} | H | \Psi_m \rangle \\ &+ \langle \sum_n \Phi_n \cdot \delta \{ c_{nm} \} | H | \Psi_m \rangle = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

このとき、ASF の展開に N_{max} 個の CSF 使われたとすれば、(11) 式の解として、 $m = 1, 2, \dots, N_{max}$ の N_{max} 個の 1 次独立な係数のベクトル $(c_{1m}, c_{2m}, \dots, c_{Nm})$ が得られます。

(11) 式の解は N_{max} 個だけあります。そして、(11) 式は m の値毎に独立に最適化することができますので、得られる基底関数のセットは m が異なれば互いに正規でもなく直交でもありません。基底関数のセット $\left\{ \left\{ a_{k_i^{(n,m)}}^\dagger \right\}, n = 1, 2, \dots \right\}$ は m が異なると正規直交条件を満たしません。つまり、 $|\Psi_{\mu_1}\rangle$ と $|\Psi_{\mu_2}\rangle$ に対して、 $\left\{ \left\{ a_{k_i^{(\nu_1 \mu_1)}}^\dagger \right\}, \nu_1 = 1, 2, \dots, N \right\}$ と、 $\left\{ \left\{ a_{k_i^{(\nu_2 \mu_2)}}^\dagger \right\}, \nu_2 = 1, 2, \dots, N \right\}$ が与えられたとき

$$\left\langle 0 \left| a_{k_i^{(\nu_2 \mu_2)}}^\dagger a_{k_i^{(\nu_1 \mu_1)}}^\dagger \right| 0 \right\rangle \equiv s_{k_i' k_i} \neq \delta_{k_i' k_i} \quad (15)$$

となります。たとえば、 $m = 1$ の状態では純粋な $1s$ 軌道: $|(1s)_1\rangle$ に見える基底関数が $m = 2$ の状態では様々な主量子数 n の s 軌道: $|(ns)_2\rangle$ の重ね合わせに見えることもあることとなります。

$$\begin{aligned} |(1s)_1\rangle &= \sum_n |(ns)_2\rangle \langle (ns)_2 | (1s)_1 \rangle \\ &= \sum_n |(ns)_2\rangle s_n \end{aligned} \quad (16)$$

しかし、MCHF (MCDF) の習慣によれば、角運動量やパリティなどの対称性量子数についての正規直交性は m の異なる状態間でも保たれます。量子数 k_i から、対称性量子数を取り分けて Ω_{k_i} とし、 $a_{k_i^{(\nu_1 \mu_1)}}^\dagger \equiv a_{(n_{k_i} \Omega_{k_i})^{(\nu_1 \mu_1)}}^\dagger$ 、そして、 $a_{k_i^{(\nu_2 \mu_2)}}^\dagger \equiv a_{(n_{k_i} \Omega_{k_i})^{(\nu_2 \mu_2)}}^\dagger$ と定義しなおせば

$$\begin{aligned} &\left\langle 0 \left| a_{k_i^{(\nu_2 \mu_2)}}^\dagger a_{k_i^{(\nu_1 \mu_1)}}^\dagger \right| 0 \right\rangle \\ &= \left\langle 0 \left| a_{(n_{k_i} \Omega_{k_i})^{(\nu_2 \mu_2)}}^\dagger a_{(n_{k_i} \Omega_{k_i})^{(\nu_1 \mu_1)}}^\dagger \right| 0 \right\rangle \\ &= s_{n_{k_i} \Omega_{k_i} \nu_2 \mu_2, n_{k_i} \Omega_{k_i} \nu_1 \mu_1} \delta_{\Omega_{k_i} \nu_2 \mu_2, \Omega_{k_i} \nu_1 \mu_1} \end{aligned} \quad (17)$$

が成り立ちます。

さて、(16) 式のような事情があると、電子状態の変化を電子の 1 電子軌道の占有数の変化であらわすことが困難になります。単配置の HF (DF) 近似でも同じ困難があることは既に指摘

したとおりですが、多配置になってもこの困難は自然に取り除けるものではありません。単配置の HF(DF) 近似は、多配置近似の (14) 式において展開係数を $c_{nm} = \delta_{nm}$ とおくと等価ですから、単配置で出会った困難は多配置でもそのまま残ります。しかし、多配置近似においては多少人為的ではありますが 1 電子軌道概念を維持できる方法があります。異なる m を持つ ASF $|\Psi_m\rangle$ の加重平均をとり、これを共通の基底関数を用いて最適化します。重み関数を w_m とし $\sum_m w_m |\Psi_m\rangle$ を最適化します。このとき、たとえば $2s$ というインデックスを持つ軌道関数は全ての m について同一の関数として最適化を行います。関数空間の自由度が減りますから当然近似は悪くなるんでしょうけど、 m によらない生成演算子のセット $\{a_{k\uparrow}^\dagger\}$ が得られますので、電子の励起を占有数の変化で語ることは再び可能になります。但し、占有数は整数には限られず実数値を取り得るようになります。このような近似法を、平均準位近似 (average level option) と言いますが、この方法の問題点は重み関数 w_m を決める方法が無いことです。実際の計算では、等加重にしたり、統計重率の値を加重としたり、目的に応じて任意に設定します。他方、この方法の利点は勿論 1 電子軌道概念が維持できることです。

平均準位近似法は計算の実務上も実は極めて大きな利点があります。例えば、双極子演算子 \hat{O} に対する、ASF 間の行列要素 $\langle \Psi_{m'} | \hat{O} | \Psi_m \rangle$ は基底関数系の正規直交性が仮定できれば 1 電子の行列要素に帰着できます。1 電子演算子の行列要素は 1 電子行列要素で評価できるわけで、独立粒子モデルを担保する性質ですし、計算自体も著しく簡単になります。基底関数系の正規直交性が仮定出来なければ、すべての基底関数間の重なり積分を計算しなければならず [6]、特に電子数の多い原子では、要求される計算量は爆発的に増えます。平均準位近似はこのような物理的な見通しによさと計算量の軽減といった実務上の利便性の故に広く採用されてきたよう

に思うのですが、ASF $|\Psi_m\rangle$ の加重平均を最適化しても個々の ASF が変分条件を満たすことにはならないので ASF の組み合わせによっては悲劇的な結果を導くことがあります。

数値的に良い結果を得るという観点からは、ASF を個別に最適化するのが望ましく、また、その際に要求される計算量も、最近の計算機の高速度と大容量化によって過大とは考えられなくなりましたので、この立場に立つ計算が大きな原子についても行われるようになってきました [7]。

以上で面倒で込み入った”理屈”の部分は終わりです。Hartree-Fock (Dirac-Fock) 近似法の考え方は提案されてから既に 3/4 世紀を経過し多粒子系の物理学の非常に広い分野でこの考え方が採用されその有用性が立証されてきました。しかし、所詮はモデルであって適用範囲がおのずと限られます。原子の物理学においても今日のように繊細な実験がおこなわれるようになると、従来のモデルを超えた効果がよく見えるようになります。複数の電子を持つ原子において避けることのできない問題は電子間座標 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ の扱いです。電子間座標を変数として波動関数に書き込めば電子相関を記述するには有利なことが多いでしょうけど、この電子間座標の数は電子数の 2 乗に比例して増えるので、電子数が増えると計算は事実上禁止的に困難になります。Hartree-Fock (Dirac-Fock) 系の近似法では電子間座標はハミルトニアンの中にしか現れないので周期律表のおしまいに近いところにある原子であってもこの種の困難は禁止的に深刻というわけではありません。そこで、原子番号の全てにわたって計算可能な方法として、Hartree-Fock (Dirac-Fock) 近似法やその拡張である多配置を用いた近似法を考えることは現在および将来にわたって十分に意味があると考えて良いでしょう。

次回からは具体的な事例をあげて解説を試みることにいたします。

参考文献

- 1 I P Grant, J. Phys. **B19**, 3187-3205 (1986).
- 2 G E Brown and D G Ravenhall, Proc. Roy. Soc. **A208**, 552 (1951).
- 3 I P Grant, B J McKenzie, P H Norrington, D F Mayers, N C Pyper, Compt. Phys. Commun. **21**, 207-231 (1980)
- 4 K G Dyall, I P Grant, C T Johnson, F A Parpia, and E P Plummer, Compt. Phys. Commun. **55**, 425 (1989).
- 5 F A Parpia, C F Fischer, and I P Grant, Compt. Phys. Commun. **94** 249 (1996).
- 6 Per-Olov Loewdin Phys. Rev. **97**, 1474 (1955).
- 7 Fritzsche S, J. Elec. Spec. Rel. Phenom. **114-116** 1155 (2001).