

原子衝突研究協会誌 2009年第6巻第2号

しよとつ

Journal of Atomic Collision Research



**The Society for
ATOMIC COLLISION
RESEARCH**

原子衝突研究協会 2009年3月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第6巻 第2号

目次

総説: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3回 中空原子(Hollow Atom)の物理学 I (小池 文博)	... 3
第57回質量分析総合討論会 2009 (大阪) 開催案内	... 8
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ (庶務)	... 8
「しょうとつ」原稿募集 (編集委員会)	... 9
今月のユーザー名とパスワード	... 9

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3回 中空原子 (Hollow Atom) の物理学 I

小池文博

北里大学 医学部

koikef@kitasato-u.ac.jp

平成 21 年 2 月 24 日原稿受付

前2回 [1, 2] から2年弱経過してしまっていて、既にシリーズとは言えないのかもしれないのですが、第2回目の最後に“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”と記しましたので、この言葉に沿って記述を再開させていただくことにいたします。

1. 多電子励起状態の記述

原子の電子状態の波動関数をもう一度思い出してみましょ。独立粒子モデルの下での N 粒子系の基底状態の波動関数 Φ は第2回記事の(1)式に従って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電子生成演算子の集合で、 $|0\rangle$ 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としましょ。波動関数 Φ は第2回記事 [2] の(10)式に示されるように Hartree-Fock (Dirac-Fock) 近似の下で Fock の方程式を導き、第1回記事の最後に議論したように Φ は Fock の空間の“真空”を与えます。多配置法の下では Φ を配置関数 (CSF, Configuration State Function) と呼びいくつかの CSF の線形結合で原子状態関数 (ASF, Atomic State Function) Ψ を作り Ψ を最適化します。

原子の電子状態の励起はこの Fock の空間の素励起で与えられ内殻イオン化はこの Fock の空間の空孔生成と理解されます。このように原子の電子状態の励起は素励起や空孔といった“準粒子”の生成や消滅として理解されるのですが、このような理解を可能にするためには実は非常に大きな仮定が必要です。それは、演算子の集合 $\{a_{k_i}^\dagger (i = 1, 2, \dots, N)\}$ が定義されていて、かつ、これが“準粒子”の生成や消滅の際に変化しないということです。つまり、例えば、励起前と励起後で $\{a_{k_i}^\dagger (i = 1, 2, \dots, N)\}$ は同じであって欲しいということです。1電子励起過程については一応 Hartree-Fock (Dirac-Fock) 近似の枠内で保証されているのでその限りでは問題は少ないのですが、多電子励起状態の記述には難しい問題が生じます。励起状態の1電子軌道が $\{a_{k_i}^\dagger (i = 1, 2, \dots, N)\}$ から導かれる1電子励起軌道と一致しないのです。一致しないばかりか束縛状態の軌道の範囲内では展開、すなわち、線形結合で表現することもできません。

ひとつ、わかりやすく有名な例をあげましょ。ヘリウム原子イオン He^+ の基底状態 $\text{He}^+ 1s$ の1電子軌道関数 $\varphi_{\text{He}^+, 1s}(r)$ を水素原子 H の1電子軌道関数 $\varphi_{\text{H}, ns}(r)$ で展開してみましょ。ただし、 n は主量子数、そして、 r は電子の動径座標です。連続状態の1電子軌道関数も考える必要があるでしょうから、電子のエネルギーを E としてこれを $\varphi_{\text{H}, E_s}(r)$ と書いておきましょ。すると展開は次式で与えられます。

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{He}^+, 1s}(r) \\ = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \varphi_{\text{H}, ns}(r) + \int_0^{\infty} dE c_E \varphi_{\text{H}, Es}(r), \quad (2) \end{aligned}$$

ただし、 c_n , c_E は展開係数です。この展開で展開係数の2乗和をとると [3]

$$\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 0.767, \quad \int_0^{\infty} dE |c_E|^2 = 0.233 \quad (3)$$

が得られて、束縛状態の軌道 $\varphi_{\text{H}, ns}(r)$ のみでは完全系にならず、連続状態の軌道 $\varphi_{\text{H}, Es}(r)$ を加えてはじめて完全系になることがわかります。He⁺ の 1s 軌道関数 $\varphi_{\text{He}^+, 1s}(r)$ は α 粒子の周りの軌道関数なのでプロトンの周りの軌道関数 $\varphi_{\text{H}, ns}(r)$ よりもコンパクトです。直感的に明らかのようにコンパクトな関数を表現するためには変化の激しい関数が必要ですから、エネルギーの高い連続状態の波動関数の重ね合わせが欠かせません。基底関数の選び方によっては、このように、束縛状態も連続状態に見え、電子状態の理解を難しくすることがあります。

ヘリウム原子 He の励起状態を考えてみましょう。1電子励起状態であれば励起状態にある1電子軌道関数は概ね中心に He⁺ イオンを見る軌道関数になりますので、大雑把な議論をするならば、水素原子の励起軌道関数に似た関数になると言っていいでしょう。それでは、2電子励起状態はどうなるのでしょうか。個々の電子は、多少の遮蔽効果は受けますが、中心に He⁺ イオンでなく α 粒子を見ることになりますから、物理的に見て実態をよく表現する励起1電子軌道関数はどちらかというと He⁺ イオンの励起状態の1電子軌道関数になります。言い換えれば、ヘリウム原子 He の2電子励起状態はヘリウム原子 He の素励起の組み合わせによる表現にはなじまないということです。

どうしてもそうしたければ、連続状態への励起も含む表現になります。原子の電子状態の計算という観点からは、1組の完全系があればそれでいいので、計算の現実的可能性の問題を除けば連続状態も計算に取り込むことはなんら問題ではありません。実際、多体摂動法による計算は

連続状態を自然に取り込む方法になっています。Hartree-Fock (Dirac-Fock) 系の方法では、多配置法の場合も含めて2乗可積分な1電子軌道関数、すなわち、束縛状態の1電子軌道関数のみを用いますから、連続状態を含めれば完全系になると言われても御利益がありません。別の工夫が必要になります。Hartree-Fock (Dirac-Fock) 系の方法で励起状態を得るには、励起状態の1電子生成演算子の集合 $\{a_{k_i}^\dagger (i = 1, 2, \dots, N)\}$ をとりこれに対して最適化を行えば励起状態の Hartree-Fock (Dirac-Fock) 近似が得られます。多電子励起状態や多重空孔状態でも Hartree-Fock (Dirac-Fock) 近似が収束する限り、とりあえず、問題はありません。このことは前回迄に述べました。

励起状態の性質を調べるだけならこれでいいのですが、原子の励起過程を扱うためには基底状態と励起状態を同時に扱う必要があります。フェルミの黄金律が当てはまる過程では相互作用 V による始状態 Ψ_i と終状態 Ψ_f との間の遷移の確率は次式で表されます。

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \Delta E_{fi}), \quad (4)$$

ここで、 E_f, E_i , そして ΔE_{fi} はそれぞれ終状態のエネルギー準位、始状態のエネルギー準位、そして、励起エネルギーです。行列要素 $\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle$ の計算にあたっては恐らく二つ位の考え方があり、その考え方により励起についての物理的イメージは異なってきます。

一つの立場は、始状態 Ψ_i と終状態 Ψ_f をそれぞれ独立の最適化によって求め行列要素をとるという考え方です。当然、 Ψ_i と Ψ_f を構成する1電子軌道関数は互いに直交しないですから、1光子双極子相互作用による多電子励起等の過程はこの非直交性に依るものと解釈されます。通常 shake up とか shake off といった言葉で表現されている多電子過程が有りますけど、これらもこの1電子軌道関数の非直交性から説明できます。一般に1光子相互作用は1体の相互作用とされていますから多電子励起が起こるとすれ

ばそれは電子間の相互作用との組み合わせによる高次の効果ということになります。しかし、本稿のように電子間の相互作用を最適化により原子状態関数 (ASF) Ψ_i と Ψ_f に押し込むことによって、多電子過程を1次の過程として扱うという考え方もできます。

さて、もう一つの立場は、始状態 Ψ_i と終状態 Ψ_f を同一の正規直交基底関数系で展開するという考え方です。1電子励起過程ならば Hartree-Fock (Dirac-Fock) 近似の下では深刻な問題は生じないと期待できます。しかし、多電子励起過程の場合には少し問題があります。 Ψ_i と Ψ_f を最適化する1電子軌道関数は異なるのですから、例えば、 Ψ_i を最適化する基底関数系を使って Ψ_f を展開すると、 Ψ_f は複数の状態の混合状態、すなわち、 Ψ_f は複数の配置関数 (CSF) の線形結合になります。

普通、このような展開を考えると、基底状態を最適化する基底関数系で励起状態を展開するのが暗黙の了解となっています。しかし、第(4)式をよく眺めてみますと上準位と下準位について対称な形になっていますので、励起状態を最適化する基底関数系で基底状態を展開しても構わないことがわかります。この描像では基底状態には始めから励起状態が混合しており、外部からの1体の相互作用によって電子がもうひとつ励起して多電子励起状態ができることとなります。違和感を感じる方も多いと思いますが、計算の仕方に問題はありませぬ。解釈は言葉によってなされるので、要するにその言葉に不慣れなだけです。

この節の前半で He 原子の2電子励起状態について論じたように、多重に励起された状態の中の励起軌道に置かれた電子は内側に大きな有効核電荷を見ることとなりますので、場合によっては励起状態のほうが基底状態よりコンパクトになります。その場合は、励起状態を最適化する基底関数系で基底状態を展開することは物理学的な意味でも理が有ることとなります。

実際、水素様原子のボーア軌道の半径 $r_B(Z, n)$ は、原子番号を Z 、主量子数を n として、原

子単位で

$$r_B(Z, n) = \frac{n^2}{Z} \quad (5)$$

と書けるので、多電子原子の1電子励起状態の半径も大雑把に言って $Z=1$ と置いて n^2 と書け、電子を2個、3個、・・・と励起して軌道 n に置くと電子は(遮蔽効果を見れば)内側に $Z=2, 3, \dots$ の電荷を見るので軌道半径は $n^2/2, n^2/3, \dots$ と小さくなることとなります。実際にはもう少し複雑なんでしょうけど、多電子励起の場合励起状態が基底状態よりコンパクトになるかも知れないということは頭の隅に留めて置いてもいいことではないかと思えます。

次節以降では放射光によって内側の軌道電子が全て励起されてしまった原子、中空原子 (Hollow Atom) と呼ばれますが、これについて、リチウム Li の例を今回の稿で、ベリリウム Be の例を次回の稿で紹介いたします。

2. 放射光による Li 原子の多重励起状態

図1は Azuma 等 [5, 6] による Li 原子の放射光による光イオンスペクトル (Photoion Spectrum) です。軽い原子の光イオンスペクトルなのでこのスペクトルは概ね光吸収スペクトル (Photoabsorption Spectrum) に等価であると考えて良いでしょう。入射光のエネルギーが 140 eV を超えた領域では内殻の K 殻から電子が2個共抜けた中空原子 (Hollow Atom) の状態が励起されます。142 eV 付近には $2s^22p$ 配置を主として相当量の $2p^3$ 配置の混合が認められる“222”3重励起状態が生成されます。Li 原子の基底状態の配置は $1s^22s$ なので $2s^22p$ 状態は2重励起状態なのではないかといぶかる方もおられると思うけれども、最初にこの励起を発見した Kienan 等 [7] によって3重励起状態と呼ばれたので彼らに敬意を表してこの呼び方を踏襲することにします。152 eV 付近には“223”3重励起状態が見えます。この励起状態は主として $2s2p3s$ 配置と $2p^23p$ 配置が強く混合した状

態です。161 eV 付近には弱いけれども“233” 3重励起状態が見えます。この励起状態は主として $2p3s^2$ 配置と $2p3p^2$ 配置が強く混合した状態です。さらに高エネルギー側の 175 eV 付近には $3s^23p$ 配置と $3p^3$ 配置が強く混合した“333” 3重励起状態が見え、これは、 K, L 殻が共に空になった中空原子の状態です。配置間混合の様子を定量的に知りたい方は、文献 [5] と [6] を読んでみてください。計算は、GRASP2 (General purpose Atomic Structure Program 2)[4] を用いて多配置 Dirac-Fock 法 (MCDF 法) を適用して行いました。

さて、図 1 のスペクトルを見て最も驚くべきことは、実は 142, 152, 161, そして 175 eV に励起が見られることじゃありません。“222” 励起の 142 eV から“223” 励起の 152 eV まで約 10 eV の範囲に何も (強いスペクトルが) 無いことです。つまり、在ることじゃなくて無いことに着目すべきです。このエネルギー差は、系の中の 1 個の電子の主量子数 $n = 2$ から $n = 3$ への励起エネルギーと解釈できますからこの電子が見る有効核電荷を Z_{eff} としてボーアの公式をあてはめると

$$\frac{10}{27.2} = Z_{eff}^2 \left(\frac{1}{2 \cdot 2^2} - \frac{1}{2 \cdot 3^2} \right) \quad (6)$$

となって、 $Z_{eff} \approx 2.3$ が得られます。この値は Li の原子番号 $Z = 3$ に近いですから励起された電子は殆ど裸の原子核を中心に見ていることになります。つまり、観測された励起状態の内側は電子の無い空っぽの空間で、中空原子が作られたのだと合点がいきます。

実際、Madsen and Moelmer [8, 9] が描いた Li の 3 電子励起状態の電子密度分布を見ると視覚的にも中空原子だとよく判ります。図 2 に 1 例として彼らによる電子密度分布のプロットを示しておきます。

次に、このような 3 電子励起状態がどのようにして励起されるか考えてみましょう。放射光は高強度レーザー光とは異なり“弱い”光ですから多光子過程の可能性は一応除外して考えて

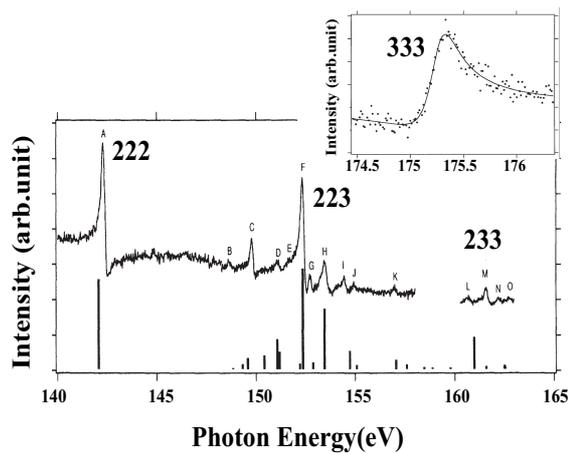
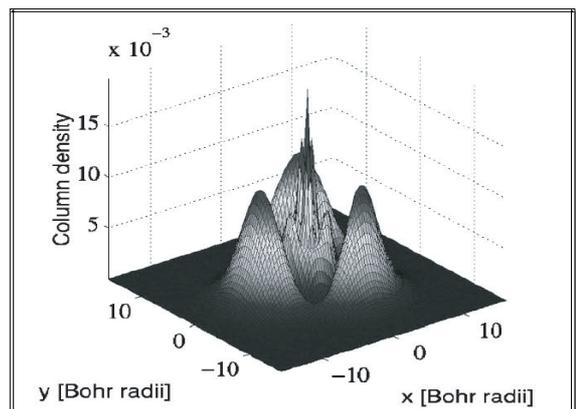


図 1: Li 原子の光イオンスペクトル (Photoion Spectrum). 実線: 実験。太い縦線: 振動子強度の GRASP2[4] による計算値。“222”: 3 電子の主量子数が全て 2 の 3 電子励起, “223”, “233”, “333”: 3 電子の主量子数がそれぞれ 223, 233, 333 の 3 電子励起を示す。主窓のデータは文献 [5], 挿入窓のデータは文献 [6] より引用。



Electron Column Density Added Over Tree Electrons for $n = 4$ Shell

図 2: Madsen and Moelmer [8, 9] による Li 原子の 3 電子励起状態の電子密度分布。3 個の電子がそれぞれ互いに 120 度の角度に最大に偏極したシュタルク状態を構成すると考えて電子密度分布の計算を行った。

いいでしょう。そこで、どのようにして 1 光子吸収によって多電子励起が起きるのが考えるべき課題となります。もう一度、3 電子励起状態の電子配置を眺めてみましょう。“222” 励起状態は $2s^22p$ 配置と $2p^3$ 配置の混合です。これを $(2s^2 + 2p^2) 2p$ と表現してみましょう。2s 軌道と 2p 軌道の混成 (hybridization) によって安定化した 2 電子状態に 2p 軌道電子が 1 個加わっている状態だと解釈できます。Conneely and Lipsky [10] は 2 電子系の $(2s^2 + 2p^2)$ 混合は Li 原子のよ

うな3電子系になってもう1個電子が付け加わっても安定だと議論しています。そこで、もしLi原子の基底状態に $(2s^2 + 2p^2) 1s$ のような配置がいくらかでも混ざっていればこのエクストラの1個の電子が1光子を吸収して $1s \rightarrow 2p$ 遷移を起こして3電子励起状態を作ることができます。“223”励起状態は $(2s3s + 2p3p) 2p$, “233”励起状態は $(3s^2 + 3p^2) 2p$, そして, “333”励起状態は $(3s^2 + 3p^2) 3p$ と表現できますので“222”励起状態の生成と同様な議論が可能です。前節で議論したように多電子励起状態である中空原子状態は基底状態に比べてコンパクトです。そこで、中空原子の状態を最適化する1電子軌道関数の組を用いて基底状態を展開してみましょう。基底状態はいろんな配置の混合状態になりますが、主たる配置の混合割合は、 $1s^2 2s : 42\%$, $1s^2 3s : 56\%$, $1s 2s^2 : 0.37\%$, $1s 2s 3s : 1.01\%$ になりました [5]。結局、 K 殻には原子が基底状態にいるときから少しだけ穴があいていることがわかります。基底状態に光を当てて $1s \rightarrow 2p$ 遷移を誘起すれば、わずかの割合ではあるけれど3電子励起状態が作られることが理解できます。基底状態において、 $1s 2s 3s$ 配置の割合は $1s 2s^2$ 配置の割合の3倍弱ですから、“223”励起は“222”励起よりも2~3倍強いと期待できます。図1を見ると、“223”励起はいくつかの準位に分裂していますのでこれらの寄与を足し合わせれば、この期待は概ね正しいと結論することができます。このようにして、Li原子の中空原子状態の生成は初期状態である基底状態における配置間混合ISCI (Initial State Configuration Interaction) によって励起状態が混合するためと考えることができます。

上記の描像では基底状態が最初から部分的に励起していることになるので少々病的な描像に見えるかもしれません。しかし、基底状態と励起状態をともに正しく記述する1電子軌道関数は多電子励起過程においては一般には存在しない以上仕方のないことです。基底状態と励起状態のいずれかで他方を展開し励起の始状態と終状態を共通の基底関数で記述することにより、

光吸収のような励起過程を個々の電子の1電子状態の生成と消滅で理解することがはじめて可能になります。1光子の吸収による双極子遷移が1電子過程である以上、1光子による多電子励起を得るには基底状態は始めから少しだけ励起していなければならないのです。

今回は、ベリリウムの多重励起状態を例に取り、非直交基底を用いた計算とその物理的描像について紹介します。

参考文献

- [1] 小池文博, しょうとつ, **4** (1), 7 (2007).
- [2] 小池文博, しょうとつ, **4** (3), 8 (2007).
- [3] 村井友和 1972 “原子・分子の物理学” (共立出版, 共立物理学講座 26)
- [4] I. P. Grant, 1992 private communication, “unpublished version of GRASP”.
- [5] Y. Azuma, S. Hasegawa, et al. Phys. Rev. Lett. **74**: 3768 (1995).
- [6] Y. Azuma, F. Koike, et al. Phys. Rev. Lett. **79**: 2419 (1997).
- [7] L. M. Kienan et al, Phys. Rev. Lett. **72**, 2359 (1994).
- [8] L. B. Madsen and K. Moelmer, Phys. Rev. Lett **87**, 133002 (2001).
- [9] L. B. Madsen and K. Moelmer, Phys. Rev. **A65**, 022506 (2002).
- [10] M. J. Conneely and Lester Lipsky, Phys. Rev. **A61**, 032506 (2001).