

原子衝突研究協会誌 2009年第6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 2009年5月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第6巻 第3号

目次

総説: 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4回 中空原子(Hollow Atom)の物理学 II (小池 文博)	... 4
2009年度第1回運営委員会(新旧合同)報告 (庶務)	... 10
第16回原子衝突セミナー報告 (行事委員会)	... 10
第16回原子衝突セミナーに参加して (濱康孝)	... 11
第16回原子衝突セミナーに参加して (藤田奈津子)	... 12
第10回若手奨励賞受賞者決定のお知らせ (庶務)	... 13
第6回原子・分子・光科学(AMO)討論会のお知らせ	... 13
第49回真空夏季大学のお知らせ	... 13
第11回電子分光電子構造国際会議 (11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure)のお知らせ	... 14
IWES2009 国際ワークショップ(International Workshop on Electronic Spectroscopy for Gas-phase Molecules and Solid Surfaces)のお知らせ	... 14
第3回プラズマ中の原子分子過程に関する日中セミナー(AMPP 3)開催のお知らせ	... 15
第50回真空に関する連合講演会のお知らせ	... 15
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ (庶務)	... 16
「しょうとつ」原稿募集 (編集委員会)	... 16
今月のユーザー名とパスワード	... 16

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4回 中空原子 (Hollow Atom) の物理学 II

小池文博

北里大学 医学部

koikef@kitasato-u.ac.jp

平成 21 年 4 月 21 日原稿受付

前回はリチウム原子の 3 電子励起状態を例に取り中空原子状態の性質について考察をしました [1]. 一般に, 独立粒子モデルの下では, 原子の電子状態の励起は Fock 空間の素励起で与えられ, 内殻イオン化は Fock 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変化を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, ところが, 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. “準粒子”はこれを生成する演算子と対応する 1 電子軌道関数によって定義づけられるのですが, 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. 例えば, リチウム原子の $2s$ や $3s$ 軌道が基底状態と中空原子状態とでそれぞれ同じであれば電子が $2s$ から $3s$ に励起されたことを議論できます. ところが, 電子が $2s$ から $3s$ に励起することにより電子の座席としての $2s$ 軌道が変形してしまったり, そのような議論はできません. したがって, 独立粒子モデルの枠内で電子状態の励起を理解するためには, 基底状態と中空原子状態を同一の基底関数系で展開しなければなりません.

ところが前回の稿 [1] でも指摘したように, Hartree-Fock (Dirac-Fock) 近似の下では異なる電子状態を個別に最適化できます. 異なる電子状態は異なる基底関数系で記述されますので, 励起あるいは脱励起する電子を 1 つずつ数えることはできなくなります. しかし, 多電子原子の中の独立粒子の存在は単なる仮定に過ぎない

し, 異なる電子状態を個別に最適化すれば計算の精度は上げられるので, 独立粒子モデルに拘ることは必ずしも得策ではありません. 独立粒子の考えを少しだけ諦めて定量的な議論にも耐えて, かつ, 物理的にも解りやすい考え方を導入するのも良いのかもしれない.

本稿では, ベリリウム原子 (Be) を例に取り上げて解説します. まず, 前回の稿 [1] で取り上げたリチウム (Li) 原子には無い, Be で初めて現れる, 基底状態の性質について考察します. 次に, いわゆるシェイクアップ (shake up) のモデルを敷衍して中空原子状態の励起と性質について論じてみることにします.

1. Be 原子の基底状態における $s-p$ 混合

ベリリウム原子 (Be) の基底状態の電子配置は $1s^2 2s^2 \ ^1S$ とされています. L 殻の s 副殻 (L_1 副殻) が完全に満たされていて閉じていますので Be は化学的に安定な原子だと考えておられる方も多いかもしれません. しかし, Be は常温では固体ですし毒性もあります. これは, 単原子では化学的に活性であるということですから, Be は閉殻原子でなく開殻原子です. Be 原子の基底状態の電子状態がどのようになっているか少し詳しく見てみましょう. 原子の電子状態を特徴づける対称性のひとつにパリティ P があります. Be の基底状態のパリティは偶 (+1) ですから, Be の基底状態の波動関数を Ψ とすれば $P\Psi = \Psi$ が成り立ちます. パリティ

が偶になる電子配置は $1s^2 2s^2 \ ^1S$ だけではありません。 $2s$ 電子を2つ $2p$ 電子に置き換えるとパリティが2回反転して回復し $1s^2 2p^2 \ ^1S$ は偶パリティになります。基底状態に電子配置 $1s^2 2p^2 \ ^1S$ が混合することが考えられます。このような混合は Li では起きません。Li の基底状態の電子配置は $1s^2 2s^1 \ ^2S$ ですから $2s$ と $2p$ の置き換えは1回だけできて $1s^2 2p^1$ を作り波動関数のパリティは奇 (-1) になりますので偶パリティの $1s^2 2s^1 \ ^2S$ 配置との混合は起きません。 $2s$ と $2p$ の間の配置間混合は Li には無く Be になって初めて見られる現象です。つまり、電子が2個あって初めて起こる現象です。

実際にどの程度の混合があるか MCDF 法のコード [2] を用いて計算してみると、 $1s^2 2p^2 \ ^1S$ 配置は全体に対して約 8.7% 混合していることがわかりました。ちなみに、 $1s^2 2s^2 \ ^1S$ 配置の存在比は約 90.9% でその他の配置からの寄与は約 0.4% でした。その内訳で主なものは $1s^2 3s^2 \ ^1S$ が約 0.13%、 $2s^2 3p^2 \ ^1S$ が約 0.05% でした。この計算にあたって、主量子数 $n = 5$ までの可能な励起電子配置の全てを考慮しました。計算に取り入れた配置状態関数 CSF の総数は 45,442 でした。CSF の数を増やしていったときの基底状態のエネルギー値の収束の様子を表 1 に示します。

計算にあたっては原子内の電子全ての励起、すなわち、4 電子励起を含む可能な全ての電子配置を取り込みました。配置間相互作用 (CI) 計算でいう Full CI 計算に当たるのでしょうかが今回の計算ではこの形で軌道関数の最適化を行いましたので“Full MCDF 計算”とでも言えるのかなと思います。表 1 の計算値と実験値を比較するとこのような非経験的な計算で実験値の 99.98% 程度まで再現できることがわかります。

さて、MCDF 計算で、Be の基底状態には $1s^2 2p^2 \ ^1S$ 配置が約 8.7% 含まれていることがわかりました。純粋な 2 電子系では He の 2 電子励起状態において $2s^2$ 配置と $2p^2$ 配置が大変良く混合することは以前から知られていることですが [4]、Be ではこのような混合が基底状態で

表 1: Be の基底状態の MCDF 計算。考慮した CSF の範囲と全エネルギーの値の関係。表中 CSF のエントリーで例えば“up to $n = 3$ ”とあるのは $n = 1, 2, 3$ の範囲の 1 電子軌道: $1s, 2s, 2p-, 2p, 3s, 3p-, 3p, 3d-, 3d$ を用いて可能な全ての 4 電子配置を入れて計算を行ったことを示す。最終行の“experiment”の値は NIST の“NIST Atomic Spectra Database”[3] からとった。

CSF	Energy (eV)	Difference (eV)
$1s^2 2s^2$ only	-396.579	-----
up to $n = 2$	-397.771	1.192
up to $n = 3$	-398.795	1.024
up to $n = 4$	-398.988	0.193
up to $n = 5$	-399.076	0.088
experiment	-399.147	0.071

起こっていることがわかります。実際、Be に光をあてて $1s \rightarrow 2p$ 励起を誘起すると、かなり強い $1s^1 2p^3 \ ^1P$ 励起が観測されます [5]。Be の場合、励起状態の配置 $1s^1 2s^2 2p^1 \ ^1P$ と $1s^1 2p^3 \ ^1P$ の間の混合は強くないので、 $1s^1 2p^3 \ ^1P$ 状態の励起は $1s^2 2p^2 \ ^1S$ 配置と $1s^1 2p^3 \ ^1P$ 配置の結合によるものと考えられます。

2. 放射光による Be 原子の内殻励起状態

図 1 は Yoshida 等 [6, 7] による Be 原子の放射光による光イオンスペクトル (Photoion Spectrum) です。軽い原子なのでこれ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。赤色のスペクトルは Be^+ イオンの収量、青色のスペクトルは Be^{2+} の収量のグラフです。図 2 は対応する領域の光吸収スペクトルの MCDF コード [2, 9] による計算値です。図 1 の赤色と青色のグラフを合算したスペクトルに対応すると考えて良いでしょう。

このフォトンエネルギーの領域では単純な $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^1 2s^2 np^1 (n = 2, 3, \dots)$ 励起以外に $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^1 2s^1 3s^1 np^1 (n = 2, 3, \dots)$ サテライト励起が観測されます。サテライト線は $1s \rightarrow np$

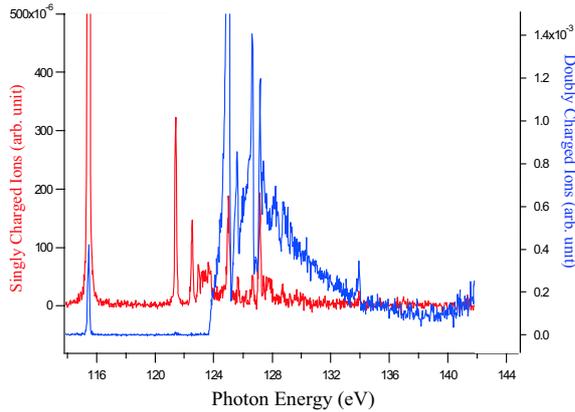


図 1: Be 原子の放射光による光イオンスペクトルの実験値 [6, 7]. 横軸は光子エネルギーで範囲は 114 - 142 eV. 縦軸は相対スケールでの光イオン収量. 赤色のスペクトルは Be^+ イオンの収量, 青色のスペクトルは Be^{2+} の収量のグラフ. 125.5 eV に見られる小さなピークは $1s^1 2p^3$ 状態の励起である.

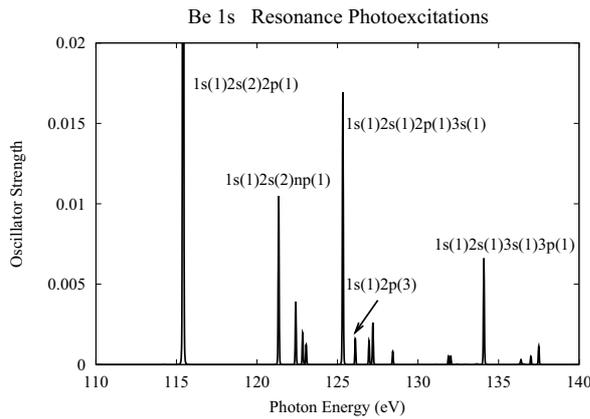


図 2: Be 原子の放射光による光吸収スペクトルの MCDF コード [2] による計算値 [5]. 各吸収ピークは 0.05 eV の自然幅と 0.05 eV の装置幅でコンボルトした.

励起の際に電子相関により $2s \rightarrow 3s$ 励起が同時に誘起されて起こると考えられます. 独立粒子モデルに基づき Be の電子状態がユニークな 1 電子軌道のセットで展開されているならば, $2s$ 軌道と $3s$ 軌道は互いに直交しているので重なり積分 $\langle 2s|3s \rangle = 0$ であり, このような多電子励起過程は考えられないことになります. 前回の稿 [1] で Li の $1s^2 2s^1 \rightarrow 2s^2 2p^1$ 励起を議論しましたが, このような励起が起こるのは, 基底状態に $1s^1 2s^2$ 配置があらかじめ混合しているからであることが指摘されました. Be の

$1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^1 2s^1 3s^1 np^1 (n = 2, 3, \dots)$ 励起過程に Li の際の議論の類推をするならば, このような励起を得るためには, Be の基底状態にあらかじめ $1s^2 2s^1 3s^1$ 配置が混合していなければなりません. ところが, 前節で見たようにこのような配置は殆ど混合してません. 一般に Hartree-Fock 法は 1 電子励起に対してハミルトニアンを対角化する近似方ですから, 基底状態を最適化する 1 電子軌道関数の下では $1s^2 2s^2$ 配置と $1s^2 2s^1 3s^1$ 配置が混合しないのは自然なことです. 一方, Be の多電子励起状態 $1s^1 2s^1 3s^1 np^1 (n = 2, 3, \dots)$ を最適化する 1 電子軌道関数で基底状態を展開すれば Li の場合と同じように基底状態に 1 電子励起状態の配置が混合し, 多電子励起を基底状態に混合している 1 電子励起状態の一体相互作用による 1 電子励起として解釈することが可能になるでしょう.

他方, 多電子原子の中の独立粒子としての電子は 1 電子軌道関数で定義づけられるのですが, Hartree-Fock 法では 1 電子軌道関数の組は状態毎に定まります. さらに, 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.

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \Delta E_{fi}), \quad (1)$$

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. 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 $\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle$ 計算することができます. 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. 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ことができます。図2のスペクトルはこちらの考え方で計算されたものです。図1と比較すると実験値をよく再現していることがわかります。このようなモデルでBeの $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^1 2s^1 3s^1 np^1 (n = 2, 3, \dots)$ 励起過程を理解するためには励起の前の $2s$ 軌道と励起の後の $3s$ 軌道の重なりが多寡の評価がカギになります。図1と図2のスペクトルについての議論は一応実験と理論が合うということであえずおしまいにして、次節でより典型的な事例を取り上げて詳しく議論することにします。

3. 放射光によるBeの中空原子状態の励起

内殻の多電子励起状態ができると励起軌道にある電子は内殻電子による遮蔽が減少した原子核の電荷を見ることになり、励起軌道は遮蔽がある時より収縮した軌道になります。その結果基底状態の軌道関数との重なりが大きくなり実際に光吸収による励起が観測できるようになります。以下ではそのような事例を2つ紹介してみます[8]。

図3は光子エネルギーが275.32 eVのところに見出された光イオンスペクトル構造です。計算との比較の結果、 $2s^2 2p^1 3s^1 \ ^1P$ 励起状態と判りました。 K 殻が完全に空になった中空原子の状態への2電子励起です。これを後の議論のために K 殻中空状態と呼ぶことにしましょう。励起エネルギーの計算値は275.63 eVでした。図中に赤い矢印で示してあります。実験のスペクトルの内赤色の丸で示したものが2価イオンの収量スペクトルで青い曲線がFanoプロファイルへのフィッティングの結果です。実験のスペクトルの内黄緑色の菱形で示したものが1価イオンの収量スペクトルです。図4は光子エネルギーが151.91 eVのところに見出された光イオンスペクトル構造です。計算との比較の結果、 $1s^1 3s^2 3p^1 \ ^1P$ 励起状態と判りました。 K 殻が半分、 L 殻が完全に空になった中空原子の状態への3電子励起です。これを後の議論のために L 殻中空状態と呼ぶことにしましょう。励

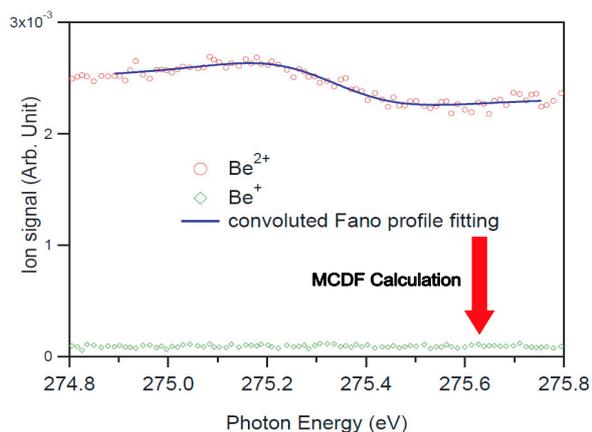


図3: Be原子の光イオン収量スペクトル。光子エネルギー275.32 eVのところ、 K 殻中空状態 $2s^2 2p^1 3s^1 \ ^1P$ 励起による構造が見える。275.63 eVを指す赤い矢印は励起エネルギーの計算値を示す。赤丸: 2価イオンの収量スペクトル。青い曲線: Fanoプロファイルへのフィッティング。黄緑色の菱形: 1価イオンの収量スペクトル。

起エネルギーの計算値は151.80 eVでした。図中に赤い矢印で示してあります。実験のスペクトルの内赤色の丸で示したものが2価イオンの収量スペクトルで青い曲線がFanoプロファイルへのフィッティングの結果です。実験のスペクトルの内黄緑色の三角形で示したものが1価イオンの収量スペクトルです。

直感的には、このような多電子励起過程は非常に弱いのですが、Beの場合にはHasegawa等[8]によって実験的にその励起が確認されました。実験の詳細については論文[8]をご覧ください。

K 殻中空状態の励起のカギになるのは励起前の $1s$ 軌道と励起後の $3s'$ 軌道の重なりです。ただし、励起後の状態に帰属する軌道関数については今後の議論をわかりやすく進めるために $3s'$ のようにプライムをつけて表すことにします。Fritzsche等によるプログラムパッケージRATIP (Relativistic Atomic Transitions and Ionizations Program)[9]の中のユーティリティーを使用して重なり積分を計算すると $\langle 1s | 3s' \rangle = 0.0233$ となり両軌道の非直交性はかなり大きいことがわかりました。基底状態と K 殻中空状態の間の双極子遷移行列要素を簡単

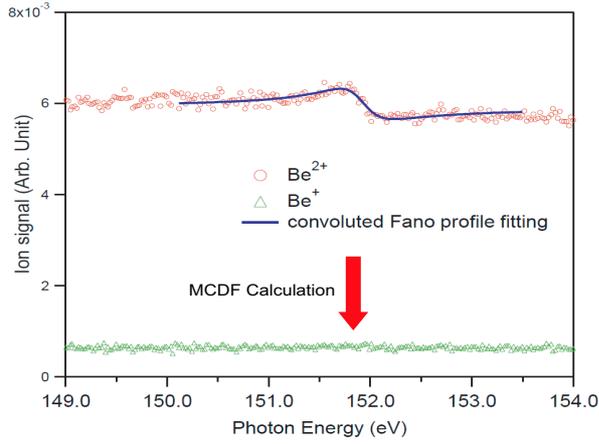


図 4: Be 原子の光イオン収量スペクトル. フォトンエネルギー 151.91 eV のところに L 殻中空状態 $1s^1 3s^2 3p^1 \ ^1P$ 励起による構造が見える. 151.80 eV を指す赤い矢印は励起エネルギーの計算値を示す. 赤丸: 2 価イオンの収量スペクトル. 青い曲線: Fano プロファイルへのフィッティング. 黄緑色の三角形: 1 価イオンの収量スペクトル.

に書き表してみると次式のようにになります.

$$\begin{aligned}
 & \langle 2s' 2s' 2p' 3s' | r | 1s 1s 2s 2s \rangle \\
 &= \langle 2s' | 2s \rangle \langle 2s' | 2s \rangle \langle 3s' | 1s \rangle \langle 2p' | r | 1s \rangle \\
 &= 0.957 \times 0.957 \times 0.0233 \times \langle 2p' | r | 1s \rangle \\
 &= 0.0213 \times \langle 2p' | r | 1s \rangle. \quad (2)
 \end{aligned}$$

したがって, $1s \rightarrow 2p$ 遷移のダイアグラムライン (図 1 と図 2 の 115.56 eV 付近の $1s^1 2s^2 2p$ 励起のピーク) の $(0.0213)^2 \sim 0.0005$, つまり, 2 千分の 1 程度の強度で励起されても不思議ではないことがわかります.

L 殻中空状態の励起のカギになるのは, 励起前の $2s$ 軌道と励起後の $3s'$ 軌道の重なりです. 基底状態と L 殻中空状態の間の双極子遷移行列要素を簡単に書き表してみると次式のようにになります.

$$\begin{aligned}
 & \langle 1s' 3s' 3s' 3p' | r | 1s 1s 2s 2s \rangle \\
 &= \langle 1s' | 1s \rangle \langle 3s' | 2s \rangle \langle 3s' | 2s \rangle \langle 3p' | r | 1s \rangle \\
 &= 0.996 \times 0.342 \times 0.342 \times \langle 3p' | r | 1s \rangle \\
 &= 0.116 \times \langle 3p' | r | 1s \rangle. \quad (3)
 \end{aligned}$$

したがって, $1s \rightarrow 3p$ 遷移のダイアグラムライン (図 1 と図 2 の 121.5 eV 付近の $1s^1 2s^2 3p$ 励起

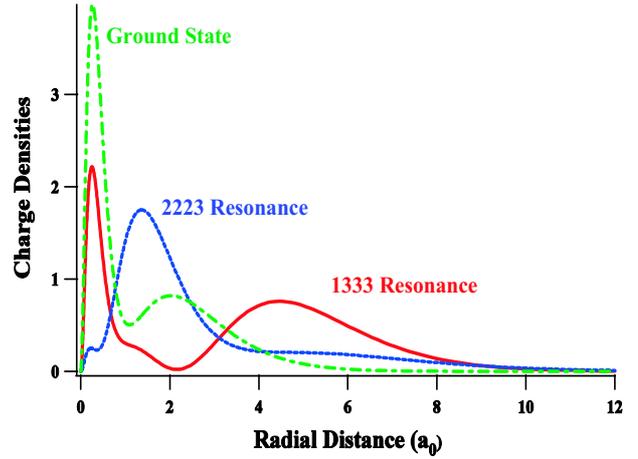


図 5: Be 原子の動径 r に対する電子の電荷分布. 黄緑の破線: 基底状態. 青の実線: K 殻中空状態. 赤の実線: L 殻中空状態.

のピーク) の $(0.116)^2 \sim 0.013$, つまり, 百分の 1 程度の強度で励起されても不思議ではないことがわかります. K 殻中空状態の励起との強度比 R_{LK} は (3) 式と (2) 式の比の値の 2 乗をとって得られますが, 双極子遷移行列要素 $\langle 3p' | r | 1s \rangle$ と $\langle 2p' | r | 1s \rangle$ の比の値を簡単に $n^{-3/2}$ 則で評価すると次式が得られます.

$$\begin{aligned}
 R_{LK} &= \left| \frac{\langle 1s' 3s' 3s' 3p' | r | 1s 1s 2s 2s \rangle}{\langle 1s' 3s' 3s' 3p' | r | 1s 1s 2s 2s \rangle} \right|^2 \\
 &= \left| \frac{0.116 \times \langle 3p' | r | 1s \rangle}{0.0213 \times \langle 2p' | r | 1s \rangle} \right|^2 \\
 &= 29.7 \times \left(\frac{2}{3}\right)^3 \approx 9 \quad (4)
 \end{aligned}$$

結局, 3 電子励起である L 殻中空状態の励起の方が 2 電子励起である K 殻中空状態の励起よりもずっと強いことがわかります. 実験的には L 殻中空状態の励起も K 殻中空状態の励起もシグナルが非常に弱く励起関数の絶対値の決定は難しいようですが, 実験条件からみて (4) 式と実験値は矛盾しないと結論できるようです [8]. 3 電子励起である L 殻中空状態の励起が強いのは, (3) 式からわかるように, $\langle 3s' | 2s \rangle = 0.342$ となって, 励起前の $2s$ 軌道と励起後の $3s'$ 軌道の重なりが非常に大きいのが原因です. 実際, 図 5 に示した各状態の動径 r に対する電荷密度分布からわかるように L 殻中空状態の電荷分布は

非常にコンパクトで基底状態の電荷分布との重なりが大きくなっています。L 殻に電子が無いので M 殻が r の小さいところに降りて来ています。

4. まとめ

電子状態の遷移の確率に関するフェルミの黄金律 (1) 式は始状態 Ψ_i と終状態 Ψ_f の内部の構造に拘わらず成り立ちます。(1) 式の計算をするのであれば、 Ψ_i と Ψ_f を最も正確に記述する表現を用いれば良いわけです。他方、多電子原子に内の電子についての独立粒子モデルは 1 つの仮説であり個々の課題に即してどの程度大丈夫なのか検証が必要です。Li 原子や Be 原子の中空原子状態 Ψ_f の基底状態 Ψ_i からの励起を論ずる場合に独立粒子モデルを保持しようとするれば Ψ_f と Ψ_i の両者を共通の 1 電子基底関数系で展開する必要があり、 Ψ_f と Ψ_i の少なくともどちらかは多配置の混合状態になります。多配置 Hartree-Fock 法や多配置 Dirac-Fock 法は多配置の混合状態を扱う方法を提供するのですが、多配置法を導入するのであれば、独立粒子モデルをかたくなに保持する必要もないとの結論も導くこともできます。

本稿では Be の放射光による多電子励起過程について Ψ_f と Ψ_i を互いに独立に最適化する計算を紹介し実験値の解釈を試みました。正確な波動関数を得て正確な励起関数を計算するという観点からはこちらの方が優れていると言えましょう。ところが、例えば Be の L 殻中空状態の励起の例で見たように、異なる軌道間のゼロでない重なり積分 $\langle 3s' | 2s \rangle = 0.342$ が現れ、“相互作用をしないのに遷移する電子”を扱わなければなりません。すこし、響きに違和感を感じられる方もおられると思いますが、もともと、“相互作用がなければ遷移なし”というのは、基底関数の直交性が保証している事柄に過ぎません。異なる言葉を使えば表現も異なるのは自然なことです。

さて、今回は周期律表の真ん中あたりから先

のほんとの意味で多電子と言える原子についての配置間混合の話題を取り上げます。

そして、また、原子の電子状態の計算を試みたいと考えておられる方のためにいくつかの計算コードを紹介いたします。

参考文献

- [1] 小池文博, しょうとつ, 第 6 巻 2 号 3 (2009).
- [2] F. A. Parpia, C. F. Fischer, et al, Comp. Phys. Communications **94**, 249 (1996).
- [3] URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
- [4] O. Sinanoglu and D. R. Herrick, J. Chem. Phys. **62**, 886 (1975).
- [5] F. Koike, Y. Azuma, et al, J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **144** 1227 (2005).
- [6] F. Yoshida, Leo Matsuoka, et al, Phys. Rev. **A73** 062709 (2006).
- [7] F. Yoshida, F. Koike, et al, Phys. Rev **A75** 012714 (2007).
- [8] S. Hasegawa, F. Yoshida, et al, Phys. Rev. Lett. **97** 023001 (2006).
- [9] S. Fritzsche, F. Koike, J. E. Sienkiewicz, and N. Vaeck, Phys. Scr. **T80**, 479 (1999).