

原子衝突研究協会誌 2009年第6巻第4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7月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第6巻 第4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5回 開殻原子 (Open-shell Atom) (小池 文博)	... 4
井口道生さんの急逝を悼む (高柳和夫)	... 12
井口道生博士のご逝去を悼む (籀野嘉彦)	... 14
第36回総会開催のお知らせ (庶務)	... 16
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	... 17

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5回 開殻原子 (Open-shell Atom) の物理学

小池文博

北里大学 医学部

koikef@kitasato-u.ac.jp

平成 21 年 6 月 22 日原稿受付

原子の電子状態は原子核の構造にかかわる部分を除いては電子に対する核引力ポテンシャルと電子間の相互作用ポテンシャルによって決まります。原子番号が Z の中性原子の場合、電子 1 個当たりの核引力ポテンシャルの大きさは Z に比例するので電子数が Z の原子の核引力ポテンシャルエネルギーの総和は大雑把に言って Z^2 に比例します。他方、電子間の相互作用ポテンシャルエネルギーの総和は Z 個の電子から 2 個の電子を取り出す組み合わせの数 $Z(Z-1)/2$ に比例するので、 Z の値が大きければこちらもやはり Z^2 に比例します。原子内の電子の原子核との相互作用の強さと電子同士の相互作用の強さの比は Z によらずあまり変わらないと考えることができます。ところが、原子内の電子は殻構造を作り、内殻にある電子は外殻にある電子に対する核引力を遮蔽してしまいます。そこで、外殻においては、電子間の相互作用の効果、ひいては、電子相関の効果が強くと現れます。とりわけ、沢山の電子を受け入れることができる軌道角運動量の大きな副殻が外殻にあると副殻内の電子による様々の興味深い多電子の効果や電子相関効果を見ることができます。

前回と前々回は原子番号の小さいリチウム原子 [1] とベリリウム原子 [2] の中空原子状態の性質について考察し、多電子の高励起状態における電子相関効果についての解説を行いました。今回は、原子番号 Z が大きい、周期律表の真ん中あたりから先の原子について考えてみることにします。多電子原子についての入門的な記述

は殆どがいわゆる閉殻原子です。ところが、閉殻原子は実際には周期律表の一番右側の 1 列のみで、他は全て開殻原子です。原子イオンについて考えても同じで、原子から電子をひとつずつ剥いでいったとき、出来るイオンの殆どは開殻イオンです。そこで、開殻原子や開殻イオンを理解しない限り多電子原子を理解したとは言えません。

開殻原子や開殻イオンは、最も外側またはその付近に電子が部分的にしか満たされていない、開いた副殻を持っています。このような開いた副殻は非常に沢山の微細構造準位を持っています。たとえば、軌道角運動量が 3 の f 副殻に 7 個の電子が入り、その外側に閉じた s 副殻を持つ、 f^7s^2 配置は全部で 327 個の微細構造準位を持っています。これが原子の性質にどのように反映されるかを調べる必要があります。さらに、励起状態になれば開いた副殻の数は増えることが多いので、準位の構造はさらに複雑になります。例えば、 f^6spd 配置は 31,804 個の微細構造準位を持っています。異なる副殻間の配置間相互作用も色々な面白い現象を提供します。

さらに、 Z がうんと大きくなって超ウラン元素になると相対論的な効果も解りやすい形で価電子配置にも見られるようになります。例えば、ウラニウム ($Z = 92$) の基底状態の価電子配置は $6d7s^2$ ですがローレンシウム (Lr, $Z = 103$) の基底状態の価電子配置は $7s^27p$ です [3]。角運動量の小さい s 軌道や p 軌道の電子は主量子数が大きくても原子核の近くを通過する機会があ

り、その時高速で走るために相対論効果で重くなって少し沈んでしまいます。角運動量が比較的大きな d 軌道は重くなる効果は小さい上に、 s 軌道や p 軌道が沈んで原子核の電荷を遮蔽してくれるので、逆に浮き気味になります。その結果、 $Z = 92$ と 103 の間で軌道準位の反転が起きます。説明はこのように簡単ですが、計算により数値的に実証するために MCDF 法で計算をすると、実は、約 300,000 個の配置関数を扱う必要があります。膨大な数の微細構造準位間の相互作用を評価する必要があるからです。

本稿では、まず、微細構造準位の分布についての Wigner の議論を紹介し、次に、極端紫外光 (EUVL) の光源媒体として着目されているスズ (Sn) の多価イオンの発光線の分布について議論をし、最後に超ウラン元素の電子状態の計算の現状について紹介をします。

1. 開いた副殻のエネルギー準位の分布

遷移金属元素や希土類元素の原子のように外側に角運動量の大きな開いた副殻を持つ原子は基底状態に微細構造分裂による多数の準位を持ちます。例えば、 $Z = 63$ のユーロピウム (Eu) は電子配置は $[\text{Xe}]6s^24f^7$ ですが、開殻の $4f^7$ 配置のタームの数は 327 です。エネルギー準位は 327 個あり、数 10 eV の範囲にわたって分布します。各準位のエネルギーの値は配置間相互作用 (CI) 法の言葉で表現すると 327×327 のハミルトニアン行列を対角化して得られるのですが、各行列要素の値に殆ど規則性が無い乱雑行列を対角化しているような気分させられます。各行列要素の値は理由があってその値になっているのでしょうから、対角化の結果得られるエネルギー準位の値もひとつひとつそうなる理由があって個別的な考察の対象になり得ます。しかし、準位の個性をとりあえず忘れて準位の分布を考えると、乱雑行列の固有値分布についての ウィグナー (E. P. Wigner) の議論が良いヒントになります。

ウィグナーは 1958 年の論文 [4] で、対称な乱

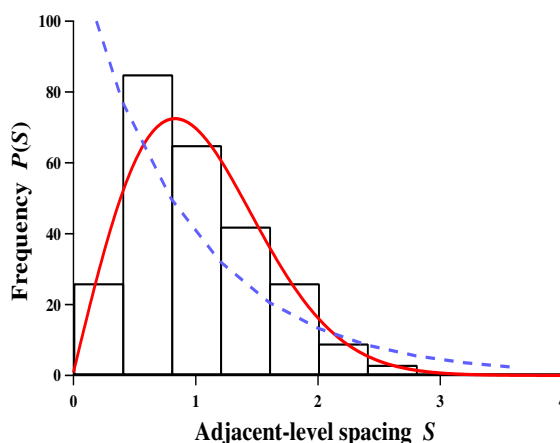


図 1: ネオジウム (Nd, $Z = 60$) の中性原子と 1 価イオン、サマリウム (Sm, $Z = 62$) の 1 価イオン、そして、テルビウム (Tb, $Z = 65$) の中性原子の合計 8 種の状態についての準位間隔の出現頻度の分布とウィグナー分布との比較 [5]。黒線のヒストグラムは実験値から得られた出現頻度の統計。赤色の実線が対応するウィグナー分布関数。青色の破線は 1 次のポアソン分布関数。

雑行列の固有値について論じ、隣り合う固有値の間の距離、すなわち準位間隔が S である確率 $P(S)$ は平均準位間隔を D とすると、

$$P(S)dS = \frac{\pi S}{2D^2} \exp\left(-\frac{\pi S^2}{4D}\right) dS \quad (1)$$

で与えられることを示しました。これを、準位間隔に対するウィグナー分布と言います。ウィグナー分布は色々な原子について調べられ実際とよく合うことが知られています。

例えば、Camarda and Georgopoulos[5] は、ネオジウム (Nd, $Z = 60$) の中性原子と 1 価イオン、サマリウム (Sm, $Z = 62$) の 1 価イオン、そして、テルビウム (Tb, $Z = 65$) の中性原子のいくつかの状態について実験値を調べて準位間隔の統計を取りその分布がウィグナー分布に従うことを示しました。図 1 は彼等の結果のプロットです。黒線のヒストグラムが実験値から得られた出現頻度、赤色の実線が対応するウィグナー分布関数です。互いによく合っていることがわかります。図 1 にはもうひとつ青色の破線が書き込んであります。これは、1 次のポアソン (Poisson) 分布のグラフです。もし、エネルギー準位間の相互作用が全く無いとすれば、そ

それぞれの準位は全く勝手な値をとる筈ですから、エネルギーをスキャンして一つの準位が現れてから次の準位が現れるまでの間隔はポアソン確率に従います。その結果、準位間隔の統計はポアソン分布に従うことになります。実測値の統計はそうではないということを示しています。エネルギー準位は互いに縮退を避けるように配置される傾向があるということで、このことは、1929年に von Neumann and Wigner によって [6], 実対称行列や複素エルミート行列の固有値が互いに反発する傾向があると指摘されたことに符合します。

ウィグナー分布は量子カオスとの関連でも色々議論されています。量子力学の方程式は線形であることから、量子力学には古典力学と同じ意味でのカオスは存在しません。しかし、古典力学がカオスを示すと対応する量子系にも対応する現象が現れるとされています。エネルギー固有値についても、完全可積分な系ではポアソン分布になり、カオス系ではウィグナー分布が現れるとされているようです。比較的最近に、Le and Morishita *et al.* [7] によって、ヘリウム原子の主量子数の大きな2電子励起状態のエネルギー準位がウィグナー分布になることが精密な計算により示され、量子カオスとの関連で議論がなされています。

さて、であれば、遷移金属元素や希土類元素の原子の電子状態は「カオス」なのかという疑問が湧いてきますが、これに対する答えは私は寡聞にして知りません。しかし、遷移金属元素や希土類元素の原子といえども現在は電子状態についての計算の方法があり、計算の結果如何に準位の数が多くても個々の準位を個別に見る方法はあるので、とりあえずは、具体的な系について実験の結果と計算の結果を個別具体的に突き合わせることも大いに意味があるかと思えます。

2. スズ原子イオンの EUV 発光

半導体リソグラフィーのための極端紫外光の

光源媒質としてスズ (Sn, $Z = 50$) イオンが使用に移されつつあります。スズイオンの光源応用に関しては国内でも精力的に研究が行われました。特に、光源媒質プラズマの性質については、阪大のレーザーエネルギー研究センターを中心に学問的サイドからの研究が行われ貴重な結果がもたらされています [8]。

スズ原子の基底状態の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$ です。外側から電子をひとつずつ剥いでいくと、 $5p$, $5s$, $4d$, ... の順で取り除かれていきますので、6価から13価までのイオンは最外殻に $4d$ 開殻を持つ $4d$ 開殻イオンになります。このイオンの $4f$ 励起準位からの発光が半導体リソグラフィーのための光源波長として指定されている $13.5 \text{ nm} \pm 2\%$ の領域に入るものですから、光源媒体として早い時期から着目されてきました。

実は物質は何であれ十分に密度を上げて充分に加熱をすればその物質からの放射は連続なプランク放射になります。プラズマからの放射を利用する場合、そのプランク放射の中から目的の波長の光を切り出せば一応光源にはなるわけです。ところが、帯域内の放射の割合を高めれば効率の向上が得られますし、帯域外の放射の割合を減らせば光学系への熱負荷や迷光の可能性を減らすことができます。結局、できるだけプランク放射から外れた放射分布を得るのが光源開発上の観点からは望ましいわけで、そのように目的が設定されたとき、どの原子種のどのイオンが有利かを検討する為には原子物理学の知見と原子物理学のサイドからの研究が必要になります。この点で原子物理学上の関心が生じるのかなと考えられます。

$4d$ 開殻スズ原子イオンの $4d-4f$ 放射はプリミティブな考え方からは、 d 殻電子の占有数を N として $4s^2 4p^6 4d^{N-1} 4f$ 配置から $4s^2 4p^6 4d^N$ 配置への遷移による発光線群によるものと考えられますが、前の節でも指摘したように開いた電子殻の微細構造の広がりには数 10eV にもなります。したがって、数 10eV の範囲から上準位

を1つ選び数10eVの範囲から下準位を1つ選んで得られる発光線群の広がり数は数10eVの $\sqrt{2}$ 倍位、波長にして10nm以上の広がりになっても不思議ではありません。ところが、実際に得られるスペクトルは発光線の生成方法にも依りますが非常に狭いのです。大阪大学のレーザーエネルギー研究センターのグループのレーザー生成プラズマ(LPP)による実験によると[10] 5~14価程度の範囲のイオンが混合しているにもかかわらず13.5nm付近の発光スペクトルピークの半値幅は2~3nmしかありません。4d-4fという、主量子数の等しい副殻間の遷移なのでピーク位置のイオン価数依存性が弱いという事情もあるのですが、そもそも、どのような価数のイオンからの発光であれ、1つのイオンが固有に持っている微細構造の広がり比べて狭すぎます。

スペクトル幅が、このように、異常に狭くなる現象は比較的早くから知られていたのですが、O'SullivanとFaulkner[11]は1994年にこの狭帯域化は励起準位において $4s^2 4p^5 4d^{N+1}$ 配置が混ざっていて $4s^2 4p^6 4d^{N-1} 4f$ 配置との間に配置間相互作用が有るためだと指摘しました[12]。つまり、原子イオン固有の性質だというわけです。

2003年度から2007年度まで大阪大学のレーザーエネルギー研究センターを中心に実行されたLPPプロジェクトの理論チームでは、原子物理学サイドからの検討も含めて詳しい研究が行われました。プラズマを用いた実験では一般には原子イオンの価数を1つに絞ることが出来ないで、プロジェクトの一環として首都大学東京の田沼肇氏のチームの電荷交換分光(CXS)の実験が行われました[9]。これだと、イオンの価数を定めたスペクトルが得られるので原子物理学上の検討の俎上に上せやすくなります。原子の1電子軌道は電子内の他の電子との相互作用により水素様の軌道からは大分外れています。Cowanの教科書[13]には中性原子の中の1電子軌道エネルギーの計算値が紹介されています。これを見ると、原子番号の非常に大きいと

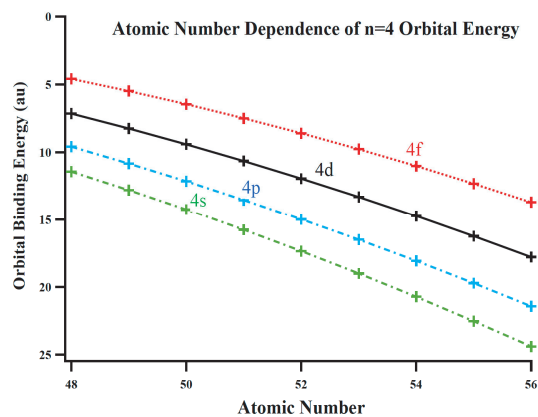


図2: 電子配置が $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d 4f$ のイオンについて、 $Z = 48 \sim 56$ の原子種の4s, 4p, 4d, 4f軌道の束縛エネルギーのグラフ。上向きスピンと下向きスピンの軌道のエネルギーは線幅の範囲で一致している。黄緑: 4s, 水色: 4p, 黒: 4d, 赤: 4f。縦軸の目盛りが下に向けて増加しているので注意のこと。グラフから、4pと4dのエネルギー差と、4dと4fのエネルギー差がほぼ拮抗していることがわかる。

ところで $N(n=4)$ 殻のs, p, d, f副準位がエネルギー的に概ね等間隔に並んでいることがわかります。何故、そうなのか、簡単な説明は難しいのかもしれませんが数値的にそうなっていることは間違いありません。

多価イオンになると、これに近い現象が $Z = 50 \sim 60$ 位のところでも見られます。図2にGRASP92[14]による計算結果[15]を示します。電子配置が $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d 4f$ のイオンについて、 $Z = 48 \sim 56$ の原子種の4s, 4p, 4d, 4f軌道の束縛エネルギーを計算してみました。図を見る際には、縦軸の目盛りが下に向けて増加しているので注意してください。グラフから、4pと4dのエネルギー差と、4dと4fのエネルギー差がほぼ拮抗していることがわかります。そこで、 $4s^2 4p^6 4d 4f$ の電子配置から4p電子を1つ4d軌道に持ち上げて4f電子を4d軌道に引き下ろした $4s^2 4p^5 4d^3$ の電子配置は元々の $4s^2 4p^6 4d 4f$ の電子配置とほぼ同じエネルギーを持つと期待できます。実際、図3に示したように、スズの12価イオン Sn^{12+} においては、エネルギーの違いは約9eVで4d軌道の軌道エネルギー253eVの4%に過ぎません。そこで、この2つの配置は強い配置間相

Sn¹²⁺

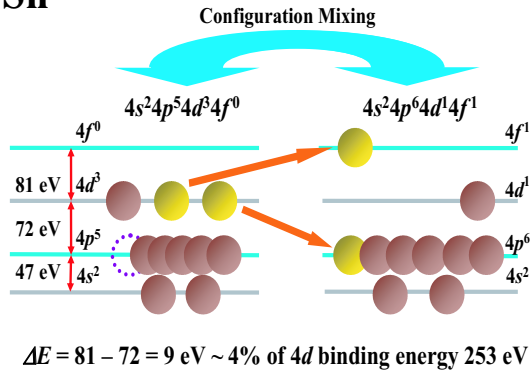


図 3: スズの 12 価イオン Sn¹²⁺ の $4s^2 4p^6 4d 4f$ 電子配置と $4s^2 4p^5 4d^3$ 電子配置の間の配置間相互作用の概念図。 $4d^2$ の電子配置から $4d$ とパリティの異なる $4p$ と $4f$ 軌道に電子を 1 つずつ移動させて $4p 4f$ を作るとパリティが 2 回反転して $4d^2$ と同じ偶パリティの配置になり、配置間相互作用が可能になる。

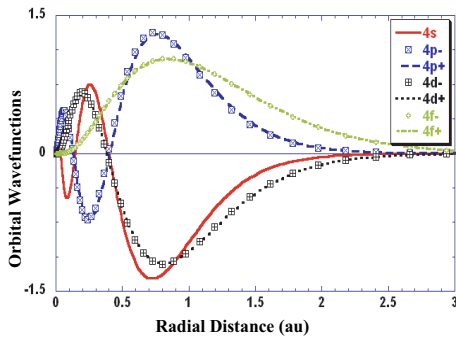


図 4: スズの 12 価イオン Sn¹²⁺ の $4s^2 4p^6 4d 4f$ 電子配置を持つ励起状態の最適化された $4s$, $4p$, $4d$, $4f$ 軌道の 1 電子動径軌道関数の。 上向きスピンの軌道関数は曲線で、下向きスピンの軌道関数はマークで示した。 赤: $4s$, 青: $4p$, 黒: $4d$, 黄緑: $4f$. 全ての動径軌道関数は原点からの立ち上がりか正の値になるように位相を定めた。

相互作用を持ち、実際の電子状態は両者の混合状態になるだろうと期待できます。

さらに、この系には 1 電子軌道関数について面白い性質があります。 図 4 はスズの 12 価イオン Sn¹²⁺ の 1 電子軌道関数の GRASP92[14] による計算結果をプロットしたものです。 上向きスピンの軌道は曲線で、下向きスピンの軌道はマークで示してあります。 この $N(n=4)$ 殻の軌道に関して、指摘すべきことは、軌道関数の大きさの最大値を与える動径距離がボーア半径

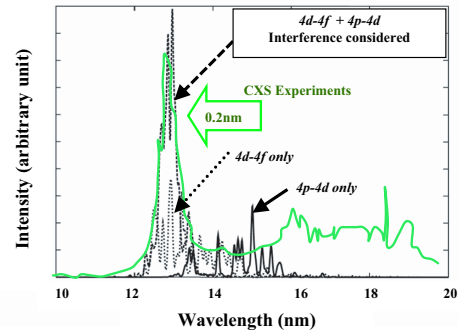


図 5: スズの 12 価イオン Sn¹²⁺ の発光スペクトル分布についての実験との比較。 緑色の実線: 電荷交換反応 $\text{Sn}^{13+} + \text{Xe} \rightarrow \text{Sn}^{12+} + \text{Xe}^+$ で生じた Sn¹²⁺ の発光スペクトルの実験値。 計算との比較のため実験値は短波長側に 0.2 nm だけ一様にシフトさせた。 黒い曲線は計算値。 破線: $4s^2 4p^5 4d^3 + 4s^2 4p^6 4d 4f \rightarrow 4s^2 4p^6 4d^2$. 点線: $4s^2 4p^6 4d 4f \rightarrow 4s^2 4p^6 4d^2$. 実線: $4s^2 4p^5 4d^3 \rightarrow 4s^2 4p^6 4d^2$. 計算値の表示に当たって 0.02 nm の自然幅と 0.02 nm の装置幅で畳み込み積分を施した。

を単位にして 0.8 程度ではほぼ一致しているということです。 軌道関数のレンジが一致するということは大きな配置間相互作用を持つためには必要な条件ですから、これらの軌道関数は条件を満たしています。 もうひとつの特徴は、ボーア半径を単位にして 0.2 ~ 0.5 の領域で、 $4p$ 軌道関数の符号が $4f$ 軌道関数の符号に対して反転していることです。 $4s^2 4p^5 4d^3$ の配置関数と $4s^2 4p^6 4d 4f$ の配置関数の重ね合わせは両者の和か差のいずれかですから動径距離の大きなところで建設的 (constructive) な重ね合わせが起こる時には内側で破壊的 (destructive) な重ね合わせが起こり、電子密度が外側に移動してエネルギー準位が上がります。 重ね合わせの符号が逆転すれば逆の現象が起きます。

極端紫外発光に係る電子遷移は、 $4s^2 4p^5 4d^3$ 配置と $4s^2 4p^6 4d 4f$ 配置の混合した電子状態と $4s^2 4p^6 4d^2$ 配置を持つ基底状態の間の電気双極子遷移によるものでしょうから、結局、上記の考察と合わせて遷移エネルギーが大きい側、すなわち、発光線の波長の短い側に遷移確率が集中すると考えることができます。

スズの 12 価イオン Sn¹²⁺ について、

GRASP92[14] と RATIP[16] を用いて、遷移強度の計算を行ってみました。図5に結果を示します。 $4s^24p^54d^3$ 配置と $4s^24p^64d4f$ 配置のあいだの配置間相互作用を考慮した場合と考慮しない場合の比較を行いました。1電子軌道関数は配置間相互作用を取り入れた MCDF 計算を行って求めました。その上で、求めた1電子軌道関数を固定して、 $4s^24p^64d^2 - 4s^24p^64d4f$ 遷移と $4s^24p^64d^2 - 4s^24p^54d^3$ 遷移の遷移強度を個別に計算した結果と、混合状態の基底状態への遷移の遷移強度を計算した結果を比較しました。図5から混合状態からの遷移では長波長側のスペクトルが殆ど消えていることがわかります。緑色の実線は、電荷交換スペクトロスコピーの実験結果です [9]。実験値を 0.2 nm だけ一様に短波長側にずらすと計算に大変良く一致することがわかりました。計算は実はインシュタインのA係数の分布のグラフであり、電荷交換スペクトロスコピーは実は電荷交換後に生成された上準位の分布のグラフなので、両者が一致するべきであるという物理学的根拠はないのですが、実際のところよく一致します。両者を本来の意味で比較するためには電荷交換過程の断面積を詳しく評価する必要がありますが、まだ、調べられた例はないようです。

さて、図5に見られた強いピークは、要するにどこからどこへの遷移と解すればいいでしょうか。 $4s^24p^64d^2 - 4s^24p^64d4f$ 遷移と $4s^24p^64d^2 - 4s^24p^54d^3$ 遷移が同時に可干渉的に起こっていますので、4s, 4p, 4d, 4f という1電子軌道の量子数で始状態を指定することはできません。配置間相互作用があるということはそういうことですから仕方ありません。しかし、このことは、今回の計算がプラズマ解析の一環として行われていることを考えると、ちょっと困ったことなのです。原子過程のデータはプラズマ解析のためのプラズマコードの入力になるのでデータの引き渡しが必要になります。データを引き渡すにはこのデータが何のデータであるかを示すラベルが必要になります。プラズマコードは1電子軌道の量子数で状態のラベル付をしている場

合が殆どなので、配置間相互作用を取り入れた原子データは厳密な意味では入力できないことになります。じゃあ、どうしたらいいの？ってことになりますが、しかし、1電子軌道概念はあまりにも便利であるが故に、これを外してコード化をするのは容易ではないかも知れません。

3. 超重元素の電子状態

比較的軽い超重元素 (Super Heavy Element) は原子炉で作ることができ、重い超重元素は加速器で作られます。始めに原子核ができてその周りに原子番号に等しい数の電子が束縛されて原子ができるのでしょうか。超重元素の原子ができたことはどのようにして確認するのでしょうか？化学的あるいは物理的な方法で確認するのでしょうか、その方法の中にレーザー光による共鳴イオン化スペクトロスコピー (Resonance Ionization Spectroscopy, RIS) が挙げられます。2003年に Sewtz and Backe et al.[17] はフェルミウム (Fermium, $Z = 100$) について、RISによりフェルミウム原子 (^{255}Fm) の電子状態の準位を初めて観測しました。超重原子の寿命は短いことが知られています。 ^{255}Fm の寿命は長い方なのですがそれでも半減期 (half-life) は 20.1 時間しかありません。RISの波長をゆっくりスキャンしていると原子がなくなってしまうので、どこかのあたりの波長で吸収が起こるのか、できるだけ正確に見積もる必要があります。

GRASP92[14] の様な MCDF コードは吸収線の波長を予言できるだけの精度を持っています。上記のフェルミウムの電子状態の準位の同定の際にもその力をいかんなく発揮しました。重原子や超重原子の基底状態付近の準位の励起エネルギーの計算精度については、Fritzsche[18] による議論がありますが、誤差を 0.1 eV の程度にまでは抑えられるとしています。超重原子の電子状態の計算は、できるとは言ってもなかなか大変です。いわゆる相対論効果は勿論、QED 効果も大きく寄与します。例えば、7s 軌道のセルフ

エネルギー (Self-energy) による補正は $Z = 100$ で 10 mV 位, $Z = 110$ で 200 mV 位と急激に増大します [18]. 開いた d 副殻や f 副殻を持っていますのでおびただしい数の副準位を持っています. 非常に近接した準位がたくさんあります. それから, 言わずもがなですが, 電子の数が多いので計算の規模が大きくなります. 超重原

表 1: ローレンシウム (Lr, $Z = 103$) の基底状態の電子配置と, 基底状態に最も近い 5 個の励起準位の電子配置, 基底状態からの励起エネルギー (cm^{-1}), そして光吸収強度 ($1/s$) の MCD F 法による計算値 [3].

Level Designation	J^P	Excitation Energy (cm^{-1})	Absorption Strength ($1/s$)
$7s^27p$	$1/2^-$	0	--
$6d7s^2$	$3/2^+$	1331	4.2×10^5
	$5/2^+$	4187	
$7s^27p$	$3/2^-$	8138	1.1×10^1
$7s7p^2$	$1/2^+$	20053	1.2×10^7
$7s^28s$	$1/2^+$	20405	3.7×10^7

子の電子状態の計算は, 関与する電子配置の数があまりにも多く, そして, 前節のような, どの配置が効いてどの配置が効かないといった物理サイドからの議論は殆ど不可能なので, 可能な電子配置を全て系統的に考慮して機械的に入れ巨大計算を行います. Fritzsche 等 [3] はローレンシウム (Lr, $Z = 103$) について, そのような計算を行い, 基底状態から上に向かって 30 個の準位の励起エネルギーと光吸収強度を求めました. 表 1 に基底状態とその直上の 5 個の準位についての計算結果を示します. 本稿の導入部でも述べたようにウラニウム (U , $Z = 92$) と比較して, 準位 $7s^27p$ と $6d7s^2$ が反転しています. 反転の理由については前述したように直感的な説明が可能なのですが, 数値的に実証するためには大きな計算が必要です. さらに, 直感的な説明ができればそれが正しいと考えるのも問題があるかもしれません. 最近の計算 [19] では,

$Z = 114$ の原子 (Unq) の基底状態の電子配置は $6d^{10}7s^27p^2$ と 1 価イオンの基底状態の電子配置は $6d^{10}7s^27p$ とされています. つまり, $Z = 103$ から Z が増加して 114 まで大きくなると, $6d$ 軌道に対する核引力ポテンシャルが大きくなって $6d$ 軌道は再び内側に引き込まれることがわかります. その結果 $6d$, $7s$, $7p$ は再び主量子数の大きさの順に並ぶこととなります. ローレンシウム (Lr, $Z = 103$) における準位 $7s^27p$ と $6d7s^2$ の反転についての a posteriori な説明はわかりやすいのですが, 他の効果との兼ね合いで見えるようになったり見えなくなったりする効果であり, Z の値がいくつになれば見える効果であるかということも含めて正確な数値計算を経なければ結論できないといえるでしょう.

4. まとめ

本稿では, 40 個程度以上の沢山の電子を持つ原子や原子イオンについて, 1 電子軌道モデルに基づく電子配置と電子配置間の相互作用の実際について解説をしました.

前回の稿のまとめで, 「原子の電子状態の計算を試みて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。」と書きましたが, 今回の稿が少し長くなってしまいましたので, 稿を改めて紹介したいと思います.

参考文献

- [1] 小池文博, しょうとつ, 第 6 巻 2 号 3 (2009).
- [2] 小池文博, しょうとつ, 第 6 巻 3 号 3 (2009).
- [3] S. Fritzsche, C. Z. Dong, et al., Euro. Phys. J. **D45**, 107 (2007).
- [4] E. P. Wigner, The Annals of Mathematics, Second Ser, **67**, 325 (1958).
- [5] H. S. Camarda and P. D. Georgopoulos (1983). Phys. Rev. Lett. **50**, 492 (1983).
- [6] J. von Neumann, and E. P. Wigner, Z. Phys. **30**, 467 (1929).
- [7] A.T. Le, T. Morishita, X.-M. Tong, and

- C.D. Lin, Phys. Rev. **A72**, 032511 (2005).
- [8] K. Nishihara, A. Sunahara, et al., Phys. Plasmas **15**, 056708 (2008).
- [9] H. Ohashi, H. Tanuma, et al., J. Phys. Conf. Ser. **58**, 235 (2007).
- [10] K. Nishihara et al., Proc. SPIE, **6921**, 69210Y (2008).
- [11] G. D. O' Sullivan and R. Faulkner, Opt. Eng. **33**, 3978 (1994).
- [12] G. O' Sullivan, A. Cummings, P. Dunne, P. Hayden, L. McKinney, N. Murphy, and J. White, *EUV Sources for Lithography*, edited by Vivek Bakshi (SPIE, Bellingham, WA, 2006), Chap. 5.
- [13] R.D.Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (Berkeley,1981).
- [14] F. A. Parpia, C. F. Fischer, et al., Comp. Phys. Communications **94**, 249 (1996).
- [15] F. Koike, submitted to HCI2008 Proceedings, (2008).
- [16] S. Fritzsche, F. Koike, J. E. Sienkiewicz, and N. Vaeck, Phys. Scr. **T80**, 479 (1999).
- [17] M. Sewtz, H. Backe, et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 163002. (2003).
- [18] S. Fritzsche, Eur. Phys. J. **D33**, 15 (2005).
- [19] Y. J. Yu, C. Z. Dong, et al., J. Chem. Phys. **128**, 124316 (2008).