原子衝突研究協会誌 2006年第3巻第1号

Journal of Atomic Collision Research

原子衝突研究協会 2006年1月15日発行 http://www.atomiccollision.jp/

しょうとつ

第3卷 第1号

目 次

総説「R matrix / MQDT 法による分子内殻励起機構の解明」(樋山みやび)	3
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 - 序文(市川行和)	18
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1回 ラザフォード散乱公式の実験的検証(市川行和)	19
第13回 原子衝突セミナー案内(原子衝突セミナー世話人)	23
2006年度原子衝突研究協会会長選挙および役員選挙の結果 (選挙管理委員会)	24
「しょうとつ」原稿募集	25
今月のユーザー名とパスワード	25

分子科学研究所 樋山 みやび Miyabi Hiyama, Institute for Molecular Science, <u>miyabi@ims.ac.jp</u>

平成17年10月11日原稿受付

1. 分野の背景

近年,放射光源や実験装置の発展により,内 殻領域での分子の励起状態の実験研究が急速 に進んでいる.放射光が高輝度になることによ り,より分解能の高い分子スペクトルが得られ るようになり,分子の内殻励起・イオン化につ いての詳細な情報が得られるようになった.ま た同時に,測定装置の改良により,対称性を分 離したスペクトルが得られるようになった.た とえば,角度分解イオン収量スペクトルは,光 によるイオン化の過程で0度と90度の角度方 向に出てくるフラグメントを測定することに より得られる分子の対称性ごとの吸収スペク トルである[1].

図1はShigemasa らにより測定された CO の Cls イオン化しきい値付近の角度分解イオン 収量スペクトルであるが,(b)は対称性が分離 されていないのに対し,(a) はΣとΠに分けられ ている[1].同様の実験は,二原子分子だけで なくアセチレンのような多原子分子について も行われている[2-4].

しかし、二原子分子のような単純な構造の分 子であっても、スペクトルの解析は容易ではな い. 中でも NO の内殻励起状態は、実験的によ く調べられているが、帰属がはっきりしていな い. 図 2 は Yagishita らによる NO の N1s から のイオン化しきい値近辺の吸収スペクトルで ある[5]. N1s にホールの空いた ${}^{1}\Pi$ と ${}^{3}\Pi$ のイ オン化しきい値よりも数 eV ほど高いところ



図 1 Shigemasa らによる CO の角度分解イオン収量 スペクトル[1]. (a) C1s のイオン化しきい値は、C K で示されている. 点線が Σ 対称性の断面積. 実線が Π 対称性の断面積. (b) Σ と Π の断面積の和.

に存在する共鳴が二つのピークからなってい る理由については,帰属をするための実験手法 の開発やモデル計算が行われているが,まだ確 定していない[5-9].

このピークには、イオン化しきい値よりもエ ネルギー的に高い位置にある中性の励起状態 が関与していると予想できる.このような中性 の励起状態は超励起状態と呼ばれている.物理 学辞典によると、超励起状態とは原子・分子の 励起状態のうち、基底電子状態から測った励起 エネルギーが、その原子・分子の電離エネルギ ーよりも大きいものをいう[10].物理学辞典の 定義によると、原子の共鳴も超励起状態の一種



図 2 NO の N1s からの内殻励起に対する角度分解 イオン収量スペクトル[5]. NO⁺(³П)と NO⁺(¹П)のしき い値のおよその位置を矢印で示してある. 太い実線 が P 対称性の断面積. 410 から 416 eV の間に大きな ふたつの共鳴を持つ. 一方, 細い実線がΣ 対称性の 断面積. 400 eV 付近に N1s から π^* への励起状態に 対応する鋭いピークを持つ.

になるが、一般には「超励起状態」という言葉は、 原子の場合にはあまり使われないようである. スペクトルの帰属ができない原因の一つは、こ の超励起状態と相互作用する連続状態の理論 的な取り扱いが難しいためである.

図3(a) に二原子分子の場合の超励起状態の 概念図を示す.イオン化しきい値よりも上に存 在する価電子励起状態は,超励起状態の一種で ある.また、イオンの励起状態に収れんする Rydberg 状態はイオン化しきい値を超えるの で超励起状態となる.原子の超励起状態はこの 二種類である.一方,分子の場合は振動励起が あるので,上記の超励起状態のうち,前者の価 電子励起状態はポテンシャル曲線として考え ると束縛状態になる場合と図3(a)に描かれて いるような解離状態になる場合がある.また, 後者の Rydberg 状態は、分子の場合、イオン励 起状態に収れんするタイプだけでなく,イオン 基底状態に収れんする Rydberg 状態も超励起 状態になりうる. 図3(a) に示すように、イオ ン基底状態に収れんする Rydberg 状態のうち エネルギー的に基底電子状態イオンの v = 0



図 3 (a) 一般の二原子分子 AB の超励起状態の概念 図.実線:イオン状態.破線:イオン状態に収れんす る Rydberg 状態と解離状態. Rydberg 状態は高い振動 順位のうちイオン化しきい値を超える状態が超励起 状態.また,イオン化しきい値を超えて連続状態に埋 もれた解離状態も超励起状態.



図3(b) 超励起状態を経由する動力学過程.

を超える振動励起状態が分子特有の超励起状 態である.イオン状態を N 電子系と表記する と,これらの超励起状態は,N+1 電子系となる. たとえば NO 分子の場合は,イオン状態は 14 (N = 14)電子系,中性状態は 15 (N+1 = 15)電子 系である.

超励起状態を経由する動力学過程の例を図 3 (b) に示す. 超励起状態に励起する方法とし ては,イオン状態に電子が衝突して中性になる 場合 (AB⁺+1 電子),基底状態に光を照射して 励起する場合 (AB + hv),励起した原子が別の 原子に衝突する場合 (A^{*} + B) などがある. 超 励起状態からの生成物としては,イオン(AB⁺), 中性解離(A+B),イオン化解離(A⁺ + B)などが ある. これらの組み合わせのうち,A^{*} + B → A + B⁺ + e はペニングイオン化,AB⁺ + e → A^{*} + B は解離性再結合と呼ばれている. なかでも, 解離性再結合は星間雲や惑星の上層大気にお いてイオンから中性分子を作る一つの重要な 過程として知られており、 $N_2 \diamond O_2$ の解離性再 結合はオーロラの発光過程に関与している.

もともとの超励起状態の定義は、中性の基底 状態から見たイオン基底状態よりも上にある 励起状態に対するものであるが、理論的な扱い では、N+1 電子系からみた N 電子系の基底状 態よりも上にある励起状態に一般化すること ができる.また、この総説で話題になる内殻励 起, とくに内殻イオン状態に収れんする Rydberg 状態は、もちろん価電子のイオン化し きい値から見れば超励起状態になる.しかし, イオン基底状態付近の価電子励起状態が 10~ 20 eV のエネルギー領域であるのに対し,多く の内殻励起は数100 eV以上離れたエネルギー 領域であるため,近似的にイオン基底状態付近 の価電子励起状態の影響を無視することがで きる. ここでは, 内殻イオン化をイオン化しき い値の基準として考え, エネルギー的に上にあ る状態を「超励起状態」として扱う.この応用 として、比較する実験条件との関係で、イオン 基底状態の影響を近似的に無視することがで きるような場合は、イオン第一励起状態をイオ ン化しきい値の基準として考えることも可能 である.理論的には、連続状態である N 電子 +1 電子の系と, 超励起状態である N+1 電子系 を同時に扱うことが問題である.

実験で測定されるスペクトルに含まれてい る情報は共鳴として現れる.したがって,共鳴 現象を理論的に扱い,実験スペクトルと比較す ることで,原子核,原子,分子の構造を得るこ とができる.原子核物理における理論の発展に よりこの共鳴現象の解析が行われてきた[11]. 散乱粒子が十分速い速度で散乱される場合,具 体的には共鳴状態につかまってから出て行く までの寿命が 1 フェムト秒よりも十分速い場 合は,N電子+1電子の系として,入射電子の ポテンシャル場中の一体運動とみなすことが できる.これは,「光学模型」と呼ばれる考え方 である.しかし,それよりも遅い反応になると, 散乱電子が標的粒子に近づいた状態である N+1 電子系における状態の影響を無視できな くなる. 1940 年代に,説明できないほど長い 寿命の共鳴を説明するために,複合核模型の考 え方が提唱された. R 行列法は複合核模型の一 種で,複素数を用いているため全体的に記述が 複雑になるという複合核模型の問題点を改良 した方法である.原子物理の分野では,原子核 物理の分野で使われた複合核模型の記述に電 子状態理論を用いることで,原子スペクトルの 共鳴と電子の励起状態の対応がつき,共鳴を分 類することができた[12].

具体的な複合核模型における内部領域の記 述の改良点は,緊密結合法(Close Coupling)に電 子相関 (Correlation) を取り込んだ Close Coupling Plus Correlation (CCPC と呼ぶ) とい う考え方である[13]. 緊密結合法は, 全系(N+1 電子系)の波動関数を孤立原子または分子(N 電子系)の内部自由度に関する固有関数系で展 開してその係数を求める際に、反応に重要ない くつかの自由度同士が相互作用するような条 件の下に,有限個の連立方程式を摂動法などの 近似なしに解く方法である. これに対して CCPC では、イオンコア (N 電子系) の電子と 出て行く電子の間の電子相関を N+1 電子系に 対する電子状態計算により取り込んでいる. CCPC の方法は主に二つに分類することがで きる. 一つは Schrödinger 方程式すなわち微分 方程式に基づく方法で、もう一つは Lippman-Schwinger 方程式すなわち積分方程 式に基づく方法である.前者の例としては、複 素 Kohn 変分法や R 行列法などがある. 複素 Kohn 変分法はR行列法と違って、出て行く電 子の波動関数を複素数で記述する.後者の例と しては, Schwinger 変分法があげられる. Schwinger 変分法は、形式上境界条件を考慮し た方程式を数値的に解くことになり,全体をガ ウス関数などで記述することができるという 利点を持つ. 今回, 内殻励起の解析に用いてい る R matrix / MQDT 法は, R行列法の応用の 一つである.

原子スペクトルに現れる共鳴状態は, 閉チャ ンネル共鳴と形状共鳴の二種類に分類するこ とができる.図3(a)で説明した超励起状態の うち, イオン励起状態に収れんする Rydberg 状 態は閉チャンネル共鳴の一種である.また, 形 状共鳴は文献[14] に詳しく説明されているよ うに, 衝突2体間ポテンシャルの形が原因の共 鳴である.

分子の場合は,実験装置が発達し細かい構造 が反映されるようなスペクトルが測定される ようになると、核の運動、すなわち振動・回転・ 解離の効果を無視するわけにはいかない.核の 運動を考慮する方法については,まだ開発途中 であり、効果的な方法は決まっていない. 筆者 は, 共鳴のポテンシャル曲線とイオン化の寿命 を分子の構造ごと(2原子分子の場合は核間距 離ごと)に求めてから、核の動力学の計算を行 うという立場で分子のスペクトルを解明する という手順を考えている.この研究では、動力 学計算に必要なパラメータ, すなわち, ポテン シャル曲線と寿命幅のデータを R matrix / MQDT 法により求めることに重点をおいてい る. 特に内殻励起のスペクトルの場合には、こ のポテンシャル曲線がスペクトルを解釈する うえで大変重要な役割を果たす.

次の2章では、基本となる R 行列法と、R行列法を量子欠損理論(MQDT)と組み合わせた R matrix / MQDT 法について紹介する.

2. 研究紹介

R matrix / MQDT 法は, R 行列法と量子欠損 理論(Multi-channel Quantum Defect Theory: MQDT と呼ぶ)を組み合わせた方法である. R matrix / MQDT 法の基本となる R 行列法は, 上記のように CCPC の一種で, Wigner により 核物理における共鳴反応を調べるために導入 された[15,16]. その後, 原子・分子物理におけ る放射光を用いた実験スペクトルの解析や電 子・原子衝突, 電子・分子衝突の断面積の計算 に用いられるようになった[17,18].

2-1. R行列法について

R 行列法の基本的な考え方は, 電子の動径座 標に対して, 空間を二つに分け, 内側と外側で 異なる基底で波動関数を展開し境界において 両者を接続することにある[17-19]. R 行列半径 と呼ばれるある距離 r₀ より内側を内部領域, 外側を外部領域とする.

内部領域の波動関数は完全系で展開されて いればよいのであるが、分子の系ではN+1電 子系の電子状態計算を行い R 行列半径での電 子波動関数を決める方法が一般的である[17]. $r = r_0$ において

$$df_{ik}/dr = 0 \tag{2-1-1}$$

を境界条件とする内部領域における完全系 Ψ_k を導入する.

$$\Psi_{k} = A \sum_{i} \psi_{i} r^{-1} f_{ik} + \sum \Phi_{j} c_{jk} \qquad (2-1-2)$$

 Ψ_k のエネルギー固有値は ε_k である.

$$(H - \varepsilon_k)\Psi_k = 0 \tag{2-1-3}$$

実際には、($\Psi_k \mid H \mid \Psi_k$)₁を対角化するように Ψ_k を選ぶ.ただし、(...)₁は内部領域内 $r = r_0$ まで の積分を表す.さらにこの波動関数は内部領域 で規格化されている.

あるエネルギーEでの全系の波動関数 Ψ_E は,

Eに依存しない関数 Ψ_k で展開することができる.

$$\Psi_E = \sum_k \Psi_k A_{kE} \qquad (2-1-4)$$

$$(H-E)\Psi_E = 0 \tag{2-1-5}$$

HはN+1 電子系のハミルトニアンである. 式(2-1-2)と(2-1-4)から

$$\Psi_E = A \sum_i \psi_i r^{-1} F_{iE} + \sum \Phi_j C_{jE}$$

と書ける. ただし, F_{iE} と C_{jE} はそれぞれ,

$$F_{iE} = \sum_{k} f_{ik} A_{kE}$$
 (2-1-6a)

$$C_{jE} = \sum_{k} c_{jk} A_{kE}$$
 (2-1-6b)

である.

 $r = r_0$ において(2-1-1)の境界条件を課すこと により、 A_{kE} は次のような形になる.

$$A_{kE} = \left(\varepsilon_k - E\right)^{-1} \sum f_{ik}(r_0) F'_{iE}(r_0) \qquad (2-1-7)$$

 $F'_{i E}(r)$ は $F_{i E}(r)$ の動径座標に対する微分である. $r = r_0$ における動径波動関数 $F_{i E}(r_0)$ は,式 (2-1-6)と(2-1-7)から,

$$F_{iE}(r) = \sum_{i'} \sum_{k} f_{ik}(r_0) \left(\varepsilon_k - E\right)^{-1} f_{i'k}(r_0) F_{i'E}'(r_0)$$
(2-1-8)

と表される.

*F_i_E(r)と F'_{i' E}(r)*の比を R 行列と定義すると, R行列の要素

$$R_{i\,i'}(E) = F_{i\,E}(r_0) / F_{i'\,E}'(r_0)$$

= $\sum_k f_{i\,k}(r_0) (\varepsilon_k - E)^{-1} f_{i'\,k}(r_0)$ (2-1-9)

を用いて、 $r = r_0$ で内部領域の動径方向の波動 関数を外部領域へ滑らかにつなぐことができ る.

一方で,外部領域では,線形独立な外部波動 関数を次の形に書くことができる.

$$\Psi_{i'} = \sum_{i} \psi_i r^{-1} P_{ii'}(r) \qquad (2-1-10)$$

 $P'_{ii'}(r) は P_{ii'}(r) の動径座標に対する微分であり、$ 関数の連続性から

$$P_{ii'}(r_0)/P'_{ii'}(r_0) = F_{iE}(r_0)/F'_{i'E}(r_0) = R_{ii'} \quad (2-1-11)$$

であるので,外部波動関数は R 行列を用いて 記述することができる.

*i*と*i*'は、チャンネルを表す.ここで言うチャンネルとは、出て行く電子がどのイオン状態からどのような角運動量を持って出てきたかを表す.たとえば、NOの計算で4つのイオン状態(${}^{1}\Sigma^{+},{}^{3}\Sigma^{+},{}^{3}\Pi,{}^{3}\Delta$)と出て行く電子の6種類の角運動量(s,p,d 波など)を考える場合、チャンネルは1から24まである.*i*=1はイオン状態 ${}^{1}\Sigma^{+}$ とs波、*i*=2はイオン状態 ${}^{1}\Sigma^{+}$ とp波、*i*=3はイオン状態 ${}^{1}\Sigma^{+}$ とd波、となる.

束縛状態の場合, P_{ii} は漸近領域 r が無限大のとき0になる. $r_0 < r$ の漸近領域において出て行く電子の運動エネルギー $(E - E_+)$ が正であれば原点正則と非正則クーロン関数 s と c の線形結合で表す.

$$P \sim s + K_{\rm phy} c$$
 , $E - E_+ > 0$ (2-1-12a)

$$\sim 0$$
 , $E - E_+ < 0$ (2-1-12b)

*K*_{phy} は散乱の K 行列である.後に出てくる内部 K 行列と区別するため、ここでは添え字をつけた形で表す.(2-1-11)と(2-1-12a)から,K 行列は R 行列とクーロン関数で記述することができる.

$$\boldsymbol{K}_{\text{phy}} = \left[\boldsymbol{C} - \boldsymbol{R}\boldsymbol{C}'\right]^{-1} \left[\boldsymbol{S} - \boldsymbol{R}\boldsymbol{S}'\right]$$
(2-1-13)

S, *C*, *S'*, *C'* は対角行列であり,対角要素は*r* = *r*₀における*s*, *c*, *s'*, *c'* である. *s'* と *c'* は*s* と *c* の *r* に対する微分である. *K*_{phy} はエネルギーの関数である.

よく知られているように、1 チャンネルで共 鳴が一つ(孤立共鳴)の場合、位相差 δ のエネ ルギー依存性はBrite-Wignerの共鳴公式で与え られる[15].

$$\tan[\delta(E) - \delta_0] = \Gamma/2(E_0 - E)$$
 (2-1-14)

ここで、 v_0 は共鳴のエネルギーに依存しない部 分からの位相差、 E_0 は共鳴の位置、 Γ は半値幅 である. 多チャンネルの場合は、 K_{phy} 行列を対 角化して得られる固有位相 v_n の和 $\Delta(E)=\Sigma_n$ $v_n(E)$ が共鳴を与える[20].

$$\Delta(E) = \Delta_0 + \tan^{-1} \left[\Gamma / 2(E_0 - E) \right]$$
 (2-1-15)

したがって,固有位相の和を式(2-1-15)にフィ ッティングすることにより共鳴の位置と幅が 決まる.

R 行列法は、価電子イオン化しきい値よりも 上にある共鳴の解析に大変有効であることは すでにいくつかの分子についての計算例によ り示されている.実際, Rabadàn と Tennyson は、R 行列法から共鳴の幅と位置を求め、核間 距離ごとの計算を行い、NOの量子欠損とイ オン化しきい値よりも上にある $^{2}\Sigma^{+}$, $^{2}\Pi$, $^{2}\Delta$ -対称性のポテンシャル曲線を報告した[21].図 4 は、Rabadàn と Tennyson による NO の $^{2}\Pi$ の ポテンシャル曲線である.しきい値よりも下の ポテンシャルについては、中性の NO の計算で 得られる価電子励起状態に対応する CI 解をプ ロットしている.

Rabadàn と Tennyson によるポテンシャル曲 線については, NO の振動回転の実験データ [22,23]を反映するように位置の補正が行なわ



図 4 R 行列法による NO(²Π)のポテンシャル曲線 [21]. 太い実線が NO のイオン基底状態 NO⁺(X¹Σ⁺). 細い実線は, 3-6sσ と 3-6 pσRydberg 状態. *が計算 値点.NO⁺(¹Σ⁺)より上にある破線が共鳴状態.NO⁺(¹Σ⁺) より下にある*は CCPC 解 (つまり内部領域での CI 計算の固有値).

れている. 補正されたポテンシャル曲線は, 解 離性再結合過程の断面積の計算に用いられて いる[24]. この方法における問題点は、イオン 化しきい値より上のエネルギーにおける計算 の途中に必要となる共鳴形状の数値計算の限 界にある. Rabadàn と Tennyson による NO の 計算の場合,計算可能な Rydberg 状態の主量子 数はn=4 が上限である. 彼らの数値計算をそ のまま高い主量子数の Rydberg 状態に拡張し て、そのエネルギー準位を探しだすのはそれほ ど易しくはない. そこで, 近似的に Rydberg 状 態のおよその位置を求めてから,その近傍で正 確な準位を求める、という手順を取るために、 R matrix / MQDT 法では, Rydberg 状態のおよ そのエネルギー値を決める方法を提唱した [25,26].

2-2. R matrix / MQDT について

量子欠損理論(QDT)は、陽イオンの場にお ける一電子の運動を記述する散乱理論を束縛 状態の領域に拡張した理論である.一電子の動 径座標に対して、空間を内部領域と外部領域に 分け、内部領域は「量子欠損」という物理量で 記述する.よく知られているように、水素原子の場合イオン化しきい値を E_{ion} とすると、主量子数nを用いて、

$$E_n = E_{\text{ion}} - 1/2n^2$$
 (a.u.) (2-2-1)

と書くことができる.

ー般の原子の場合は、内部領域において一電 子は、クーロン場からのずれを感じる. クーロ ン場による位相からのずれを $\pi\mu$ とすると、内 部領域での運動エネルギー $\varepsilon = E - E_{ion}$ をもつ 電子の全波動関数 $F(\varepsilon,r)$ は、線形独立な関数 $f(\varepsilon,r)$ と $g(\varepsilon,r)$ を用いて、

$$F(\varepsilon, r) = f(\varepsilon, r) \cos \pi \mu - g(\varepsilon, r) \sin \pi \mu \quad (2-2-2)$$

と表すことができる. ただし, *r* は動径方向の 座標, *f*(*ε*,*r*)は原点で 0 になる解で, *g*(*ε*,*r*)は原 点で発散する解である.

ε<0の場合,

$$\beta/\pi = \left(-2\varepsilon\right)^{-1/2} \tag{2-2-3}$$

に対して, *f*(*ε*,*r*)と *g*(*ε*,*r*)の *r* が遠いところでの 漸近形は, *r* 無限大で発散する関数*v* と減衰す る関数*o*を用いて, それぞれ

$$f(\varepsilon, r) \to \upsilon \sin \beta - \varpi \cos \beta \qquad (2-2-4a)$$
$$g(\varepsilon, r) \to -\upsilon \cos \beta - \varpi \sin \beta \qquad (2-2-4b)$$

と書くことができる.したがって,式(2-2-2) と(2-2-4)からrが遠いところでF(*ɛ*,*r*)の形は,

$$F(\varepsilon, r) \to \upsilon \sin(\beta + \pi \mu) - \varpi \cos(\beta + \pi \mu)$$
(2-2-5)

となる. 束縛状態の条件式(2-1-11b)のように, $F(\varepsilon,r)$ がrの遠いところで0になるためには,vの係数である $\sin(\beta + \pi\mu)$ が0になる必要があ るため, $\beta/\pi + \mu = n$ (nは整数)が得られる. こ の条件を満たすときのエネルギーEが Rydberg 状態のエネルギー準位 E_n であり、軌道角運動 量 lをふくむ位相のずれ μ_l を用いて、

$$E_n = E_{\text{ion}} - 1/2(n - \mu_l)^2$$
 (a.u.) (2-2-6)

と書くことができる. μを量子欠損と呼ぶ. 量 子欠損のエネルギー依存性は一般に小さい.

分子の Rydberg 状態になると、量子欠損は 分子の構造と対称性に依存するので、二原子分 子の場合、核間距離を ρ 、対称性をまとめて Λ とすると、Rydberg 状態のエネルギーは、

$$E_{n\Lambda}(\rho) = E_{\rm ion}(\rho) - 1/2(n - \mu_{\Lambda}(\rho))^2$$
(a.u)
(2-2-7)

となる.

外部領域の波動関数は原点正則と非正則ク ーロン関数 f と g の線形結合で表される.

$$F(r) = f + Kg \tag{2-2-8}$$

 1 チャンネルの場合は、そのチャンネルが束縛 状態の条件を満たすとき、量子欠損と K に対 して、

$$K + \tan \pi \mu = 0 \tag{2-2-9}$$

の関係が得られる.

考慮するイオン化しきい値が複数ある場合, 多チャンネルの扱いとなるので,*K*は行列にな る(多チャンネル量子欠損理論 MQDT).この とき,式(2-2-8)の $f \ge g$ は対角行列になる.K 行列は,エネルギー ε の関数となり,ここでは, このK行列を「内部K行列」と呼ぶ.内部K 行列とエネルギー $\varepsilon = E - E_{ion}$ が正の場合に定 義される K_{phy} の関係は,

$$\boldsymbol{K}_{\text{phy}} = \boldsymbol{K}_{\text{oo}} - \boldsymbol{K}_{\text{oc}} \left[\boldsymbol{K}_{\text{cc}} + \tan \beta \right]^{-1} \boldsymbol{K}_{\text{co}} \quad (2-2-10)$$

である[27]. ここで, o と c はそれぞれ開チ ャンネルと閉チャンネルを表す. 開チャンネル というのは、全エネルギーEがイオン状態より も上にある場合のそのイオン状態に対応する. たとえば、イオンの基底状態と第一励起状態の 間に全エネルギーがある場合、イオン励起状態 は閉チャンネルとなるが、イオン基底状態は開 チャンネルとなる. Kcc が閉チャンネルに収れ んする Rydberg 状態に対応する共鳴を与える. Koo は実験の吸収スペクトルでの Rydberg 状態 以外のバックグラウンドを与える.また、Koc は開チャンネルと閉チャンネルの間の相互作 用、つまりイオンの励起状態に収れんする Rydberg 状態とイオン基底状態との間の相互 作用を与える.

式(2-2-10)の*β*は式(2-2-3)で与えられている ように全エネルギー*E*の関数である.

$$\beta(E) = \pi \left(2(E_{\rm ion} - E) \right)^{-1/2}$$
(2-2-11)

 E_{ion} は閉チャンネルのイオン化しきい値である.

MQDT は、実験値などから得た量子欠損を 用いて Rydberg 状態の波動関数を作る、または 実験や電子状態計算から得た低い主量子数の Rydberg 状態の量子欠損を用いて、高い主量子 数の Rydberg 状態のポテンシャルを予測する などに使われる.したがって、量子欠損は既知 である必要がある.さらに振動を考慮する分子 の場合には、分子の構造に依存する量子欠損が 得られている必要がある.

R matrix / MQDT 法は, この量子欠損の核間 距離依存性を得るために用いることができる. 内部 K 行列を R 行列から決め, 量子欠損との 関係を用いて, 通常の量子化学計算では容易に 求めることができない分子の Rydberg 状態の ポテンシャル曲線を決める.

R matrix / MQDT 法では,内部領域について は,R行列法と同じ方法を用いる.先ず非経験 的配置間相互作用法によりイオン状態の断熱 ポテンシャルを求め,次に Rydberg 状態を記 述するために,クーロン関数を R 行列半径ま でガウス関数で展開した拡がった基底関数を 加えて、中性分子の CI 計算から R 行列を求め る. R 行列が得られた後に量子欠損を決める方 法としては、式(2-1-12b)の境界条件を用いて束 縛状態を求める方法と、MQDT 法のように内 部 K 行列を計算する方法がある. Rabadàn と Tennyson は前者の方法で NO の量子欠損を決 定しているのに対し、後者が R matrix / MQDT 法で用いている方法である.

R matrix / MQDT 法では, MQDT で定義され た内部 K 行列を用いる.外部領域では,ある エネルギーE に対して R 行列で記述した波動 関数を原点正則と非正則なクーロン関数 *f* と *g* の線形結合で表現した波動関数へ接続し,内部 K 行列 *K* を決定する.内部 K 行列と R 行列は, 以下のような関係にある.

$$\boldsymbol{K} = \left[\boldsymbol{G} - \boldsymbol{R}\boldsymbol{G}'\right]^{-1} \left[\boldsymbol{F} - \boldsymbol{R}\boldsymbol{F}'\right] \qquad (2-2-12)$$

F, G, F', G'は対角行列であり, 対角要素は r = r₀ における f, g, f, g' である. f' と g' はf と g の r に対する微分である. K はエネルギーの関 数であり K_{phy} と式(2-2-1)の関係にある.

式(2-2-1)の K_{cc} + tan β が 0 になる Eが, それ ぞれのイオン状態に収れんする Rydberg 状態 のエネルギー値となる. たとえば, イオン状態 が二種類の場合は,

$$\det \begin{pmatrix} \boldsymbol{K}_{cc}^{11} + \tan \beta_1 \boldsymbol{I} & \boldsymbol{K}_{cc}^{12} \\ \boldsymbol{K}_{cc}^{21} & \boldsymbol{K}_{cc}^{22} + \tan \beta_2 \boldsymbol{I} \end{pmatrix} = 0$$
(2-2-13)

からβが得られる. Ιは単位行列である.

NOのイオン基底状態近辺の価電子超励起状 態の場合について,Rmatrix/MQDT 法による 計算結果を示す.図5はNO(²Σ⁺)の基底状態の 平衡核配置 $R = 2.175 a_0$ における,NO⁺(¹Σ⁺)に 収れんするσ-Rydberg 系列の量子欠損である. 図5の横軸にある E_{ion} は,NOのイオン基底状 態 NO⁺(¹Σ⁺)の $R = 2.175 a_0$ におけるしきい値で ある.計算では,正接関数が得られるので,量

子欠損の値に直した場合,±1の自由度が残る. そこで、実験値も計算値も±0.5の間に入るよ うに調整した. ■が実験値である. 実験値は Rydberg 状態の振動準位がv = 0の場合の量子 欠損である.計算値は NO($^{2}\Sigma^{+}$)の平衡核配置 R = 2.175 a₀ における値である. 〇は Rabadàn と Tennyson のR行列法による4つのイオン状態 $({}^{1}\Sigma^{+}, {}^{3}\Sigma^{+}, {}^{3}\Pi, {}^{3}\Delta)$ を考慮した計算値[21] である. Rabadàn と Tennyson は、内部領域に 対してはNとOの基底関数にスレーター関数 を用い、4つのイオン状態 $({}^{1}\Sigma^{+}, {}^{3}\Sigma^{+}, {}^{3}\Pi, {}^{3}\Delta)$ を求めるため、 4σ から 6σ までの分子軌道に 8 電子入れる電子配置(4σ5σ1π2π6σ)⁸を考慮 した CI 計算を行った. 彼らは, Rydberg 電子 の記述に対しては6種類の部分波を用い,中性 の状態を計算し、R行列を求め、量子欠損を決 定している[21].

一方, R matrix / MQDT 法では, (2-2-12)を使

って K 行列を計算し, βを決める. ただし, イ オン状態が 4 つの場合なので, 式(2-2-13)の 4 ブロック×4 ブロックの行列の対角要素には それぞれのイオン化しきい値が入り,βιを得る のは容易ではない. この式をみたす正確なβ を探し出すよりも、Rydberg 状態のおよその位 置を求めるために、K行列の非対角要素がそれ ほど大きくないと仮定して異なるイオン状態 の間の相互作用を無視する近似を用いた. 内部 K 行列のうち K_{cc} を含む行列部分を取り出し, 異なるイオン状態のチャンネル間の相互作用 を無視する近似計算を行うことにより, NO の 場合は4種類のイオン状態にそれぞれ収れん する Rydberg 状態の量子欠損を得ることがで きる. ただし, 今考えているエネルギー領域で は、4種類のイオン状態はすべて閉チャンネル になっているので,具体的には,

$$\det \begin{pmatrix} \mathbf{K}_{cc}^{11} + \tan\beta_1 \mathbf{I} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{K}_{cc}^{22} + \tan\beta_2 \mathbf{I} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{K}_{cc}^{33} + \tan\beta_3 \mathbf{I} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{K}_{cc}^{44} + \tan\beta_4 \mathbf{I} \end{pmatrix} = 0 \quad (2-2-14)$$

を満たす β_1 を求めることになる.式(2-2-14)の 添え字の番号はそれぞれ4つのイオン状態($^{1}\Sigma^{+}$, $^{3}\Sigma^{+}$, $^{3}\Pi$, $^{3}\Delta$) に関係する行列であることを示 す.

さらに、 β_1/π のうち、式(2-2-11)をみたす *E* は Rydberg 状態のエネルギー E_{ryd} となり、この とき、 β_1 と量子欠損 μ は

$$\beta_1(E_{\rm rvd}) = \pi(n-\mu)$$
 (2-2-15)

の関係にある. nは主量子数である. 与えられた Eに対して式(2-2-12)の $-\beta_l/\pi$ をプロットしたのが図 5の実線である.

図 5 の実線のデータは、Rabadàn と Tennyson の計算と同じ計算条件で決めた R 行列を用い て計算したので、 $-\beta_1/\pi$ の値に、Rabadàn と Tennyson の量子欠損が乗ると期待できる. R matrix / MQDT 法による結果を見ると, $E - E_{ion}$ が-0.08 よりも大きいところで, s 波の- β_i/π は急にジャンプする. これは, エネルギーの低いところでは, s 波の- β_i/π のみで分子の異方性を記述されていたが, -0.08 よりも大きいエネルギーでは, s と d 波の両方で記述されているためであることがわかる. この二つの波はかなりの割合で混ざるためこのようなジャンプがおこる. s 波と d 波の混合は「s-d mixing」として知られている.

このように同じイオン状態のブロック内だ けで対角化して決めた量子欠損によるポテン シャル曲線を,ここでは「透熱ポテンシャル曲 線」と呼ぶ.



図5 NO⁺(¹Σ⁺)に収れんするσ-Rydberg 系列のNO(X) の平衡核配置 R = 2.175 a₀ における量子欠損. 横軸 は、NO⁺(¹Σ⁺)からのエネルギー差. ■は実験値[28-31]. 量子欠損が 0.5 の範囲内に収まるように、sσ と pσ 対称性の量子欠損は実験値から 1 を引いたものを使 用. 〇は Rabadàn と Tennyson の R 行列法による 4 つのイオン状態 (¹Σ⁺, ³Σ⁺, ³Π, ³Δ) を考慮した結 果[21]. 実線が、R matrix / MQDT 法による計算結果 [26].

図 6 は、R matrix / MQDT 法による NO の $^{2}\Pi$ の透熱ポテンシャル曲線である. 図 6 では複雑 になることを避けるために、4 種類のイオン状 態に収れんする Rydberg 状態のうち $^{1}\Sigma^{+}$ と $^{3}\Sigma^{+}$ に収れんする Rydberg 状態の主量子数が n = 5までのポテンシャル曲線を描いている.

図4との違いは、イオン励起状態に収れんす る高い主量子数の Rydberg 状態のおよその位 置が得られていることにある. R 行列法でも、 それぞれのイオン状態ごとに収れんする Rydberg 状態を束縛状態として計算すれば、似 たような結果が得られるのではないかと思う が、このような方法はあまり R 行列法の計算 には用いられていないようである.

R matrix / MQDT 法の別の特徴は,理論計算 のみからイオン化しきい値より下にある Rydberg 状態と価電子励起状態の断熱ポテン シャル曲線の決定ができることにある.今まで, イオン化しきい値よりも下のエネルギー領域 の Rydberg-価電子励起状態間の相互作用につ いては,実験値から決める方法[32]または CI



図 6 NO(²П)の p*π*-Rydberg 状態と価電子励起状態 (B と L)の透熱ポテンシャル曲線[26].

計算との組み合わせによる方法[23]が報告さ れている.いずれにせよ実験値を基にする方法 には膨大な実験データが必要であるので, Rydberg状態の振動回転のデータがある場合に しか使えない.

実際に NO の場合, これらの方法は詳細な実 験データが得られている ²П 状態の場合にし か使われていない. そこで, NO の ²П 状態の ポテンシャル曲線を R matrix / MQDT 法によ り求め,実験値を用いた結果と比較した[33].

図7にR matrix / MQDT 法により決められた価電子励起状態と Rydberg 状態の間の相互作用を考慮した NO の $^{2}\Pi$ 対称性の断熱ポテンシャル曲線を示す.

式(2-2-11)の $\beta(E)$ をエネルギーに対して描く と,価電子励起状態が存在するエネルギー付近 で散乱の位相差 $\delta(E)$ のように π だけジャンプす る.そこで,散乱の位相差から共鳴の位置と幅 を決めるフィッティングと同じ手続きを行い, 幅 Γ を決めた.幅 Γ から価電子励起状態(v)と n-Rydberg 状態の間の相互作用を求め,それぞ れの核間距離ごとに,相互作用が存在しないと きの Rydberg 状態と価電子励起状態のエネル ギー準位が交差するところで,この相互作用に より分裂するとして図 7 の断熱ポテンシャル



図 7 NO(²Π)の pπ-Rydberg 状態と価電子励起状態 (B と L)の断熱ポテンシャル曲線[33].

を決めた.

Gallusser と Dressler により, n = 3 Rydberg 状態と B 状態の間の相互作用は, 1383 cm⁻¹, L 状態との相互作用は 549 cm⁻¹と報告されている. これに対して, R matrix / MQDT 法では, それぞれ 2042 cm⁻¹ と 905 cm⁻¹ となった[33]. これらの相互作用の値は,図7において,核間距離がおよそ 2.4 a_0 と 2.7 a_0 付近の,ちょうど ポテンシャル曲線が反発しあっているところの n = 3 Rydberg 状態とBまたはL 状態のポテンシャルエネルギーの差にだいたい対応している.

2-3. 内殻励起への応用

今まで分子の内殻励起の解析に使われてき た主な理論計算方法は,STEX(Static Exchange) 法である[34,35]. ここで言うSTEX法とは,イ オンコアを一つの参照電子配置で記述し,励起 電子を一つの励起軌道で記述するHartree-Fock 計算である.イオン化しきい値より上の場合に は,放出電子も一つの励起軌道で記述すること により,実際は連続状態であるが束縛状態で代 用する近似となっている.イオン化しきい値よ り下のエネルギー領域では,n=5くらいまで の Rydberg 状態の量子欠損を求めることがで きる.小さい分子に対しては R 行列計算のよ うな高精度の計算ができるため, Rydberg 状態 のエネルギー準位を決める方法や共鳴の原因 を探る方法としては STEX 法では物足りない が,有機分子など他の方法ではまだ計算できな いような大きな系では STEX 法はよく使われ ている.

近年, CCPC の方法の一種である Schwinger 変分法を用いて, いくつかの分子に対して, イ オン化しきい値より上にある共鳴の解析が行 われるようになった[36,37].下に紹介するよう に, NOの N1s からの内設励起吸収スペクトル は Lin と Lucchese により Schwinger 変分法を 用いて計算されているが, 依然として帰属の問 題が残されている[7]. そこで, R matrix / MQDT 法は上記のように価電子励起状態の解析に対 する有効性は証明されているので, 内設励起状 態の Rydberg 状態と共鳴の解析を行った.

上記の NO の価電子励起に対する計算では, R 行列を求めるために Tennyson らにより開発 されたプログラムコードを用いたが,他の電子 状態のプログラムコードを使った経験からす ると,分子の核間距離がそれほど長くないにも かかわらず分子軌道計算の収束性が悪くなる, CI 計算が遅いアルゴリズムである,CI 計算に 適した軌道空間が選びにくい,CI 空間の選び 方に自由度がないなどの問題点があることが わかった.これらの問題は,多原子分子やさら に高い励起状態にプログラムコードを適用す る際の制限となる.そこで,内殻励起問題の計 算にも対応できるように,より汎用的な励起状 態 CI 計算プログラム GSCF3[38]に基づき新た に作られた GSCF4R を CCPC 計算に用いた.

GSCF4R は CI 計算プログラム GSCF3 を利 用して R 行列を計算するように全面的に改良 したプログラムである[39]. 基本的には, R 行 列の境界の内側のみの分子積分を使った CI 計 算から必要なイオン状態(N 電子系)を求め, 次に Rydberg 状態の基底関数を加えて N+1 電 子系の CI 計算を行う際に,多電子励起状態を

表 アセチレンのClsからの内殻励起についてSTEX 法と R matrix / MQDT 法の比較[40]. 実験値(Exp): unpublished data by Adachi, Kosugi, Shigemasa, and Yagishita.

	STEX	Exp. [34]	R-matrix/ MQDT
$1\pi_8^{+}(V)$	4.165	~5.5	4.476
$3\sigma_0^*(V)$		~3.2	3.228
$3s\sigma_k$	3.054	3.40	3.504
$4s\sigma_{\pm}$	1.383	1.53	1.416
5sa,	0.791	0.90	0.952
$6s\sigma_{\chi}$			0.612
7so ₁			0.429
Sso.			0.313
3da,	1.851		1.228
4da j	0.896		0.759
5da,			0,509
6da,			0.364
3dπ,	1.372	1.51	1.320
4dπ ²	0.748	0.60	0.635
5dπ _a		0.43	0.426
6dπ _a		0.31	0.307
3001	2.671	2.31	2.380
4pσ ₁	1.248	1.22	1.186
5pg1	0.730	0.74	0.678
6pa1		0.44	0.448
7ρσ ₁			0.319
Зрла	2.227	2.39	2.513
4pπ ₁	1.119	1.15	1.238
5ρπ1	0.672	0.67	0.702
6pπ ₁		0.43	0.461
70π.		0.31	0.328

扱うための相関項を考慮するものである.

また,GSCF4R の特徴の一つは,内殻にホ ールを持つ状態に最適化した軌道空間を作る ことができることにある.これにより,内殻励 起のR行列を得ることができるようになった. さらに基底状態から CCPC 解(つまり CI の解) への遷移双極子を計算することができるので, 例えば NO の光吸収スペクトルに現れる各共 鳴ピークの強度を比較することができる.

2-4. 結果: 内殻吸収スペクトルの解析

2-4-1. アセチレンの Cls 内殻励起の項 値[40]

イオン化しきい値よりも下の問題の具体例 としては, Rydberg 準位がある.特に多原子分 子の吸収スペクトルに現れる Rydberg 準位の 帰属には,理論計算が参考になる.

表はアセチレンの Cls のイオン化しきい値 よりも下にある状態の項値を eV の単位で示 している.項値はイオン化しきい値からのエネ ルギー差である.

アセチレンの場合, イオン化しきい値よりも 下には, 価電子空軌道 $(1\pi_g \ge 3\sigma_u)$ への二つ の励起状態と Rydberg 状態が存在する.表に は, R matrix / MQDT の結果だけでなく, 実験 値と STEX の結果も載せてある.STEX 法は, 低い Rydberg 状態のエネルギー位置を計算す ることができるので, Rydberg 系列の帰属に使 われている.表に示してあるように, 主量子数 が5くらいまでは, STEX 法でも精度よく計算 することができる.

R matrix / MQDT 法の特徴の一つは,価電子 の空軌道への励起状態も計算できることにあ る.表より,R matrix / MQDT 法をもちいた二 つの価電子励起状態の計算値は,実験値をだい たい再現していることがわかる.一方,R matrix / MQDT 法のもう一つの特徴は,高い Rydberg 状態まで苦労なく計算できることにある.表で in=7 まで示してある.

2-4-2. NO の N1s の内殻励起吸収スペク トル[41]

イオン化しきい値よりも上の問題に対応す る具体例として,帰属の確定していない NO の 内殻励起スペクトルを解析した結果について 紹介する.図2に見られるように,イオン化し きい値よりも上にある共鳴のスペクトルは, N1sにホールを持つ ³ Π と¹ Π のイオン化しきい 値 (410.3 eV, 411.8 eV)よりも数 eV ほど 高いところに存在し,412 eV と 414 eV 付近 の二つのピークからなっている.二つのピーク のエネルギー差は約 2 eV であり,一方で ³ Π と¹ Π のイオン化しきい値の差が 1.5 eV と,ピ ークのエネルギー差に近いため,このピークの 分裂は,イオンコアの ³ Π と¹ Π に起因すると考 えられた.

エネルギー的に考えられる中性の励起状態 は、内殻の Nls から 1 電子が σ^* に励起した状 態と予想できるので、低いほうのピークは



図 8 NO の N1s から σ^* への励起に対する電子配置 (わかりやすくするためスピンの固有状態ではない)

NO⁺(³П) + σ^* ,高いほうのピークは NO⁺(¹П) + σ^* であると考えられた. 図 8 にそれぞれに対応 する電子配置を示す.

この問題を電子状態理論から考察したのが Kosugi の σ^* を含む交換項の計算である.その結 果, NO⁺(¹П) + σ^* ,の方が NO⁺(³П) + σ^* よりも エネルギー的に低くなることが示された.また, 実験で得られているピーク分裂はこれまで考 えられてきた単純な σ^* 励起状態に対する共鳴 の交換分裂では説明できないことが指摘され た[6].

この問題を散乱問題として理論計算したの が, Lin と Lucchese である[7]. 彼らは, NOの 平衡核配置において,基底状態からイオン化状 態³∏と¹∏への光イオン化断面積の計算を行っ ている. 彼らの結果も Kosugi の指摘と同じよ うに、 σ^* に対応するピークは、 $^1\Pi$ へのイオン 化断面積が低いエネルギー領域に現れ³Пへ のイオン化断面積が高いエネルギー領域に現 れると結論付けている.この計算によるスペク トルの強度比は実験をよく再現しているが、ピ ーク分裂は実験から得られているほど大きく はない結果になっている. そこで, Hosaka ら は, 問題になっているエネルギー領域で³∏と ¹Пのイオンを直接測定すれば、低いほうのピ ークが NO⁺($^{1}\Pi$)のピークと重なり, 高いほうの ピークが NO⁺(²Π)のピークと重なるはずだと 考え、イオンの部分断面積の測定を行った[8].



図 9 NO のイオン収量スペクトル[8]. 理論値は Lin と Lucchese の計算[7]. ○:全イオン収量. ■:³П対 称性のイオン収量. 薄い色の○:¹П対称性のイオン 収量. 薄い色の◆:³П対称性と¹П対称性のイオン収 量の合計. 太い実線:³П対称性の理論値. 実線:¹П 対称性の理論値. 細い実線:³П対称性と¹П対称性の 理論値の合計.

図9にHosaka らにより測定された.イオンの 収量スペクトルを示す. □が全イオン収量, ■ が NO⁺(³Π)の収量スペクトル, 薄い丸が NO⁺(¹Π)の収量スペクトルである. この図には Lin と Lucchese による, σ^* 励起からのイオン化 の計算も載せている(実線). 実験結果は, ³Πと ¹Пのどちらも 412 eV と 414 eV 付近に成分を 持ち,予想とは異なる結果となった. Lin と Lucchese の計算結果がどちらかというと 414 eV のピークに近いことから, Hosaka らは, 414 eV のピークが σ^* 励起状態であり, 412 eV のピ ークはおそらく二電子励起状態であろうと帰 属した.

この実験に関連して、2004 年 Yu らにより 同じエネルギー領域で酸素負イオン O⁻の収量 スペクトルが報告された[9]. 図 10 に示すよう に、O⁻ が多電子励起状態からのみ生じるとい う彼らの解釈に従うと、彼らの帰属は Hosaka らによる帰属と異なっており、二つの σ^* 共鳴の ピークの間に二電子励起状態があるという結 果になっている.

そこでこれらの議論に決着をつけるため, GSCF4Rを用いてNOのN1sイオン化しきい



図 10 O^{-} の収量スペクトル[9]. 黒い実線: 全断面積. 青線: O^{+} の収量スペクトル.赤線: O^{-} の収量スペクトル. 図中の Yu らのイオン化しきい値の対称性は間 違い.低いイオン化しきい値が ³П対称性,高いイオ ン化しきい値が ¹П.対称性.

値よりも上のエネルギー領域にある共鳴状態 のポテンシャル曲線の計算を行った.その結果, このエネルギー領域には5種類のポテンシャ ル曲線が存在することがわかった. 412 eV と 414 eV のピーク分裂を説明するために、計算 で得られたポテンシャル曲線と遷移双極子か らスペクトルの形を予想したところ、5種類の ポテンシャルのうち、一種類の σ^* への励起に対 応する共鳴と、二種類の多電子励起と σ^* の混ざ った状態に対応する共鳴が,強度を持つことが わかった.後者の二種類のポテンシャル曲線へ フランクコンドン因子からスペクトルの形を 予測し、和を取ってみると、ほぼ一つのピーク となる. σ^* と多電子励起の理論計算によるピー クの差はおよそ2 eV になり、412 eV と 414 eV のピークに対応しているのではないかと考 えられる[41].

3. 最後に

ここでは、NO を具体例にとり R matrix / MQDT 法を用いた分子の内殻励起機構の解明 について特に詳しく紹介した.内殻励起の研究 では NO 以外にも様々な分子について測定さ れているので,今後は更にこの方法を改良して これらの分子の解析を行っていきたいと考え ている.

謝辞

ここで紹介した内殻励起過程の研究は,分子 科学研究所 小杉信博教授との共同研究で行 ったものですので,ここに感謝したいと思いま す.

参考文献

- E. Shigemasa, T. Hayashi, T. Sasaki, and A. Yagishita, Phys. Rev. A, 47, 1824 (1993).
- [2] J. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, J. Chem. Phys., **102**, 7369 (2005).
- [3] S. Masuda, T. Gejo, M. Hiyama, and N. Kosugi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 144, 215 (2005).
- [4] J. Adachi, S. Motoki, N. A. Cherepkov, and A. Yagishita, J. Phys. B, 35, 5023 (2002).
- [5] A. Yagishita, E. Shigemasa, J. Adachi, and N. Kosugi, 1993 Vacuum Ultraviolet Radiation Physics Porc. 10th Conf. on Vacuum Ultraviolet, ed. Wuilleumier, Petroff, Nenner (Singapore: World Scientific) p20.
- [6] N. Kosugi, Chemical Physics, 289, 117 (2003).
- [7] P. Lin and R. R. Lucchese, J. Synchrotron Radiat., 8 150 (2001).
- [8] K. Hosaka , J. Adachi, M. Takahashi, and A. Yagishita, J. Phys. B, **36**, 4617 (2003).
- [9] S-W. Yu, W. S. Stolte, R. Guillemin, G. Öhrwall, L. C. Tran, M. N. Plancastelli, R. Feng, and D. W. Lindle, J. Phys. B, 37, 3583 (2004).
- [10] 物理学辞典(培風館 1992).
- [11] 原子核論 岩波講座 現代物理学の基礎, 10 (1973).
- [12] P. G. Burke, Ad. At. Mol. Phys., 4, 173 (1968).
- [13] W. M. Huo and F. A. Gianturco, Computational Methods for Electron-Molecule Collisions (Plenum Press, 1995).

- [14] 島村 勲, しょうとつ, 2005 年 第2巻 第2号.
- [15]E. P. Wigner, Phys. Rev., 70, 15 (1946); Phys. Rev., 70, 606 (1946).
- [16] E. P. Wigner and L. Eisenbud, Phys. Rev., 72, 29 (1947).
- [17] P. G. Burke and K. A. Berrington, Atomic and Molecular Processes: An R-matrix Approach (Bristol: Institute of Physics Publishing 1993).
- [18] P. G. Burke, I. Mackey, and I. Shimamura, J. Phys. B, 10, 2497 (1977).
- [19] M. J. Seaton, J. Phys. B, 18, 2111 (1985).
- [20] A. U. Hazi, Phys. Rev. A, 19, 920 (1979).
- [21] I. Rabadàn and J. Tennyson, J. Phys. B, 29, 3747 (1996); J. Phys. B, 30, 1975 (1997); J. Phys. B, 31, 4485 (1998).
- [22] K. Dressler and E. Miescher , J. Chem. Phys., 75, 4310 (1981).
- [23] M. Raoult, J. Chem. Phys., 87, 4736 (1987).
- [24] I. F. Schnieder, I. Rabadàn, L. Carata, L. H. Andersen,A. Suzor-Weiner, and J. Tennyson, J. Phys. B, 33, 4849 (2000).
- [25] M. Hiyama and M. S. Child, J. Phys. B, 34, 3935 (2001).
- [26] M. Hiyama and M. S. Child, J. Phys. B, 35, 1337 (2002).
- [27] M. J. Seaton, Rep. Prog. Phys. 46, 167 (1983).
- [28] E. Miescher and K. P. Huber, International Review of Science Physical Chemistry Ser. 2 (1976) Vol 3, London :Butterworth.
- [29] S. Fredin, M. Horani, C. Jungen, G. Lefevre, and F. Masnou-Seeuws, Mol. Phys., 60, 825 (1987).
- [30] K. P. Huber, M. Vervloet, C. Jungen, and A. L. Roche, Mol. Phys., 61, 501 (1987).
- [31] M. Vervloet, A. L. Roche, and C. Jungen, Phys. Rev. A, 38, 5489 (1988).
- [32] R. Gallusser and K. Dressler, J. Chem. Phys., 76, 4311 (1982).
- [33] M. Hiyama and M. S. Child, J. Phys. B, 36, 4547 (2003).
- [34] J. A. Sheehy, T. J. Gill, C. L. Farren, and P. W. Langhoff, J. Chem. Phys., 91, 1796 (1989).

- [35] H. Ågren, V. Carravetta, O. Vahtras, and L. G. M. Pettersson, Chem. Phys. Lett., 222, 75 (1994).
- [36] G. Bandarage and R. R. Lucchese, Phys. Rev. A, 47, 1989 (1993).
- [37] P. Lin and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. 113, 1843 (2000).
- [38] N. Kosugi, Theor. Chim. Acta., 72, 149 (1987).
- [39] M. Hiyama and N. Kosugi, J. Theor. Comput. Chem., 4, 35 (2005).
- [40] M. Hiyama and N. Kosugi, Physica. Scripta, T115, 135 (2005).
- [41] M. Hiyama and N. Kosugi, J. Phys. B, to be submitted.

シリーズ 原子衝突実験の歩み 一独断と偏見で選んだ10大(?)実験—

序 文

市川 行和 yukitikawa@nifty.com

平成17年11月17日原稿受付

研究者の多くは年をとると歴史に興味をも つようになる.筆者もその一人である.ただそ れだけではなく,世界物理年などさまざまな理 由から最近原子衝突実験の歴史を調べてきた. その一部をさきに研究協会研究会で話したと ころ複数の人から是非「しょうとつ」誌に執筆 するよう依頼があった.折角なので原稿を書く ことにしたが,いきなり妙な記事を読まされて も困ると思うので,少し前書きをつけることに する.(これは,最近の家電製品のマニュアル と同じで,後で訴えられる(?)と困るのでつ けた言い訳でもある.)

副題にある「独断と偏見」というのは、本稿 が、主として「電子衝突」を専門としてきた一 理論家の見た歴史であるという意味である.も ちろん電子衝突のみでなくできるだけ広く主 題を選ぶつもりであるが、どうしても自分の知 っていることが話の中心になる.また格好をつ けて「大実験」としたが、どのような実験を選 ぶかはひとえに筆者の「好み」による.ただ一 応次のような基準のどれか(あるいは複数)を みたすよう心がける.

- 新しい時代(分野)の開拓
- 新しい概念の創出
- 新しい効果の発見
- 原理·法則の検証
- 新しい原理(技術・道具)を用いてそれまで困難だった実験を可能にした

もの

■ 研究対象の拡大

内容は、実験の詳細ではなく、原理や結果の 意義を上記に照らして述べたものとなる予定 である.(実験の詳細については、引用する論 文を読んでもらう方が間違いがない.)長さや 体裁は一様でなく筆者の書きたいように書く つもりである.実験家ではないので、実験手法 や得られた結果の解釈について誤ったことを 書くかもしれない.その際は、是非専門の方か らのご指摘をいただきたい.後日訂正文を掲載 することにする.

連続して10回掲載する積もりでいるが,筆 者の体調その他の都合で途中で打ち切りにな るかもしれないことをお断りしておく.

シリーズ

原子衝突実験の歩み 一独断と偏見で選んだ10大(?)実験---

第1回 ラザフォード散乱公式の実験的検証

市川 行和

yukitikawa@nifty.com

平成17年12月7日原稿受付

§1. はじめに

本シリーズの第1回目にとりあげるのは, Geiger と Marsden が行ったラザフォード散 乱公式を検証する実験である[1]. アルファ粒 子の金属箔による散乱の実験結果を説明する ために Rutherford はいわゆるラザフォード散 乱公式 (すなわち,クーロン散乱に対する微分 断面積)を導いた. さらにそれに基づいて,原 子内における核の存在を示唆した.これらのこ とが述べられている Rutherford の論文[2]は大 変有名であるが,その公式を実験的に確かめた この Geiger と Marsden の論文はそれほど知 られていない. 後で述べるように,この実験は 現在のビームを用いた原子衝突実験の先駆け をなすものであり,本シリーズの第1回として とりあげるのにふさわしいものである.

§2. ラザフォード散乱公式の導出まで

1907 年カナダからマンチェスター大学に移った Rutherford は、放射線の研究を精力的に進めていた(彼はその研究で1908年にノーベル化学賞を受賞する)[3]. とくに、当時研究室の助手であった Hans Geiger と学部学生であった Ernest Marsden は放射線を金属箔に当ててその散乱をみる実験を行い、結果を1909年に発表した[4].

図1に彼らが用いた実験装置を示す. AB は



図 1 金属箔によるアルファ粒子の散乱を測った実 験装置(文献[4]より).

ガラス管で中にラジウムの崩壊生成物(ラジウ ムエマナチオン)を封入してある.そこから放 射されるアルファ粒子を入射粒子として金属 箔(R)に当てる.反射してきたアルファ粒子は 硫化亜鉛のスクリーン(S)に当たってシンチレ ーション光を発する.この光を望遠鏡(M)で観 測して散乱粒子の数を数える.P は線源からの アルファ粒子が直接スクリーンに当たらない ようにするための遮蔽板である.いくつかの実 験結果を報告しているが,主なものは以下の二 点である.

 (1) 確率は小さい(1/8000 の程度)が、反 射してくる(すなわち散乱角θが90度 以上になる)ものがある. (2) 箔の厚さを変えて実験したところ,厚 さがあまり大きくないときには反射粒 子の数は箔の厚さに比例した.このこ とから,反射は表面で起こっているの ではなく金属箔内の原子によるもので あり,しかも1回衝突の結果であるこ とがわかる.

当時,高速の放射線粒子が原子により散乱さ れる際にはそのほとんどは前方散乱であり,散 乱角が大きくなるのは多重衝突により小角散 乱が重ね合わさった結果であると考えられて いた. Rutherford は,しかしそれでは大角散乱 の確率が小さくなりすぎること,また実験の結 果からも 1 回散乱でなければならないことに 気がついた.彼はこの実験結果の解釈に2年を 費やし,到達した結論を1911年に発表した[2]. 彼は問題の散乱を,原子内の電荷(点電荷と仮 定する)によるアルファ粒子のクーロン散乱と し,その散乱微分断面積を導いた.もちろんま だ量子力学はできていないので,古典論を使っ た.その結果は

$$q(\theta) = \left(\frac{Zke^2}{2mv^2}\right) \left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^{-4}$$
(1)

で与えられる. ここで, ke はアルファ粒子の 電荷, Ze は散乱標的の電荷, m はアルファ粒 子の質量, v はその速度である. (Rutherford の論文に与えられている式は微分断面積では なく,直接実験で観測される散乱粒子の数なの でこの表式とは少し異なる.)

この式によれば、大角散乱の確率は小さいけ れども決して無視できるほどではない.ここで とくに重要なことは、大角散乱が起こるときは 入射粒子が標的のごく近くまでこなくてはな らないことである.たとえば $Z \ge k$ が同符号、 すなわちクーロン斥力の場合、 $\theta = 180^{\circ}$ のと きの最近接距離 (r_0) は次のことから簡単に求 められる.すなわちこのときは衝突径数がゼロ であり、 $r = r_0$ のところでは運動エネルギーは すべて位置のエネルギーに置き換わっている. したがって

$$r_0 = \frac{Zke^2}{\frac{1}{2}mv^2}$$

が得られる. いまアルファ粒子のエネルギーを 5 MeV とし, k=2, Z=79 (金の場合)とする と, $r_0 = 4.6 \times 10^{-12}$ cm となる. すなわち散乱 を起こす原子内電荷の大きさはこれ以下でな ければならない. 実験では $\theta = 180^\circ$ のものは 観測されていないが, $\theta = 90^\circ$ としても r_0 の 値はそれほど変わらない. このことから Rutherford は, 原子の中には電荷が点状に集中 した部分があり (彼は決して「原子核」という 言葉は使っていない), アルファ粒子の散乱は その電荷によるのであろう,と結論した. なお 公式(1) は Z の符号によらない. このことか ら Rutherford は, この実験では中心電荷の符 号は決められないと述べている.

Rutherford は彼の解釈について,必ずしも十 分に自信があったわけではないらしく,その妥 当性をさまざまな角度から検討している.また 当時出されていた原子モデルによって説明で きるかどうかについても吟味を行っている.長 岡半太郎の土星型モデルについても言及して いる.

§3. ラザフォード散乱公式の実験的検証

Geiger と Marsden は散乱公式(1) を実験的 に確かめ、その結果を 1913 年に発表した[1]. その論文が本解説の主題である.この実験では 次のことを調べた.

- (i) 散乱角依存性
- (ii) 散乱源である金属箔の厚さ依存性
- (iii) 散乱標的の原子量依存性

- (iv) 入射アルファ粒子の速度依存性
- (v) ある方向に散乱されるアルファ粒子の
 絶対量(これは散乱中心にある電荷の
 値を決めるのが目的)

ここでは主として(i)と(iv)の結果を紹介する.

まず散乱角依存性であるが、その測定に用い た装置を図2に示す、散乱角をきちんと決める ためには、入射粒子を細いビームにして衝突さ せる必要がある.そのために、線源(R)を直径 1mm のガラス管に入れ, さらにその前に絞り (D)を置いてビームが箔(F)に直角に当たるよ うにした. 散乱粒子の検出装置(硫化亜鉛のス クリーン(S)と望遠鏡(M))は回転する台(A)に 載せてあり、観測する角度を変えられるように してある. 散乱公式から分かるように, 角度の 小さいときと大きいときとでは散乱されてく る粒子の数が大幅に異なる. そこで, 角度の小 さい領域と大きい領域とを分けて測定した.実 際に測定されたシンチレーションのカウント 数は数個から十数万個の範囲である.これがど れくらいの時間範囲での測定であるかは明ら かでないが、1 分間に 90 個以上になるか、5 個以下になると測定が困難になると書いてあ る. 角度は5°から150°の範囲で変え、金と



図2 散乱角分布を測定した装置(文献[1]より).

銀の箔について測定が行われた

結果は表として与えられているが, 見やすい ようにグラフにしたものを図3に示す.これは 標的が銀の場合である.相対的な関係しか意味 がないので, グラフにはまず (sin ½0)⁻⁴の線を 引き, 測定値は大角領域 (〇印)では 60°, 小角領域 (×印)では 15°のところでその線 にのるように規格化して図示した.実験は散乱 公式が示す角度依存性をよく再現している.実 測値は5桁もの範囲にわたっている.それだけ 広い範囲のデータをこれだけの精度で測定で きたということは, 見事としか言いようがない. ましてやエレクトロニクスもコンピュータも 使わず, まったくの人手による測定であること を考えると, 驚くばかりである.

次に,速度依存性の実験をみてみよう.速度 依存性を測るためには,まず入射アルファ粒子 の速度を変えることができなければならない. 次にその速度の(少なくとも相対的な)大きさ を定量的に知る必要がある.速度を変えるため に,Geiger と Marsden は線源の前にマイカを 置き,それによる減速を利用した.マイカの厚 さを変えることで,アルファ粒子の速度を変え ることができる.ビームの速度を定量的に決め るには,そのビームの飛程 (range)を測定し た.アルファ粒子の速度 v と 飛程 R の間に



図3 散乱角分布の実測値と公式(1)の比較.

 $R = av^3$

の関係があることがすでに知られていた[5]. そこで速度 v の代わりに $R^{1/3}$ を使う.実験結 果はやはり表で与えられているが,図にしたも のを図 4 に示す. 横軸は $R^{1/3}$ を目盛ったもの であるが,これはアルファ粒子の入射速度の相 対値を表す.縦軸には反射粒子によるシンチレ ーションの数をとる.ここでも相対的な関係の みが意味があるので,まず v^4 の線を引き,測 定された v の最大のところでこの線に合うよ うに,シンチレーションの測定値を規格化して 示した.この実験では速度の大きさを高々2 倍 程度しか変えられなかった.それでも 4 乗する と一桁くらいの違いになる.その範囲での実験 であるが,実験値の速度依存性は散乱公式のそ れと良く一致している.

最後にその他の実験結果について簡単に触 れておこう.まず,金属箔の厚さを変えた実験 から,アルファ粒子の反射は1回衝突によるこ とを確かめている.次に,散乱標的の電荷がど れだけかを知りたい.ボーアの原子模型はまだ ないので,原子の中心にどれだけの電荷がある かは分かっていない.原子について分かってい るのはその質量(A)のみである.そこで箔の 材料を変えて,散乱粒子の数が A とどのよう



図4 速度依存性の実測値と公式(1)の比較.

な関係にあるかを調べてみた. その結果, 標的 原子 1 個あたりの散乱強度はほぼ A² に比例 して変わることが分かった. 次に散乱確率の絶 対値を求める試みがなされた. これは確率その ものが極めて小さいので困難であったが, Z が 現在「質量数」として知られている量のほぼ半 分であることをつきとめた. ただし, これはア ルミより重い原子について成り立つとしてい る.

このようにして Rutherford の導いた散乱公 式(1) はほぼ完全に実験で証明された. むろん 細かいことをいえば,さまざまな問題がある. 測定されたビームの速度範囲は大変狭いもの であり,そのビームの質も決して良いものでは ない.そもそも入射粒子も標的も完全な点電荷 ではないので,厳密にはクーロン散乱の公式に は従わずそれからのはずれがあるはずである. いずれにしろ,Geiger と Marsden のこの実験 はビームを用いる現在の原子衝突実験の原型 をなすものといえる.ビーム実験に必須の要素 はすべてここにみることができる.その意味で, 原子衝突実験に携わる人は一度はこの論文を 読んでみる価値があるのではないだろうか.

参考文献

- [1] H. Geiger and E. Marsden, Phil. Mag., 25, 604 (1913).
- [2] E. Rutherford, Phil. Mag., 21, 669 (1911).
- [3] Rutherford の伝記としては,たとえば, John Campbell, "Rutherford: Scientist Supreme" (AAS Publishers, 1999).
- [4] H. Geiger and E. Marsden, Proc. Roy. Soc. A, 82, 495 (1909).
- [5] H. Geiger, Proc. Roy. Soc. A, 83, 505 (1910).