

電子とイオン衝突の計算

宮崎大学工学部教育研究支援技術センター
柏原 広道

はじめに

太陽のような活動中の天体は、原子やイオンと電子の混在した、いわゆるプラズマ状態にある。また、将来のエネルギー源として各国が研究に力を注ぎ込んでいる核融合反応もプラズマ状態の反応である。電子とイオンの衝突がどのような確率でおこるのかを正確に見積もることは、プラズマの温度や電子密度等を知る上で重要である。これらの計算では、量子論的手法を用いて、歪曲波法、緊密結合法、および R 行列法などの近似法が用いられている。この中で R 行列法は今日最も精度のよい結果を与えるものと考えられている。

ここでは、電子と K^+ の衝突問題をとりあげ、R 行列法を用いた計算に習熟すること、及び求めた散乱断面積と実験値とを比較することを目的として計算を行った。

キーワード: 電子 イオン プラズマ 散乱断面積 R 行列法

1. 量子論の概要

電子とイオンの衝突の計算には量子論的手法を用いているため、量子論の基礎的な事柄について最初に述べる。

1-1. 水素原子

一般に多粒子問題に対するシュレディンガー方程式は解析的には解けず、正確な結果を得るにはいろいろな近似が必要になる。水素原子は、陽子と電子からなる最も簡単な原子で、シュレディンガー方程式が厳密に解ける数少ない例である。原子、イオン、分子等を扱う計算では、 $\hbar = m_e = e = 1$ とする原子単位 (a.u.) を使うと扱いが簡単になる。そこで、本稿では特にことわらない限り原子単位を用いる。

静止した陽子を原点において、その周りを運動する電子の座標を r, ϑ, ϕ で表示する極座標を用いるとシュレディンガー方程式は

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\right)\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

のように書ける。 Ψ は波動関数、 E は電子のエネルギーである。波動関数は $\Psi = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\vartheta, \phi)$ のように動径部分と角度部分の積として求めることができる。 $R_{n\ell}(r)$ は一般に $(r$ の多項式) $\times \exp(-r)$ の形で表せる。

水素原子の状態は n, ℓ, m の3つの量子数を持ち、 $n = 1, 2, 3, \dots$, $\ell = 0, 1, \dots, (n-1)$, $m = -\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$ のようなとびとびの値を持つ。主量子数 n はエネルギーを決め、方位量子数 ℓ や磁気量子数 m は電子雲の形を表す量である。方位量子数 $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ に対応して s, p, d, f, ... の表示を慣習として使う。

また、電子がスピンを持っておりそのスピン量子数は $-1/2, +1/2$ の二つの状態をとることが分かっている。

(1) 式を解いて得られる電子のエネルギー E は

$$E_n = -\frac{1}{n^2}[\text{Ryd}] = -\frac{13.60}{n^2}[\text{eV}], \quad (2)$$

として表される。エネルギーの単位のとり方については次の関係がある。

$$1[\text{Ryd}] = 0.5[\text{a.u.}] = 13.60[\text{eV}].$$

以下に水素原子のエネルギー準位を示す。

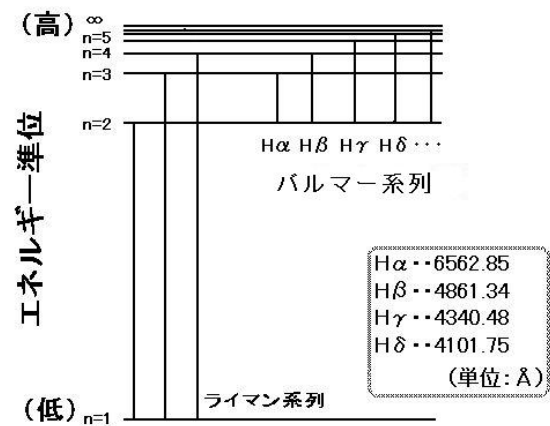


図1 水素原子のエネルギー準位

電子衝突や光の吸収等により水素原子は $n=1$ の状態から $n \geq 2$ の状態へ励起される。エネルギーの高い状態 E_j から低い状態 E_i へ状態が遷移すると水素原子は次の式に従う波長 λ の電磁波を放出する。

$$\lambda = \frac{hc}{E_j - E_i} \quad (3)$$

ここで h はプランク定数、c は光速である。

1-2. 多電子原子

原子核に束縛された電子は軌道とスピンの状態で指定される。電子はパウリの排他原理により、主量子数、方位量子数、磁気量子数及びスピン量子数で指定される一つの状態に 1 個しか存在できない。

以下に元素の周期律表の原子番号 1 から 19 までの原子について基底状態の電子配置を示す。

| 原子番号 | 元素 | | 電子の配置 | | | | | | | | | |
|------|----|--------|-------|----|----|----|----|----|----|----|---|--|
| | | | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | | |
| 1 | H | 水素 | 1 | | | | | | | | | |
| 2 | He | ヘリウム | 2 | | | | | | | | | |
| 3 | Li | リチウム | 2 | 1 | | | | | | | | |
| 4 | Be | ベリリウム | 2 | 2 | | | | | | | | |
| 5 | B | ホウ素 | 2 | 2 | 1 | | | | | | | |
| 6 | C | 炭素 | 2 | 2 | 2 | | | | | | | |
| 7 | N | 窒素 | 2 | 2 | 3 | | | | | | | |
| 8 | O | 酸素 | 2 | 2 | 4 | | | | | | | |
| 9 | F | フッ素 | 2 | 2 | 5 | | | | | | | |
| 10 | Ne | ネオン | 2 | 2 | 6 | | | | | | | |
| 11 | Na | ナトリウム | 2 | 2 | 6 | 1 | | | | | | |
| 12 | Mg | マグネシウム | 2 | 2 | 6 | 2 | | | | | | |
| 13 | Al | アルミニウム | 2 | 2 | 6 | 2 | 1 | | | | | |
| 14 | Si | ケイ素 | 2 | 2 | 6 | 2 | 2 | | | | | |
| 15 | P | リン | 2 | 2 | 6 | 2 | 3 | | | | | |
| 16 | Si | イオウ | 2 | 2 | 6 | 2 | 4 | | | | | |
| 17 | Cl | 塩素 | 2 | 2 | 6 | 2 | 5 | | | | | |
| 18 | Ar | アルゴン | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | | | | |
| 19 | K | カリウム | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | | | 1 | |

表1 原子番号1から19までの元素の電子の状態

原子番号3のリチウム原子の基底状態の電子配置は、 $1s^2 2s^2 2s^0$ のように記す。これは1s軌道に2個、2s軌道に1個の電子が配置されていることを示す。 $2s^0$ のSは、原子全体の角運動量が0であることを表している。左肩の2は原子のスピンをSとして $(2S+1)$ の値を示す。1, 2, 3,...をそれぞれシングレット、ダブルット、トリプレットと呼ぶ。右肩は原子内電子の各方位量子数の和が奇数か偶数かを表すパリティと呼ばれる物理量でoは奇数、eは偶数であることを示す。また、右下にJと書くことがあり、これは軌道角運動量とスピン角運動量の和で定義される全角運動量である。

1-3. 配置間相互作用法

多電子からなる原子の波動関数を決定することは困難である。近似的方法として配置間相互作用法がある。ここでは2個の電子からなるHeの波動関数について考える。He型原子の波動関数(1,2)があったとする。1,2は、2つの電子の空間座標とスピン

座標をまとめて表している。いまある規格直交関数系 $\varphi_1(1), \varphi_2(1), \dots$ があって完全系とする。(1,2)は $\varphi_1(1), \varphi_2(1), \dots$ を使って展開できる。さらにそれぞれの係数を $\varphi_1(2), \varphi_2(2), \dots$ を使って展開すると次のようになる。

$$(1,2) = \sum_{i,j} C_{i,j} \varphi_i(1) \varphi_j(2) \quad (4)$$

係数 $C_{i,j}$ を何らかの方法で定めることができれば、波動関数が求まることになる。

電子のようなフェルミ粒子の波動関数は二つの電子の座標交換に対してその符号を変える性質(反対称)があることがわかっている。いいかえると係数 $C_{i,j}$ と $C_{j,i}$ は絶対値が等しく符号が反対になっている。したがって上式はつぎのように書き換えることができる。

$$(1,2) = \sum_{i < j} C_{i,j} \begin{vmatrix} \varphi_i(1) & \varphi_i(2) \\ \varphi_j(1) & \varphi_j(2) \end{vmatrix} \quad (5)$$

φ_i, φ_j にたとえば水素型の軌道関数を使うと2個の電子がそれぞれ軌道がiまたはjの状態にいる電子配置を示していると考えてよい。このような形で波動関数を求める方法を配置間相互作用(CI)の方法という。

1-4. 散乱断面積

マイクロな粒子と粒子が衝突する確率に関する散乱断面積について述べる。この物理量は衝突断面積とも言い面積の次元をもつ。

衝突する2つの粒子の内部状態には何の変化も起こさないときの衝突を弾性衝突という。それ以外は非弾性衝突である。例えば電子が標的原子に衝突し、その原子が励起または電離する場合には非弾性衝突で、実験によって測ることができる。一方量子力学的手法によってこれらの物理量を求めることもできる。粒子が標的に衝突し散乱する場合、散乱方向に関しては、微少立体角 $d\omega \equiv \sin\theta d\theta d\phi$ の中に入射粒子が散乱されて出てくるような衝突断面積を微分断面積と呼び、全角度で積分したものを積分断面積という。

1-5. 衝突理論の概要

ここでは電子が原子に衝突し原子が励起する過程について量子論的ないくつかの理論を簡単に述べる。標的原子の原子核を座標の原点にとり、電子の内部座標をまとめて r_a と書き、内部電子のハミルトニアンを $H_a(r_a)$ とする。入射粒子の位置座標を r とするとこの系に関するシュレディンガーの波動方程

式は次式で与えられる。

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + H_a(r_a) + V(r_a, r) - E \right\} \Psi(r_a, r) = 0. \quad (6)$$

ここで波動関数を標的原子の固有関数 φ_β で展開する。

$$\Psi(r_a, r) = \sum_\beta F_\beta(r) \varphi_\beta(r_a), \quad (7)$$

$$H_a(r_a) \varphi_\beta(r_a) = E_\beta \varphi_\beta(r_a). \quad (8)$$

添え字 α は固有状態を指定する量子数全体を表し、 $F_\beta(r)$ は、標的が $\varphi_\beta(r_a)$ 状態にあるときの入射又は散乱電子の運動を表している。(7)を(6)に代入し、左から特定の $\varphi_\alpha^*(r_a)$ を掛けて(8)の関係をうい r_a で積分すれば次の式が得られる。

$$(\nabla^2 + k_\alpha^2) F_\alpha(r) = \sum_\beta U_{\alpha\beta}(r) F_\beta(r), \quad (9)$$

$$\left. \begin{aligned} k_\alpha^2 / 2 = E - E_\alpha, \\ U_{\alpha\beta}(r) = 2 \int \varphi_\alpha^*(r_a) V(r_a, r) \varphi_\beta(r_a) dr_a. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

(9)式を解いて $F_\alpha(r)$ を求めることで断面積が計算できる。

Born 近似

$U_{\alpha\beta}$ を一次の微量と考え $F_\alpha = F_\alpha^{(0)} + F_\alpha^{(1)} + \dots$ と展開して解く方法を Born 近似という。相互作用 $U_{\alpha\beta}$ が小さいとして近似するので、衝突する電子の速度が大きいときによく成り立つ。

歪曲波の方法

入射電子の衝突速度が遅くなるとその運動は原子のつくるポテンシャルの影響を受け Born 近似で扱った平面波から著しくゆがむと予想され、対角要素 $U_{\alpha\alpha}$ の効果が大きいとする近似法で次の連立方程式を解く。この手法は歪曲波近似法と呼ばれており入射電子のエネルギーが中間領域の場合に有効である。

$$\left\{ \begin{aligned} \{\nabla^2 + k_0^2 - U_{00}(r)\} F_0(r) &= 0, \\ \{\nabla^2 + k_\alpha^2 - U_{\alpha\alpha}(r)\} F_\alpha(r) &= U_{\alpha 0}(r) F_0(r). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

緊密結合の方法

(7)式で二つの状態 0 と α を考慮すると(11)式の近似を改良することができる。この場合には次の式が得られる。これは二状態近似法と呼ばれ、 F_0 と F_α が

互いに結合した連立方程式を解く必要がでてくる。

$$\left\{ \begin{aligned} \{\nabla^2 + k_0^2 - U_{00}(r)\} F_0(r) &= U_{0\alpha}(r) F_\alpha(r), \\ \{\nabla^2 + k_\alpha^2 - U_{\alpha\alpha}(r)\} F_\alpha(r) &= U_{\alpha 0}(r) F_0(r). \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

(7)式における状態をさらに多くとり多次元の連立方程式を解くことが一層よい近似となる。数値計算が可能な範囲で互いに緊密に結びつく状態をできるだけたくさん取り入れた連立の方程式を解くやり方を緊密結合の方法という。この方法は入射電子が標的に一時的につかまるいわゆる共鳴状態を表すことができる。主に入射電子のエネルギーが低い場合に有用である。

上記の取り扱いでは入射した電子が標的の束縛電子と入れ代わって散乱されるという電子交換の効果は考慮していない。厳密にはこの電子交換の効果を取り入れた緊密結合法を解く必要がある。

2. R 行列法の概要

上述の緊密結合法より有用な方法である R 行列法について述べる。R 行列法は、初め原子核物理学の分野で導入され、その後 Burke ら[3]によって電子と原子の散乱過程に応用され原子物理学の分野で発展した。R 行列法は、散乱の系における全空間を次のように2つの領域に分けて計算を行う。

電子と原子の衝突過程において、入射電子が標的原子の電子雲の中に入ってくると、標的内電子と入射電子との区別ができなくなる。そのような領域(内部領域)では、標的内電子と入射電子との電子交換の効果や電子相関効果を考慮する。一方、内部領域の外の領域(外部領域)では、電子交換や電子相関効果を無視する。

内部領域

この領域では標的原子の束縛電子(N 個)と入射電子1個からなる N+1 個の電子系の状態を考え、配置間相互作用法を用いて波動関数を決定する。波動関数を次式のように表す。

$$\Psi_k(x_1 \cdots x_{N+1}) = A \sum_{ij} c_{ijk} \bar{\Phi}_i(x_1 \cdots x_N, \hat{r}_{N+1} \sigma_{N+1}) \frac{u_{ij}(r_{N+1})}{r_{N+1}} + \sum_j d_{jk} \phi_j(x_1 \cdots x_{N+1}). \quad (13)$$

ここで、 c_{ijk} と d_{ij} は展開係数であり、A は標的原子と散乱電子の波動関数を反対称化させる演算子である。関数 $\bar{\Phi}_i$ は標的の波動関数に散乱電子の角度部分及びスピン座標を含ませた関数である。第2項

の ϕ_j は入射電子が原子に捕われ、 $N+1$ 電子系を構成することを示す。 u_{ij} は散乱電子の波動関数の動径部分であり次の境界条件を満足するように2階の微分方程式より求める。

$$u_{ij}(0) = 0, \quad \left(\frac{a}{u_{ij}(a)} \right) \left(\frac{du_{ij}}{dr} \right)_{r=a} = b. \quad (14)$$

a は内部領域の境界半径であり、 b は任意定数である。

外部領域

電子と原子の衝突では、入射(散乱)電子は、標的原子から十分離れたところでは電子交換の効果を無視できる。そのような領域では緊密結合法による微分方程式を解くことで散乱電子の波動関数を決定することができる。

外部領域で得られた散乱電子の波動関数と内部領域で得られた散乱電子の波動関数を境界でなめらかにつなぐことにより、散乱振幅を得ることができる。微分断面は散乱振幅を用いて書き表せる。

3. 電子衝突による K^+ の励起断面の計算及び結果と考察

K^+ はアルゴン様イオンで 18 個の電子が束縛され、その基底状態は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \ ^1S^e$ である。考慮する励起状態は $3p^5 4s \ ^3P_2^o, 3p^5 4s \ ^3P_1^o, 3p^5 4s \ ^3P_0^o, 3p^5 3d \ ^3P_1^o, \dots$ 等である。

R 行列を用いて散乱問題を解く際に、励起はいろいろな状態を経て起こると考えられるので、状態間で強く結びつく励起状態を(13)式の第1項の展開の中に含めねばならない。本計算に用いた標的イオンの波動関数は、Nakazaki や Berrington らが CI 法によって既に計算した 98 個の各状態の波動関数のデータを用いた。

内部領域と外部領域を分ける境界は標的イオンの軌道関数の振幅が、十分小さくなる場所を選ぶ必要がある。ここでは境界半径は 12 a.u. とした。

散乱電子の波動関数 u_{ij} は理論的には無限個の線形独立解として与えられるが実際は有限個で打ち切らなければならない。ここでは 20 個とした。また、散乱電子の最大軌道角運動量は 15 とした。これは、全軌道角運動量 $L=0 \sim 12$ に対応する。

標的に $3p^5 \ ^1S_0^e, 3p^5 4s \ ^3P_2^o, 3p^5 4s \ ^3P_1^o, 3p^5 4s \ ^3P_0^o, 3p^5 3d \ ^3P_1^o, 3p^5 3d \ ^3P_0^o, 3p^5 4s \ ^1P_1^o, \dots$ など 27 状態をとった。

標的がイオンの場合、入射電子のエネルギーが低いところでは、複雑な共鳴現象が発生することが知られ

ている。その共鳴散乱を的確に表現するために 入射電子のエネルギーは、20.4eV から 35eV まで 0.001eV 間隔で計算した。

計算によって基底状態から 27 個の各状態への断面が求まる。Zapesochny ら[4]は K^+ 標的に電子を衝突させたときの励起断面を実験的に求めた。今日までこの衝突過程の断面を理論的に研究しているのは Nakazaki と Berrington らのみである。

$$\begin{aligned} \text{実験では } & 3p^5 \ ^1S_0, \quad 3p^5 4s \ ^3P_1, \\ & 3p^5 \ ^1S_0, \quad 3p^5 3d \ ^3P_1, \\ & 3p^5 \ ^1S_0, \quad 3p^5 4s \ ^1P_1 \end{aligned}$$

の3つの励起過程の断面の総和が求められている。実験と比較するために理論的な断面のこれらの和をとって実験値と比較した。その結果を図1に示す。実験結果は今までに他のイオンについて測定された場合よりも大きなものである。理論と比較するために実験結果を1/10倍している。26eV以下に極めて多数の共鳴が理論的に求められていることがこの図よりわかる。特に21eV, 22eV, 23eV付近に大きな共鳴のグループが見られる。実験では20.5eVと23eVに大きなピークが観測されている。21eV及び23eVにおける理論的なピークは実験の結果と一致していると言えるが、22eVでは一致していない。全体的に実験値が6倍程度大きいのは、実験で高エネルギー(400eV)で理論的なクーロン・ポルン近似の結果を用いて規格化していることから、この近似で求めた精度に問題があることが考えられる。今後より精度の高い実験がなされることが期待される。

謝辞

この報告を行うにあたって、工学部材料物理工科学量子システム工学講座の中崎忍教授から多大なるご指導を頂きました。また同講座の大崎明彦教授、五十嵐明則助教授からも多くのご助言をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。さらに本テーマに関係した当研究室の学生諸君にもあわせて感謝いたします。

参考文献

- 1) 電子・原子・分子の衝突 高柳和夫著 培風館
- 2) 原子・分子の物理学 村井友和著 共立出版
- 3) P.G. Burke, A.Hibbert and W.D.Robb, J.Phys.B: Atom. Molec. Phys. **4**, 153(1971)
- 4) A.I.Zapesochny, A.I. Imre, I.S. Aleksakhin, I.P. Zapesochny and O.I. Zatsarinny, Sov. Phys. JETP **63**, 1155(1986).

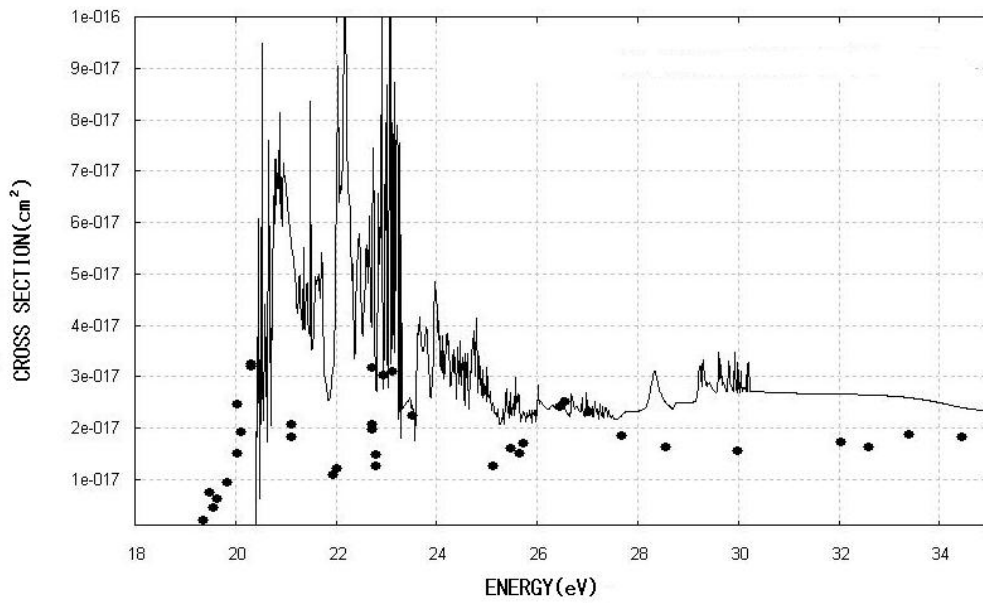


図2. 電子衝突による K^+ の励起断面積

実線は本研究の R 行列法の結果であり、
 ・は Zapesochny ら[4]の実験結果である。