

学位論文題名

原子の光イオン化過程への R 行列法の応用

学位論文内容の要旨

1963年から1965年にかけてのMaddenとCodlingらのシンクロトロン放射光を利用したHeの光吸収スペクトルの実験で、第一イオン化準位より高いエネルギー領域に何本もの吸収線が観測された。これは、Heの2個の1s電子のうち1つがイオン化した $1s\epsilon p$ という連続状態の中に準安定な束縛状態が存在する事を示唆している。これらの状態は、その後Cooperらによって自動イオン化状態(autoionizing state)として帰属された。第一イオン化準位より高いエネルギーをもつ“埋もれた束縛状態”は、同じ対称性に属する連続状態と縮退している。このために、“埋もれた束縛状態”と連続状態の波動関数は混じり合い、自動イオン化状態は無限遠で有限の振幅を持ち、ある寿命を持ってイオン化する。自動イオン化状態のピークは離散スペクトルのピークと異なり、“埋もれた束縛状態”と連続状態との間の相互作用のために一般に非対称の構造を持つ。これらのスペクトルを理論的に説明する事は、“埋もれた束縛状態”と連続状態との間の相互作用を理解する上で重要である。

近年の実験技術のめざましい進歩に伴い、非常に高分解能のスペクトルが観測されている。1991年から1992年にかけてのDomkeらによるシンクロトロン放射光を用いたHeの光吸収スペクトルの観測では、分解能4~6meVのスペクトルが得られ、これまで理論的には予測されていながら強度が非常に弱いため観測にかからなかった $2pnd$ 系列や、 $n=9$ という非常に高い励起状態にある He^+ に収束する系列まで詳細に調べられた。最近では、原子の電子親和力や陰イオンの励起状態の電子状態を調べるために光脱離過程のスペクトルの測定が盛んに行われている。高分解能のスペクトルが観測されるにつれて、実験結果を裏付ける理論計算の重要性も増している。

現在までに行われている光イオン化断面積の理論計算は非常に多い。しかし、Heや H^- などの2電子系を除くと、実験のスペクトルを定量的に説明できるような精度の良い計算はほとんど行われていないのが現状である。これは、1電子がイオン化した連続状態の波動関数を得るために用いられる一般的なプログラムコードがごく少数の電子配置しか用いる事ができないために、十分に電子相関効果を考慮した計算を行えない事による。

R 行列法は、多電子系の散乱状態を取扱う強力な方法として知られている。著者が所属する研究室において開発された原子の配置間相互作用(CI)法のためのプログラムコードATOMCIは原子のもつ空間・スピン対称性を完全に取り込み、コンパクトに波動関数を記述できる世界でも類を見ない優秀なプログラムである。ATOMCIに R 行列法のコードを実装する事で、十分に電子相関を考慮した光イオン化断面積の計算が実行可能になると期待される。

本研究では、ATOMCIを用い、 R 行列法によって光イオン化断面積を計算するプログラムコードを開発した。またBeの光イオン化断面積、 C^- の光脱離断面積の計算を行ない、多電子系の電子相関を十分取り込む方法を示した。本論文は6章からなり、各々の概要は以下の通りである。

第1章 序論

光イオン化過程の概略と興味の対象となる共鳴状態について概説し、これまでの理論計算の紹介と共に利点と欠点を指摘し、 R 行列法が一般の多電子原子の光イオン化断面積の計算に適している事を述べた。さらに、ATOMCIを用いて R 行列法によって光イオン化断面積を計算するプログラムコード開発する事の意義と、電子相関効果を十分に考慮するための方法を示す事の必要性を述べた。

第2章 R 行列法と光イオン化断面積の定式化

R 行列法を用いて光イオン化断面積を計算するための定式を示した。また、開発したプログラムシステムの概略について述べた。

第3章 He についてのテスト計算

He 原子の $1s^2$ 基底状態からの光イオン化断過程に対してテスト計算を行なった。結果を他の計算や実験と比較し、本研究で開発したプログラムコードで十分に電子相関を考慮した計算を行なう事が可能である事を示した。

第4章 Be の光イオン化断面積の計算

Be の $2p^2\ ^1S$ 状態はかつては束縛状態と考えられていたが、いくつかの理論計算によって Be^+ の $2s\ ^2S$ 状態の閾値の上にある共鳴状態であると指摘された。1985 年になって Clark らによって初めて共鳴状態として $2p^2$ 状態が観測されたが、 Be^+ の $2s\ ^2S$ 状態の閾値に対する相対エネルギーが理論計算と 50%~300% も異っている。本章では、Be の $2s2p\ ^1P^o$ 状態からの光イオン化断面積を計算し、 $2p^2\ ^1S$ 共鳴状態のエネルギーと半値幅を計算した。

十分に電子相関効果を考慮した波動関数を得るために、多参照配置 1,2 電子励起 (MRSD) CI 法を用いて CI 空間を系統的に広げ、CI 空間の大きさに対する CI エネルギーの収束性を調べ、外挿によって完全 CI の極限の見積もりを行なった。MRSDCI 計算を行なう際には $2p^2\ ^1S$ 状態を束縛状態として解くために、 $2sns$, $2pnp$ というタイプの電子配置を CI 計算から除外した (QHq)。

MRSDCI 計算の結果から重要な電子配置を選択し、 R 行列法を用いて Be の $2s2p\ ^1P^o$ 状態からの光イオン化断面積を計算した。得られた断面積から、 $2p^2\ ^1S$ 共鳴状態のエネルギーと半値幅を求めた。 $2p^2\ ^1S$ 共鳴状態のエネルギーは、各々実験値と 10%, 30% の範囲で一致した。

第5章 C^- の光脱離断面積の計算

近年、 C^- の光脱離断面積中に $2s2p^4\ ^4P$ 共鳴状態について調べた理論計算が報告された。Gribakin らは、原子芯である C の励起状態 $2s2p^3\ ^5S^o$ 状態の閾値の 0.6eV 上にピークを持つ形状共鳴的に存在すると報告した。Ramsbottom らは $2s2p^4\ ^4P$ 共鳴状態は 2 つのピークからなり、その主要なピークは C の $2s2p^3\ ^5S^o$ 状態の閾値のすぐ下 0.1eV の所に存在すると報告した。Haeffler らは 2 つの理論計算の正誤を調べるために、これらの理論計算で共鳴構造が見つかったエネルギー範囲で光脱離断面積の観測を行なったが共鳴構造が現われなかった。彼らの実験は、 $2s2p^4\ ^4P$ 共鳴状態のエネルギーや半値幅を定量的に予測できるような信頼できる理論計算を行なう必要性を示唆している。本章では、4 章と同様の方法を用い、 C^- の光脱離断面積を計算し $2s2p^4\ ^4P$ 共鳴状態のエネルギーと半値幅を求め、Gribakin ら、Ramsbottom らの理論計算や Haeffler らの実験と比較した。その際に、計算から生じる誤差が 0.1eV 程度に抑えられるように注意した。

計算結果は Haeffler らの実験と良く一致し、彼らの実験結果を支持する結果となった。 $2s2p^4\ ^4P$ 共鳴状態は、本計算の結果から彼らが観測を行なったエネルギー範囲よりさらに 1eV 高エネルギー側にあると予測した。

第6章 まとめ

本研究の総括として、光イオン化断面積を計算するにあたって、電子相関効果を十分に考慮する事を実現するプログラムコードを開発した点、またその効果を十分に考慮する方法を示した点を述べ、最後に今後の展望を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐々木 不可止
副 査 教 授 井 川 駿 一
副 査 助教授 加 藤 幾 芳
副 査 助教授 野 呂 武 司

学 位 論 文 題 名

原子の光イオン化過程への R 行列法の応用

原子の光イオン化過程は、対象の電子構造について重要な情報を与えるため、最近多くのスペクトルの観測がなされている。これらの観測結果の解析のために行われる光イオン化断面積の理論計算は多いが、2電子系等、精密な計算が可能な少数電子系を除くと、実験のスペクトルを定量的に説明できるような理論計算はきわめて困難である。

著者が本論文で取り上げている C^- の光脱離過程についても、Gribakin ら (1992 年) の C の励起状態 $2s2p^3\ ^5S^0$ 閾値から約 0.6eV 上に共鳴状態が存在するとの報告、および Ramsbottom ら (1993 年) の、 $2s2p^4\ ^4P$ に起因して 2 つのピークからなる共鳴状態が同閾値付近に存在するとの報告が理論計算からなされているが、Haeffler ら (1995 年) による光脱離断面積の観測では、理論的に予想されたエネルギー範囲に共鳴状態は認められなかった。

著者は、このような共鳴状態を取り扱うためには充分に電子相関効果を考慮することが必要であることを指摘し、そのために R 行列法を基礎とした多電子系に応用できる汎用のプログラムコードを開発し、原子の光イオン化、光脱離過程の解明を試みた。6 章からなる本論文の概要は以下の通りである。

第 1 章では光イオン化過程を概説し、電子状態を解明する上で同過程についての理論的研究の意義を述べている。また、従来の理論計算は電子相関効果の取り扱いに不足のあることを指摘し、 R 行列法が一般の多電子原子について同過程の解析に適していることを論じている。

第 2 章では、 R 行列法を用いて原子の光イオン化断面積を計算する方法の定式化を行っている。また、著者がそれをコード化し、在来の ATOMCI プログラムの機能を拡張して作成した汎用プログラムシステムの概要を示している。

第 3 章では、精細な計算が可能な He の $1s^2$ 基底状態からの光イオン化断面積を著者が本研究で開発したプログラムシステムで求め、十分に電子相関を考慮することが可能であり、また著者が作成したコードが正しいことを確かめている。

第 4 章では Be 原子の $2p^2\ ^1S$ に起因する共鳴状態を解析している。従来の理論計算の精度を大幅に高め、同状態のエネルギー、半値幅について実験値と良く一致する結果を得た。

第 5 章では、 C^- の光脱離過程に関与する各ターゲットの電子状態、非束縛電子を記述する動径関数等に従来の理論計算にない詳細な検討を加えて断面積の理論計算を行い、Haeffler らが観測したエネルギー範囲の外側に $2s2p^4\ ^4P$ に起因する共鳴状態が存在することを示し、あわせてそのエネルギーと半値幅を予測している。その計算は、測定された範囲では実験とよく一致し、エネルギーおよび半値幅が速度および長さの両ゲージで殆ど食い違わないことより見て信頼できる結論を得たものと思われる。

第 6 章では本研究のまとめ、および今後の展望を述べている。

以上、著者によるプログラムシステムの開発とその利用による C^- の光脱離断面積等についての新知見は、多電子の関与する光イオン化過程の実験の解析、理論の発展に貢献するものであり、今後の分子への応用にも寄与するものである。また本論文の内容は既に権威のある国外の学術雑誌に発表されている。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。