



2. 原子分子データの基礎知識

加藤 太治

(核融合科学研究所 ヘリカル研究部 核融合システム研究系)

(原稿受付：2011年11月28日)

原子分子データは、対象とする“原子・分子固有の物理量”を指しており、それ故に様々な応用研究に“普遍的”に用いることができるデータである。本章は、原子分子データベースで提供されるデータの物理的意味など、本講座を読み進めるにあたって必要となる基礎知識を読者に提供することを目的としている。そこで、原子分子データを構造に関するものと衝突に関するものに分け、それぞれについてごく簡単に解説する。詳しい内容については他の文献[1]等も参照されたい。

Keywords:

atomic and molecular data, structure, cross section, reaction rate coefficient, transport coefficient

2.1 概観

まず、構造に関する主なものは、原子・分子の電子準位エネルギー、分子の振動・回転準位エネルギー、および準位間の光学的遷移確率（アインシュタイン係数）である。また、遷移に関係する準位エネルギーから得られる遷移波長は、プラズマの発光や物質の吸収スペクトルの解析に有用なデータである。準位エネルギーには、通常、対象としている原子・分子の基底状態のもの（最低エネルギー）を基準として測った値が与えられる。なお、エネルギー値は、ハートリー（1 hartree \cong 27.21 eV）やリュードベリ（1 Ry = 1/2 hartree）の単位で表されることもある。各準位は決まった量子数の組で指定される。量子数は、電子や原子核の振動数、角運動量、および配置の幾何学的対称性など、量子力学における運動の保存量に対応する。クーロン3体以上の非可積分な力学系ではエネルギー以外に厳密な運動の保存量は存在しないが、近似的な量子数は系の構造について見通しのよい分類方式を与える。

衝突に関する主なデータは断面積である。断面積の物理的意味は後で解説する。断面積はぶつかり合う粒子の相対速度の関数である。衝突によって生ずる特定の反応に対する断面積と衝突速度の積を、ある与えられた速度分布で平均したものを反応速度係数と呼ぶ。この反応速度係数は、プラズマ中の原子・分子の発光線強度の解析や、弱電離プラズマでの化学反応過程の分析に用いられる速度方程式を解くための基礎データとなる。また、物質中の原子の輸送係数（移動度や拡散係数）も原子衝突データに含まれる。後で解説するが、輸送係数は原子衝突での運動量移行断面積と関係するマクロな物理量である。光吸収も衝突過程に含まれる。光吸収断面積はプラズマの光学的厚み（オパシティ）などに直接関係する基礎データである。尚、一般に原子衝突の断面積といえば、孤立した1個の標的粒子が

入射粒子と衝突する場合を想定していることに注意する必要がある。量子論では、速度 v で運動している質量 m の粒子は、一定のド・ブローイ（de Broglie）波長 $\lambda = h/mv$ を持つ物質波である。ただし、 $h \cong 4.135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ はプランク定数である。例えば、1 eV のエネルギーを持つ自由電子のド・ブローイ波長は約 12 Å (1 Å = 10^{-10} m) である。この自由電子が気体状の標的粒子と衝突するとき、極端に密度が高くない気体中の標的粒子同士の距離は、自由電子のド・ブローイ波長よりもずっと長い場合が圧倒的に多い。この講座で取り扱う原子衝突の断面積が意味を持つのはこのような場合に限られる。

2.2 基礎知識

原子・分子の構造

原子の各電子軌道は、主量子数 $n\{1, 2, 3, \dots\}$ と方位量子数 $l\{0, \dots, n-1\}$ の組によって指定される(表1)。特に、同じ主量子数の軌道をひとまとまりして主殻 (K 殻, L 殻, M 殻など) と呼び、方位量子数に分けたものを副殻と呼ぶ。また、各副殻には磁気量子数 $m\{0, \dots, \pm l\}$ の数だけ縮退した準位がある。これに電子スピンの自由度が加わり、各副殻にはパウリ (Pauli) の排他律に従い $2 \times (2l+1)$ 個までの電子を配置できる。例えば、Ne 原子の基底状態は $1s^2 2s^2 2p^6$

表1 電子軌道の分類と量子数。

主量子数 n	方位量子数 l	磁気量子数 m	電子軌道名
1 (K 殻)	0	0	1s
	0	0	2s
2 (L 殻)	1	$0, \pm 1$	2p
	0	0	3s
	1	$0, \pm 1$	3p
3 (M 殻)	2	$0, \pm 1, \pm 2$	3d

という電子配置をもつ¹。ある電子配置が与えられた場合、スピン-軌道相互作用が無視できるなら、軌道電子の全軌道角運動量 L と全スピン角運動量 S が、それぞれ、運動の保存量となる。その場合、電子準位はそれぞれの角運動量子数の組 (L, S) で指定される。このような電子準位を特に LS 多重項と呼ぶ。例えば、He の $1s$ 軌道電子のひとつが $2p$ 軌道に励起した状態 He($1s2p$) の LS 多重項 (^{2S+1}L のように表記) は、2 電子の全スピンの多重度によって、一重項 (singlet, $S=0$) 1P と三重項 (triplet, $S=1$) 3P に分類される。 L と S を合成した合成角運動量 J も運動の保存量であり、これはスピン-軌道相互作用がある場合にも保存され、He($1s2p$) の一重項準位は $^1P_{J=1}$ 、三重項準位エネルギーは J で指定される 3 つの準位 $^3P_{J=0,1,2}$ に分離する (これを微細構造という)。これらに加え、電子軌道の空間反転対称性 (パリティ) も保存量であり、電子座標を原点について反転させた場合に軌道の波動関数が符号を変えない場合と変える場合で、それぞれ even (e) と odd (o) に分類される。方位量子数が偶数の軌道、つまり s 軌道や d 軌道などのパリティは even、奇数の軌道、つまり p 軌道や f 軌道などのパリティは odd である。軌道電子が複数ある場合には、個々のパリティの積が全体のパリティを与える。つまり、He($1s2p$) のパリティは odd であり、 $^{2S+1}P_J^o$ のように表記される。

原子が電離してイオンになると、イオン価数 (中性状態から剥ぎ取られた電子数) による分類が加わる (例えば、16 個の電子がとれた鉄原子イオンは Fe^{16+})。また、イオン価数に 1 を加えたローマ数字を使った分光学的表記で表す場合もある。その場合、中性の Fe 原子は Fe I, Fe^{16+} は Fe XVII のように表される。異なる元素だが軌道電子の数が同じイオンは等電子系列に属するという。例えば、先の Fe XVII は 10 個の軌道電子をもつので Ne I と等電子系列にあり、Ne 様 Fe イオンとも呼ばれる。さて、He 様 W イオン (W^{72+} , W LXXIII) のような超多価イオンでは、先述の LS 多重項による分類は適当でない。各軌道電子のスピン-軌道相互作用が支配的になり、各電子の軌道角運動量とスピン角運動量の合成角運動量に対する量子数 j に基づく分類 (jj 結合) の方が実際に適している。先の例で挙げた $1s2p$ 配置であれば、4 つの電子準位エネルギーは、 $\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]_{j=0,1}$ と $\left[\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right]_{j=1,2}$ の 2 つのグループに近似的に分類できる。

分子の内部エネルギーは電子に加え原子核の運動の自由度にも依存するが、両者を独立に取り扱うことが多い。つまり、電子運動は静的な原子核配置において規定され、原子核集団の振動と回転は、様々な原子核配置の電子状態と与えられる断熱的力学ポテンシャル面上の運動として取り扱われる。このような方法はボルン-オッペンハイマー (Born-Oppenheimer) 近似と呼ばれ、電子と原子核の質量比が小さいためしばしば用いられる。さて、与えられた原子核配置での分子の電子準位は、一般に、点群の既約表現

によって分類される (詳しくは群論の参考書[3]等を参照いただきたい)。例えば、 H_2O 分子の対称操作は $\angle HOH$ の 2 等分線を主軸にもつ C_{2v} 点群を成し、主軸周りの 180° 回転操作で波動関数の符号が変わらないもの (A) と変わるもの (B)、また、そのそれぞれに対して、主軸を含む対称面に関する鏡映操作で符号が変わらないもの (A_1, B_1) と符号が変わるもの (A_2, B_2) とに分類される。なお、これらの表記法はマリケン (Mulliken) 記号と呼ばれる。原子核が直線に配列した分子は、原子核を結ぶ分子軸の周りにどのような角度で回転しても形を変えないから、分子軸を主軸にもつ C_∞ 点群に属する。この場合には、電子の全軌道角運動量の分子軸への射影成分 Λ によって電子準位が分類される (表 2)。 Σ 状態の場合は、分子軸を含む対称面に関する鏡映操作で波動関数が符号を変えないもの (Σ^+) と変えるもの (Σ^-) に更に分類される。特に、同種原子から成る等核二原子分子や CO_2 の場合には、分子軸の midpoint に関する電子座標の反転操作によって波動関数が符号を変えないもの (gerade, g) と変えるもの (ungerade, u) とに分類され、 Σ_g^+ , Π_u のように表記される。与えられた対称性の中で、最も低いエネルギーをもつ基底状態の準位には、慣例として X をつけて表記し、励起準位に対しては、基底状態と同じスピン多重度の準位は A, B, C, ..., 異なる多重度の準位は a, b, c, ... をつけて区別して表記する場合が多い。一例を上げると、 O_2 分子の基底状態はスピン三重項であり $X^3\Sigma_g^-$ のように表記され、一重項である第一励起準位は $a^1\Delta_g$ と表される。ボルン-オッペンハイマー近似の枠組みでは、与えられた電子準位ごとに、原子核集団の振動や回転準位が付随し、振動・回転準位を指定する量子数 (v, J) が用いられる。

断面積

でたために動き回る剛体球が衝突する頻度 (1 秒間に起こる衝突回数) を考えてみよう。向かってきた剛体球と標的の剛体球との中心間の距離が 2 つの剛体球の半径の和と等しくなったときに衝突が起こる。ただし、すれすれで通り過ぎるものも衝突に含める。剛体球が数密度 N [m^{-3}] で空間的に一様に分布し、相対速度 v [ms^{-1}] も一様であると仮定すれば、1 秒間に 1 個の標的の衝突範囲の断面積 σ [m^2] に入射する剛体球の数、つまり衝突頻度 f [s^{-1}] は次のように書ける。

$$f = \sigma v N \quad (1)$$

数密度と速度は与えられた条件であるが、断面積はそれらに依存しない剛体球固有の量である。よって、衝突する粒子の断面積を知っていれば、様々な数密度と速度の条件で

表 2 全軌道角運動量子数と記号。

L	0,1,2,3,...
記号	S,P,D,F,...
$\Lambda = M_L $	0,1,2,3,...
記号	$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

1 He 原子の二重励起状態のような多数の電子配置間の相互作用が強い場合には、本稿のような特定の電子配置による表現よりも実際に適した表現方法が提案されている。興味があれば文献[2]等をご覧ください。

衝突の頻度を予測できる。

剛体球の衝突断面積は剛体球の半径だけで決まるが、原子の衝突断面積は衝突速度に依存する。いわば、衝突速度によって標的の見かけの大きさが変化する。例として、図1にいくつかのガス粒子と電子ビームの衝突断面積を示す。Heの断面積はこのエネルギー範囲では変化に乏しいが、他の粒子には多様な変化がみられる。H₂Oは永久双極子モーメントを持つため、ゆっくりとした電子との衝突断面積が極めて大きくなる。N₂の断面積は限られた範囲の衝突エネルギーで局所的に大きくなり、ギザギザとした振動を見せている。これは、N₂分子の振動励起に電子の運動エネルギーが効率的に移譲されるのがちょうどその辺のエネルギーで起こることを示している。このように、衝突によって標的の内部状態に変化を生じやすいエネルギー領域では、断面積の振舞いに対応する変化が現れる。Xeの断面積は1eVあたりに極小値をもつ。これはラムザウアー(Ramsauer)極小と呼ばれ、入射電子の波動性を示す典型的な現象であり、電子の入射波と散乱波の位相のずれがπの整数倍になる衝突エネルギーで現れる。

衝突過程は、2つの粒子の内部状態が衝突の前後で変化せず、相対運動エネルギーも保存される場合(弾性衝突)と、それ以外の場合(非弾性衝突)に分けられる。非弾性衝突は、衝突によって軌道電子が高いエネルギー準位に移る励起、軌道電子が自由になって飛び出す電離、標的粒子が分子の場合の解離、自由電子が標的に捕獲される再結合や電子付着、中性粒子からイオンへ電子が跳び移る電子移行(電子捕獲)、入射粒子と標的粒子の間で構成粒子が組み替わる反応(化学反応)など様々な場合を含む。また、入射粒子が光子の場合には、光吸収による標的の励起・電離・解離等が生じる。励起や電離、解離などには、ある値(しきい値)以上のエネルギーが必要であり、その分のエネルギーが衝突する2つの粒子の相対運動エネルギーから消費される(光吸収の場合は通常光子1個のエネルギーが消費される)。衝突前に粒子が励起状態にあった場合、衝突により脱励起して余分なエネルギーを粒子間の相対運動へ移譲することもある。これは、電子散乱の場合には超弾性

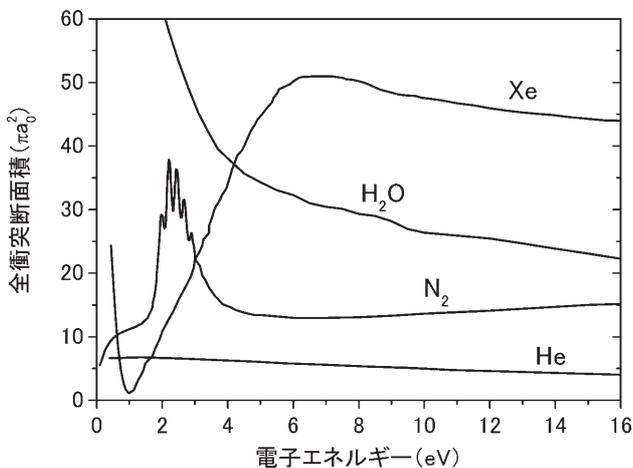


図1 ガス粒子の電子衝突断面積の例。πa₀²≅8.8×10⁻²¹ m²。文献[1]より転載。

散乱、励起した入射粒子により標的粒子が電離される場合にはペニング電離と呼ばれる。以上のような衝突の結果を特定した断面積を部分断面積と呼び、物理的に可能な結果についての部分断面積の総和が全断面積である(ここではこれを、衝突断面積と呼んでいる)。

衝突後にある特定の方向に出てくる粒子だけを観測したものを微分断面積と呼ぶ。特に、入射粒子の散乱方向を特定した断面積は微分散乱断面積と呼ばれる。図2に、散乱の古典的な模式図を示す。入射方向に沿った軸から垂直距離b(これは衝突係数と呼ばれる)だけ離れて、入射方向と平行に引かれた軸上に標的粒子が置かれている。尚、散乱は軸の方位角について等方的である場合を考える。衝突係数を半径とした円環内(面積dσ=2πb db)を通過して入射する粒子束は、散乱中心から張る立体角dΩ=2π sin θ dθに散乱される。よって、微分断面積は次式で表せる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \quad (2)$$

立体角と衝突係数の具体的な関係は、粒子間に働く相互作用によって決まる。立体角(あるいは衝突係数)について微分断面積を積分したものを積分断面積と呼ぶ。

反応速度係数

気体やプラズマでは熱運動(ランダム運動)している粒子同士の衝突を問題にする場合が多い。単位時間、単位体積あたりに起こるある反応の数は、衝突する粒子Aの数密度n_Aと粒子Bの数密度n_Bを用いると、kn_An_Bのように書ける。ここで、係数k[m³s⁻¹]は反応速度係数と呼ばれ、反応の種類と気体の温度で決まる量である。さて、熱運動する2つの粒子が衝突する場合の反応速度係数と反応に対応する断面積σの関係を見てみよう。(1)式から、単位時間、単位体積あたりに2つの粒子が相対速度vで衝突する頻度はfn_B=σvn_An_Bのように表せる。したがって、マクスウェル-ボルツマン(Maxwell-Boltzmann)則に従って熱運動する2つの粒子の反応速度係数は、換算質量μ=m_Am_B/(m_A+m_B)を用いると次のように書ける。

$$k(T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma v^3 e^{-\mu v^2/2k_B T} dv \quad (3)$$

ここで、k_B≅8.617×10⁻⁵ eV/Kはボルツマン定数である。

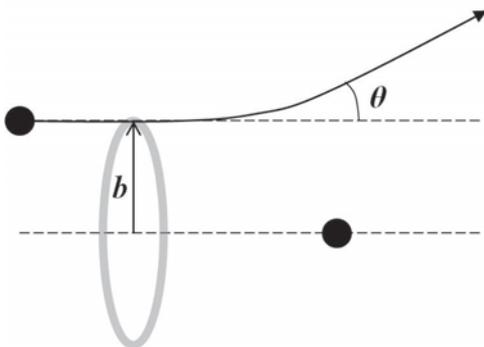


図2 2体衝突散乱の模式図。

運動量移行断面積と輸送係数

気体を封入した容器に荷電粒子 A を導入し、静電場をかけると、気体を構成する粒子 B と衝突を繰り返して熱平衡に達した後、荷電粒子の集団は拡散しながら集団の重心が電場に沿った方向にある一定の速度で移動し始める。このときの移動速度（ドリフト速度） v_d は、電場が弱ければ、ほぼ電場の強さ E に比例し、気体粒子の数密度 n_B に反比例することが知られている。よって、ロシュミット (Loschmidt) 数を $n_0 \cong 2.686 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ (0°C , 1 気圧, 単位体積の理想気体に含まれる粒子数) として、移動度 $K = v_d \times n_B / (n_0 E)$ がよく用いられる。これは、電場の強さをゼロにした極限での値が古典的な理論で求められる。以下、話を具体的にするために荷電粒子 A が電子の場合を考えよう。定常状態での電子の粒子束を Γ_A , 数密度を n_A , 拡散係数を D とすれば、気体中の電子集団の輸送現象は次の方程式で表せるだろう。

$$\Gamma_A = -n_A K E - D(\nabla n_A) \quad (4)$$

右辺第 1 項は、電子集団の重心の移動、第 2 項は拡散を表している。ここで、気体粒子による電子の微分散乱断面積 $q(\theta)$ を用いて運動量移行断面積を次式のように定義する。

$$\sigma_m = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) q(\theta) \sin \theta d\theta \quad (5)$$

ただし、 θ は電子の入射方向に対する散乱方向の極角である。よって、この場合の運動量移行断面積は、電子が気体粒子と弾性衝突を 1 回起こすことによって電場に沿った方

向と異なる方向へ散乱される割合を表している。この運動量移行断面積を用いて移動度は次のように書ける。

$$K = \frac{e}{m_A n_0 \langle v \sigma_m \rangle} \quad (6)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ は気体粒子の熱的な速度分布による平均値を意味する。拡散係数は、電場のない極限で成り立つネルンスト-タウンゼント-アインシュタイン (Nernst-Townsend-Einstein) の関係式から次式で与えられる。

$$D = \frac{k_B T}{e} K = \frac{k_B T}{m_A n_0 \langle v \sigma_m \rangle} \quad (7)$$

このように、巨視的な粒子集団の移動度と拡散係数の式には電場強度や気体粒子の数密度といった外部パラメータが現れず、微視的な粒子固有の量だけを用いて表すことができる。

参考文献

- [1] 浜口智志, 村上 泉, 加藤太治, プラズマ・核融合学会編: プラズマ原子分子過程ハンドブック (大阪大学出版会, 2011) 第 1 部基礎編.
- [2] C.D. Lin 編, Classification and Properties of Doubly Excited States of Atoms in *Review of Fundamental Processes and Applications of Atoms and Ions* (World Scientific, 1993) p. 357.
- [3] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝: 応用群論 - 群表現と物理学 - (増補版) (裳華房, 2009), 7.4 点群の既約表現.



かとう だいじ
加藤 太治

1997年電気通信大学大学院修了。理学博士。旧科学技術振興事業団「多価冷イオンプロジェクト」研究員、核融合科学研究所 COE 研究員を経て、現在、同研究所助教。研究内容は、プラズマ及びプラズマ-壁相互作用における原子分子過程、原子分子データベース、第一原理分子動力学による炉材料の水素照射効果モデリング等。