



3. 原子分子データベースの構築

村上 泉, 加藤 太治, 北島 昌史¹⁾, 坂上 裕之, 今井 誠²⁾

核融合科学研究所, ¹⁾東京工業大学, ²⁾京都大学

(原稿受付: 2011年12月26日)

原子分子データベースを構成する原子分子データが、どのような研究によって生産されているのか原子物理学の理論研究や実験研究の紹介と、理論や実験で得られたデータをどのように評価して、データベースとして構築していくのかについて紹介する。原子分子物理学研究の例として、電子衝突過程断面積と、重粒子衝突過程断面積について述べる。

Keywords:

electron collisions, EBIT, atomic collisions, data evaluation, database system

3.1 概観

本章では、原子分子データベースを構築するにあたり、その元となる原子分子データが、どのような研究によって生産されているのか、原子分子物理学分野での研究方法・研究内容の紹介と、データをどのように評価しているのか、データベースの構築の方法に関して記述する。

原子分子データは、様々な理論計算手法や実験手法を用いた原子分子物理学研究の結果として得られている。用いられる手法はある程度確立したもので、一定の信頼度を持っているといえるが、それぞれの手法に内包された誤差は常に念頭に入れる必要がある。ある程度確立した地味な印象のある研究分野であるが故に、原子分子物理学研究の昨今の流行とはやや一線を画しているが、高Z元素や多原子分子など、まだまだ研究が進んでいないものも多く、原子分子データもすべて網羅・整備されているとはいえない。半導体加工用の次世代極端紫外光源開発のためのスズの原子データ[1]のように、応用側の要請があってからデータ整備が進められることが多いのが現状である。

衝突過程に関しては、3.2, 3.3節で紹介するが、ここでは簡単に原子の構造計算と、関連して波長や遷移確率といった分光に関するデータの研究について紹介する。詳しくは、文献[2]の第2章・第3章を参照されたい。

原子や分子の発光線は、電子が上の励起状態から下の励起状態（基底状態を含む）へ放射遷移することによって起こり、その波長は、状態間のエネルギー差によって決まる。したがって、原子や分子の構造と密接な関係がある。例として多電子原子を考えると、原子構造は、複数ある電子の状態の波動関数を解くことによって得られる。ハミルトニアンは、原子核と電子の相互作用のポテンシャルと電子間のクーロン相互作用ポテンシャルに加え、補正項として

クーロン力の遅延効果、電子スピン同士の相互作用、束縛電子の電磁場との相互作用によるポテンシャルを考慮する必要があり、それらをどのようにどこまで扱うかによって、結果が変わってくる。波動方程式は、電子を独立粒子として扱うハートリー-フォック法や、複数の電子の配置間の相互作用を考慮した多配置ハートリー-フォック法(MCHF法)、多配置摂動法といったような方法で解く。こうして得られた原子構造によって決まる電子のエネルギー準位の差が発光線の波長である。紫外域やX線領域で見られるような、主量子数の異なる準位間の遷移の波長は、主量子数が低いほど精度が高く得られる。一方、可視域に見られるような同じ主量子数の微細構造間の遷移や、高い主量子数の準位間の遷移の波長を、高い精度で得るには、様々な相互作用による補正項などを注意深く考慮する必要がある(たとえば[3])。

(村上 泉)

3.2 電子衝突過程断面積

3.2.1 電子衝突断面積の計算方法

まず、紙面に限りがあるためかなり大雑把な説明になることをお断りしておきたい。より詳しくは他の文献[2, 4, 5]等を参考にさせていただきたい。

さて、量子論では、電子はその運動量に対応する波長(ド・ブロイ波長)をもった物質波であると考え(本講座2章参照)。電子の進行する先に散乱体である標的が置かれると、散乱体の回りに散乱波を生じる(図1)。z方向に伝播する波数 k_i の電子波が標的との相互作用によって散乱された場合の電子波動関数 ψ は、散乱中心から十分に遠方では一般に次式で表せる。

$$\psi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \delta_{if} e^{ik_i z} + f_{if}(\theta, \phi) \frac{e^{ik_i r}}{r}. \quad (1)$$

3. Construction of Atomic and Molecular Databases

MURAKAMI Izumi, KATO Daiji, KITAJIMA Masashi, SAKAUE A. Hiroyuki and IMAI A. Makoto

corresponding author's e-mail: murakami.izumi@nifs.ac.jp

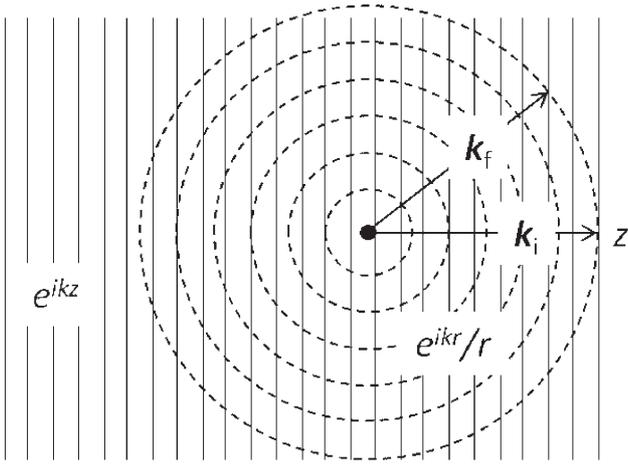


図1 電子散乱の模式図.

右辺第一項は入射波，第二項は散乱中心から (θ, ϕ) の方向への散乱波の成分を表している．弾性散乱の場合は $k_f = k_i$ ($f = i$) である．標的とエネルギーのやり取りがある（非弾性散乱）場合には，入射波と異なる波数 ($k_f \neq k_i$) の散乱波が生じる．第二項の係数 f_{if} は散乱振幅と呼ばれる．なお，本講座2章(1)式の f とは関係ないので注意すること．散乱振幅の絶対値の二乗が遷移 $i \rightarrow f$ の微分断面積であり，それを散乱方向について積分したものが積分断面積あるいは単に断面積と呼ばれる．

$$\frac{d\sigma_{if}}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} |f_{if}(\theta, \phi)|^2, \quad (2)$$

$$\sigma_{if} = \frac{k_f}{k_i} \iint |f_{if}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi. \quad (3)$$

標的との“局所的”な相互作用ポテンシャル U による散乱振幅は一般に次のように書ける¹．なお，相互作用ポテンシャルは標的の原子核と電子の影響をすべて含むものとする．標的が分子の場合には，相互作用ポテンシャルは分子配向にも依存することに注意する．

$$f = -\frac{1}{4\pi} \int e^{ik_f \cdot r} U(r) \psi(r) dr \quad (4)$$

このように書くと未知の波動関数 ψ が散乱振幅に入れ子になっていて解きにくい．入射電子が高エネルギーの場合には，波動関数を相互作用ポテンシャルについて摂動展開し，ゼロ次の項（標的との相互作用がない場合の波動関数に相当する）を右辺の波動関数に代入したもので近似する場合が多い．これはボルン近似と呼ばれる．ボルン近似は入射エネルギーが低くなるとよい近似ではなくなるが，Binary-Encounter-Bethe (BEB) 法と呼ばれるスケーリングによって低エネルギーにまで拡張して使える場合がある（文献[2]の第15章）．また，標的がイオンの場合には，入射波と散乱波の波動関数に散乱体とのクーロン相互作用の影響を予め含ませたクーロンボルン近似が用いられる．ま

た，標的電子との静電相互作用の影響を取り入れた歪曲波ボルン近似もしばしば用いられる．標的が分子の場合には，ボルン近似であっても分子の振動・回転の自由度が加わり，散乱振幅の式は相当複雑になる．一般に，振動・回転励起のエネルギーは電子励起のエネルギーに比べて非常に小さい．したがって，電子励起を考えている限り，少なくとも回転状態については平均化してしまっても取り扱う場合が多い．また，電子状態の遷移はほぼ瞬時に起こり，その間に原子核の配置が大きく変化しないと考えるのが妥当である（フランク-コンドンの原理）．

一方，比較的入射電子のエネルギーが低い場合には，散乱振幅を散乱中心に対する方位量子数 l ごとに分解して取り扱うことが多い．これは部分波の方法と呼ばれる．弾性散乱の散乱振幅を部分波に分けると次のようになる．ただし，以下では簡単のために z 軸回りの方位角について散乱が対称に起こることを仮定する．

$$f = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \{e^{2i\delta_l(k)} - 1\} P_l(\cos\theta), \quad (5)$$

ここで， δ_l は相互作用ポテンシャルによって与えられる部分波の位相のずれ（phase shift）を表す． P_l はルジャンドル多項式である．大きな方位量子数の部分波は，大きな遠心力ポテンシャルのために相互作用ポテンシャルが十分に効果を発する領域内部で振幅が小さくなる．したがって，低エネルギーでは方位量子数の大きな部分波の位相のずれは小さいため，散乱振幅への寄与を無視しても大きな誤差は生じない． s 波 ($l=0$) だけが寄与するような低エネルギーの場合，式から明らかなように，位相のずれが π の整数倍のとき散乱振幅（断面積）がゼロになる．これはラムザウアー極小と呼ばれる（本講座2章参照）．さて，位相のずれを正確に計算するには，相互作用ポテンシャルの影響を受けた波動関数を正確に求める必要がある．高エネルギーの場合にはボルン近似を用いることができたが，低エネルギーの場合には緊密結合法やR行列法と呼ばれる方法が用いられる．ボルン近似では，暗黙のうちに， $i \rightarrow f$ の遷移は途中下車のない片道切符であることを想定している．しかし，衝突エネルギーが低くなると遷移にかかる時間が長くなり，様々な中間状態を経由し，また行ったり来たりしながら終状態に落ち着く．このような物理描像によく合っているのが緊密結合法と呼ばれる方法である．この方法では，始状態と終状態に加え，重要と思われる中間状態も含めた連立微分方程式を数値的に解いて散乱電子の波動関数を求める．R行列法は，緊密結合法の要素を含み，さらに中間状態では散乱電子と標的電子との区別をなくして複合系として取り扱う．よって，一時的に電子が標的につかまった共鳴状態（自働電離状態）の記述に優れている．

最後に，分子の振動・回転励起に用いられる方法について簡単に述べる．比較的簡単なのでボルン近似が用いられる場合もあるが，やはり低エネルギーの場合には心もとな

1 標的の電子と入射電子が衝突により入れ替わる交換相互作用は非局所的なので(4)式のように表すことはできないが，高エネルギー衝突の場合に用いられる，ボルン-オッペンハイマー近似やオチクール-ラッジ (Ochkur-Rudge) 近似が知られている．これらについてももう少し具体的な内容は，文献[4]6-1節などをご覧ください．

い。電子は軽いので比較的低エネルギーでもかなり大きな速度を持っており、標的の分子を構成している原子の位置は衝突の間大きく変化しないと考えてよい。その場合には、衝突の間完全に原子核の配置を平衡位置で固定し、分子の向きも固定して取り扱うことにする。この方法は核固定近似(断熱近似)と呼ばれる。この近似法では、分子の振動・回転励起の散乱振幅が、様々な原子核配置での弾性散乱の振幅を原子核の振動と回転の波動関数で平均化して表される。(加藤太治)

3.2.2 電子衝突断面積の測定手法

電子衝突断面積を測定する手法は主にビーム法とスウォーム法に大別される。ビーム法は、電子と標的原子・分子が多重衝突を起こさないような実験条件、すなわち標的原子・分子の数密度が十分に低い必要であり、入射電子ビームの強度がある程度大きくできる衝突エネルギーが数 eV 以上において用いられてきた。一方、衝突エネルギーが数 eV 以下になると一回衝突条件で十分な測定ができる程度の電子ビームの強度を得ることが難しくなる。このような低エネルギー領域の電子衝突断面積を得る手法として、スウォーム法が知られている。

1) ビーム法

・透過減衰法(図2)

ビーム法のなかで、もっとも簡単に衝突断面積を得る手法として、透過減衰法が知られている。標的に満たされた衝突セルに電子ビームを入射し、標的分子と衝突せずにセルを透過する電子の強度を測定するものである。入射電子ビームの強度を I_0 、衝突セル中の標的粒子の数密度を n 、セルの長さを L 、標的と衝突せずにセルを透過する電子ビームの強度を I とすると、弾性散乱およびすべての励起過程による非弾性散乱の断面積の和である電子衝突全断面積 Q は、光吸収測定の本 Lambert-Beer の法則で知られる次式で与えられる。

$$I = I_0 \exp(-nQL). \quad (6)$$

この手法では、セルの長さ L について電子ビームの入射、出射オリフィスからの標的分子の漏れに起因する実効長補正を行い、セル内の真空度の絶対値 n を一回衝突条件が保証される様に精密に制御し、 I_0 、 I を精密に測定できれば、 Q が精度よく求まる。なお、透過減衰法では、衝突セル内で散乱された電子のうちセルの出口スリットを通過す

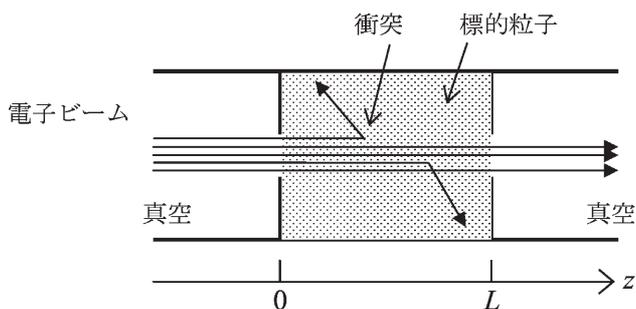


図2 透過減衰法の概略図。標的に満たされた衝突セルに電子ビームを入射し、標的分子と衝突せずにセルを透過する電子の強度を測定する。

るような散乱角の非常に小さい前方散乱によるものを、散乱されずに透過した電子と区別することができない。このため、この手法による全断面積値は真の全断面積値よりも幾分か小さくなる。

・交差ビーム法(図3)

ビーム法は、エネルギーと運動方向の揃った電子(電子ビーム)を原子・分子に衝突させ、散乱された電子の強度を散乱角ごとに測定するものである。電子の入射方向を極軸に選んだ極座標系で θ 、 ϕ 方向の微小立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ に散乱される衝突断面積(微分断面積、

$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega}$)を得ることができる。ビーム法のうちでも、標的

原子・分子を方向の揃ったビームとした方法を交差ビーム法と呼び、電子衝突断面積の定量測定では最もよく用いられている。図3に交差ビーム法による電子衝突実験装置の概略図を示す。標的粒子ビームに、既知のエネルギーの電子ビームを垂直に交差させ、電子と標的粒子を衝突させる。衝突により散乱された電子の強度を、そのエネルギーごとに散乱角度 θ の関数として測定する。装置は、入射電子のエネルギーを選別して単色化するエネルギー選別器、電子と標的原子・分子が衝突する衝突領域、散乱電子のエネルギーを分析するエネルギー分析器の3つに大別できる。電子源としては、熱フィラメントを用いる場合が多く、エネルギー広がりがあるのでエネルギー選別器により単色化する。衝突領域において標的粒子により散乱された電子はアナライザーによりエネルギー分析された後に、2次電子増倍管で増幅されパルス信号として検出される。得られる散乱電子の計数率は、アナライザーの透過効率 $\eta(\theta, \phi; x, y, z)$ 、入射電子ビームの強度 $J_e(x, y, z)$ 、標的原子・分子の数密度 $n_b(x, y, z)$ を用いて、

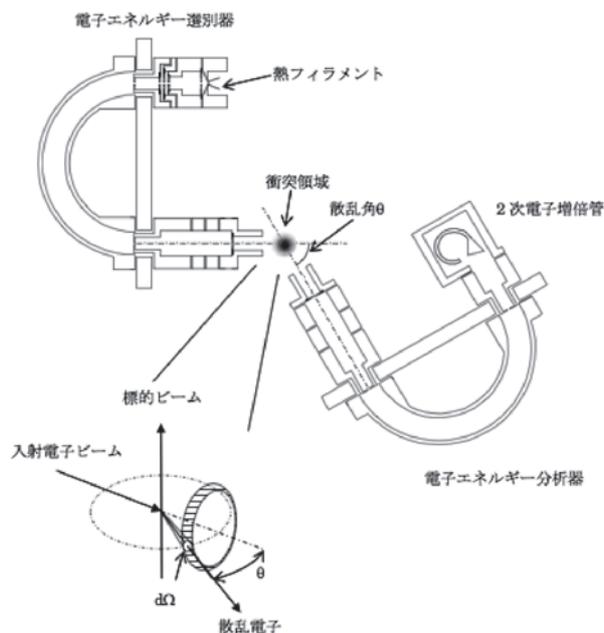


図3 交差ビーム法の概略図を示す。標的粒子は紙面の裏面より表面に向かって噴出させる。

$$I_e(\theta, \phi) d\Omega = \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$

$$\int_V \eta(\theta, \phi; x, y, z) J_e(x, y, z) n_b(x, y, z) dV, \quad (7)$$

与えられる[6]. V は入射電子ビームと標的原子・分子との衝突の起きる衝突体積である. 残念ながら, $\eta(\theta, \phi; x, y, z)$, $J_e(x, y, z)$, $n_b(x, y, z)$ を厳密に知ることは非常に難しいため, 電子衝突微分断面積の絶対値を散乱電子の計数率から直接的に得ることは一般に困難である. しかし, 標的原子・分子の種類が異なっても, 標的ガスを吹き出すガス・ノズル内の標的の平均自由行程を同一にすることで, 衝突領域での標的ガスの分布, すなわち気体ビームの形状を同じにすることができる. このことを利用して, 微分断面積の絶対値を得る方法が relative flow 法[7]である. これは, 微分断面積の絶対値が既知の標的 1 (一般に He を用いる) の測定と未知試料 2 の測定を同じ装置条件で行い, 散乱電子計数率の比 I_1/I_2 および標的ガスの圧力の比 P_1/P_2 を用いて, 次式の関係から未知試料の微分断面積の絶対値を求めるものである.

$$\frac{d\sigma_1/d\Omega}{d\sigma_2/d\Omega} = \frac{I_1 P_2}{I_2 P_1}, \quad (8)$$

He の微分断面積の絶対値としては Nesbet のまとめた報告[8]や Boesten and Tanaka の推奨値[9]などが知られている.

交差ビーム法では, 散乱電子のエネルギーをアナライザーで分析する. 計数する散乱電子のエネルギーと入射電子エネルギーを等しくすれば, 弾性散乱の微分断面積を得ることができ, 計数する散乱電子のエネルギーを入射電子エネルギーから ΔE だけ低くすることで, 励起エネルギーが ΔE の励起状態を生成する非弾性散乱の微分断面積が得られる.

得られた微分断面積から(9)式により(積分)断面積を求めることができるが, 実験可能な散乱角 θ には限界があり, $\theta = 0^\circ$ 近傍の前方散乱角および $\theta = 180^\circ$ 近傍での後方散乱角での測定はできない. このため, 前方散乱および後方散乱における微分断面積を何らかの方法で補外し, これを用いて積分断面積を求めることが多い. なお, 近年, 衝突領域に Magnetic angle changer を設置することで, $\theta = 180^\circ$ までの測定を可能にする技術が開発され, より正確な積分断面積が得られるようになってきた[10].

$$\sigma = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta d\theta d\phi. \quad (9)$$

2) スウォーム法

数 eV 以下になると一回衝突条件で十分な測定ができる程度の電子ビームの強度を得ることが難しくなる. このような低エネルギー領域の電子衝突断面積を得る手法として, スウォーム法が知られている. 多重衝突が起こる条件下では, 電子源より気体中に放出された電子は, 電子の入射方向に印加された電界の下で, 原子・分子と多数回衝突を繰り返しながら運動すると, 電子は熱エネルギーよりも

やや大きい拡がりのエネルギー分布を持った群 (スウォーム) となる. スウォーム実験では, 電子スウォームの電場中での移動・拡散をドリフト速度, 拡散係数等の輸送係数, 並びに回転・振動・電子励起や電離, 電子付着等の速度定数といったマクロな物理量を測定する. これらのマクロな物理量を電界強度と気体密度の比の関数として調べ, ボルツマン方程式を介することで衝突断面積というミクロな物理量に関係づける.

電子スウォームの確率分布関数 $F \equiv F(\vec{r}, \vec{v}, t)$ は次式のボルツマン方程式を満たす[11, 12].

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_r F + \vec{a} \cdot \nabla_v F = C(F), \quad (10)$$

加速度 \vec{a} は印加された電場 \vec{E} を用いて $\vec{a} = -e\vec{E}/m_e$ で与えられ, 演算子 $C(F)$ に衝突断面積等の情報が内包されている. 例えば $F(\vec{r}, \vec{v}, t)$ を電子の数密度 $n_e(\vec{r}, t)$ と ∇_r について, 電子の速度分布関数 $f^k(\vec{v})$ を用いて展開すると

$$F(\vec{r}, \vec{v}, t) = \sum_{k=0} f^k(\vec{v}) \otimes (-\nabla)^k n_e(\vec{r}, t) \quad (11)$$

となる[11]. ここで, 速度分布関数 $f^k(\vec{v})$ が等方的であれば k の第二項までで展開を打ち切ることができ, 電子エネルギー T を用いて分布関数を $f(T)$ と書き直して次式のように運動量移行断面積 σ_m と関係づけることができる[13].

$$f(T) = A \exp \left\{ -\int_0^T \left(\frac{ME^2}{6m_e N^2 \sigma_m^2(T) T} + \frac{k_B T_g}{e} \right)^{-1} dT \right\}, \quad (12)$$

ここで, A は規格化定数, M は標的原子・分子の質量, N は標的ガスの数密度, E は電場強度, k_B はボルツマン定数, T_g は標的ガスの温度である. スウォーム実験で直接得られるドリフト速度 v_d や (横) 拡散係数 D_T については以下のように, 実験で得られた v_d や D_T を矛盾なく再現する様な, σ_m のセットを決めることになる.

$$v_d = -\frac{eE}{3N} \left(\frac{2}{m_e} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{T}{\sigma_m(T)} \frac{d}{dT} f(T) dT, \quad (13)$$

$$D_T = \frac{1}{3N} \left(\frac{2}{m_e} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{T}{\sigma_m(T)} f(T) dT. \quad (14)$$

ここで明らかなように, スウォーム法はビーム法では測定できない, 非常に低いエネルギー領域での電子衝突断面積に関する知見が得られる反面, 電子と標的粒子との多重衝突の末に得られたマクロな物理量を測定するため, 断面積を一意に決めることができない.

スウォーム法には, その他, 気体の電離または励起に必要な入力エネルギーを遮断 (例えばパルス的に) して, 発生したプラズマ中の電子やイオンの減衰を計測してエネルギー緩和過程を反応定数という物理量で調べるアフターグローイング法, パルス・ラジオリシス法等がある[14]. これらの実験方法でも, 実験によって得られる輸送係数や反応速度などのマクロな物理量に基づいて, ボルツマン分布を仮定し統計的に処理することでミクロな物理量である電子と標的粒子との衝突断面積を求める.

3) その他の手法

・クーラーリングを用いた実験

電子冷却法により高速イオンの貯蔵リング (storage ring) の中を周回するイオンビームの速度の広がりを狭め、ビームの性質を改善する「ビーム冷却」を目的としたクーラーリングは、今日では単にビーム冷却のためだけでなく、電子衝突実験装置としても活用されている[15]。クーラーリングは、ビーム貯蔵リングの中を周回する高温のイオンビームに、その平均速度とほぼ等しい速度の電子ビームをリングの直線部で合流させ、その際に行われる熱交換によってイオンビームを冷却するものである。この合流部分を用いることで、電子・イオン合流法による電子-イオン衝突実験が行われている。電子冷却で用いられる電子は約1000℃程度に熱せられたカソードから出る熱電子で、この熱電子のエネルギー幅が約 100 meV あり、従来はこのエネルギーが実験精度の限界を決めていたが、最近ではビームライン中のビーム制御用磁石の磁場を用いた電子ビームの断熱膨張によって衝突エネルギーを実効的に熱エネルギー以下にし、エネルギー精度を大幅に上げることが可能になっている。

(北島昌史)

3.2.3 電子ビームイオントラップを用いた多価イオンの電子衝突実験

電子衝突過程の研究において、その標的密度の低さから実験的に難しいのが電子-イオン衝突過程である。特に多価イオンの場合、イオン密度が著しく低下し現在の実験技術において、交差ビーム法での実験はほとんど不可能とあってよい。そのような状況下で、この困難を克服することを可能にしたのが、電子ビームイオントラップ (EBIT) 装置[16]である。EBIT は強磁場 (多くの場合超伝導磁石を用いる) 中で圧縮された大電流密度電子ビームの空間電荷ポテンシャルと、その軸上にもうけたドリフトチューブによる井戸型の静電ポテンシャルによって、イオンを閉じ込めながら電子衝突を繰り返し、逐次電離を進め多価イオンを生成する仕組みになっている。

閉じ込められたイオンは短い時間の後 (価数にもよるがマイクロからミリ秒のオーダー) 電離平衡状態となり、電子エネルギーに対応する多価イオンが生成されトラップされる。ドリフトチューブに開けられた観測用スリットからトラップされた多価イオンと電子の衝突過程を分光学的に研究することが可能である。

一般的にプラズマ中の電荷分布は電子-イオン衝突における再結合過程と電離過程のバランスで決まっている。よってその断面積の測定はプラズマ計測において非常に重要な要素の一つである。

1) 電子-イオン衝突における再結合過程

電子と多価イオンの再結合過程を具体的な例を挙げて説明する。図4にEBITで観測されたタングステン多価イオンの二次元スペクトルを示す[17]。タングステンは次期核融合装置のプラズマ対向壁やダイバータ材料の有力な候補として挙げられている金属であり、その基礎データは周辺プラズマの正確な診断のために欠くことのできないものとなっている。

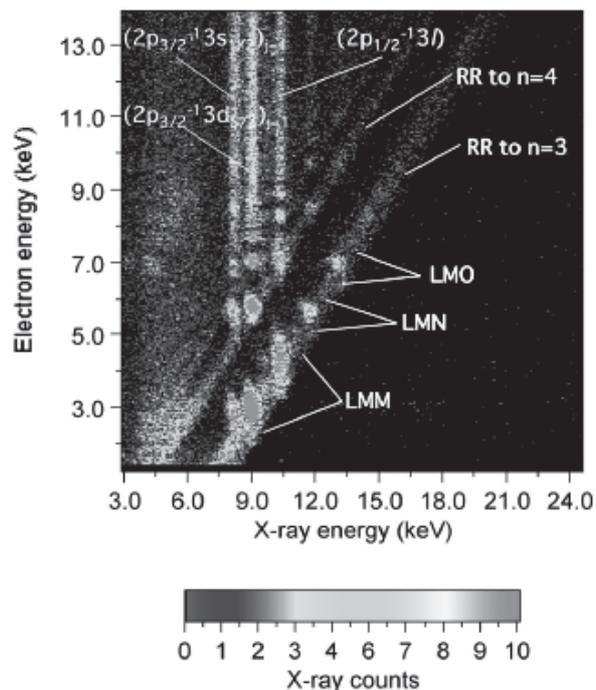


図4 ネオン様タングステン多価イオンと電子との衝突により放出されるX線の二次元スペクトル。

このスペクトルは、EBITでNe様タングステン多価イオン(64+)を生成し、相互作用する電子エネルギーを1.5 keVから14 keVまで走査しながら、X線領域の発光スペクトルを観測したものである。軸に対して斜めに帯状に現れている構造は放射性再結合過程 (Radiative Recombination Processes: RR) によるX線である。Ne様タングステン多価イオンは最もエネルギー的に低い空孔は $n=3$ であり、図4には $n=3$ へのRRが強く現れ $n=4, 5, \dots$ も次第に弱くなるが同様に確認できる。またスペクトルにはいくつかのピーク状の構造が現れている (LMM, LMN, LMOなど)。このピークは二電子性再結合過程 (Dielectronic Recombination Processes: DR) によるX線である。DRは二電子励起状態を経て光の放出を伴う電子捕獲過程であり、入射電子が多価イオンの励起準位 (M, N, O殻) に束縛されたときの余剰エネルギーと、多価イオンの束縛電子の励起 (LM励起) に要するエネルギーが一致するときに起きる強い共鳴過程である。そのためスペクトルからもわかるように特定の電子エネルギーで強く現れている。

このような強い共鳴過程は、プラズマ発光強度に非常に大きな影響を与えるため、プラズマ診断において重要な発光過程となり、その基礎データは必要不可欠である。

2) 電子衝撃によるイオンの電離過程

電子衝撃による電離過程は、プラズマ中で最も主要な衝突過程の一つである。重元素多価イオンの電離断面積測定は唯一EBITで測定可能であり、重要な役割を担っている。EBITを用いる方法の利点は、多価イオンの生成に用いられる電子ビームを断面積測定のプロブとして利用できること、電子ビームの電流密度がきわめて大きく、多価イオンの再結合による放射が、断面積測定に利用するに十分な強度で得られることである。EBITによる電離断面積の測

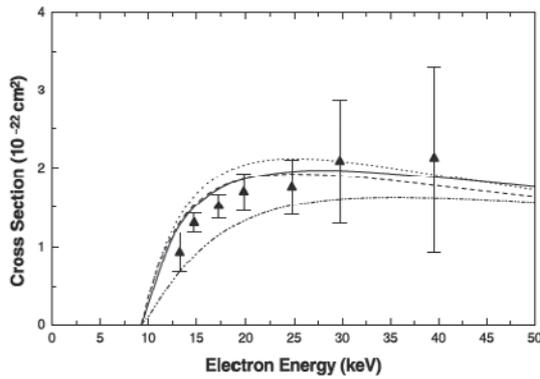


図5 水素様鉄多価イオンの電子衝撃電離断面積の測定値と理論値 ([18]参照).

定では、注目する多価イオンが効率的に生成、蓄積される電子ビーム条件で電離平衡状態を達成させた上で、直ちに電子ビーム条件をプローブとしての設定に変えて放射を測定した後、価数分布が平衡状態から大きく外れる前に最初の電子ビーム条件に戻す。この一連のサイクルを繰り返してデータを蓄積する方法が取られる。図5にEBITで測定された水素様の鉄多価イオン (Fe^{25+}) の電離断面積を示す[18]。高Z水素様イオンは、核融合や天体プラズマのような高温プラズマ中に存在し、特に鉄多価イオンは太陽観測において最も重要な観測対象の一つであり、このような基礎データは研究者から強く求められている。(坂上裕之)

3.3 重粒子衝突過程断面積

本節では、原子分子衝突分野の研究者[19]が、重粒子衝突過程の断面積を実験的・理論的に測定・計算する手法を紹介するが、詳細な記述は参考文献[2]に譲り、実験的手法について参考文献[2]第7章で触れなかった(電子衝突につき前節にも記述された)スウォーム法につき解説し、あわせて理論的手法の概要をまとめる。実験的手法については、他の文献[20, 21]も参照されたい。

第2章にあるように、衝突断面積は入射粒子と標的粒子が衝突するとき、ある過程が起こる頻度を表す尺度で、2体衝突、すなわち十分希薄な標的に十分希薄なビーム中の粒子が入射して1対1の衝突を起こす過程を前提とする。このときビーム内の入射粒子は、他の入射粒子と十分な空間的間隔を保ってその間に相互作用はなく、標的への入射は衝突過程の時間スケールに比して十分長い時間間隔で発生する。標的粒子も、他の標的粒子との相互作用がない十分な間隔で存在し、入射粒子が衝突領域内で孤立した標的粒子に衝突するイベントが、十分な間隔で繰り返し発生する。ビーム固体相互作用を論ずる場合など、標的粒子が高密度に存在し、それゆえ真空中の孤立原子(分子)とは異なる状態にある場合も、断面積は入射粒子1つと標的粒子1つの衝突に対して定義される。2体衝突においては、ある(弾性・非弾性)散乱イベントの総発生数 N_f は、入射粒子数 N_i 、標的密度 n 、衝突領域の長さ(衝突長) l に比例するはずであるから、比例定数を σ_{if} として

$$N_f = \sigma_{if} N_i n l \quad (15)$$

となり、この σ_{if} が第2章の(1)式で定義された断面積(衝突断面積、散乱断面積)と一致する。したがって、断面積を実験的に求めるためには、(十分希薄な)粒子ビームを局在させた標的ガスやビーム状にした標的粒子に衝突させ、求める特定の過程の発生数 N_f を計数して、入射ビーム量 N_i と標的粒子面密度 nl から求めることが基本的手法となる。入射ビームと標的粒子を十分希薄にするのは、両者が重なる衝突領域内で、ある入射粒子が高々一回の衝突しか起こさない単回衝突条件を保証するためであり、このような手法をビーム法と呼ぶ。ビーム法では、散乱角を計測することもできるので、微分散乱断面積の測定も可能である。これに対し、第2章にあるように(電離)気体やプラズマの運動を扱う場合、(マックスウェル-ボルツマン分布に限らず)とある速度分布を持つ粒子集団の衝突現象を扱うことになり、その頻度を表す反応速度係数や、気体中を荷電粒子が静電場により運動するときの移動度などは、衝突断面積(一般に衝突エネルギーに依存する)がわかっているならば、第2章の(3)、(5)、(6)式のように求められる。逆に、このような実験により反応速度係数や移動度が求められれば、ある条件の下に衝突断面積を求めることも可能であり、このように比較的高密度の気体を利用した断面積測定法は、スウォーム法と呼ばれる。後述のように、スウォーム法では、室温と10 eV程度の中の衝突エネルギーでの反応速度係数(断面積)測定が可能で、ビーム法による実験では測定が困難になる数 eV 以下の低エネルギー領域での測定に適用される[22-24]。

ビーム法、スウォーム法とも電子衝突、重粒子衝突に適用できるが、重粒子衝突においては、入射粒子と標的として中性の原子あるいは分子とそれらのイオンを組み合わせた衝突系を対象とする。スウォーム法では入射粒子は1価イオンである必要があるのに対し、ビーム法では、中性粒子ビームを用いれば、中性-中性衝突の断面積も測定可能であるが、実際には(特に高速の、あるいはエネルギー分布巾の小さい)中性粒子ビームを作ることは簡単ではなく、イオンビームを入射ビームとすることが多い。

ビーム法は、多様な衝突過程の断面積を広範な衝突エネルギーで計測できる点で優れており、断面積測定の標準的手法である。が、衝突系(入射粒子と標的粒子の組合せ)と衝突エネルギー毎に測定が必要で、入射粒子一つとってみても、何らかの標的との衝突断面積が実測されている元素より未測定のものの方がはるかに多い。どのような衝突過程の断面積を測定するかに応じ、衝突後の入射粒子の価数(電荷変換)や電子状態(励起、励起準位への電子捕獲)、散乱角(微分断面積)、衝突前後の入射粒子のエネルギー差(励起、励起準位への電子捕獲)あるいは標的粒子の価数(電離、電荷変換)や運動量(励起、電離、電荷変換)、反跳角(微分断面積)さらに衝突により放出された電子の個数や運動量、放出角などを、単独あるいはいくつか同時に計測する。具体的にどのような手法で何を検出すればどの過程の衝突断面積が得られるかについては、文献[2]の第7章に解説されているので、そちらを参照されたい。ビーム法では式(15)より衝突断面積を求めるが、式の前提

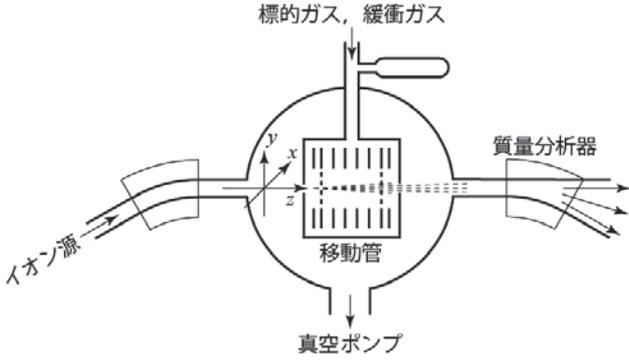


図6 移動管によるスウォーム法実験装置の例。

となる単回衝突条件を確認するため、標的圧力を変えて標的密度 n を変化させ、イベント数比 N_f/N_i の標的ガス厚 nl に対する成長曲線が線形となることを確認する成長率法を用いる。同法とその裏返しでもある減衰法については文献[2]第8章に詳細な記述がある。

本稿では、ハンドブックでは省略したスウォーム法につき解説する。図6に示されるように、スウォーム法によるイオン-中性粒子衝突実験では、移動管に比較的高い圧力(例えば1 Torr = $3.54 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)の気体を充填し、移動管内の電極により z 軸方向に一様電場を印加する。管入口より導入されたイオンは、電場による加速と気体分子との衝突を繰り返し、 x, y 軸方向に拡散しながら z 軸方向に平均移動速度 v_d で移動する(第2章)。個々のイオンの移動速度の分布を解析的に求めることは困難であるが、このような低エネルギーでは弾性散乱が最頻となることを前提に、Wannierが以下の関係を示している[25]。熱運動が無視できるほど外部電場が強く、外部電場による加速の影響が無視できない場合、イオン速度の z 軸方向平均 $\langle c_z \rangle$ と2乗平均 $\langle c^2 \rangle$ は、

$$\begin{aligned} \langle c_z \rangle &= \frac{M+m}{M} \left\langle \frac{1-\cos\chi}{a\tau} \right\rangle, \\ \langle c^2 \rangle &= \frac{(M+m)^3}{M^2 m} \left\langle \frac{1-\cos\chi}{a\tau} \right\rangle^2, \end{aligned} \quad (16)$$

となり、これよりイオン群の平均運動エネルギー $\langle e \rangle$ は第2章の移動速度 $v_d (= \langle c_z \rangle)$ により

$$\langle e \rangle = \frac{1}{2} m \langle c^2 \rangle = \frac{1}{2} (m+M) \langle c_z \rangle^2 = \frac{1}{2} (m+M) v_d^2, \quad (17)$$

と表される。このとき、イオンの運動エネルギー e は x, y, z 軸方向に

$$\begin{aligned} e_x : e_y : e_z &= \left\langle \frac{M \sin^2 \chi}{\tau} \right\rangle : \left\langle \frac{M \sin^2 \chi}{\tau} \right\rangle : \left\langle \frac{M \sin^2 \chi + 4m(1-\cos\chi)}{\tau} \right\rangle, \end{aligned} \quad (18)$$

と分配され、そのうち z 軸方向電場による加速の影響を除いたランダム運動分の寄与は

$$e_x : e_y : e_z^* = \left\langle \frac{(M+m) \sin^2 \chi}{\tau} \right\rangle : \left\langle \frac{(M+m) \sin^2 \chi}{\tau} \right\rangle :$$

$$\left\langle \frac{M \sin^2 \chi + 2m(1-\cos\chi)^2}{\tau} \right\rangle, \quad (19)$$

となる。ここで m, M はそれぞれイオン、気体分子の質量、 χ は重心系での散乱角、 a は電場によるイオン加速度、 $\tau = \lambda/\gamma = 1/N\sigma\gamma$ はイオンと気体分子の衝突間隔である平均自由時間 (mean free time) を表し、 λ は平均自由行程 (mean free path)、 γ はイオンと気体分子の相対速度、 N は気体分子の数密度、 σ は弾性散乱衝突断面積、 $\langle \rangle$ は群全体での平均の意である。気体の熱運動が無視できない場合、平均自由時間 τ が一定であるとの仮定の下、移動管内のイオン群の平均運動エネルギー $\langle e \rangle$ は、イオン、気体分子それぞれの速度 c, C と気体分子温度 T 、ボルツマン定数 k を用いて、

$$\begin{aligned} \langle e \rangle &= \frac{1}{2} m \langle c^2 \rangle = \frac{1}{2} \{ (m+M) \langle c_z \rangle^2 + M \langle C^2 \rangle \} \\ &= \frac{1}{2} (m+M) v_d^2 + \frac{3}{2} kT, \end{aligned} \quad (20)$$

と表される。後にボルツマン方程式の数値解析やモンテカルロシミュレーションにより得られた速度分布関数は、イオンと気体分子の散乱がほぼ等方的である場合で10%以下、そうではない場合でも20%以下の誤差でWannierの解析式が成立することを示しており[26-29]、第2章にあるように移動速度 v_d は外部電場と気体粒子数密度の比により制御可能であることから、移動度 K や拡散係数 D を測定し、第2章の(6)、(7)式より室温から~10 eV程度 of 衝突エネルギーで運動量移行断面積が測定できる。

スウォーム法で非弾性散乱断面積 (反応速度係数) を測定するには、移動管中の比較的高圧力の気体を緩衝気体として入射イオンのエネルギー制御に使い、緩衝気体に少量の標的ガスを混入する(図6)。緩衝気体は入射イオン・標的ガスの双方と(弾性散乱以外の)反応をせず、入射イオンと標的ガスの非弾性散乱に影響を与えないことが必要で、質量が小さいことから衝突エネルギーを広範に制御できることもあって、Heが多用される。入射イオンの実験室系エネルギーは(20)式となるが、標的ガス分子の質量と速度を m_T, v_T ($m_T \langle v_T^2 \rangle = 3kT$) として標的ガスの熱運動を考慮すると、相対衝突速度 v_r は衝突角を α として、 $v_r^2 = c^2 + v_T^2 - 2cv_T \cos\alpha$ と $\langle \cos\alpha \rangle = 0$ より $\langle v_r^2 \rangle = \langle c^2 \rangle + \langle v_T^2 \rangle$ となり、重心系での衝突エネルギーの平均 $\langle \epsilon_{CM} \rangle$ が、

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_{CM} \rangle &= \frac{1}{2} \mu \langle v_r^2 \rangle = \frac{mm_T}{2(m+m_T)} (\langle c^2 \rangle + \langle v_T^2 \rangle) \\ &= \frac{(m+M)m_T}{2(m+m_T)} v_d^2 + \frac{3}{2} kT, \end{aligned} \quad (21)$$

となる。ただし $\mu = mm_T/(m+m_T)$ は衝突系の換算質量である。例えば入射イオン A^+ と標的 B の電荷移行過程 $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ の断面積を測定する場合、 A^+ は緩衝気体により(20)式のエネルギーまで減速され、標的ガス分子と(21)式の重心系衝突エネルギーで電荷移行反応を起こす。生成した B^+ は外部電場により移動管内を移動しながら、緩衝

気体と弾性散乱のみ起こし、(20)式に相当するエネルギーで移動管出口より取り出される。標的ガスBの混入量を少量としたのは、生成したB⁺が別のA⁺入射イオンや別の標的ガス分子Bと反応しないようにするためである。ここで、移動管軸にそった1次元座標系を考え、ビーム法にも登場する減衰法、成長率法により反応速度係数を求める方法を導く。座標と時間を変数 z, t で表し、反応速度係数を κ 、標的ガス密度を n_B とすると、 z におけるA⁺イオン密度 n_A は、

$$\frac{dn_A}{dt} = -\kappa n_A n_B, \quad \frac{dz}{dt} = v_d, \quad (22)$$

を満たす。移動管入口($z=0$)における入射イオン密度を n_A^0 としてこれを解くと、

$$n_A = n_A^0 \exp\left(-\kappa n_B \frac{z}{v_d}\right), \quad (23)$$

となり、全長 L の移動管出口でのA⁺イオン密度 n_A^L を測定すると、反応前後のA⁺イオン強度比 n_A^L/n_A^0 より、

$$\kappa = -\frac{v_d}{n_B L} \ln \frac{n_A^L}{n_A^0}, \quad (24)$$

と反応速度係数が求まる(減衰法)。この場合、移動管出口でのB⁺イオン密度 n_B^L が、 $n_B^L = n_A^0 - n_A^L$ となることより、反応速度係数を

$$\kappa = \frac{v_d}{n_B L} \ln \left(1 + \frac{n_A^L}{n_B^L}\right) \quad (25)$$

と求めることもできる(成長率法)。ただし、移動管出口でのA⁺、B⁺強度を分離して測定するため、質量分析が必要である。(22)式の適用には、移動管内部でのA⁺イオンと標的ガス分子Bとの単回衝突条件成立が前提となり、 n_B を変化させたときの n_A^L/n_A^0 比あるいは $1+n_A^L/n_B^L$ の変化を片対数グラフにプロットして(23)式の成立を確認する。反応速度係数から断面積を求めるには、第2章の(3)式を解かなければならないが実際は困難であり、室温付近で衝突断面積がほぼ一定であるとの条件の下、

$$\kappa = \langle \sigma v_r \rangle = \langle \sigma v_r^2 \rangle^{1/2} \quad (26)$$

より求めたり、平均反応断面積 $\langle \sigma \rangle \equiv \kappa \langle v_r^2 \rangle^{1/2}$ を求めることが行われる。

重粒子衝突断面積の理論的導出にあたっては、光子入射や電子入射の場合と異なり、入射粒子の構造、すなわち原子核とその周囲を巡る電子の結合を考慮する必要がある。衝突エネルギーは入射粒子と標的粒子の原子核間相対速度で表されるが、非弾性散乱は入射粒子と標的粒子の電子状態変化によりもたらされるので、軌道電子の原子核周回速度を同時に意識しなければならない。衝突エネルギーが低く、二つの原子核が近接してやがて離れていくまでの時間が電子の軌道周回時間より長くなる場合には、入射粒子A^{q+}と標的Bからなる準分子(擬分子)(AB)^{q+}の電子軌道(ポテンシャル曲線)を考え、A-B核間距離の変化により

刻々と変化する(準分子の)電子軌道に入射・標的粒子の電子が存在するという扱いが必要である。衝突エネルギーが高く、原子核の相対速度に比して電子の軌道速度が無視できる場合は、衝突時間すなわち標的電子と入射粒子の間に有効な作用が及ぶ時間が短いため、入射粒子と標的電子のクーロン相互作用を摂動と見なすことが可能で、これに基づく様々な近似法が用いられる。本節では理論的手法の大まかな分類のみ記すので、理論や近似の詳細については参考文献[4, 30-32]を参照されたい。

重粒子衝突の理論的取り扱い、量子力学的なものとは古典力学的なものに大別される。量子力学的には、粒子は波動関数に従って空間的、時間的に“ほんやり”存在しており、入射粒子の散乱軌道を古典力学のように“決定”することは本来できず、衝突に関わるすべての原子核と電子の運動を量子力学的に扱う方法と、原子核同士の近接と散乱のみ古典的に扱う半古典近似が存在する。この分類とは別に、量子力学的手法は衝突径数法と部分波による方法に分けられる。衝突径数法は入射粒子の軌道すなわち衝突径数を定義できる半古典近似に限って適用可能で、この点で量子力学的衝突径数法は半古典近似と同義である。量子力学的手法では反応前後の系の波動関数とその間の遷移確率を計算するが、衝突径数法では、ある衝突径数 b で入射したときの波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ を始状態 Ψ_i と終状態 Ψ_f を含む適当な基底関数系で $\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_k(t) \Psi_k(\mathbf{r}, t)$ と展開し、散乱前すなわち $t \rightarrow -\infty$ において始状態を示すよう複素係数 c_i の絶対値を1、他の係数を0と決定して、散乱後すなわち $t \rightarrow +\infty$ における係数 c_f より遷移確率 $P(b) = |c_f|^2$ を求め、積分 $\sigma = 2\pi \int_0^\infty P(b) b db$ より反応断面積を求める。この方法は衝突エネルギーがおおむね100 eV/u以上であれば有効であり、波動関数と遷移確率の計算にボルン近似、アイコナル近似や“ゆがんだ固有関数(perturbed stationary state; PSS)法など衝突エネルギーに応じた理論を組み合わせる。部分波による方法では、全空間的に広がる波動関数で表される入射波 Ψ (例えば波数ベクトル \mathbf{k}_0 の平面波 $\Psi \propto \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$)が散乱後、散乱しなかった波動関数と散乱で生じた外向き球面波の和で $r \rightarrow \infty$ において $\exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) + f(r/r, \mathbf{k}_0/k) \exp(ikr)/r$ と書けるようにシュレーディンガー方程式を解き、散乱振幅 f から断面積を求める。実際に波動関数を計算するには、摂動法と緊密結合法に大別される近似が必要で、それぞれ高および低衝突エネルギーで有効である他、比較的簡単な衝突系においては時間依存の波動関数を有限要素法により数値的に解くことも行われている。

摂動法の代表的手法であるボルン近似では、前節あるいは参考文献[2]第5章にもあるように、解くべきシュレーディンガー方程式を、衝突系全体の波動関数を標的の固有関数で展開した上で、両辺に系の波動関数 Ψ が登場する積分方程式に変形しておき、入射粒子の運動エネルギーが相互作用ポテンシャルに比して十分大きく、相互作用による運動への影響はごくわずか(散乱断面積も小)であるとの前提から、積分方程式左辺の Ψ を、相互作用がない入射平面波の波動関数 $\Psi^{(0)} = \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$ として右辺の

$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)}$ より散乱波 $\psi^{(1)}$ を求め (1次ボルン), 散乱振幅と断面積を求める. 次いで $\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)}$ を左辺に代入して $\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)}$ を求め (2次ボルン), これを高次まで繰り返せば厳密な解に収束するはずであるが, 実際には1次ボルンあるいは必要に応じて2次ボルンまでの計算が行われる. 当初は相互作用がない状態の平面波を最初の波動関数 $\psi^{(0)}$ として用いた平面波ボルン近似が使われたが, 現在では完全な平面波ではなくある程度散乱の影響を織り込んだ波動関数を用いたり, 2次ボルンまで計算するなど精度を上げるための方法が用いられる.

低エネルギー衝突では, ボルン近似のような入射粒子原子核と標的原子核の相互作用を無視する方法は使えず, 歪曲波近似法により入射粒子と標的の相對運動の変化を取り入れて計算を行う. 衝突する入射粒子と標的の全電子が取り得る状態 (どちらの核のどの準位に束縛されるか, あるいは自由電子としていくらの運動量を持つか) に応じた系のポテンシャルエネルギーを, 入射粒子と標的の核間距離の関数として描いた図7を (断熱) ポテンシャル曲線と呼ぶ. 散乱はこの図で始状態を表すポテンシャル曲線の右方極限 (核間距離 $r \rightarrow \infty$) から, 曲線に従って最近接距離 $r = R_0$ まで左に移動 (接近) した2粒子が, ふたたび右方極限まで離れると表現でき, この間に始状態の曲線から別の曲線への“乗り換え”が起こり別の状態のまま核同士が離れていく場合に, この終状態へ遷移する非弾性散乱が起こる. 状態0と1の間に何の相互作用もなければ, それぞれのポテンシャル曲線は図7(a)のようにある距離 $r = R_c$ で交差するが, この場合状態01間の遷移は起こらない. 状態間に電子相互作用が働く (従って遷移が可能な) 場合には, 二つの曲線は図7(b)のように $r = R_c$ において $\Delta E = U_{01} \hbar^2 / 2\mu$ のオーダーで“反発”し交差しなくなる (擬交差). U_{01} は電子相互作用があるときの両状態のエネルギー差 (相互作用がなければ $U_{01} = 0$ となり曲線は交差) μ は換算質量である. この ΔE を越えて遷移が起こる確率を p_ℓ とすると, 遷移が起こるのは状態0で接近する系が $r = R_c$ で状態1に遷移し, 最近接距離 $r = R_0$ に至った後引き返し離遠時に $r = R_c$ で状態0に遷移することなく離れていく場合と, 逆に接近時に遷移せずに離遠時に遷移する場合の二つとなり, 散乱による状態01間の遷移確率は, $p_\ell(1-p_\ell) + (1-p_\ell)p_\ell = 2p_\ell(1-p_\ell)$ となる. p_ℓ の表式はLandau[33]とZener[34]により独立に求められたが, $p_\ell \ll 1$, $p_\ell \approx 1$ いずれの場合にも非弾性過程の断面積は小さくなり, ($p_\ell \approx 1$ の場合衝突中の状態は異なるものの) 弾性散乱が主体となる. また

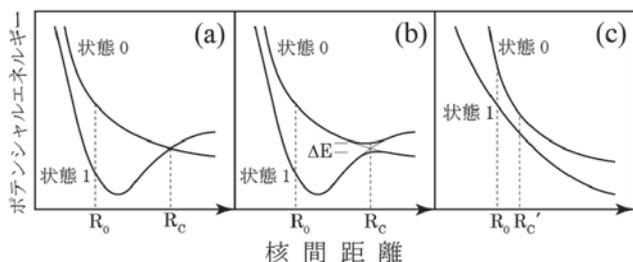


図7 ポテンシャルエネルギー曲線とその交差点 $r = R_c$ における挙動.

古典論によると, 接近速度 $v(R)$ が小さく核間距離の変化によるポテンシャル変化が十分小さいとき, 遷移の振動励起の周期 $\theta \approx \hbar / \Delta E$ が衝突時間 $T = a/v(R)$ に比して十分短く ($T/\theta \gg 1$) になると, 衝突は断熱的となって状態間遷移確率は低い (Massey の断熱判定基準[2]). 図7(c)のようにもともとポテンシャル曲線が交差しなくても, 01間のポテンシャル差 $|k_0^2 - k_1^2 + U_{00} - U_{11}|$ と $|U_{01}|$ の差が最小となる核間距離で遷移は可能である. この例では二つの曲線のみ考えたが, 実際の系では励起, 電離, 電子移行など起こりうる非弾性過程のポテンシャル曲線が複雑に絡んで相互に関連しており, 取り得る量子状態をできるだけ多く正確に取り入れて計算する方法が緊密結合法である. 衝突中, 系は準分子 (擬分子) の状態にあることから, ポテンシャル曲線の計算にあたっては, 電子波動関数を個別原子ではなく準分子の電子波動関数による展開で表現する.

古典力学理論も水素様原子あるいは等価と見なせる衝突系の高エネルギー衝突において有効な理論式を与える他, 種々の半経験式作成のベースとなっている. 水素様より複雑な系での高エネルギー衝突では, 標的中の電子と原子核の相互作用を無視し, 入射粒子が (核に束縛されない) 自由電子に衝突すると近似する2体衝突近似が有効であるが, 2体衝突近似は励起断面積の計算には使えない. 中エネルギー領域では, 複雑な衝突系において衝突に関わるすべての原子核と電子の古典的相互作用を連立して解く古典軌道モンテカルロ法が成功を収めている. (今井 誠)

3.4 データ評価

原子分子データがどれだけ信頼できるのか, どの程度不定性があるのか, その評価は重要であり, データを利用する原子分子物理学以外の研究者にとっては, 評価されたデータが提供されることが望ましい. しかしながら, データ評価は容易ではなく, 原子分子物理学についての知識と理解, 理論計算方法・実験方法に関する理解と, データ評価の経験が必要である. そのため, 世界においてもごくわずかな研究者が評価済みデータを作成しているのが現状である.

データ評価の方法を簡単に記そう. データを評価するには, まず, 文献を調査し, 既存のデータ集めから始まる. 集めたデータは, 誰 (どのグループ) が, どのような方法で求めたデータか, 誤差はどのくらいか, 理論の場合はどのような仮定のもとで計算されているか, 実験であれば, どのような装置や条件で測定されたか, などをリストアップする. 数値データについてはグラフ化し, 値を比較する. このとき数値データベースがすでにあれば大変便利である. 断面積などは, 衝突エネルギーに対する振る舞いの傾向などを吟味し, 推奨データを決めていくことになる. その決め手となるのは, やはり実験による測定値とその誤差であるが, 実験方法をよく吟味し, 理論計算とも比較する必要がある. データ値のエネルギー依存性および値が, 高エネルギーまたは低エネルギーでの漸近形に近づいているかで信頼性を判断できる. 市川は多くの分子などの電子衝突断面積の評価を行っているが, その中で評価の指針を次のよ

うに述べている[35].

- ① 理論データと実験データがあれば, 基本的には実験データを優先する.
- ② 実験方法の信頼性を評価する. 独立した測定方法による結果が一致するものは, 精度が高いと判断できる.
- ③ 一つの方法によるデータセットしかない場合は, 参考データとする. (評価済みデータとはしない). 複数の測定値のばらつきが大きいものも, データ評価を行わない.

一方, イオンの電子衝突励起断面積など実験による測定値がほとんどないが, 応用上重要なデータの場合, 理論計算の手法や計算内容により判断して推奨データをまとめることもある. 評価済みデータ, 推奨データは, 解析式でフィッティングして提供されることも多い.

このデータ評価の際に, 既存のデータベースがあればそれは重要な役割を果たす. 収集したデータをそのデータベースに追加することにより, グラフ化や比較が容易になり, データのアップデートによる再評価も難しくはない.

データベースの中には, このように収集した元データを収納・公開しているものと, 評価済みデータのみを公開しているものとに分かれる. 核融合研の衝突過程数値データベース[36]は前者であり, NISTの原子分光データベース[37]は後者になる. データベースの使い方については, 第4章で紹介する.

1) 波長・遷移確率の評価

NISTの原子分光データベースに入っている原子のスペクトル波長や遷移確率はほとんどは評価済みデータであり, その結果は論文として発表もされている. 例として, タングステンイオンの波長について紹介する[38]. このデータ評価では, 2007年までに出版された論文を調査し, 実験により測定された $W^{2+} \sim W^{73+}$ の発光線波長とエネルギーレベル(一部のイオンのみ), 遷移確率を評価している. 実験としては, sliding spark light source, レーザー生成プラズマ, トカマク, 電子ビームイオントラップ装置(EBIT)が用いられている. これらの中から精度の高い計測値を選び, 遷移の同定については, 独自に理論計算も行い, オリジナル論文の結果と比較して決定している. 複数のグループによる計測があるほうが望ましいが, タングステンイオンについては一つしかない場合が多く, その場合は, 参考データと考えたほうが良い.

遷移確率は, 測定としては発光線の寿命と分岐比の測定を行って理論計算と比較, 評価するが, 測定そのものが難しく, 評価されたデータとしてNISTのデータベースに登録されたものは多くはない.

2) 衝突断面積・速度係数の評価

衝突断面積・速度係数の場合は波長と異なりエネルギー依存性加わるため, 評価が大変難しい. さらに原子核衝突データと比較しても励起状態が多いためプロセスの数も多く, 統一した評価済みデータはまだ確立されていない.

プラズマ中で重要となるイオンの電子衝突励起断面積データとしてはItikawa *et al.*[39]の評価済みデータは今で

もシミュレーションコードの中で用いられている. 他にもCイオン衝突断面積について[40], Feイオンについて[41]などがある.

ここでは, 具体的な評価の例として, 分子 CH_4 の電子衝突電離断面積を見てみる[42]. 既存の実験データを中心に収集, 評価し, 推奨データを選び, 解析式でフィッティングをした. 解析式では, エネルギーの高いところでの断面積の振る舞いが正しくなるようにペーテ-ボルン理論による結果を考慮している. 分子の場合, 電離後解離するチャンネルも多数あるため, その部分断面積の和がトータルの断面積になるように配慮する必要がある. 図8に例として, CH_4 が電離して CH_3^+ とHができる場合の断面積を示す. 図に示したように, 一つの実験データ以外はほぼ一致している. この中で最も信頼性が高いデータを選んで推奨データ

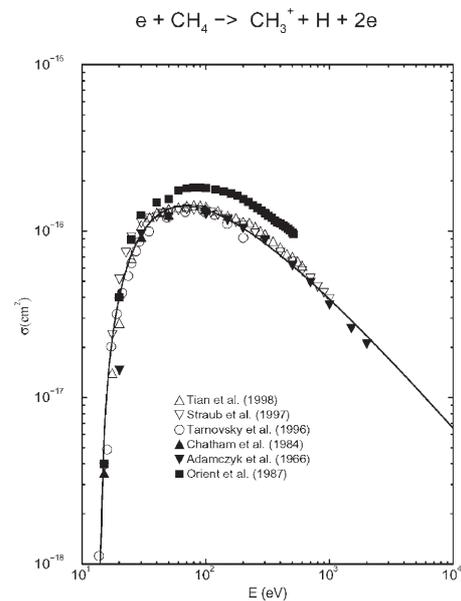


図8 電子衝突による CH_4 の解離性電離断面積の衝突エネルギー依存性. シンボルは実験データ, 実線は推奨データ. 文献[42]より転載.

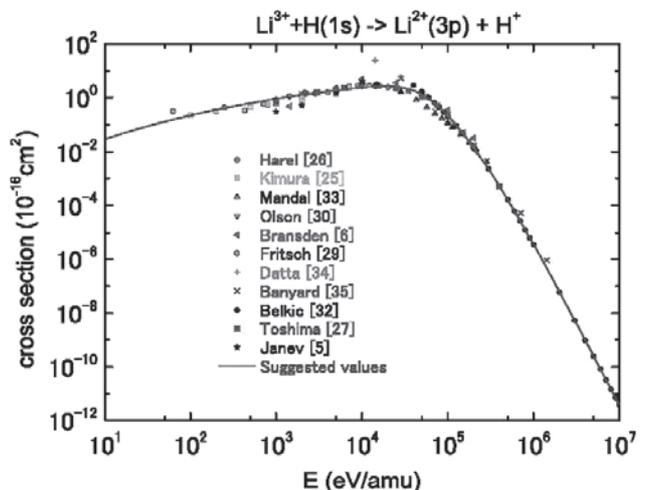


図9 Li^{3+} とHの荷電交換反応により, $Li^{2+}(3p)$ へ電子が捕獲される断面積. 横軸は実験室系の核子1個あたりの衝突エネルギー. いろいろな理論データ(シンボル)を比較し, 推奨データ(実線)を求めている. 文献[43]より転載.

としてフィッティングをし、図中に実線で示している。

原子衝突による荷電交換断面積は、全断面積は実験データがあるが、励起状態への部分断面積は実験測定データがない。しかし、荷電交換分光計測など応用上重要であるため、推奨データは理論計算から作成する必要がある。ただし、衝突エネルギー領域により、断面積の振る舞いが異なり、また計算手法も異なるため、それらを考慮して推奨データをきめなければならない。例として図9に Li^{3+} と H の衝突により $\text{Li}^{2+}(3p)$ への電子捕獲過程の断面積を示す [43]。おおよそ $(2 \sim 5) \times 10^4 \text{ eV/amu}$ あたりの断面積の振る舞いが変わっているところは、ちょうど計算手法も変わる境界領域で、高エネルギー側と低エネルギー側では異なる計算モデルで断面積が得られている。それぞれで信頼性が高いデータを選び、これらをつなぎ合わせてもっともらしいところに線を引く推奨データとしてフィッティングを行った。そのため、このつなぎ目の領域の断面積の値は、注意して用いる必要がある。(村上 泉)

3.5 データベース構築方法

収集した原子分子データをまとめ、あとで検索などができるように使いやすく格納したデータベースを構築するには、リレーショナルデータベースマネージングシステム (RDBMS) とよばれるソフトウェアを用いるのが一般的である。データを複数の表に分けて管理し、表と表の間は ID で関係付け、SQL と呼ばれるデータベース言語を用いてデータを検索、参照し、表示する。RDBMS には、MySQL [44] や PostgreSQL [45] というオープンソースソフトや Oracle, Microsoft SQL Server といった商用ソフトがある。これらのソフトでデータベースを構築し、ユーザーが検索など使いやすいような GUI 等による表示システムは別途開発する必要がある。Windows や MacOS で動く FileMaker などの市販ソフトは、一般的に使いやすく作られている。

RDBMS を使ってデータベースを構築するにあたり、まず、どのようなデータ構造にするか、設計する必要がある。原子分子データの場合は、文献情報と数値データに分けることができ、それぞれ別の表で管理するのが適当だと考える。文献情報は、著者、論文タイトル、雑誌名、巻・号、ページもしくは論文番号といった書誌情報が主で、電子ジャーナルの DOI などもあると便利である。一方、数値データは、断面積や速度係数、衝突エネルギー、誤差値といった数値そのものに加え、数値の単位の情報、実験系なのか中心質量系なのか、理論と実験の別、理論の方法や実験の方法の情報、どういう原子過程なのか、始状態と終状態の情報 (原子や分子名、イオン価数、エネルギー状態の量子数などの内部状態の情報) など、付随情報がいろいろ必要である。場合によっては、フィッティング関数の解析式やフィッティング係数などの情報も必要かもしれない。これらの数値データを更に複数の表に分けて管理することも可能だと思われる。これらの項目に対して、項目名、データの型 (文字列、整数、実数等)、データサイズ (バイト数) などを決めて表を設計する。忘れてはいけないのは、データセットを区別するキー (ID) を設定することである。

表が出来たら、データ検索であるが、直接 SQL 文を実行してデータベースへアクセスするのは、ユーザーには不便極まりないし、管理上好ましくない。したがって、GUI やブラウザ等を使って、ユーザーによる検索パラメータの入力や、それを RDBMS への SQL 文に変換し、検索を実行し、返ってきた結果を表示するシステムが必要である。ブラウザを用いるのであれば、C 言語などのプログラム言語を用いて CGI を作成し、データベースへの SQL 文の実行命令や、得られた結果を加工して表示するなど、ユーザーとのやりとりを行わせることになる。1.1 節で紹介したような統一フォーマット XSAMS に則った XML 形式による出力は、この段階で CGI が作成することになる。数値データをグラフ化する場合も、CGI によりグラフを作成するプログラムを起動して数値を渡し、グラフを作成・表示することになる。

現在インターネット上で公開されている検索機能の付いた原子分子データベースは、このような方法で構築されているといつてよいだろう。(村上 泉)

参考文献

- [1] G.O'Sullivan *et al.*, *EUV Sources for Lithography* (2006, SPIE Press), Chap. 5.
- [2] 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).
- [3] X. Ding *et al.*, *J. Phys. B* **44**, 145004 (2011).
- [4] 高柳和夫: 電子・原子・分子の衝突 [改訂版] (培風館, 1996).
- [5] Y. Itikawa, *Molecular Processes in Plasmas* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007).
- [6] K. Bederson and L.J. Kieffer, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 601 (1971).
- [7] D.F. Register, S. Trajmar and S.K. Srivastava, *Phys. Rev. A* **21**, 1134 (1981).
- [8] R.K. Nesbet, *Phys. Rev. A* **20**, 58 (1979).
- [9] L. Boesten and H. Tanaka, *At. Data Nucl. Data Tables* **52**, 25 (1992).
- [10] M. Zubek, N. Gulley, G.C. King and F.H. Read, *J. Phys. B* **29**, L239 (1996).
- [11] L.C. Pitchford, S.V. ONiel and J.R. Rumble, *Phys. Rev. A* **23**, 294 (1981).
- [12] R.W. Crompton, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 97 (1994).
- [13] L.S. Frost and A.V. Phelps, *Phys. Rev.* **136**, A1538 (1964).
- [14] 嶋森 洋, 簇野嘉彦: 放射線化学 **18**, 2 (1983).
- [15] M. Larsson, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 1267 (1995).
- [16] N. Nakamura, J. Asada, F.J. Currell, T. Fukami, T. Hirayama, K. Motohashi, T. Nagata, E. Nojikawa, S. Ohtani, K. Okazaki, M. Sakurai, H. Shiraiishi, S. Tsurubuchi and H. Watanabe, *Phys. Scr.* **T73**, 362 (1997).
- [17] H. Watanabe, N. Nakamura, D. Kato, T. Nakano and S. Ohtani, *Plasma Fusion Res.* **2**, 027 (2007).
- [18] B O'Rourke, F.J. Currell, H. Kuramoto, Y.M. Li, S. Ohtani, X.M. Tong and H. Watanabe, *J. Phys. B* **34**, 4003 (2001)
- [19] 日本における原子分子衝突および関連分野研究者の集まりに、原子衝突研究協会 <http://www.atomiccollision>.

- jp/がある。
- [20] J.S. Chang, R.M. Hobson, 市川幸美, 金田輝男共著: 電離気体の原子・分子過程 (東京電機大学出版局, 1982).
- [21] 金子洋三郎: 化学のための原子衝突入門 (培風館, 1999).
- [22] 金子洋三郎: 日本物理学会誌 **37**, 560 (1982).
- [23] K. Kumar, Phys. Rep. **112**, 319 (1984).
- [24] S.T. Graul and R.R. Squires, Mass Spectrometry Reviews **7**, 263 (1988).
- [25] G.H. Wannier, Bell System Tech. J. **32**, 170 (1953).
- [26] H.R. Skullerud, J. Phys. B **6**, 728 (1973).
- [27] L.A. Viehland, E.A. Mason and J.H. Whealton, J. Phys. B **7**, 2433 (1974).
- [28] S.L. Lin and J.N. Bardsley, J. Chem. Phys. **66**, 435 (1977).
- [29] L. Ferrari, J. Chem. Phys. **118**, 11092 (2003).
- [30] 高柳和夫: 原子衝突 (朝倉書店, 2007).
- [31] B.H. Bransden and M.R.C. McDowell, *Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions* (Oxford University Press, New York, 1992).
- [32] G.W.F. Drake (ed.), *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, Part D (Springer, 2005).
- [33] L. Landau, Physik. Z. Sowjet **1**, 88 (1932), *ibid.* **2**, 46 (1932). [in *Collected Papers of L.D. Landau*, Pergamon Press (1965) 52-59, 63-66].
- [34] C. Zener, Proc. R. Soc. Lond. A **137**, 696 (1932).
- [35] Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data **38**, 1 (2009).
- [36] NIFS atomic and molecular numerical database, <http://dbshino.nifs.ac.jp/>
- [37] Y. Ralchenko, A.E. Kramida, J. Reader and NIST ASD Team (2011). *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 4.1.0). [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [38] A.E. Kramida and T. Shirai, Atomic Data Nucl. Data Tables **95**, 305 (2009).
- [39] Y. Itikawa *et al.*, Atomic Data Nucl. Data Tables **33**, 149 (1985).
- [40] K. Suno and T. Kato, Atomic Data Nucl. Data Tables, **92**, 407 (2006).
- [41] I. Murakami *et al.*, Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion (APID series), IAEA, accepted (2011).
- [42] R. Janev *et al.*, NIFS-DATA-68, NIFS (2001).
- [43] I. Murakami *et al.*, Atomic Data Nucl. Data Tables **94**, 161 (2008).
- [44] MySQL, <http://www.jp.mysql.com/>
- [45] PostgreSQL, <http://www.postgresql.org/>



むら かみ いずみ
村上 泉

核融合科学研究所核融合システム研究系教授。主な研究分野はプラズマ中の原子分子過程。2011年は、1月に教授昇進で始まり、3月にプラズマ原子分子過程ハンドブックが出版、4月から学童保育保護者会とPTA役員を務め、科研費も頂き、その他諸々、いろいろな意味で当たり年に。2012年はどんな年になるでしょう。小学生と幼児の子育てに奮闘中。特定非営利活動法人原子分子データ応用フォーラム理事長。



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、プラズマおよびプラズマ-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。



きた じま まさ し
北島 昌史

東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻、准教授。主な研究分野：原子・分子衝突科学、主に超低エネルギー電子-原子・分子衝突過程を研究。その他：物理と化学を行ったりきたりしながら、新しいことを探しています。



さか うえ ひろ ゆき
坂上 裕之

1991年上智大学大学院理工学研究科物理学専攻博士後期課程修了、理学博士。同年理化学研究所（大型放射光）の研究員としてSpring-8建設に従事。1995年に核融合科学研究所大型ヘリカル研究部開発研究系助手。現在に至る。専門は原子・分子衝突過程の実験的研究。



いま い まこと
今井 誠

京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻助教。広島市出身。主な研究分野は、イオン-原子・分子衝突物理。3月まで、記事中にも登場する原子衝突研究協会の庶務幹事を務め、会員増加に苦闘している。「協会は、4月より原子衝突学会に改名いたします。ご関心をお持ちの方はお問い合わせください(^_^);」現在の個人的関心事は、専門を越えて20キロ圏内の除染。まずは圏外から、機会を見つけては福島に通う。