

## 小特集

プラズマ原子・分子過程の展望

# 2. 原子データコード

小池 文博

(北里大学医学部)

## Atomic Data Codes

KOIKE Fumihiro

*Physics Laboratory, School of Medicine, Kitasato University, Sagamihara 228-8555, Japan*

(Received 21 August 1999)

### Abstract

Atomic data codes useful for plasma simulation and analysis are introduced and the codes' relevance is briefly evaluated. Among the theories, special interest is focused on a group of relativistic atomic structure codes, which are indispensable for precision study of plasma behaviors. Dirac-Fock, multi-configuration Dirac-Fock, and configuration interaction methods are introduced and discussed.

### Keywords:

atomic data code, atomic process, Dirac Fock, relativistic effect, plasma diagnostics, plasma analysis, highly charged ion, multiply charged ion

### 2.1 はじめに

プラズマ診断やシミュレーション等のプラズマに関する理論モデルは対象の構成要素である原子や原子イオンについてのいわゆる原子モデルと、対象とする相に固有の性質に関するいわゆるプラズマモデルからなっている。後者が a posteriori な解釈のためのモデルにとどまらず、予言可能なモデルとして機能するためには、前者の原子モデルが正しく精密であることが必要条件になる[1].

原子や原子イオンのエネルギー準位や寿命、輻射遷移や無輻射遷移の励起関数などの効率的な計算のためにいくつかの原子モデルが提案され、対応する計算コードの開発も行われてきた[2]. 原子データのデータベースの構築に対しても多大の努力が払われてきた。ところが、近年のプラズマ解析の発展にともない、対応する原子構造計算のコードについてもより本格的なものが要求され

ようになってきた。第一に要求される計算精度が上がってきた。多電子原子(イオン)の場合、一般に単配置のハートレー-フォック(Hartree Fock)計算では原子の基底状態の全エネルギーの95%程度を再現できるとされているが[3], この程度の精度では間に合わない。残りの5%を埋めるためには電子相関の効果を評価する必要がある。第二に取り扱われる原子種が広がってきた。核融合プラズマ内に不純物として入ったり診断やX線輻射のソースを目的として混入される高原子番号の原子や原子イオン(high Z element)が考察の対象になる[4]. さらに、例えば、X線レーザーの開発では短波長発振をめぐってより高原子番号の原子種が用いられつつある[5].

高原子番号の原子の計算においては以下の2点が考慮されなければならない。まずはじめに相対論効果(relativistic effect)である。相対論効果は意外に大きい。原子番号がZの水素様原子イオンの基底状態(1s状態)にある電子の軌道速度 $v$ は原子単位( $e = \hbar = m = 1$ )で

author's e-mail: koikef@kitasato-u.ac.jp

$Z$  であり、光速との比  $\beta$  の値は  $\beta = Z\alpha = Z/137.036$  ( $\alpha$ : 微細構造定数) である。外場の効果を考えなければ相対論効果は  $\beta^2$  のオーダーで入ってくるので、 $10^{-2}$  程度の精度の議論をすれば  $Z=10$  のネオン原子でも相対論効果は無視できない。次に電子相関効果 (electron correlation effect) である。一般に、電子間の相互作用である電子相関のエネルギーは原子番号  $Z$  にあまり強く依存しないので高  $Z$  になって核引力ポテンシャルが強くなると電子相関の寄与は無視できるようになると考えられがちであるが、これはいつも正しいわけではない。プラズマ解析で必要になるのは原子 (イオン) の遷移エネルギーであって全エネルギーではない。核引力ポテンシャルの効果は遷移エネルギーにおいてはオフセットとして差し引かれ表面には出ない。よって、電子相関効果は高  $Z$  の多価イオンであっても無視できない。

多電子原子 (イオン) の計算コードを考える場合、上記の相対論効果の扱いとそれから電子相関を含む電子間の相互作用の扱いによって分類することができる。Fig. 1 に分類の概念図を示す。相対論効果を考えるか否かによって基礎になる方程式が異なる。相対論効果を考える場合ディラック-クーロン (Dirac-Coulomb) のハミルトニアン (Hamiltonian) を、相対論効果を考えない場合には、シュレーディンガー (Schrödinger) のハミルトニアンを基礎に方程式を考えるのが通例である。電子間の相互作用の計算はいわゆる時間多消費 (time consuming) 型の計算になるので今まで様々な方法によってこれを回避あるいは簡略化する試みがなされてき

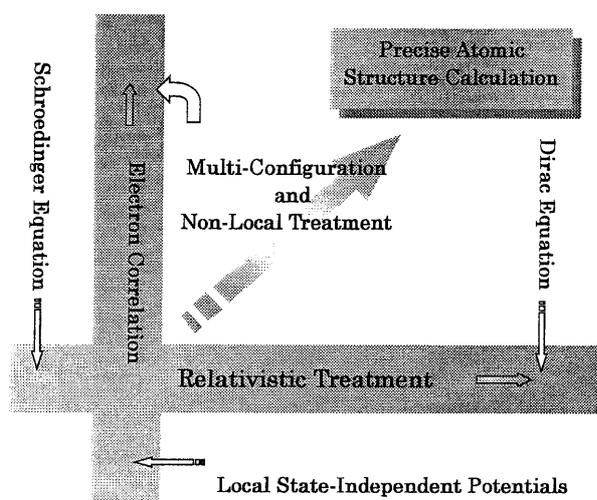


Fig. 1 Key items for the classification of atomic structure calculations.

た。平均場近似の一つであるハートレー-フォック (HF) 法やこれの相対論版であるディラック-フォック (Dirac-Fock, HF) 法 (ディラック-ハートレー-フォック (DHF) 法ともいう) もそのひとつである。各種の近似法はこの HF (または DF) 法を基準に分類を進めることができる。

HF 法を越える近似法として 2 つの立場が存在する。一つは、平均場近似の枠組みの中で電子配置を多配置とし電子相関を配置間の相互作用として記述する立場で多配置 (Multi-Configuration) ハートレー-フォック (MCHF) 法や配置間相互作用 (Configuration Interaction, CI) 法がこの流れに属する。もう一つは、平均場中の一電子軌道の組を基底関数系とした多体摂動 (Many Body Perturbation Theory, MBPT) 法の流れである [6]。摂動の次数を上げることによって近似を進めることができる点や連続状態の寄与を比較的簡単に取り入れることができる点がこの方法の利点である。Fig. 2 に近似法の相関図を示す。

さて、従来の原子モデルの枠組みでは取り込むことのできない原子や原子イオンの状態が存在することも指摘しておかなければならない。従来の原子モデルでは電子は原子核を中心とする中心力場の中で運動しており、多電子原子における電子間の相互作用はこの中心力場の形の有効的な変形として捉えられてきた。さらに、原子 (イオン) 内で電子励起等の遷移があっても中心力場の形は

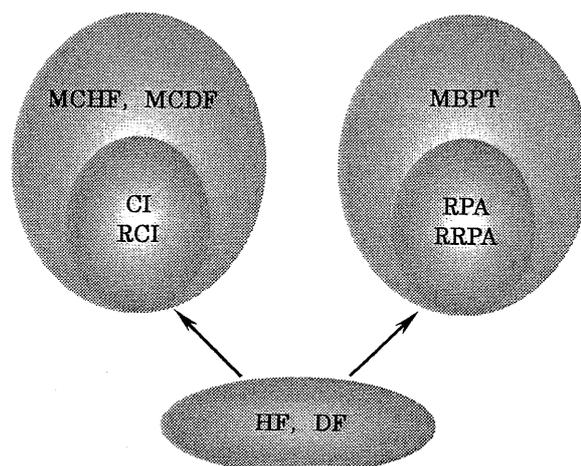


Fig. 2 Methods that go beyond the Hartree-Fock (HF) or Dirac-Fock (DF) approximations. Notations are MCHF (MCDF): Multi-Configuration Hartree (Dirac) Fock method, (R) CI: (Relativistic) Configuration Interaction Method, MBPT: Many Body Perturbation Theory, and (R) RPA: (Relativistic) Random Phase Approximation.

あまり変わらないともされてきた。ところがこれらは単なる期待に過ぎず、期待は裏切られることもある。多重励起によって内側の殻から電子がほとんど抜けてしまった原子の電子構造は多電子相関が決定的な役割を果たす。このような原子は中空原子（イオン）として最近注目されている。中空原子はイオン価に比して高いエネルギーを持ち反応性も高い[7,8]。中空原子をたくさん用意して反転分布を形成させればレーザー発振を期待することもできる。プラズマ中の高電離イオンが容器の壁や中性ガスと相互作用して中性化されるときの初期過程でこのような中空原子（イオン）が生成され一定の役割を果たすことも十分に考えられる。

このような特異な電子状態でも扱うことができる方法として超球座標法(hyper-spherical coordinate method)が提案され[9]、研究が進められているが、現在のところ、二電子系については多くの成果が得られ、三電子系については取り組みが始まっている段階である。超球座標法は任意数の電子系に対し一般的な扱いをするのは極めて困難だと考えられており、超球座標法によるプログラムが任意の原子（イオン）に適用できる汎用コードとして一般の利用に供されることは考えにくい。

従来の HF 法の流れを汲むコードであっても、必要な注意を払えば中空原子（イオン）の電子状態の計算は不可能ではない。しかしながら、いわゆる変分崩壊(variation collapse)を回避する一般的な処方箋は今のところない。今後の研究に期待するところが大きい。

原子や原子イオンの電子構造や原子過程は古くから研究されてきた分野であるが、信頼できる精密な計算データが提供できるようになったのはごく最近であり、今後の発展に期待しなければならない点も多い。

以下の節では、主として相対論を基礎とした原子コードの紹介と解説を行う。2.2では、原子の電子状態の計算法について簡単に記し、近似法に基づく分類を行う。2.3では、いくつかの原子コードを取り上げその特徴について記す。2.4では、まとめを行う。

## 2.2 原子の電子状態の計算法

原子の電子状態は相対論においては次の多電子ハミルトニアンを用いて計算される[10]。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{DC}} + \mathcal{H}_{\text{Breit}} + \mathcal{H}_{\text{Lamb}}, \quad (1)$$

ここで、 $\mathcal{H}_{\text{DC}}$  はディラック-クーロンのハミルトニアン、そして、 $\mathcal{H}_{\text{Breit}}$  と  $\mathcal{H}_{\text{Lamb}}$  はそれぞれ Breit の相互作用および Lamb の相互作用である。ディラック-クーロン

のハミルトニアンは次式で与えられる。

$$\mathcal{H}_{\text{DC}} = \sum_i \left( h_i^{\text{D}} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2)$$

本章では特に断らない限り原子単位 ( $e = \hbar = m = 1, c = \alpha^{-1} = 137.036$ ) を用いる。ここで、 $h_i^{\text{D}}$  は第  $i$  番目の電子の一電子ディラックハミルトニアンで

$$h^{\text{D}} = c\alpha \cdot \boldsymbol{p} + c^2(\beta - 1), \quad (3)$$

と表される。ここに、 $\boldsymbol{p}$  は電子の運動量、 $\alpha, \beta$  は  $4 \times 4$  の行列でパウリのスピン行列  $\sigma$  と  $2 \times 2$  の単位行列  $I$  を用いて

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad (4)$$

と表される。さらに(2)式において、 $-Z/r_i$  は核引力ポテンシャル、 $1/r_{ij}$  は電子間クーロン反発ポテンシャルである。

ディラックの一電子軌道関数  $\phi_{n\kappa jm}$  はディラックの四元スピノルと呼ばれメジャー成分  $P$  とマイナー成分  $Q$  を用いて

$$\phi_{n\kappa jm} = \frac{1}{r} \begin{bmatrix} P_{n\kappa j}(r) Y_{ljm}(\theta\phi) \\ iQ_{n\kappa j}(r) Y_{l'jm}(\theta\phi) \end{bmatrix}, \quad (5)$$

と表される。多電子波動関数、すなわち、原子状態関数(Atomic State Function, ASF)  $\psi$  は一電子軌道関数  $\phi_{n\kappa jm}$  の積和の組み合わせで表現される。原子の被占一電子軌道関数の組(配置)  $\{\phi_{n\kappa jm}, \phi_{n'\kappa'j'm'}, \dots\}$  をひとつ選び電子交換に対する反対称性を満たす多電子波動関数を作る。電子が、どれと、どれと、どの軌道を占めているかという電子配置を記述する関数なので、これを配置関数(Configuration State Function, CSF) という。CSF,  $\Phi_q$  をいくつかとり線形結合を作ると原子状態関数(ASF),  $\psi$  を構成する。すなわち、

$$\psi = \sum_q c_q \Phi_q, \quad (6)$$

と表す。ただし、 $c_q$  は展開係数である。ハートレー-フォック法の相対論版であるディラック-フォック(DF)法においては、原子の電子状態は一電子波動関数の正規直交性(orthonormality)の条件の下にレイリー商： $\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$  を最適化して得られる。つまり、DF法の処方箋は

$$\frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \implies \text{stationary} \quad (7)$$

under the constraint that

$$\langle \phi_{n'k'j'm'} | \phi_{nkjm} \rangle = \delta_{(nkjm), (n'k'j'm')} \quad (8)$$

となる。

ASF の構成法および最適化の際に最適化の対象となるパラメータの選び方によって計算法は幾つかに分類される。CSF をひとつだけ用いて ASF を構成するのが単配置 DF 法、複数の CSF で ASF を構成するのが多配置 DF (MCDF) 法である、そしてこのとき原子軌道関数を最適化の対象から外し CSF の線形結合の係数のみを最適化するのが (相対論的) 配置間相互作用 ((Relativistic) Configuration Interaction, (R) CI) 法である。この意味で概念的には RCI 法は MCDF 法に含まれる。逆に、MCDF 法は RCI 法に含まれるとの考え方もある[11]。しかし、実際の数値計算においては MCDF 法と RCI 法は適用範囲が異なる。MCDF 法は内殻励起等による一電子軌道の緩和を正確に評価しなければならないなどの場合に力を発揮する。RCI 法は半径の大きな一電子軌道 (diffuse orbital) の寄与が重要であるような場合に力を発揮する。したがって、MCDF 法と RCI 法は実務上は互いに区別して扱われる。

さて、このような計算において原子軌道関数の正規直交性は計算を進める上の仮定 (Ansatz) に過ぎないのであって物理的な要請ではないことに注意しておく必要がある。このように仮定しておくことによって多電子系においても一原子軌道概念を捨てないで済み、多電子系における一電子仮定を考えることができる。

さらに原子軌道関数が満たす方程式は一般には他の電子の振る舞いとは独立には定まらない。ひとつの電子が他の電子から感じる相互作用は非局所的な相互作用にならざるを得ないので見通しも悪く、最も計算時間のかかる部分のひとつであった。そこで、以前から、いろいろな近似法が試みられてきた。Slater の  $X_\alpha$  近似、Cowan の近似等[12]が開発されてきたが、このような近似で記述できない効果も多いことに留意しておかねばならない。

## 2.3 原子コード

本節では、相対論に基づいた原子コードの具体例を 2

例紹介する。

### 2.3.1 GRASP コード

General Purpose Relativistic Atomic Structure Program (GRASP) は、MCDF-RCI (Multi-configuration Dirac Fock-Relativistic Configuration Interaction) 計算を Numerical Dirac Fock に基づいて行う。GRASP は1980年に I.P. Grant (Oxford University) と共同研究者が発表した MCDF パッケージ[13]を前身としている。その後いくつかのコードが追加され、それらをまとめてユーザインターフェイスを改良し、1989年に GRASP が発表された[14]。その後、1992年には未出版の改良版である GRASP2 が出され[15]、1996年には会話型のユーザインターフェイスを持ち相関軌道 (Correlation Orbital) の扱いその他を強化した GRASP92 が発表された[16]。現在では、GRASP92 と GRASP2 が広く使われている。

GRASP2 は Numerical Dirac Fock に基づいてディラック-クーロンハミルトニアン  $\mathcal{H}_{DC}$  を最適化する。摂動によって、Breit の相互作用  $\mathcal{H}_{Breit}$  と Lamb シフト  $\mathcal{H}_{Lamb}$  を評価することができる。OSCL オプションを用いることによって電気双極子遷移を含む多重極遷移を任意の準位の組み合わせに対して計算することができる。計算法としては、非相対論極限で velocity form につながるクーロンゲージによる行列要素と、非相対論極限で length form につながる Babushkin ゲージによる行列要素が用意されている。両者の結果を比べることによって波動関数の精度のチェックができる。

GRASP92 でできることは基本的には GRASP2 と同じであるが、微分方程式の解法ルーチンの改良などによって SCF の収束性が格段に良くなっており、中性原子や中性に近いイオンの電子状態の計算には特に力を発揮する。しかし、多価イオンについては SCF の収束性もともといいので GRASP92 を用いるメリットはあまり大きくない。原子番号をスキャンしながら多数の元素についてまとめて計算を行うといった目的のためには会話型でない GRASP2 のほうが使いやすいかもしれない。

GRASP2 は FORTRAN77 のコンパイラが動いていればおおむねどのような計算機にでもインストール可能であるが、GRASP92 は FORTRAN77 の IBM による拡張をサポートしているコンパイラでないとコンパイル & インストールができない。したがって、GRASP92 を使うことのできるコンパイラ、OS、ハードウェアの組み合わせはかなり限られている。

GRASP92 と GRASP2 は直交軌道関数系を用いての輻射遷移確率の計算ができる。非直交軌道関数系を用いての輻射遷移確率や無輻射遷移の計算、光電離や電子散乱の計算には他のコードが必要である。このためのコードとしては、S. Fritzsche (Kassel University) と共同研究者の手になる Relativistic Atomic Transition and Ionization Properties (RATIP) コードがあげられる [17]。RATIP コードは GRASP92 による電子状態の計算結果を用いて原子の Auger 遷移の計算を行なうことができる。GRASP92 と同様な会話型のユーザーインターフェイスを持ち、クーロン相互作用によるオージェ遷移のみならず Breit の相互作用によるオージェ遷移の計算をする。Fig. 3 に RATIP の構成と GRASP92 との関係を示す。

### 2.3.2 HULLAC コード

Hebrew University Livermore Laboratory Atomic Physics Code (HULLAC) は名前のとおりヘブライ大学とローレンスリバモア国立研究所との共同研究で作成されたコードである [18]。過大な計算時間を消費することなく原子構造や原子過程についての種々の物理量を計算する。

一般に MCDF の計算で時間を消費する計算のひとつ

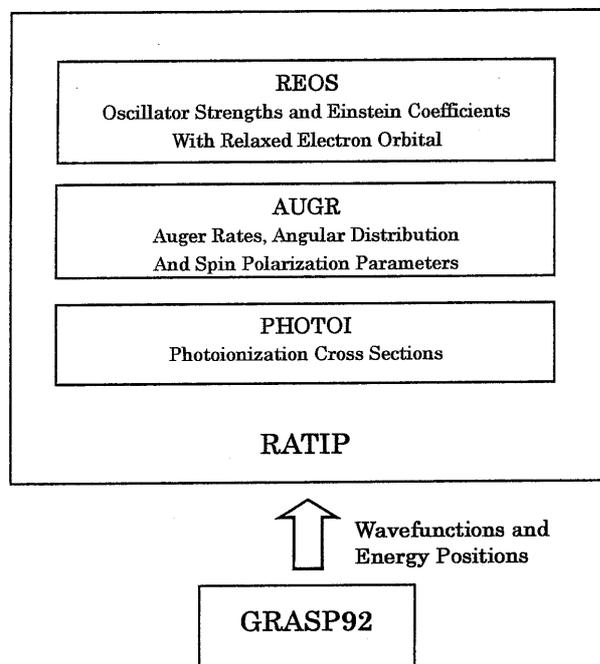


Fig. 3 Relations between GRASP92 (General Purpose Relativistic Atomic Structure Program 92) and RATIP (Relativistic Atomic Transition and Ionization Properties), and the items enabled by RATIP code.

は電子間相互作用ポテンシャル  $1/r_{ij}$  の行列要素の評価である。HULLAC コードは電子の動径座標  $r_i$  にのみ依存する球対称の局所場平均ポテンシャル  $V(r_i)$  を導入してこれで電子間相互作用ポテンシャルを置き換える。HULLAC コードは、ディラック-クーロンハミルトニアンに代わりにゼロ次ハミルトニアン

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \left[ h_i^D - \frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right], \quad (9)$$

を導入し、 $\mathcal{H}_0$  を最適化する。 $\mathcal{H}_{DC}$  との差

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{DC} - \mathcal{H}_0 = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i V(r_i), \quad (10)$$

は小さいと仮定する。Breit の補正と Lamb シフトは摂動によって計算する。

HULLAC は原子やイオンに関する次の物理量を計算することができる。

- エネルギー準位と遷移エネルギー
- 放射遷移確率 (spontaneous emission rates)
- 電子衝突励起断面積
- 電子衝突イオン化断面積
- 自動電離係数
- 光イオン化断面積
- 放射再結合係数 (radiative recombination rates)

HULLAC コードは電子相関項の局所近似を行っているので冒頭に記したように比較的簡単な計算で種々の物理量を求めることができる。しかし、電子相関が大きな役割を果たすような系についてこのコードを適用するのは注意が必要である。たとえば、光や電子衝撃による原子 (イオン) の内殻励起やイオン化等がこれにあたる。X 線や高速電子によってイオン化がドライブされるプラズマや、非マクスウェル的な電子のエネルギー分布が見られるプラズマ等の解析を行う際には適用範囲についての十分な考慮が求められるだろう。

### 2.4 おわりに

プラズマ物理の精密化のためには相対論的原子コードが必須であるという観点から、多配置ディラック-フォック法を中心にして原子の電子状態および原子過程の計算法と 2, 3 の原子コードを紹介した。加熱過程や壁との相互作用によって熱分布から大きく外れたプラズマを考えると、プラズマ中の原子 (イオン) もまた、熱分布から外れていると考えるのは極めて自然であり、精密な原子コードはこのようなプラズマの解析に大きな力を

発揮すると考えられる。

### 参考文献

- [1] D. Salzmann, *Atomic Physics in Hot Plasmas* (Lecture Notes) (大阪大学レーザー核融合研究センター, 1993).
- [2] プラズマ・核融合学会 (編) *プラズマ診断の基礎*, (名古屋大学出版会, 1990).
- [3] 藤永 茂: *分子軌道法* (岩波書店, 1980).
- [4] T. Kawamura, K. Mima and F. Koike, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 104 (1999).
- [5] H. Daido, Y. Kato, K. Murai, S. Ninomiya, R. Kodama, G. Yuan, Y. Oshikane, M. Takagi, H. Takabe and F. Koike, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1074 (1995).
- [6] M.Ya. Amusia and L.V. Chernysheva, *Computation of Atomic Processes* (IOP Publishing Ltd., Bristol and Philadelphia, 1997).
- [7] Y. Azuma, S. Hasegawa, F. Koike, G. Kutluk, T. Nagata, E. Shigemasa, A. Yagishita and I.A. Sellin, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3768 (1995).
- [8] Y. Yamazaki, S. Ninomiya, F. Koike, H. Masuda, T. Azuma, K. Komaki, K. Kuroki and M. Sekiguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1199 (1996).
- [9] C.D. Lin, *Phys. Rev. A* **29**, 1019 (1984).
- [10] S. Wilson *et al.* ed, *The Effects of Relativity in Atoms, Molecules, and the Solid State* (Plenum Press, N.Y., 1991).
- [11] 香川貴司: 多価イオン原子物理学講義ノート(1)—多価イオンのエネルギースペクトルと光学特性, 文部省科学研究費補助金・重点領域研究「多価イオン原子物理学」総括班編 (1996).
- [12] R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, 1980).
- [13] I.P. Grant, B.J. McKenzie, P.H. Norrington, D.F. Mayers and N.C. Pyper, *Comput. Phys. Commun.* **21**, 207 (1977).
- [14] K.G. Dyall, I.P. Grant, C.T. Johnson, F.A. Parpia and E.P. Plummer, *Comput. Phys. Commun.* **55**, 425 (1989).
- [15] F.A. Parpia, I.P. Grant, K.G. Dyall and C.F. Fischer, GRASP2 User's Reference, *unpublished* (1992).
- [16] F.A. Parpia, C.F. Fischer and I.P. Grant, *Comput. Phys. Commun.* **94**, 249 (1996).
- [17] S. Fritzsche, F. Koike, J.E. Sienkiewicz and N. Vaeck, *Phys. Scr. T* **80**, 479 (1999).
- [18] A. Bar-Shalom, M. Klapisch, W.H. Goldstein and J. Oreg, The HULLAC Package—Computer Set of Codes for Atomic Structure and Processes in Plasmas, *unpublished* (1999).