

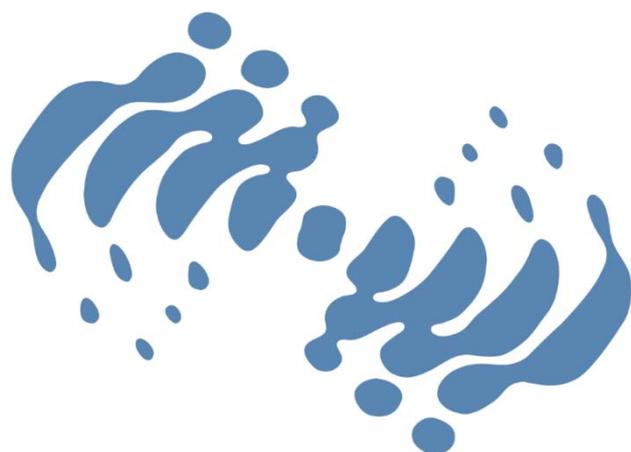
原子衝突学会誌

しょうとつ

第 13 巻
第 4 号
2016 年

解 説

HFEGE ポテンシャルと Dirac-Hara ポテンシャル：
交換相互作用の近似法 原俊介



**THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN**

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* Physics

<http://journals.iop.org/>

アステック株式会社

ASTECH
CORPORATION

<http://www.astechcorp.co.jp/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社

ADCAP

<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

キャンベラジャパン株式会社

A
CANBERRA

<http://www.canberra.com/jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

enago[™]

<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 - Vacuum & Optical Instruments -

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社

 Spectra-Physics®
A Newport Company

<http://www.spectra-physics.jp/>

ソーラボジャパン株式会社

 THORLABS

<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社

 TSUJICON
ツジ電子株式会社

<http://www.tsujicon.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ

 TOKYO INSTRUMENTS, INC.

<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社トヤマ

 TOYAMA
サイエンスをかたちにするテクノロジー

<http://www.toyama-jp.com/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む
Navatec

<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<http://www.g5-hakuto.jp/>

丸菱実業株式会社

丸菱実業株式会社

MARUBISHI CORPORATION

<http://www.ec-marubishi.co.jp/>

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>

しょうとつ

第 13 卷 第 4 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

解説 HFEGE ポテンシャルと Dirac-Hara ポテンシャル: 交換相互作用の近似法 原俊介	...85
第 23 回原子衝突セミナー参加報告 真鍋賢介	...92
2016 年度国際会議発表奨励賞受賞者決定のお知らせ 顕彰委員会委員長	...92
第 18 回 原子衝突学会 若手奨励賞 募集要項 顕彰委員会委員長	...93
「しょうとつ」原稿募集 編集委員会事務局	...93
ユーザー名とパスワード	...94

HFEGE ポテンシャルと Dirac-Hara ポテンシャル： 交換相互作用の近似法

原 俊介

平成 28 年 2 月 9 日原稿受付

電子-原子衝突，電子-分子衝突の理論においては，求めようとする波動関数自体を含んでしまっている非局所型ポテンシャルの存在が計算を面倒にしている．そこで，これを扱いやすい通常の関数としてのポテンシャル（局所型ポテンシャル）で近似する試みが数多くなされている．ここではその一つである交換相互作用を局所型ポテンシャルで近似する方法について説明する．また，電子衝突の計算で使われているその他の局所型ポテンシャル，一部の関連分野における局所型ポテンシャルについても簡単に述べる．

総説，解説などいひて，ざえかしこき人こそ書きとどむる事なれ．これはゆめゆめさにはあらず．ただ，をこがましくも，あやしくも，なにとなく忘れがたくおぼゆる事どもの，その折々，ふと心に覚えしを思い出でらるるままに，我が目ひとつに見んとて書きおくなり．

我ならでたれかあはれと水茎の

跡もし末の世に残るとも [1]

理研の島村勲氏に，原子衝突の分野で HFEGE ポテンシャルという名前でも使われている，昔私が提案した近似方法が，別な分野では別な名前でも使われているなどと話したところ，それに関わる近似法の解説記事をここに書いてはどうかと勧められた．昔の事は覚えていても，最近のことはあまり調べていないので，論文の引用等に偏りがあったり，書き落としたこともあるかも知れないが御容赦頂きたい．

電子-原子衝突，電子-分子衝突などで，入射電子がそのまま散乱されるときに感じる有効ポテンシャル V はその存在位置 \mathbf{r} で決まり，Schrödinger 方程式内で入射電子の波動関数 $f(\mathbf{r})$ にかかる掛け算の形 $V(\mathbf{r})f(\mathbf{r})$ を取る．

しかし，標的原子内の電子が電離して放出さ

れその代わりに運動エネルギーを失った入射電子が束縛され，放出電子が散乱電子として観測される，いわゆる交換散乱が起こるとき有効ポテンシャル（交換相互作用）は複雑な形を取る．フェルミオンである入射電子と放出電子を交換すると，全体系の波動関数に負号がつくだけの変化しか起こらず，入射電子と放出電子は同じ軌道関数を取るという対称性を満たさなければならない．このため， $f(\mathbf{r})$ を決める Schrödinger 方程式で点 \mathbf{r} における有効ポテンシャルは $[\int V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r}']$ という $f(\mathbf{r})$ の \mathbf{r} の全空間での関数形に依存する形になる．このような形のポテンシャルを非局所型ポテンシャルと呼び， $f(\mathbf{r})$ 自身の形に関わらず位置だけの関数として表せる通常のポテンシャル $V(\mathbf{r})$ を局所型ポテンシャルと呼ぶ．

非局所型ポテンシャルはこれから求めようとする関数 $f(\mathbf{r})$ 自身を含んでいるので，これが現れる Schrödinger 方程式を解いて $f(\mathbf{r})$ を決めるのはやっかいである．そこで，近似的にでも何とか局所型ポテンシャルで置き換えられないかという目的でいろいろな提案がなされてきた．本稿ではそれらにつき述べようと思う．電子散乱でのそのような試みは，元々 Slater が束縛状態の電子のエネルギー，軌道関数等を簡単に求

めようと導入した近似に端を発するので、まず Slater の理論から話を始めよう。

1. X_α ポテンシャル

n 電子原子系に対する Hartree-Fock (HF) 方程式は

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_j \int \frac{u_j^*(\mathbf{r}')u_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - E_i \right] u_i(\mathbf{r}) = \sum_j' \left[\int \frac{u_j^*(\mathbf{r}')u_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] u_j(\mathbf{r}), \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (1)$$

で与えられる。ただし、 $u_i(\mathbf{r})$ は i 番目の原子軌道関数、また 2 行目の和は i と同一スピン状態の j について取るものとする。ここでは原子単位を使い、記号等の表記はおおむね Slater の論文等 [2] に従う。上式の右辺は原子内の電子同士の入れ替えによる交換項である。Slater は交換相互作用の本質的な部分を保持しながら HF 方程式を簡単に解くため、式 (1) の右辺の交換項をすべての u_i の方程式に共通した平均局所型ポテンシャルで置き換える、以下に述べるような近似法を提案した [2]。

まず (1) の右辺を $-V_{\text{ex}}(\mathbf{r})u_i(\mathbf{r})$ と書き換えて

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_j \int \frac{u_j^*(\mathbf{r}')u_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - E_i \right] u_i(\mathbf{r}) = -V_{\text{ex}}(\mathbf{r})u_i(\mathbf{r}), \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (2)$$

ただし

$$V_{\text{ex}}(\mathbf{r}) = -\sum_j' \int \frac{u_i^*(\mathbf{r})u_j^*(\mathbf{r}')u_j(\mathbf{r})u_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' / [u_i^*(\mathbf{r})u_i(\mathbf{r})] \quad (3)$$

である。ここでも i と同一スピン状態の j についてのみ和を取る。式 (3) の u_i, u_j に自由電子気体 (free electron gas FEG) 近似を用いて

$$u_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} \exp[i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}]$$

と置く。ここで、 v は自由電子気体の体積、 \mathbf{k}_i は波数ベクトルである。 \mathbf{r}' について積分し、 j に

ついて和をとった (\mathbf{k}_j について積分した) ものを $V_{\text{ex}}^i(\mathbf{r})$ と置くと (計算方法は Slater の教科書 [2] に丁寧に説明されている。), FEG 近似での交換ポテンシャルは

$$V_{\text{ex}}^i(\mathbf{r}) = -4[(3/8\pi)\rho(\mathbf{r})]^{1/3}F(\eta_i), \quad (4)$$

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right|, \quad (5)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \Sigma |u_i(\mathbf{r})|^2, \quad \eta_i = k_i/k_F. \quad (6)$$

となる。ただし、 $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ は Fermi 運動量である。

これらの式は Slater も述べているように、Dirac が Thomas-Fermi 模型の原子で交換項補正を求める時に表した式 [3] と同等であり、式 (4) の V_{ex}^i は n 電子原子における i 番目の (波数ベクトルの大きさ k_i の) 電子に対する交換ポテンシャルを表す。式 (4) は局所型ではあるがまだ i に依存していて共通ポテンシャルという形にはなっていない。

そこで、式 (4) を i について和をとって、即ち η_i について積分し、平均して共通ポテンシャルを求める。 $F(\eta)$ の平均値は

$$\int_0^1 F(\eta)\eta^2 d\eta / \int_0^1 \eta^2 d\eta = 3/4$$

であるから、共通ポテンシャルは

$$\langle V_{\text{ex}}^i(\mathbf{r}) \rangle = -3[(3/8\pi)\rho(\mathbf{r})]^{1/3} \quad (7)$$

で与えられる。その後、 $F(\eta)$ の平均値、または代表値について議論がなされ、実際の原子やイオンでは、 $\langle V_{\text{ex}}^i \rangle$ にある係数をかけた方がよりよい近似ポテンシャルとなることが指摘され、

$$V_{X_\alpha}(\mathbf{r}) = \alpha \langle V_{\text{ex}}^i(\mathbf{r}) \rangle = -3\alpha[(3/8\pi)\rho(\mathbf{r})]^{1/3} \quad (8)$$

として、各種の原子やイオンに対して α の値を決めるようになり、(8) は X_α ポテンシャルと名づけられた [4]。 X_α ポテンシャルを用いると (2) は

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_j \int \frac{u_j^*(\mathbf{r}')u_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - E_i \right] u_i(\mathbf{r}) = -V_{X_\alpha}(\mathbf{r})u_i(\mathbf{r}), \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (9)$$

となる。 X_α ポテンシャルを用いて束縛状態の軌道エネルギー、原子軌道関数を計算すると非常に良い結果が得られることが多い。

2. Hara Free Electron Gas Exchange (HFEGE) ポテンシャル

次に、基底状態の n 電子原子と電子の弾性衝突における、交換相互作用の局所型ポテンシャルを考える。入射電子の波動関数を束縛状態の波動関数と区別するために f_0 、無限遠での運動エネルギー（入射エネルギー）を $k_\infty^2/2$ と置くと、 f_0 に対する HF 方程式は式 (2), (3) の u_i を f_0 に置き換え、 $E_0 = k_\infty^2/2$ とした

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{st}}(\mathbf{r}) - \frac{k_\infty^2}{2} \right] f_0(\mathbf{r}) = -V_{\text{ex}}(\mathbf{r})f_0(\mathbf{r}) \quad (10)$$

となる。ただし

$$V_{\text{st}}(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + \sum_j \int \frac{u_j^*(\mathbf{r}')u_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

は基底状態の標的原子が作る静電場、即ち、静的ポテンシャル (static potential), 右辺は式 (3) と同様の交換項で、(10) の近似を static exchange (SE) 近似と呼ぶ。

束縛状態の n 電子系に対する HF 方程式では式 (2) または (9) で n 組の原子軌道関数 u_i ($i = 1 \dots n$) を同時に求めるのだが、SE 近似での n 電子原子と入射電子の $n+1$ 電子系の計算では、 n 組の軌道関数には式 (2) または (9) 等ですでに計算されているものを採用して、式 (10) の $f_0(\mathbf{r})$ に対する方程式のみを解く。方程式は 1 つでも交換項を含む計算は手間がかかるので、電子数が非常に多い分子との衝突などの場合は大型計算機を使ってもほぼ不可能になる。そこで、電子衝突の計算においても交換項に局所型ポテンシャル近似を採用することが非常に重要になって来る。

電子-原子衝突の計算において、交換項に対して最初に使われた局所型ポテンシャルは Slater の交換ポテンシャル (7) であった [5] (その頃はまだ X_α ポテンシャルはなかった)。筆者もある先生に Slater の交換ポテンシャルを使って電子-分子衝突の計算をする事を勧められた。しかし n 個の電子に対する平均交換ポテンシャルを、平均に含まれずエネルギーの離れている $n+1$ 番目の電子に使う事に (少なくともその当時は) 違

和感を持った。

電子衝突における SE 近似の式 (10) の場合 $n+1$ 組の方程式を同時に解くのではないから $n+1$ 組の方程式に対する共通の交換ポテンシャルは不要であり、入射電子 f_0 に対する交換ポテンシャルとしては n 個の原子内電子に対する共通ポテンシャル (7) または (8) 式ではなく、式 (4) の FEG 近似での f_0 に対する交換ポテンシャル

$$V_{\text{ex}}^0(\mathbf{r}) = -4[(3/8\pi)\rho(\mathbf{r})]^{1/3}F(\eta_0) \quad (11)$$

を使うべきである。ただし、式 (11) の中での入射電子の運動量 k_0 ($\eta_0 = k_0/k_F$), エネルギー $k_0^2/2$ は、自由電子気体近似での原子内電子と同じ基準から測らなければならない。この近似では $k_F^2/2$ が標的原子の最外殻電子に対応する自由電子の運動エネルギーであるから、標的原子のイオン化エネルギーを I とすると

$$\frac{k_0^2}{2} = \frac{k_F^2}{2} + I + \frac{k_\infty^2}{2} \quad (12)$$

である。

筆者はこのように考えて、1967 年、電子衝突における局所型交換ポテンシャルを提案し、これを使って水素分子による電子の散乱断面積を計算した [6]。この論文は Massey の著書 [7] のなかで引用された以外あまり注目されず、多くの電子散乱の計算が X_α ポテンシャルを使って行われた。また、この頃から汎用大型計算機を使って、いわゆる“ab-initio”な計算、交換項を正確に扱う計算が電子数の少ない 2 原子分子等には可能になって、筆者の興味はそちらの方に移ったので [8]、筆者もこの局所型交換ポテンシャルを使った他の計算は行わなかった。

1975 年に Riley と Truhlar [9] は、入射電子のエネルギーが高い場合に有効とされる以下のような、半古典 (semi-classical SC) 交換ポテンシャルと呼ばれる局所型交換ポテンシャルを導いた。

入射電子のエネルギーが高い時は、交換積分 M_j が f_0 に比べて \mathbf{r} についてゆっくり変化する関数 $A_j(r)$ を使って

$$M_j(\mathbf{r}) \equiv \int \frac{u_j^*(\mathbf{r}')f_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = A_j(\mathbf{r})f_0(\mathbf{r}) \quad (13)$$

と書けると仮定する。この場合、

$$\begin{aligned}\nabla^2 M_j(\mathbf{r}) &= -4\pi u_j^*(\mathbf{r})f_0(\mathbf{r}) = A_j(\mathbf{r})\nabla^2 f_0(\mathbf{r}) + \dots \\ &\simeq A_j(\mathbf{r}) \times 2[V_{\text{st}}(\mathbf{r}) - \frac{k_\infty^2}{2} + V_{\text{ex}}(\mathbf{r})]f_0(\mathbf{r}) \quad (14)\end{aligned}$$

と近似できる。この式から求めた

$$A_j(\mathbf{r}) = -2\pi u_j^*(\mathbf{r})/[V_{\text{st}} - \frac{k_\infty^2}{2} + V_{\text{ex}}]$$

を式 (10) の右辺

$$-V_{\text{ex}}(\mathbf{r})f_0(\mathbf{r}) = \sum_j' u_j(\mathbf{r})A_j(\mathbf{r})f_0(\mathbf{r})$$

に代入して $V_{\text{ex}}(\mathbf{r})$ を決め、 V_{ex} を $V_{\text{ex}}^{\text{SC}}$ と書き換えると

$$\begin{aligned}V_{\text{ex}}^{\text{SC}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \left[\frac{k_\infty^2}{2} - V_{\text{st}}(\mathbf{r}) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \{ [\frac{k_\infty^2}{2} - V_{\text{st}}(\mathbf{r})]^2 + \beta^2 \}^{\frac{1}{2}} \quad (15)\end{aligned}$$

となる。ただし、 $\beta^2 = \sum_j' 8\pi |u_j(\mathbf{r})|^2$ で閉核原子の場合 $\beta^2 = 4\pi\rho(\mathbf{r})$ である。また、これらの式での和は入射電子と同一スピン状態の j について取るものとする。

Riley と Truhlar は [9] の論文で、この半古典交換ポテンシャルを含むいくつかの局所型交換ポテンシャルを提案し、他のポテンシャルとも比較したが、その中で (5), (6), (11), (12) を組み合わせた近似法は Hara Free Electron Gas Exchange (HFEGE) ポテンシャルと名付けられた。

1975~1980 年の間に多くの原子、分子に対して種々の交換ポテンシャルによる計算がなされて近似の妥当性が吟味された。その結果、適切な相関・分極ポテンシャルと組み合わせると HFEGE ポテンシャルはかなり信頼性のある近似になり、電子衝突の計算では X_α ポテンシャルより有効であると認められた [10]。HFEGE ポテンシャルは他にも Hara のあとに、(type, local, model, exchange, potential, function), 中のいくつかの単語を組み合わせた名前でも呼ばれている。

3. 相関・分極 (correlation-polarization CP) ポテンシャル

電子-原子衝突において、式 (10) の static-

exchange (SE) 相互作用以外の相互作用を相関 (correlation) 相互作用という。式 (10) の後でも述べた様に、SE ポテンシャルは入射電子による擾乱を受けていない (基底状態の) 原子と入射電子の相互作用であるが、入射電子が標的原子に近づくと、原子内電子は入射電子の電場の影響を受けて電荷分布が変化し入射電子に対して引力ポテンシャルを生じる。これが相関ポテンシャルである。電荷分布の変化は、原子内電子の (一時的な、または、仮想的な) 励起状態が関係するものであるから、相関相互作用を正確に扱おうとすれば、電子の励起状態を考慮した Close-Coupling (CC) 法や R 行列法等の様な大掛かりな計算が必要になる。従って、交換相互作用と同じ様に相関相互作用を適切な局所型ポテンシャルで近似出来るならば、式 (10) に簡単なポテンシャルを加えた方程式を解くと云う比較的簡単な手法で、相関相互作用を取り入れた、より信頼性の高い理論計算が出来る事になる。

相関相互作用は、入射電子が遠方からゆっくりと (断熱的に) 近づくとして、摂動論等で計算すると局所型ポテンシャルの形に書け、

$$V_{\text{pol}}(r) = -\frac{\alpha_d}{2r^4} \quad (16)$$

で与えられる。ただし、 α_d は原子の双極分極率である。この遠距離型の相関ポテンシャルは、分極 (polarization) ポテンシャルと呼ばれ、低エネルギーの電子衝突において重要なポテンシャルである。

遠距離での相関相互作用は分極ポテンシャルとして考慮するので、通常、相関ポテンシャルと言われるものは近距離での相関ポテンシャルである。式 (16) は入射電子が標的原子に近づくと発散してしまうので、(16) に (経験的な) 調節パラメーター r_a を入れた

$$V_{\text{pol}}(r) = -\frac{\alpha_d}{2r^4} \left[1 - \exp\left(-\frac{r}{r_a}\right)^6 \right]$$

または

$$V_{\text{pol}}(r) = -\frac{\alpha_d}{2(r^2 + r_a^2)^2}$$

等の形にして r_a を実験値との比較から決めるこ

ともある。この場合は r_a を選ぶ事によって近距離での相関ポテンシャルの効果があるていど考慮しているとも言える。SE 近似に分極ポテンシャルと経験的相関ポテンシャルを取り入れた計算は断面積のエネルギー依存性、弾性散乱の角分布等の実験をよく説明できることが多い。ただし、この方法では実験値は再現できても実験が無い場合は良い結果が得られないかも知れない。

このような調節パラメーターを含む相関ポテンシャルの曖昧さを除くために、近距離での局所型相関ポテンシャル $V_{\text{cor}}(r)$ を別に計算し、相関・分極 (CP) ポテンシャル $V_{\text{CP}}(r)$ としては

$$V_{\text{CP}}(r) = \begin{cases} V_{\text{cor}}(r) & r < r_0, \\ V_{\text{pol}}(r) & r \geq r_0. \end{cases} \quad (17)$$

ただし r_0 は 2 つのポテンシャルが交わる点

$$V_{\text{pol}}(r_0) = V_{\text{cor}}(r_0)$$

とする CP ポテンシャルが使われる。

相関ポテンシャル $V_{\text{cor}}(r)$ としては、近距離での原子間力を求める時 Gordon と Kim, Cohen と Pack [11] が用いた電子と自由電子気体の相関エネルギーを電子密度の関数として表わした式 [12] を電子-原子衝突に応用した O'Connell-Lane, または, Padial-Norcross の相関ポテンシャル [13], 密度汎関数理論 (density functional theory) [14] によって求めた相関ポテンシャル [15, 16], Yousif 等 [17] が使った Hedin-Lundqvist の相関ポテンシャル [18] 等がある。ただし、これらの相関ポテンシャルは交換ポテンシャルと異なり、入射電子のエネルギーには依存していない。また、上の Hedin-Lundqvist の相関ポテンシャルは次節 4 で述べる、X 線吸収の実験解析等で使われる同名のポテンシャルとは全く別なものである。

この他の局所型ポテンシャルとして、電子励起、イオン化等の非弾性散乱によって弾性散乱する電子の流束 (フラックス) が減少することに対応する虚数の吸収ポテンシャルがある。電子衝突では、Goldberger [19] が核子-原子核衝突において提案した方法を電子散乱に応用した、

Staszewska 達が “quasifree-scattering model” と名付けた近似で求めた吸収ポテンシャル [20], またはそれを改良したもの [21] がしばしば用いられる。この近似では、原子内電子を自由電子気体とし、電子の非弾性散乱の確率を、入射電子の衝突後の運動量 k'_0 , および原子内の標的電子の衝突後の運動量 k'_i が、パウリの原理により

$$k'_0 > k_F, \quad k_i'^2/2 \geq k_F^2/2 + \Delta$$

の範囲に制限される電子-電子の二体クーロン散乱によって計算する。ただし、上の式で Δ は原子の第一励起エネルギーである。この近似で求めた吸収ポテンシャルは経験的な調節パラメーターを含まず、入射電子のエネルギーと原子内電子の電子密度に依存する形になっている。

最近は、理論計算だけでなく、実験グループによる分子量の大きい分子による電子散乱の実験解析等にもこれらの、交換、相関・分極、吸収、等の局所型ポテンシャルを使った計算が利用されている [22].

4. Dirac-Hara(D-H) ポテンシャル

固体物理の LEED (Low Energy Electron Diffraction 低エネルギー電子回折), XAFS (X-ray absorption fine structure X 線吸収微細構造) 等の分野では理論計算、実験解析のために多くのプログラム・コードが開発されており、1970 年代には、電子散乱や光電離の断面積、位相差等を X_α ポテンシャルを使って求めていたが、1980 年頃から LEED において “Hara Exchange” ポテンシャルが使われるようになった [23]. この分野では式 (4)~(6) は Dirac の式と呼ばれていたが [24], 1986 年頃から式 (5), (6), (11), (12) を Dirac-Hara(D-H) ポテンシャルと呼ぶようになった [25]. また、XAFS においては 1987 年に初めて D-H ポテンシャルが使われた [26].

1990 年頃開発された XAFS の理論計算および実験解析用のプログラム・コード FEFX [27] はその後もバージョン・アップが重ねられ、現在では XAFS の実験解析を行う研究者のほとん

どがFEFFプログラムを用いているということである [28]. このプログラム・コードでは初期設定として, 電子散乱や光電離過程の計算に用いるポテンシャルにHedin-Lundqvist(H-L)ポテンシャル [18, 29] が採用されている. H-Lポテンシャルは, 自己エネルギー (相互作用ポテンシャル) を遮蔽クーロン相互作用とグリーン関数の積で表わすいわゆるGW近似に単一プラズモン極近似を適用して, 交換ポテンシャル, 相関ポテンシャル, 遮蔽交換ポテンシャル, 吸収ポテンシャルをすべて同一近似内で評価したものである. ただし, H-Lの交換ポテンシャルはD-Hポテンシャルである. FEFFプログラムではオプションでD-Hポテンシャルのみでも利用できるようになっているが, 現在のところ, 原子衝突で行われているように, 別の方法で求めた相関・分極ポテンシャルや, H-L以外の吸収ポテンシャルをD-Hポテンシャルに加えることは出来ない. しかし, 相関相互作用の小さい分子や絶縁体のXAFS解析では, H-Lポテンシャルより, D-Hポテンシャルのみのほうがより良く実験スペクトルを再現する場合があると言われている [30].

本稿では原子衝突, 固体物理での交換相互作用の局所型ポテンシャル近似の使用例について述べてきたが, 今後固体物理以外の分野, 例えば生命科学における, 生体分子やDNAへの放射線照射の影響の研究 [31] 等においても, XAFSの解析にFEFFプログラムが利用されるようになれば, D-Hポテンシャルが使われる領域が広がる可能性があるかもしれない.

末文となりますが, 本稿を書くにあたり島村勲氏に多くの御教示を頂きました. 深く感謝いたします.

先達なる人の, いづれの名をとか思ふと問われたれば

言の葉のもし世に散らば麗しき
新たな名こそ留めまほしけれ

それより, やはり

言の葉のもし世に散らば忍ばしき
二つの名とも留めまほしくも

参考文献

- [1] “建禮門院右京大夫集” 例えば, 日本古典全書「中古三女歌人集」 (朝日新聞社, 東京, 1948) p83.
- [2] J. F. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951), Quantum Theory of Atomic Structure (McGraw Hill, New York, 1960), vol. II, chapter 17, appendix 22, Quantum Theory of Matter, 2nd ed. (McGraw Hill, New York, 1968), chapter 17.
- [3] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
- [4] J. C. Slater, T. M. Wilson, and J. H. Wood, Phys. Rev. **179**, 28 (1969).
- [5] P. Hammerling, W. W. Shine, and B. Kivel, J. Appl. Phys. **28**, 760 (1957).
- [6] S. Hara, J. Phys. Soc. Japan **22**, 710 (1967).
- [7] H. S. W. Massey and E. H. S. Burhop, Electronic and Ionic Impact Phenomena vol. II, (Oxford University Press, London, 1969), p711.
- [8] S. Hara, J. Phys. Soc. Japan **27**, 1009 (1969), J. Phys. Soc. Japan **27**, 1262 (1969).
- [9] M. E. Riley and D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **63**, 2182 (1975).
- [10] N. F. Lane, Rev. Mod. Phys. **52**, 33 (1980), J. Siegel, J. L. Dehmer and D. Dill, Phys. Rev. A **21**, 85 (1980).
- [11] R. G. Gordon and Y. S. Kim, J. Chem. Phys. **56**, 3122 (1972), J. S. Cohen and R. T. Pack, J. Chem. Phys. **61**, 2372 (1974).
- [12] W. J. Carr, R. A. Coldwell-Horsfall, and A. E. Fein, Phys. Rev. **124**, 747 (1961), W. J. Carr and A. A. Maradudin Phys. Rev. **133**, A371 (1964).

- [13] J. K. O'Connell and N. F. Lane, Phys. Rev. A **27**, 1893 (1983), N. T. Padial and D. W. Norcross, Phys. Rev. A **29**, 1742 (1984).
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1991).
- [16] F. A. Gianturco and J. A. Rodriguez-Ruiz, Phys. Rev. A **47**, 1075 (1993), Z. fur Phys. D **31**, 149 (1994).
- [17] S. Y. Yousif and J. A. D. Matthew, J. Phys. B **19**, 3305 (1986), S. Y. Yousif Al-Mulla, Eur. Phys. J. D **42**, 11 (2007).
- [18] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [19] M. L. Goldberger, Phys. Rev. **74**, 1269 (1948).
- [20] G. Staszewska, D. W. Schwenke, D. Thirumalai, and D. G. Truhlar Phys. Rev. A **28**, 2740 (1983), J. Phys. B **16**, L281 (1983).
- [21] G. Staszewska, P. Staszewski, and K. Zebrowski J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **162**, 56 (2008).
- [22] H. Murai, Y. Ishijima, T. Mitsumura, Y. Sakamoto, H. Kato, M. Hoshino, F. Blanco, G. Garcia, P. Limao-Vieira, M. J. Brunger, S. J. Buckman, and H. Tanaka, J. Chem. Phys. **138**, 054302 (2013), M. G. P. Homem, I. Iga, L. A. da Silva, J. R. Ferraz, L. E. Machado, G. L. C. de Souza, V. A. S. da Mata, L. M. Brescansin, R. R. Lucchese, and M.-T. Lee, Phys. Rev. A **92**, 032711 (2015), G. L. C. de Souza, L. A. da Silva, W. J. C. de Sousa, R. T. Sugohara, I. Iga, A. S. dos Santos, L. E. Machado, M. G. P. Homem, L. M. Brescansin, R. R. Lucchese, and M.-T. Lee, Phys. Rev. A **93**, 032711 (2016).
- [23] R. J. Meyer, C. B. Duke, and A. Paton, Surface Sci. **97**, 512 (1980), W. K. Ford, C. B. Duke, and A. Paton, Surface Sci. **115**, 195 (1982), M. S. Woolfson, S. J. Gurman, and B. W. Holland, Surface Sci. **117**, 450 (1982).
- [24] M. S. Woolfson and B. W. Holland, Solid State Commun. **38**, 961 (1981), C. B. Duke and A. Paton, Surface Sci. **164**, L797 (1985).
- [25] C. R. Natoli, M. Benfatto, and S. Doniach, Phys. Rev. A **34**, 4682 (1986).
- [26] S. H. Chou, J. J. Rehr, E. A. Stern, and E. R. Davidson, Phys. Rev. B **35**, 2604 (1987).
- [27] J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, and R. C. Albers, J. Am. Chem. Soc. **113**, 5135 (1991), J. Mustre de Leon, J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, and R. C. Albers, Phys. Rev. B **44**, 4146 (1991).
- [28] pfwww.kek.jp/jxs/feff82j.pdf 太田俊明 監修 FEFF8 マニュアル (日本語版)-KEK (2006).
- [29] L. Hedin and S. Lundqvist, Solid State Phys. **23**, edited by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (Academic Press, New York) 1969, p1, C. R. Natoli, N. Benfatto, S. Della Longa, and K. Harada, J. Synchrotron Rad. **10**, 26 (2003).
- [30] K. Hatada, K. Hayakawa, J. Chaboy, and C. Natoli, J. Phys.: Conf. Ser. **190**, 012010 (2009), O. J. Dura, R. Boada, A. Rivera-Calzada, C. Leon, E. Bauer, M. A. Lopez de la Torre, and J. Chaboy, Phys. Rev. B **83**, 045202 (2011).
- [31] 横谷 明德, 鵜飼 正敏, 岡 壽崇, 甲斐 健師, 渡邊 立子, 藤井 健太郎, しょうとつ, **11**, 33 (2014).

2016 年度 役員・委員会

会長

東俊行（理化学研究所）

幹事

長嶋泰之（東京理科大学）〔副会長〕

北島昌史（東京工業大学）

酒井康弘（東邦大学）

中野祐司（理化学研究所）

菱川明栄（名古屋大学）

運営委員

石井邦和（奈良女子大学）

足立純一（高エネルギー加速器研究機構）

金井保之（理化学研究所）

高橋正彦（東北大学）

高口博志（広島大学）

中野祐司（理化学研究所）

河内宣之（東京工業大学）

菱川明栄（名古屋大学）

木野康志（東北大学）

平山孝人（立教大学）

酒井康弘（東邦大学）

渡部直樹（北海道大学）

城丸春夫（首都大学東京）

長嶋泰之（東京理科大学）

北島昌史（東京工業大学）

常置委員会

編集委員会

委員長：北島昌史（東京工業大学）

行事委員会

委員長：菱川明栄（名古屋大学）

広報渉外委員会

委員長：酒井康弘（東邦大学）

顕彰委員会

委員長：長嶋泰之（東京理科大学）

庶務委員会

委員長：中野祐司（理化学研究所）

編集委員 五十嵐明則, 岡田邦宏, 北島昌史, 高口博志, 冨田成夫,
中井陽一, 彦坂泰正, 間嶋拓也, 山崎優一



しょうとつ 第13巻 第4号 (通巻71号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2016

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2016年7月15日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>