

## 電子励起と原子核の運動との関連

アルゴンヌ国立研究所 ■井 口 道 生■

### Interplay of Electronic Excitation and Nuclear Motion

Mitio INOKUTI

Argonne National Laboratory

In considerations on energy losses of energetic particles in matter and on resulting radiation effects, it is customary to distinguish energy losses into “electronic” and “nuclear”. This distinction stems from the large disparity in mass of an electron and a nucleus, and is often useful. However, it is unwise to take the separation of the nuclear motion from the electronic motion too sharply, in excited states. The separation becomes looser and looser in higher and higher excited states, and further in ionized states, as spectroscopic and collisional studies amply indicate. Consequences of the electronic-nuclear interplay in radiation effects should show up in many ways depending on the electronic structure. We may see radiation effects modified by temperature, by isotopic substitution, and also perhaps by mechanical stresses due to external or internal forces in materials.

#### 起—この話のテーマ

荷電粒子が物質のなかを通過するとき、だんだんと運動エネルギーを失う。一般に高速のときは、物質中の電子にエネルギーを与える。そして、低速のときは、原子核にエネルギーを与えるという<sup>1)</sup>。電子励起と核運動へのエネルギー移行を区別するのは、電子と核の質量の違いから考えて常識的なことであり、この区別は物質への放射線の作用を論じるときにも、しばしば有効である。しかし、立入って物理を考えてみれば、この区別は多分に便宜的なものであり、これを余りにも文字通りに解釈するのは賢明でない<sup>2)</sup>。

#### 承—Franck-Condon の原理, Born-Oppenheimer 近似など, 基礎的なこと

分子が光を吸収、または放出して電子状態の間の遷移を起すときに、原子核の位置はほとんど変わり得ないと考えて、光化学と分光学の原則を立てたのは、Franck<sup>3)</sup>だった。そして、分子構造を量子力学によって論じるのに、電子状態と核の運動を分離する近似を提案したのが、Born と Oppenheimer<sup>4)</sup>だった。この近似を使って、Condon<sup>5)</sup>が、Franck の考えを数学的に表した。すなわち、分子の決まった電子遷移に相当する、帯スペクトルの各線の強度は、核の運動（振動と回転）状態の波動関数の重なり積分の二乗（Franck-Condon 因子）に比例するというものである。以上は、分子だけでなく凝縮系一般でも、分光学と光化学の基本になっている。高速の荷電粒子による電子励

起の時にも、この考えはよく使われる。

教科書に書いてあるのに、しばしば忘れられていることを注意したい。電子状態の遷移が起こると、核の運動を支配する力のポテンシャルは突然変わることである。このポテンシャルは、核を仮に固定したときの電子の運動状態から決まるので、断熱ポテンシャルという。基底状態にあった分子が、例えば光を吸収すれば、核は、新しい電子状態によって決まる断熱ポテンシャルを感じるのだから、力を受けるのは当然である。ということは、電子が吸収したエネルギーの一部は、核の運動エネルギーにすぐさま変わるのである。どの程度のエネルギーがこのようにして核の運動に移るかは、ごく簡単に評価できる。

分子や凝縮系の分光学で、古くから知られている Stokes shift を思い出せばよい。決まった振動数、すなわちエネルギーの光を吸収した物質が、その後すぐに光（蛍光という）を放出する現象のことである。圧倒的に多くの場合に、蛍光は吸収光よりもエネルギーが低い。この間の差が Stokes shift、或いは Stokes loss であって、直ちに核の運動に移るエネルギーに他ならない。一般に、吸収される光が 10 eV の程度のとき、Stokes shift は 0.5-1 eV の程度である。言い換えれば、このようにして、核の運動に移るエネルギーは、数パーセントである。実は、蛍光の起こる確率（蛍光収率）が、100 パーセントではないことを考慮すれば、上の評価は下限である。このように考えれば、貴ガス原子の固体その他の分子性固体（或いは van der Waals 固体）の、sputtering yield がずいぶん大きいことが、直ちに理解できる<sup>6)</sup>。

### 転-Born-Oppenheimer 近似からの外れ、すなわち非断熱効果

上に述べたことは、Born-Oppenheimer 近似を前提としている。ではこの近似はどんな範囲で、どれほどの精度で成り立つのだろうか。普通は、電子的な基底状態と低い励起状態の間のエネルギーの差は数 eV の程度であり、核の振動のエネルギーは 0.1 eV の程度であり、回転の運動はもっと小さいとあって、Born-Oppenheimer 近似を正当化する。

これは一応納得できるけれども、電子的な励起状態では、話が違う。分子でも凝縮系でも、電子的な励起

状態についていくらかでもデータがあるときをみると、励起状態のあいだのエネルギーの差は、決して大きくない。次々に高い励起状態をみれば、エネルギーの差はだんだん小さくなる。これは、Rydberg 状態のスペクトルを思い出してみれば当然のことである。高い Rydberg 状態の電子の軌道運動は核の運動に比べて決して速くはない。もっと高いエネルギーの電子状態は、連続スペクトルを造る。言い換えれば、電子が高いエネルギーを得て、遠方まで行ってしまふことができる場合には、電子状態のエネルギーは、もはやとびとびではない。

先に述べた、分子の帯スペクトルの強度が Franck-Condon 因子に比例するというのも、電子的な遷移行列要素が核の配置に依存しないという仮定に基づく近似である。高い励起状態については、この近似からの外れを示す例は幾らでもある。例えば、光の吸収や、電子衝突のエネルギー損失のスペクトルの最近の研究<sup>7)</sup>を挙げることができる。

というわけで、電子的な高い励起状態、或いは電離状態では、Born-Oppenheimer 近似からの外れはかなりある。そして、電子の運動と核の運動の間に、エネルギーのやりとりがかなりの確率で起こる。そのような現象の例は、分子の超励起状態、あるいは自動電離状態に見られる<sup>8,9)</sup>。分子にそのイオン化エネルギーを超えるエネルギーを与えるとき、必ずイオン化が起こるとは限らない。与えられたエネルギーの一部が振動・回転励起に使われ、残りは電子を放出するには足りないという状態ができることがある。このような状態は不安定であって、いずれは崩壊する。イオン化が起こるか、或いは二個以上の中性の解離種（ラジカル）ができるか、光を放出するかなどである。固体のなかでも同じようなことが起きるのは当然であろうが、それを実験的に明白にするのは簡単でない。別の例は、上の逆過程で、遅い電子の分子イオンとの衝突であり、その結果分子の振動励起あるいは解離が起こる。このような、一連の現象を、専門家は「非断熱過程」という。このテーマは、古くは Landau<sup>10)</sup>と Zener<sup>11)</sup>の仕事から始まった。二つの断熱状態がある場合の理論は、最近中村ら<sup>12)</sup>によって完成された。

イオンと原子の衝突でも、非断熱過程はしばしば決定的な役割を演ずる。もっとも顕著な例は、比較的遅い衝突における、電子励起、なにかんづく内殻のイオン

化の可能性である。これは Fano と Lichten<sup>13)</sup>によって指摘された。

### 結一物質への放射線効果

以上の考察から、高い電子励起と核の運動が、お互いに絡み合っていることが、一般的には期待される。放射線効果には、それがどのように現われるだろうか。

かなり古くから論じられているのは、原子の内殻のイオン化である。一般に原子番号が大きいときには、外殻の電子が内殻の空孔に落ちて X 線が放出されるが、原子番号が小さいときには、主に Auger 効果が起こる。すなわち、外殻の電子が内殻の空孔に落ちて余ったエネルギーによって、もう一つの外殻の電子が放出される。この過程は繰り返して起こり得る。こうして、いくつかの電子が放出されて、しまいには電荷の高いイオンが残る。これが分子や凝縮相のなかで起こると、そのイオンと周りの原子の間には新しい、しかも強い力が働く。こうして、原子は運動エネルギーを得る。この過程に関する定量的な議論は、Durup と Platzman<sup>14)</sup>によって与えられている。近頃では、この種の過程を Coulomb explosion ということが多い。この種の過程がどれほどの原子変位を起すかは、電荷の高いイオンがどれだけ長い時間保たれるかによる。しまいには、このイオンに電子が戻ってきて再結合が起こるはずである。再結合の速さは、再結合のときに余るエネルギーが散逸される速さによって決まる。それは、基本的には電子と格子の相互作用の強さによるわけで、それを大まかに評価するには、導電率、熱伝導率、熱膨張率などの巨視的な物性を使えばよい。

もっと一般的に、電子と核の運動の絡み合いを幾らかでも実験的に観測するには、物質中の通常の核の運動の様子を変えてみて、放射線効果がどう変わるかを見ればよい。そのための手段として、少なくとも次の四つが考えられる。第一は、温度の効果である。岩瀬ら<sup>15)</sup>が、低温における金属の放射線効果を調べて、電子励起から原子の変位が起こることを確認したのは素晴らしい仕事である。第二は、核の質量を変えてみることである。すなわち、同位体効果を探ることである。第三は、材料に応力と歪みを与えておいて、電子励起の効果を見ることである。第四は、最も技術的には高

度であるけれども、詳しい情報が得られそうな方法である。すなわち、レーザー、超音波、或いは磁気共鳴などのような手段によって、物質のなかの特定の原子のみの運動エネルギーを増したり減らしたりしながら、放射線効果を観測することであろう。いずれの方法を使うにしても、電子と核のエネルギーのやりとりは、物質の電子構造（金属、半導体、イオン結晶、分子性固体など）によって大いに違うから、材料と実験の手段を上手に選ぶ必要がある。

以上は、1996年11月7~8日、東海研究所で開かれたシンポジウムでの講演の筋書きである。私が長年考えて来たことを公に話す機会を与えてくださった岩瀬彰宏氏に感謝する。この仕事をするために、アメリカ合衆国エネルギー省の、研究契約 W-31-109-ENG-38 の援助を受けたことも記しておく。

### 参考文献

- 1) N. Bohr, K. Dan: Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd., 18 (1948) 1.
- 2) R. L. Platzman: in Symposium on Radiobiology. The Basic Aspects of Radiation Effects on Living Systems, Oberlin College, June 14-18, 1950, edited by J. J. Nickson, (John Wiley & Sons, New York, 1952), pp. 20-21, 99-102, 154-155.
- 3) J. Franck: Trans. Faraday Soc., 21 (1925) 536.
- 4) M. Born and R. J. Oppenheimer: Ann. Phys. (Leipzig), 84 (1927) 457.
- 5) E. U. Condon: Phys. Rev., 28 (1926) 1182; 32 (1928) 858.
- 6) R. E. Johnson and M. Inokuti: Nucl. Instrum. Methods, 206 (1983) 289.
- 7) M. Kimura, M. A. Dillon, R. J. Buenker, G. Hirsch, Y. Li, and L. Chantranupong: Z. Phys., D 38 (1996) 169.
- 8) R. L. Platzman: Radiat. Res., 17 (1962) 419; 23 (1962) 372.
- 9) Y. Hatano: in Dynamics of Excited Molecules, edited by K. Kuchitsu, (Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1994), p. 151.
- 10) L. D. Landau: Phys. Z., Sowjetunion 2 (1932) 56.

- 11) C. Zener: Proc. R. Soc. London, A 137 (1932) 696.
- 12) C. Zhu and H. Nakamura: J. Math. Phys., 33 (1992) 2697; J. Chem. Phys., 97 (1992) 8497; 98 (1993) 6208; 101 (1994) 4855; 101 (1994) 10630; 102 (1995) 7448. [この一連の仕事の, 簡潔な要約は, H. Nakamura and C. Zhu: Comments At. Mol. Phys., 32 (1996) 249].
- 13) U. Fano and W. Lichten: Phys. Rev. Lett., 14 (1965) 627.
- 14) J. Durup and R. L. Platzman: Disc. Faraday Soc., 31 (1961) 156; Int. J. Radiat. Phys. Chem., 7 (1975) 121.
- 15) A. Iwase and T. Iwata: Nucl. Instrum. Methods, B 90 (1994) 322.

