

放射線研究に関する雑談，あるいは略して放談

—第 18 回：集団励起—

アルゴン国立研究所 井口道生

Sharing of electronic excitation among atoms, molecules, or more generally structural units is observed in many contexts. A well-understood example is the imprisonment of resonance radiation in an atomic vapor. An even older example concerns pressure shifts of high Rydberg states of an atom due to an ambient gas. In condensed matter of molecular substance, spectral features absent in a structural unit appear, attributed to an exciton or charge-transfer complex. Another well-understood example concerns the Fermi density effect on the energy loss of a relativistic charged particle penetrating through condensed matter. A general criterion given by Fano in 1960 permits one to predict the influence of collective excitation on the oscillator-strength spectrum of condensed matter from the spectrum of a structural unit. Thus, one understands the occurrence of a plasmon in a metal or of an exciton in molecular crystal.

Key words: imprisonment of resonance radiation, pressure shifts of high Rydberg states, Fermi density effect on the energy loss of a relativistic charged particle, Fano index, excitons, plasmons

集団励起の最も劇的な例は共鳴放射の閉じ込め (imprisonment of resonance radiation あるいは trapping of resonance radiation) であろう。例えば、ナトリウムの蒸気をガラスの箱に入れておく。外から Na の共鳴線，すなわち $3s-3p$ の遷移に相当する 2.104 eV の光子を入れると，ある原子がこれを吸収し，そのあとでほぼ同じエネルギーの光子を放出する。近くの原子がまた吸収と放出を行う。ナトリウム蒸気のレーザから出

る十分強い共鳴線を使えば，箱のなかの多くの原子を励起できる。しまいには，箱の中の原子の約半数を励起状態 $3p$ に上げることができる。そのとき，共鳴線の光子の大部分は箱のなかで吸収，放出に参加しているため，外に出てこられないので，「閉じ込められている」ということになる。共鳴線のうちわずかの部分がガラスの壁を通して出てきてわれわれにはオレンジ色の光として見える。入射する共鳴線が箱の一部にあたっていても，例えばある直線に沿っていても，箱全体がオレンジ色に光っている。閉じ込めが起こる条件については，Holstein¹⁾ が創始した理論を参照されたい。

閉じ込めが起こっているときに，出てくる光を分光するとほぼ自然幅をもっている。ここで入射光を止めれば，箱のなかの励起原子の数は減っていくから，出てくる光は次第に弱くなる。出てくる光を分光してみると，線の幅は自然幅よりも狭くなり，しかも時間に反比例して狭くなっていく。標語的にいえば，長く励起状態にあった原子のエネルギーはよく決まっている。時間とエネルギーの不確定関係の現れである。2 年前に亡くなった友人で優れたレーザ物理学者だった Herbert Walther の実験室で，約 30 年前にこの実験を見せていただいたときの感銘は今も忘れない。

ナトリウムの共鳴線から始まるリュウドベリ系列 (Rydberg series), すなわち $3s \rightarrow np$ ($n=3, 4, 5, \dots$) の吸収スペクトルを取り上げてみよう。主量子数 n が大きくなれば， np 状態のエネルギーは， $E_n = I - Ry/(n-\delta)^2$ の形に表せる。ここで I は電離エネルギーで，Na 原子では 5.139 eV である。そして δ は p 状態の量子欠損 (quantum defect) で，Na 原子では 0.85 という値である。ところが，以上は吸収スペクトルをとる気体の圧力の低い極限で正しい。ナトリウムの蒸気で有限な圧力の場合には少し厄介なので，ヘリウムの気体のなかに少量のナトリウムを入れた場合を論じよう。この場合に観測されるリュウドベリ系列の，大きな n の線は，上の E_n に比べてすべてほぼ一定の値のエネルギーのずれを示す。

Miscellanea in Radiation Research—18. Collective excitation—

Mitio INOKUTI (Physics Division, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439-4843, U.S.A.)

TEL: 1-630-252-4186, FAX: 1-630-252-3903

E-mail: inokuti@anl.gov

しかもそのずれは高いエネルギーの方向であって、大きさはヘリウムの気体の圧力に比例する。このことを Fermi²⁾ は次のように説明した。高いリュウドベリ状態の波動関数は大きな広がりをもつから、その広がりのなかに多くのヘリウム原子がある。したがって、その状態の電子はヘリウム原子との衝突を繰り返している。電子の運動エネルギーはほとんどゼロであって、衝突は専ら弾性散乱を起こす。本連載の 14 回³⁾ で述べたように、ごく遅い電子とヘリウム原子の相互作用は、極めて遠方で効く分極力を除いて、主として斥力である。この斥力のために電子は、リュウドベリ状態のときよりも少し大きな軌道をとる、したがって少し高いエネルギーをもつことになる。エネルギーのずれはヘリウム原子との衝突の数、したがってヘリウムの圧力に比例する。ヘリウムの代わりにアルゴンを使い、そのなかに少量のナトリウムを入れた場合にも、リュウドベリ状態のエネルギーのずれが観測される。しかし、そのずれは低いエネルギーの方向である。このことはごく遅い電子とアルゴン原子の相互作用が主として引力である³⁾ ことから理解できる。

この現象を NaHe_N あるいは NaAr_N という体系のやや特殊な集団励起と見ることもできる。この話題は、一般にはスペクトル線に対する Fermi の圧力効果と呼ばれ、その後豊かな発展を見た⁴⁾。

今度は話題を変えて、光が固体の表面に一樣に当たるとき、どの原子が励起するかという問いを考えよう。もっと具体的にして、X 線の内殻吸収による光電効果を考えよう。例えば、金属アルミニウムの表面に垂直に、K 殻の閾エネルギー 1.555 keV を超えるエネルギーの X 線が入射するとしよう。この場合、X 線の光子が表面の近くのある原子に吸収されて、光電効果が起こり、光電子が放出されるけれども、どの原子が吸収にあずかるかは予言できない。だからといって、X 線の吸収にあずかるのは表面の多数の原子の集合体であるというのは現実的でない。吸収の結果できるある原子の K 殻の空孔である。この空孔が隣の原子に移るためには、極めて高いポテンシャルの障壁を超えなければならない。この状況は量子論の不確定性であって、集団励起とは違う。

光が固体の表面に一樣に当たるときでも、事情が異なることもある。例えば、アントラセンなどの芳香族分子の集りに可視光ないしは近紫外光があたる場合を考えよう。光子のエネルギーは、個々の分子 M の最小の励起エネルギー E_1 の近くのある範囲のなかで選べるものとしよう。そうすると E_1 より少し低いエネルギーの光子の吸収が観測されることがある。この吸収は励起子

(exciton) による。すなわち N 個の分子 M の集合体 M_N の励起状態である。これが実現するのは、分子 M の最小の励起エネルギーに相当する励起状態の分子軌道の広がりが隣の分子の分子軌道と重なり合うので、励起が特定の 1 個の分子に属するというのは現実には即さない場合である。こうして N 個の分子が励起を分け合っているときに生じる励起状態のうち少なくとも一つは E_1 よりも低いエネルギーをもつこと、少なくとも一つは E_1 よりも高いエネルギーをもつことを示すことができる。特に 2 個の分子だけで、励起を分け合っている場合を励起二量体 (excited dimer あるいは excimer) と呼ぶ。

励起子は、最もわかりやすいタイプの集団励起であろう。放射線作用の観点からは、励起子の形で一時蓄えられたエネルギーがどう使われるか、すなわち緩和が関心事である。当然のことながら、分子団 M_N の緩和の過程は、1 個の分子 M に緩和の過程よりも可能性はるかに豊富である。

励起子に似ているけれども違うのは、電荷移動錯体 (charge-transfer complex) である。電子がつまっている分子軌道のうち最もエネルギーの高いもの (HOMO) の結合エネルギーが小さい分子を電子供与体 (electron donor) という。これを D と略記しよう。逆に、電子がつまっていない分子軌道のうち最もエネルギーが低いもの (LUMO) の結合エネルギーが大きい分子を電子受容体 (electron acceptor) という。これを A と略記しよう。D と A が離れているときに当てはまる電子状態に対応する非結合状態 $\Psi(D-A)$ と、D と A が近いときに混じってくる電荷移動状態 $\Psi(D^+A^-)$ が考えられるが、これはいわばゼロ次の近似である。もっと現実的な記述はこの二つの状態の一次結合である。その一次結合 (あるいは Pauling が共鳴状態と呼んだもの) は分子間の相互作用を対角化して求まるので、当然二つある。適当な光子によってこの二つの間の遷移が起これば、電荷移動スペクトルが現れる。Mulliken, Nagakura らが開拓したこの現象も、集団励起の特別な例と見ることができる。

放射線を照射した物質の中ではさまざまなタイプの励起が起こっているのだから、何らかの集団励起も起こっているであろう。しかし、その影響を具体的に特徴づけるのは、一般に難しい。今のところ最もわかりやすいのは、Fermi⁵⁾ の創意による、阻止能に対する密度効果である。これは相対論的な速さをもつ、すなわち光の速さに近い荷電粒子が固体あるいは液体のなかを通過するときの、エネルギー損失に関することである。本連載 17 回⁶⁾ で論じた、衝突パラメータ b の大きい衝突を考えよう。といっても限りなく大きな b の衝突がエネルギー損失

に寄与するはずはないので、有効な衝突パラメータの最大値 b_{\max} があるはずである。歴史的には、この b_{\max} を決めることは阻止能の理論の大きな問題であったが、その経過はここでは省略する。これには量子論が不可欠という結論は Bethe⁷⁾ によるもので、衝突を古典的な量 b ではなくて、量子論的に明確な意味をもつ運動量移行の大きさ $\hbar K$ によって分類することから始める。衝突のまえの粒子の運動エネルギーが T であって、衝突のあとでは T' であれば、エネルギー移行は $E = T - T'$ である。衝突のまえの粒子の運動量が \mathbf{p} であって、衝突のあとでは \mathbf{p}' であれば、運動量移行は $\mathbf{p} - \mathbf{p}'$ であるから、その大きさは散乱角すなわち \mathbf{p} と \mathbf{p}' のあいだの角にもよる。エネルギー移行 E を固定したときに運動量移行の大きさが最も小さくなる時、すなわち散乱角ゼロのときが、古典的な b_{\max} に相当すると見れば良い。そのときの運動量移行の大きさの最小値を $\hbar K_{\min}$ と書こう。この値は、 $\hbar K_{\min} = (T - T') / (\partial T / \partial p) = E / v$ と計算できる。ここで v は速さを表す。(ここで運動エネルギーを運動量の成分で偏微分したものが速度の成分であるという一般力学の定義を使った。この定義は相対性理論でもそのまま成り立つ。) さらに不確定性から $\hbar K b \cdot$; すなわち $\hbar K b \approx 1$ を考えると、 $b_{\max} \hbar K_{\min} = \hbar v / E$ である。

この b_{\max} がエネルギー移行 E に反比例していることは、量子論の独特の効果である。粒子の速さは光の速さ c に近いとし、典型的な E の値として、 $1 \text{ Ry} = me^4 / (2 \cdot 2) = 13.6 \text{ eV}$ をとれば、 $b_{\max} = 2 \cdot (c/e^2) \cdot (2/me^2) = 2 \times 137 a_{\infty} = 14.5 \text{ nm}$ となる。(ここに a_{∞} は Bohr 半径である。) この b_{\max} はかなり大きな距離である。普通の固体や液体では、粒子の軌道の周りの半径 b_{\max} の円柱の中には多くの原子(あるいは分子などの構造単位)が入っている。荷電粒子からその原子のうちのどれかにエネルギーが移って励起が起こるのであるが、どの特定の原子になるかは予言できない。荷電粒子と励起する原子の間には一般に多くの原子があつて、それらが静電分極を起し、荷電粒子の作用を遮蔽する。分極とは一時的に励起状態に上がっていること、すなわち仮想的な集団励起である。実際にエネルギーが移る原子に働くのは、荷電粒子によって物質中に生じる電束密度 \mathbf{D} であり、その強さを表す量は $\eta = (\epsilon - 1) / \epsilon$ であることは、本連載 17 回⁶⁾ で述べたとおりである。

以上の結果として、光の速さに近い荷電粒子に対する、普通の固体、液体を含む凝縮物質の阻止能は、相対論を考慮した Bethe 理論の結果よりも物質の密度に比例して減少する。これを密度効果という。歴史的には、荷電パイ中間子の水のなかでの減速に、この効果を考慮する

ことで、中間子の質量が異常に小さく見えることを回避できることを、Fermi⁵⁾ が示した。密度効果を高い精度で求めるのは、誘電応答スペクトルの応用の一つである⁷⁾。

凝縮物質の誘電応答のデータが解っていれば、 $\epsilon_2(\omega)$ と $\eta_2(\omega)$ のあいだに目立った違いがあれば、凝縮相で集団励起が起こっていると解せば簡単であると、本連載 17 回の最後で述べた。これとは別の問題を論じよう。すなわち、凝縮相を形成する原子あるいは分子を構造単位あるいは単量体 (monomer) と呼び、振動子強度スペクトル $df_m(\omega) / d\omega$ が角振動数 ω の全域でわかっているとしよう。そのとき凝縮相のスペクトルが単量体のスペクトルと大いに異なるのはどんなときだろうか。Fano⁸⁾ は、一対の単量体の励起状態のあいだで双極子相互作用がある場合の凝縮相を考えて、次の結果を得た。すなわち、

$$u(\omega) = \omega_p^2 df_m(\omega) / d(\omega^2) \quad (1)$$

という関数が指標になる。これをファノの指標 (Fano index) と呼ぶ。その意味は次のとおりである。まず n を凝縮相における全電子密度とし、 $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m$ はこの電子密度に相当するプラズマ角振動数の平方である。これは明らかに単量体の数密度に比例している。そして $df_m(\omega) / d(\omega^2)$ は、単量体のスペクトルを角振動数の平方 ω^2 のスケールで測ったものを意味する。したがって $u(\omega)$ は無次元の量である。式 (1) を書き直せば、

$$u(\omega) = [\omega_p^2 / (2\omega)] df_m(\omega) / d\omega \quad (2)$$

であるから、単量体のスペクトルから $u(\omega)$ を求めるやり方がわかる。すなわち、横軸を ω として $\omega^{-1} df_m(\omega) / d\omega$ のグラフを作って、縦軸の目盛りを適当にとれば $u(\omega)$ のグラフになる⁹⁾。もっと簡単には、単量体のスペクトルのグラフのなかに、適当な直線を書き込めば済む。図 1 はこの手続きの例を示すもので、リチウムの孤立した原子の振動子強度スペクトルから、金属リチウムにおけるプラズマ振動がどのようにして予言できるかを表している。

放射線化学と放射線生物学で関心のある物質は、分子性の物質で液体または固体である。Platzman⁹⁾ は、1967 年当時の分子の振動子強度スペクトルの限られたデータを見て、 u の値は、水や有機物の液体の主なスペクトル領域でせいぜい 0.1 ないし 0.2 の程度であろうと述べた。この結論は、現在の、はるかに広範なデータを見ても大筋において変わらない。Platzman が特に言及しなかったこととしては、ベンゼンの結晶では、7 eV

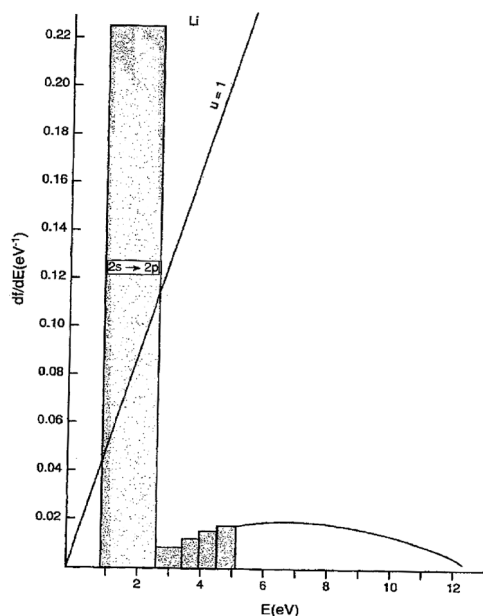


図1 リチウム原子の振動子強度スペクトルとファノの指標。横軸は光子のエネルギー $E = \hbar\omega$ 、縦軸は孤立したリチウム原子の振動子強度スペクトル df/dE を表す。後者は、リチウムの希薄な蒸気で測った光吸収断面積に適当な定数を掛けたものである。電離エネルギー (4.5 eV) より低いエネルギーの領域ではヒストグラムを用い、個々の矩形の面積が離散スペクトルの振動子強度を表す。「 $u=1$ 」と記した直線は原点を通り、勾配 $2/(\hbar\omega_p)^2$ をもつ。ここで、金属リチウムにおける、全電子密度に対応するプラズマ角振動数 ω_p を計算するのに、質量密度 0.534 g/cm^3 を用いた。この直線の上側にある振動子強度が集団励起に関わると予言される。事実、金属リチウムにおけるプラズマ振動は、孤立原子のときの $2p$ 電子から生じる。この他の領域では、振動子強度スペクトルが直線の下側にある。図に示していない、 K 殻の吸収に対応する部分も直線の下側にある。したがって、プラズマ振動以外には集団励起はないはずである。この図は Inokuti¹⁰⁾ から複製した。

の近くで u が 1 を超えており、励起子の実現を示している。

ファノの指標を導入した論文⁸⁾には、現在から見るとまづいことが書いてあることを、付け加えたい。「多くの凝縮相の物質の広いエネルギー領域で、 u が 1 を超え

るであろう、したがって集団励起は広く重要なテーマであろう」と述べている。この判断は 1960 年当時の貧弱な知識に基づくものであり、すでに Platzman⁹⁾ が穏やかに批判した。しかし Fano⁸⁾ に刺激されて、集団励起を論じることがしばらく流行した。当時は、超伝導などの関連で多体問題の新しい方法の開拓が理論物理で盛んであって、大胆な考えを試みる人もあった。例えば、プラズマ振動の重ね合わせで原子あるいは分子の電子状態を近似するというようなものである。この種の計算は第一近似では、伝統的な電子軌道に基づく方法とはずいぶん異なる答えを出していた。しかし近似の程度を上げていくと、結果は伝統的な方法で近似を上げた結果と似てくることがわかってきた。現在では、電子数が大きい場合に、密度汎関数の方法が有力であることがはっきりしてきたので、上に概説した話は歴史的な興味しかないものとなった。

文 献

- 1) T. Holstein, *Phys. Rev.*, **72**, 1212 (1947); *ibid.*, **83**, 159 (1951).
- 2) E. Fermi, *Nuovo Cimento*, **11**, 157 (1934).
- 3) 井口道生, *放射線化学*, **82**, 48 (2006).
- 4) 松澤通生, 「高リユードベリ原子」大槻義彦 編「物理学最前線 24」(共立出版, 1989), p. 119.
- 5) E. Fermi, *Phys. Rev.*, **57**, 445 (1940).
- 6) 井口道生, *放射線化学*, **85**, 45 (2008).
- 7) M. Inokuti and D. Y. Smith, *Phys. Rev.*, **B**, **25**, 61 (1982).
- 8) U. Fano, *Phys. Rev.*, **118**, 451 (1960).
- 9) R. L. Platzman, in *Radiation Research. Proceedings of the Third International Congress of Radiation Research, Cortina d'Ampezzo, Italy, June-July 1966*, ed. by G. Silini (North-Holland, Amsterdam, 1967), p. 20.
- 10) M. Inokuti, *Radiat. Effects Defects Solids*, **117**, 143 (1991).

〈著者の略歴〉1962年、東京大学大学院で工学博士(応用物理)。1962-3年、Northwestern Universityで短期研究員。1963年以來、Argonne National Laboratoryで研究員。1985年以來、International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU)の委員。1996年以來、*Journal of Applied Physics*の副編集長。専門は原子、分子物理と放射線物理。