**誘電関数を用いた高速炭素分子イオンに対する阻止能の計算方法**

一般に、誘電関数を用いた荷電粒子に対する阻止能*S*は、以下の式(1)や、そこから派生した式(2)で表される。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (1) |
|  |  | (2) |

入射分子イオンの構造によって変化するのは、*ρ*(*k, ω*)（入射粒子の電荷密度）の部分だけなので、この部分を変えることで様々な分子サイズ(*n* = 1, 2, 3, 4)、配向(parallel, perpendicular)、構造(linear, ring) に対する分子イオンの阻止能が計算できると考えられる。

炭素分子を構成している個々のイオンは、物質中では束縛電子をいくつか持ったdressed ionsの状態で進行していくので、個々のイオンの電荷密度にはBrandt-Kitagawaモデルを適用し、様々な立体配置に対する阻止能計算を行った。以下では、使用した誘電関数の計算方法、Brandt-Kitagawaモデルによる入射粒子電荷密度の取り扱い、束縛電子の数を計算するために用いたKanekoのクラスター粒子に対する平均電荷の計算フォーマリズム、これらを組合わせて導出した阻止能公式（実際の数値計算に使用したもの）について紹介したのち、それぞれの入射粒子のケースごとに数値計算の概要を示す。

* 誘電関数（エネルギー損失関数, energy loss function）の計算

　誘電関数の逆数×(-1)の虚部はエネルギー損失関数(energy loss function, ELF)と呼ばれており、物質のエネルギー吸収を表すパラメータとなっている。今回は、Ashley[1] によって提唱されているモデルを用いて以下の式(3)(4)から、optical energy loss function (OELF, optical limit (*k* = 0) 時のエネルギー損失関数) を*k* > 0の領域に拡張する形で計算した。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (3) |
|  |  | (4) |

OELFは光吸収の実験から半経験的に求められている。今回はTan[2,3]によって与えられている、以下の半経験式(5)(6)を用いた。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (5) |
|  | , (単位はeV) | (6) |

は標的物質の平均原子番号を表している。また*a*は、OELFが以下の式(7)(8)で表されるsum ruleを満たすように定められたfactorである。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (7) |
|  |  | (8) |

はプラズマ振動数であり、エネルギー損失に関わる電子の数密度*n*で表される。以下の表にグリシン(C2H5NO2)を標的としたときの各パラメータを示す。

|  |  |
| --- | --- |
| 密度 *ρ* (g cm-3) | 1.16 |
| 平均原子番号 | 4.0 |
| 電子密度（価電子のみ）*n* (cm-3) | 2.79 × 1023 |
| プラズマ振動数 (s-1) | 2.98 × 1016 |
| プラズモンエネルギー (eV) | 19.65 |

なお、実際の計算は*a*0 *=* 5.29 × 10-11 m, *v*0 *=* 2.19 × 106 m s-1, *E*0 = 27.2 eV とする原子単位系で行った。図1, 2に、用いたOELFおよび*k* > 0の領域に拡張したELFをそれぞれ示す。

|  |
| --- |
|  |
| 図 1. Tanの半経験式を用いて計算したグリシンのoptical energy loss function |

|  |
| --- |
|  |
| 図 2. Ashleyのモデルから計算したenergy loss function の三次元グラフ |

* Brandt-Kitagawaモデルによる入射粒子電荷密度の取り扱い

　物質中を進行する炭素分子イオンの構成原子は、いくつかの束縛電子をまとったdressed ionとして、物質中を進行する。BrandtとKitagawaは束縛電子の電荷密度を以下の式(9)(10)として扱い、dressed ionの有効電荷を計算した[4]。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (9) |
|  |  | (10) |

*N*は束縛電子の数、*Λ*は束縛電子による遮蔽距離である。核電荷*Z*は原点に存在しているので、イオン全体の電荷密度は式(14)のように核電荷と束縛電子の電荷密度の和で表される。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (14) |

をFourier変換すると波数空間での電荷分布は、以下の式(15)(16)と求められる。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (15) |
|  |  | (16) |

今回の計算では、入射分子イオンの電荷密度は、上記の式で表されるdressed ionsの足し合わせとして考えた。束縛電子数*N*は、平均電荷を*q*ave としたとき、*N = Z – q*ave であるとして考えた。分子イオンの平均電荷の計算方法については、次の節で説明する。

* Kanekoらによる分子イオン平均電荷のモデル計算

分子イオンの各構成原子に対する平均電荷は、単原子イオンのそれと比較して小さくなることが、実験的に知られている[5]。これは、構成原子が近接して進行することにより、核によるポテンシャルが深くなり、電子の束縛が単原子の時よりも強くなるためであると考えられている。Kanekoらは、原子イオンおよび分子イオンの平均電荷について、自己無撞着(self-consistent)計算に基づいた、各構成原子に対する平均電荷の計算フォーマリズムを提唱した[6,7]。

　まず原子イオンに対する平均電荷の計算方法を示す。物質中でのイオンの平均電荷は物質にほとんど依存せず、入射イオンの速度と原子番号にのみ依存することが知られている。原子イオンの平均電荷*Q*について、入射イオンの速度*v,* イオンの原子番号*Z*を用いて以下の式(17)で表される。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (17) |

ここでは束縛電子の平均速度であり、で表される。この式を用いて今回の実験条件である、900 keV C(*v =* 1.73 au, Z = 6)について計算すると、Q = 2.02となる。

　一方分子イオンにおいては、各構成イオンの束縛電子は、他のイオンとも相互作用するので、相互作用ポテンシャルを考慮に入れる必要がある。構成原子数が*n*個である分子イオンの、各構成イオンの平均電荷*Qi* ­は以下の式(18)で与えられる。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (18) |
|  |  | (19) |
|  |  | (20) |

*Vji,,rji*はそれぞれ原子単位系で表されたポテンシャルエネルギーと原子間距離である。この式からわかる通り、*Qi*は他のイオンの電荷*Qj*の関数となっており、他のイオンについても同様であるため、*Qi*はexplicitには求まらない。そのため、self-consistent(自己無撞着)になるまで、各*Qi*についての反復計算を行う必要がある。図3－7に、反復計算による平均電荷の収束の様子を示す。条件は、900 keV/atom C2+(*v* = 1.73 au)であり、原子間距離は1.27 Å (2.4 au)を仮定した。図から、おおむね2回の反復計算でそれぞれの平均電荷が収束していることが分かる。

|  |
| --- |
|  |
| 図 3. 反復計算におけるC2+構成原子の平均電荷の収束の様子 |

|  |
| --- |
|  |
| 図 4. 反復計算におけるC3+ (linear)構成原子の平均電荷の収束の様子 |

|  |
| --- |
|  |
| 図 5. 反復計算におけるC3+ (ring)構成原子の平均電荷の収束の様子 |

|  |
| --- |
|  |
| 図 6. 反復計算におけるC4+ (linear)構成原子の平均電荷の収束の様子 |

|  |
| --- |
|  |
| 図 7. 反復計算におけるC4+ (ring)構成原子の平均電荷の収束の様子 |

* 数値計算に用いる阻止能公式の導出

　ここまで紹介した内容を用いて、実際に数値計算に用いた阻止能公式を導出する。まず式(2)に式(3)を代入して変形すると、

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (21) |

となる。ここでについての積分は、 と の大小関係に応じて、

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (22) |

となるので、不等式 によって、の積分範囲が制約される。この不等式を解くと、の積分範囲は以下の式で与えられることが分かる。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (23) |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (24) |

よって阻止能公式は、

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (25) |

となるので、あとは入射粒子毎にを計算して積分すればよい。

* 各ケースにおける具体的な阻止能の計算例
* H+

　まず確認として、最も簡単なイオンである陽子に対する阻止能を計算してみる。陽子は価数1の点電荷なのでとなり阻止能は、

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (26) |

を数値積分することで求められる。この式による、*v* = 1.73 au (75 keV/u)のH+に対するグリシンの阻止能は、9.22 eV/Å と計算される。一方SRIM[8]による計算結果は9.81 eV/Åであり、妥当な値が得られている。

* C+

　次に単原子の炭素イオンに対するグリシンの阻止能を計算していく。単原子の炭素イオンは、束縛電子をいくつかまとったdressed ionなので、Brandt-Kitagawaモデルから

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (27) |

となり、は*k*のみの関数なので、

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (28) |

となる。*v* = 1.73 au (900 keV/atom)の炭素イオンの平均電荷Q = 2.02なので、*q = Q* / *Z =* 0.336 であり、これを代入して計算すると、阻止能は54.94 eV/Åと計算される。一方SRIMによる計算結果は、56.18 eV/Åであり、妥当な値が得られていると考えられる。

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| 図 8. 2量体分子イオンの形状 | |

* C2+

2量体の分子構造は直鎖構造のみなので、配置を表すパラメータとして、核間距離*R*と、分子軸とビーム軸のなす角度*θ*のみで表される。図8に示すような原子配置[9]で進行している分子イオンに対する阻止能を計算する。

まず分子イオン全体の実空間での電荷分布は、2つのイオンの相対ベクトルをとして以下の式(29)で表される。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (29) |

はBrandt-Kitagawaモデルで表される個々の炭素イオンの電荷分布である。波数空間における電荷密度は、Fourier変換の性質から、

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (30) |
|  |  | (31) |

で与えられることが分かる。*θ*は配向角であり、*d, b*はそれぞれビーム軸に対する、相対位置ベクトルの平行成分と垂直成分を表している。この式を式(2)に代入してを計算すると、

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (32) |

となる。ここでは0次の第一種ベッセル関数である。この式は*b, d*を通して配向角の関数となっているので、を0－90°まで変化させることで、配向ごとの阻止能を計算することができる。それぞれの原子の平均電荷は、図3の計算結果から(*Q*1, *Q*2) = (1.90, 1.90)であるので、それを代入して計算を行った。

* C3+

3量体の分子構造は大きく分けて、直鎖構造と環状構造の二種類に大別されるので、それぞれのケースに分けて説明する。

1. linear

直鎖型の場合は基本的に2量体の計算とほぼ同じであるが、粒子が3つになるので、それぞれの組み合わせについてcross termを考える必要がある。式(32)を3量体まで拡張すると以下の式(33)が得られる。

|  |
| --- |
|  |
| 図 9. 3量体分子イオンの形状(linear, ring) |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (33) |

2量体と同様、*θ*は配向角であり、*dij, bij*はそれぞれビーム軸に対する、各原子同士の相対位置ベクトルの平行成分と垂直成分を表している。原子間距離の情報は、Orden[10]らによって示されている、図9のものを用いた。

1. ring

　次に、ビーム軸が分子面と垂直であるような環状型の分子に対する阻止能の計算方法について説明する。分子面とビーム軸が垂直なので、全ての相対位置ベクトルがビーム軸と垂直となる。従ってこの場合は常に*dij* = 0となるので、電荷密度は、式(33)において、*dij* = 0と置いた。式(34)で与えられる。原子間距離はlinearの時と同様に、以下の図9で示した環状分子の構造を仮定した。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (34) |

* C4+

計算の過程は、linear, ring ともにC3+と同様であるので、省略する。分子の形状は、Wang[11]らによって与えられている、図10で表される形状を仮定して計算を行った。

|  |
| --- |
|  |
| 図 10. 4量体分子イオンの形状(linear, ring) |

参考文献

[1] J.C. Ashley, Optical-data model for the stopping power of condensed matter for protons and antiprotons, J. Phys. Condens. Matter. 3 (1991) 2741–2753.

[2] Z. Tan, Y. Xia, M. Zhao, X. Liu, Electron stopping power and inelastic mean free path in amino acids and protein over the energy range of 20-20,000 eV, Radiat. Environ. Biophys. 45 (2006) 135–143.

[3] Z. Tan, Y. Xia, M. Zhao, X. Liu, Proton stopping power in a group of bioorganic compounds over the energy range of 0.05-10 MeV, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 248 (2006) 1–6.

[4] W. Brandt, M. Kitagawa, Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter, Phys. Rev. B. 25 (1982) 5631–5637.

[5] A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M. Pautrat, Reduced charge state of MeV carbon cluster constituents exiting thin carbon foils, Phys. Rev. A. 59 (1999) 4456–4460.

[6] T. Kaneko, Sublinear and superlinear dependences of average charge and energy loss per ion on particle number for MeV/atom linear-chained carbon-cluster ions traversing a carbon foil, Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys. 86 (2012) 1–12.

[7] T. Kaneko, K. Ihara, M. Kohno, Electronic stopping for swift carbon cluster ions connected with average charge reduction, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 315 (2013) 76–80.

[8] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010), Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 268 (2010) 1818–1823.

[9] C. Petrongolo, P.J. Bruna, S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker, Theoretical prediction of the potential curves for the lowest-lying states of the C2+ molecular ion, J. Chem. Phys. 74 (1981) 4594–4602.

[10] A. Van Orden, R.J. Saykally, Small Carbon Clusters: Spectroscopy, Structure, and Energetics, Chem. Rev. 98 (1998) 2313–2358.

[11] Z.D. Wang, P.A. Withey, Comprehensive Survey of the Structures of C4, C4−, and C4+ Clusters, ChemistrySelect. 3 (2018) 13355–13364.