

最近の研究から

相対論効果を含む陽電子アルカリ原子の弱束縛状態の高精度計算
High-precision calculation of loosely bound states of positronic alkali atoms with relativistic effects

東北大学大学院 理学研究科

山下 琢磨*, 木野 康志

Abstract: High precision calculations of binding energies of positronic alkali atoms are reviewed. Among the first group element, only Li and Na atom can bind a positron which forms a positronium with a valence electron. The positronic alkali atoms are loosely bound states in which a positronium cloud forms. By adopting a three-body model consisting of a valence electron, a residual alkali ion core, and a positron, the positronic alkali atoms can be suitable systems to investigate unique nature of positronic atoms. In atomic/molecular physics and quantum chemistry, relativistic effects have been focused on heavy elements. Relativistic effects of positronic alkali atoms, therefore, have been considered to be unimportant because of the small atomic number of the positronic Li and Na. Very recently, the potential between the electron and alkali ion core have been determined by considering relativistic effects which are sensitive to the short-range part of the potential. With the use of the potential, relativistic effects of the positronic atoms are found to be negligible in the weak binding energies. Fraction of the wave function having the positron and alkali atom configuration is small but plays an indispensable role for both the loosely binding mechanism and relativistic effects. Additionally, we call alkali-metal atom as alkali atom following the convention of previous works.

Keywords: positronic atom, loosely bound state, relativistic effect, few-body system, positronium

1. 緒言

陽電子は多くの原子と結合し陽電子原子を形成する¹⁾。陽電子は電子と電荷の符号が異なるだけであるが、原子分子と結合した陽電子の振る舞いは電子とは全く異なるため、原子物理学や量子化学研究者の関心を集め、多くの理論計算が行われてきた²⁾。一方、陽電子と原子の価電子や内殻電子の多体相関については理論的取り扱いの難しい側面があり、議論の収束していない点も多い。原子への陽電子衝突におけるポジトロニウム (positronium: Ps) 生成断面積を測定する実験も行われているが、低エネルギー領域での散乱断面積の理論計算値と実験値には乖離がみられる系もある³⁾。

陽電子アルカリ原子は、陽電子と電氣的に中性なアルカリ原子 (A) の束縛状態である。ここで、アルカリ金属原子という呼称が一般的であるが、陽電子とアルカリ金属原子の束縛状態に関する先行研究の多くで、アルカリ原子 (alkali atom) という呼称が使われるため、これにならうこととする。アルカリ原子は価電子 (e^-) と、準静的なイオンコア (A^+) に分ける事ができる。陽電子は正の電荷を

もつため、陽電子原子では陽電子の波動関数は原子内部まで到達せず、原子から遠く離れた領域で価電子と主に相互作用する。この性質ゆえ、三体近似は有効な近似であり、精密な非経験的理論計算が可能である。陽電子と価電子のあらかぬ相関、価電子や陽電子とイオンコア間の分極相互作用など、陽電子原子に現れる相互作用は一通り網羅されているので、陽電子原子研究の難形となる。

これまでの多くの陽電子アルカリ原子の計算^{1,4-15)}で指摘されているように、その支配的な束縛機構はイオンコアによる Ps の分極である。アルカリ原子のイオン化エネルギー (~ 5 eV) が Ps の束縛エネルギー (6.8 eV) よりも小さいため、陽電子がアルカリ原子と束縛する際には、陽電子は価電子を強く引きつけ、原子内で Ps を形成する (図 1)。原子内で形成した Ps の波動関数はその 90% 程度が Ps (1s) のものである。したがって、本稿では陽電子アルカリ原子を APs^+ と表記する。Ps は中性粒子であるため、この束縛状態は A^+Ps の解離しきい値の真下に存在する弱束縛状態になる。これまでの理論計算では、陽電子リチウム ($LiPs^+$) と陽電子ナトリウム ($NaPs^+$) が束縛状態を形成し、カリウムより原子番号の大きいアルカリ原子では束縛状態を作らないと予測されている²⁾。遠方での長距離力の相殺により、束縛エネルギーは有効ポテンシャルの近距離部分の形状にも敏感であるが、これには任意性がともなうため、これまでの理論計算の値は研究によって異なる。

本研究で着目する相対論効果は、この 40 年ほど、原子

Takuma YAMASHITA* and Yasushi KINO (Department of Chemistry, Tohoku University),

〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3 東北大学大学院 理学研究科

TEL: 022-795-6596, FAX: 022-795-6597,

E-mail: t.ymst@dc.tohoku.ac.jp

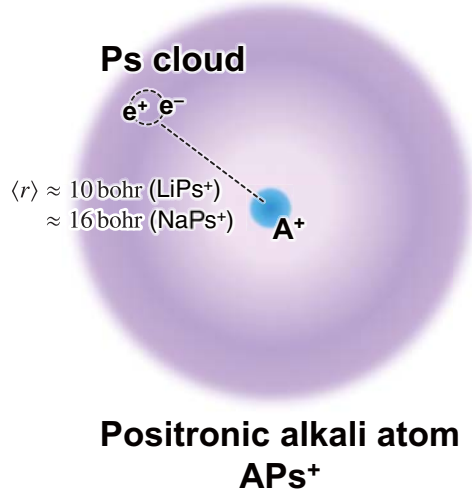


図 1 陽電子アルカリ原子の基底状態のイメージ。陽電子は価電子と結合して、Ps を形成する。この Ps がイオンコアの電場で誘起分極し、束縛状態を形成する。Ps の質量は電子の 2 倍に過ぎないため、量子効果が大きく現れ、空間的に大きく広がった Ps 雲を形成する。

分子物理学や量子化学の分野で注目を集めている¹⁶⁻¹⁸⁾。Dirac によって相対論的量子力学が提唱され、それに基づく 1929 年の Klein-Nishina の式による光 - 電子散乱断面積の理論と実験の一致や、Anderson による陽電子の発見から、Dirac 方程式の正当性が認められたのは 1932 年のことである。しかしながら、化学反応や原子分子構造への相対論効果は、約 40 年ほどあまり考慮されてこなかった。1970 年代半ばに行われた Pyykkö, Desclaux による AgH や AuH の Dirac-Hartree-Fock 計算¹⁹⁾等を機に、相対論効果の化学状態への寄与は急速に関心を集めるようになった。近年は、第 6, 7 周期元素を含む化合物の特異的な構造や電子状態、スピン禁制の化学反応などの研究が精力的に行われている。陽電子原子における相対論効果を含めた網羅的な計算は、Saito²⁰⁾や Harabati ら²¹⁾の研究に詳しいが、Li や Na などの軽元素では相対論効果は通常ごく小さいため、陽電子原子になった場合も相対論効果は重要ではないと考えられてきた。

我々は最近、陽電子アルカリ原子の束縛エネルギーに対する相対論補正を一次の摂動論により計算し、LiPs⁺や NaPs⁺においても、相対論効果が顕著に現れることを発見した²²⁻²⁴⁾。本稿では、陽電子アルカリ原子弱束縛系における相対論効果発現の機構について紹介する。なお、以下特に断りのない限り、原子単位 (atomic unit: a.u.; $\hbar = e = m_e = 1$) を用いる。この単位系では、Bohr 半径、水素原子の基底状態のエネルギーがそれぞれ 1 a.u., -0.5 a.u. となり、1 bohr, -0.5 hartree と表される。

2. 理論

2.1 有効ポテンシャルの最適化

三体近似により陽電子アルカリ原子を計算する上で、イオンコアと価電子間、イオンコアと陽電子間の有効ポテンシャルを決定しなければならない。イオンコアと価電子間の有効ポテンシャルは、

$$V_e(r_e) = V_{st}(r_e) + V_{exch}^{(l_e)}(r_e) + V_{pol}(r_e), \quad (1)$$

となり、3 つの成分から計算できる。V_{st}(r_e) は内殻電子による遮蔽効果を取り入れた原子核と価電子間の静電的なクーロンポテンシャルである^{25,26)}。V_{exch}^(l_e)(r_e) は価電子と内殻電子の電子交換ポテンシャルで、軌道角運動量 l_e に依存する。V_{pol}(r_e) は価電子によるイオンコアの誘起分極によって生じる分極ポテンシャルである。

電子交換ポテンシャルの軌道角運動量依存性は、解析的な形で導出することは困難であるが、その依存性は小さく、軌道角運動量の二乗 l_e(l_e + 1) がよい量子数であるとして、

$$V_{exch}^{(l_e)}(r_e) = [1 - a_{exch} l_e^2] V_{exch}(r_e), \quad (2)$$

と近似した。ここで l_e は軌道角運動量演算子 (l_e = 0, 1, 2), a_{exch} は 1 より小さな定数である。V_{exch}(r_e) は軌道角運動量に依存しない形での電子交換ポテンシャルであり、Furness²⁷⁾らによって与えられ、のちに Gianturco ら²⁸⁾により低エネルギー電子散乱の実験値を再現するように改良された式 (3) を用いる。

$$V_{exch}(r_e) = \frac{1}{2} \left[-V_{st}(r_e) + C_{TF} \{ \rho_e(r_e) \}^{2/3} \right] - \frac{1}{2} \sqrt{ \left[-V_{st}(r_e) + C_{TF} \{ \rho_e(r_e) \}^{2/3} \right]^2 + 4\pi \rho_e(r_e) }. \quad (3)$$

ここで、ρ_e(r_e) は内殻電子密度、C_{TF} = 3(3π)^{2/3}/10 は Thomas-Fermi モデルによる係数である。

分極ポテンシャルは、

$$V_{pol}(r_e) = -\frac{\alpha_d}{2r_e^4} [1 - f(r_e)], \quad (4)$$

とおける。α_d は分極率で、Li⁺ と Na⁺ のそれぞれについて、先行研究²⁹⁾ にならい 0.192 および 0.923 を用いた。f(r_e) はカットオフ関数であり、境界条件 f(r_e → 0) = 1, f(r_e → ∞) = 0 を満たすように数値計算により求められる。1 - f(r_e) の選び方には任意性があり、これまでの研究では多項式型やスレータ型を仮定した簡単な関数型が用いられてきた^{30,31)}。今回この分極ポテンシャルの短距離部分 1 - f(r_e) の関数型に大きな制限をかけず十分最適化

できるように，分極ポテンシャル全体を，

$$V_{\text{pol}}(r_e) = \sum_{i=1}^N C_i r_e^2 e^{-b_i r_e^2}, \quad (5)$$

とし，40個のガウス関数で展開した³²⁾．ここで C_i と b_i は最適化パラメータである．個々のガウス関数の減衰は速いが， $1 < 1/\sqrt{b_i} < 100$ の範囲でレンジの異なるガウス関数を線形結合することで 100 bohr 程度の距離までポテンシャルの漸近形 ($\propto 1/r_e^4$) を精密に再現することができる．

イオンコアと価電子の二体系としてアルカリ原子を記述すると，その Schrödinger 方程式は，

$$H_A^{\text{nr}} \psi_{n_e l_e} = E_{A, n_e l_e}^{\text{nr}} \psi_{n_e l_e}, \quad (6)$$

となる．ここで，

$$H_A^{\text{nr}} = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{r_e} \frac{d^2}{dr_e^2} r_e - \frac{l_e(l_e + 1)}{r_e^2} \right\} + V_e(r_e). \quad (7)$$

$\psi_{n_e l_e}$ は価電子の波動関数， $E_{A, n_e l_e}^{\text{nr}}$ は $\psi_{n_e l_e}$ の固有エネルギー， n_e は主量子数 (Li で $n_e \geq 2$ ，Na で $n_e \geq 3$) である．非相対論的な有効ポテンシャルを構築するため，Pauli 近似と一次の摂動論から，相対論補正を含む束縛状態のエネルギーを計算する．

$$E_{A, n_e l_e}^{\text{rel}} = E_{A, n_e l_e}^{\text{nr}} + \alpha^2 \langle \psi_{n_e l_e} | H_A^{\text{rel}} | \psi_{n_e l_e} \rangle \quad (8)$$

ここで，

$$H_A^{\text{rel}} = -\frac{1}{8} \nabla^4 + \frac{1}{8} \nabla^2 V_e + \frac{1}{2} \frac{1}{r_e} \frac{dV_e}{dr} \mathbf{l}_e \cdot \mathbf{s}_e. \quad (9)$$

\mathbf{s}_e はスピン角運動量演算子， α は微細構造定数である ($\alpha^{-1} = c \approx 137$ ， c は光速)．

電子交換ポテンシャル (式 (2)) 中の角運動量依存性 a_{exch} ，および式 (5) 中の最適化パラメータ C_i ， b_i は，エネルギーの計算値 $E_{A, n_e l_e}^{\text{rel}}$ が原子エネルギー準位を基底状態から高励起状態 ($\Delta n_e = 5$ ， $\Delta l_e = 3$) および微細構造分裂の測定データ³³⁾ を再現するように最適化した．このときの結果を表 1 に示す．なお， a_{exch} は Li，Na についてそれぞれ 0.081，0.00015 であった．一電子近似の有効ポテンシャルによって，実際の原子のエネルギー準位を再現できることは，アルカリ原子の一つの特徴である．価電子と内殻電子の相関は三体模型にはあらわに取り込まれないが，分極ポテンシャルや交換ポテンシャルを通して実効的に反映されている．

これまでの文献^{14, 34, 35)} に与えられているように，イオンコアと陽電子間の有効ポテンシャルは，静電ポテンシャルを電子と反対符号に，交換ポテンシャルをゼロに，分極ポテンシャルを同符号に取る．したがって，陽電子の有効ポテンシャルは，

$$V_p(r_p) = -V_{\text{st}}(r_p) + V_{\text{pol}}(r_p), \quad (10)$$

表 1 アルカリ原子のエネルギー準位の計算値と実験値． $\Delta_{n_e l_e}$ は状態 $n_e l_e$ の微細構造分裂幅を示す．実験値は NIST Atomic Spectra Database³³⁾ より引用した．

System	State	Calculation	Experiment ³³⁾
Li	2s	-0.198 14	-0.198 14
	2p	-0.130 24	-0.130 24
	3s	-0.074 26	-0.074 18
	3p	-0.057 28	-0.057 24
	3d	-0.055 60	-0.055 61
	4s	-0.038 65	-0.038 62
	4p	-0.032 00	-0.031 97
	4d	-0.031 27	-0.031 27
	5s	-0.023 66	-0.023 64
	5p	-0.020 39	-0.020 37
	5d	-0.020 01	-0.020 01
	6s	-0.015 96	-0.015 96
Na	3s	-0.188 86	-0.188 86
	3p	-0.111 56	-0.111 55
	Δ_{3p}	0.000 07	0.000 08
	3d	-0.056 02	-0.055 94
	4s	-0.071 57	-0.071 58
	4p	-0.050 92	-0.050 93
	Δ_{4p}	0.000 02	0.000 03
	4d	-0.031 49	-0.031 44
	5s	-0.037 59	-0.037 58
	5p	-0.029 19	-0.029 19
	Δ_{5p}	0.000 01	0.000 01
	5d	-0.020 13	-0.020 11
	6s	-0.023 13	-0.023 13
	6p	-0.018 91	-0.018 92
	Δ_{6p}	0.000 01	0.000 01
	6d	-0.013 97	-0.013 95
7s	-0.015 66	-0.015 66	

となる．ここで r_p はイオンコアと陽電子間距離である．

2.2 陽電子アルカリ原子三体系の計算

三体系の非相対論ハミルトニアンは，

$$H_{\text{APs}^+}^{\text{nr}} = -\frac{1}{2} \nabla_{r_e}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{r_p}^2 + V_e(r_e) + V_p(r_p) - \frac{1}{r_{\text{ep}}} + V_{2\text{pol}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) + \lambda \sum_i |\phi_i^{\text{core}}\rangle \langle \phi_i^{\text{core}}|, \quad (11)$$

と与えられ、 $V_{2\text{pol}}$ は価電子と陽電子の相対的な位置によりイオンコアの分極ポテンシャルを補正する三体効果の項である．これは Norcross ら³⁶⁾ により、

$$V_{2\text{pol}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) = 2 \cos \theta \sqrt{V_{\text{pol}}(r_e)V_{\text{pol}}(r_p)}, \quad (12)$$

と与えられる． θ は \mathbf{r}_e と \mathbf{r}_p のなす角である．ハミルトニアン (式 (11)) の最後の項は射影演算子であり、有効ポテンシャルを導入した際に計算上生じる擬状態 ϕ_i^{core} (有効ポテンシャルがつくる内殻軌道に相当する状態) を排除するものである． λ に 1000 程度の大きな値を入れると、擬状態と重なる成分には大きなエネルギーが課されることになり、結果としてこの成分は束縛エネルギーに関与できなくなる．

三体系の計算にはガウス関数展開法 (Gaussian expansion method: GEM)^{37,38)} を用いた．図 2 に、今回用いた座標系を示す．三体系の全波動関数はこの二つのチャンネルの波動関数の和で表され、

$$\Psi = \Phi^1(\mathbf{r}_{ep}, \mathbf{R}) + \Phi^2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p), \quad (13)$$

とかける．チャンネル波動関数はガウス型基底関数と角運動量の固有関数により、

$$\Phi^c(\mathbf{x}_c, \mathbf{y}_c) = \sum_{n_c N_c l_c} A_{n_c N_c l_c}^c x_c^{l_c} y_c^{l_c} \exp(-\mu_{n_c} x_c^2 - \nu_{N_c} y_c^2) P_{l_c}(\cos \theta_c), \quad (14)$$

と展開される．ここで、 $(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1) = (\mathbf{r}_{ep}, \mathbf{R})$ 、また、 $(\mathbf{x}_2, \mathbf{y}_2) = (\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p)$ である．ガウス型基底関数のレンジパラメータ μ_{n_c} 、 ν_{N_c} 同士の間隔は、変化の大きい近距離を密に取れるように等比数列で与える．また、遠距離に対して十分

に広いレンジのパラメータを与えることにより、近距離の粒子間相関から遠方でのゆるやかな変化まで精度良く再現することができる．展開の角運動量 l_c は、 $l_c \leq 3$ を用いることでエネルギーはよい精度で収束する．相対論補正の計算では、 $l_c \leq 5$ まで取り入れ、収束性のチェックを行った． $P_{l_c}(\cos \theta_c)$ はルジャンドル多項式、 θ_c は、 \mathbf{x}_c と \mathbf{y}_c の間のなす角である．非相対論のエネルギー固有値 $E_{\text{APs}^+}^{\text{nr}}$ および波動関数の線形係数 $A_{n_c N_c l_c}^c$ は、Rayleigh-Ritz の変分原理に則って求められる．図 2 の一つ目のチャンネル ($c = 1$) は、イオンコアと Ps の束縛を記述するのに適し、二つ目のチャンネル ($c = 2$) はアルカリ原子と陽電子の配置を記述するのに適する．原理的には一つのチャンネルで記述することは可能であるが、角運動量の固有関数での展開に対する収束性が悪い．二つのチャンネルを同時に使用することにより、非常に少ない角運動量でよい収束性を示す．これは粒子間の相対座標 (r_{ep}, r_e, r_p) を二体解離の漸近領域 ($A^+ + \text{Ps}$, $A + e^+$) の境界条件を正しく記述できる形で取り込んでいるためである．量子化学で用いられる Hylleraas 型の座標系 (r_{ep}, r_e, r_p を三辺とする三角形) の場合、粒子間の相対座標は全て取り込まれているが、陽電子アルカリ原子のように Ps がイオンコアから遠くはなれる場合は、 r_e と r_p で記述される波動関数の間で相殺が起こり効率が悪い．GEM では、Ps が遠く離れる波動関数は $c = 1$ チャンネルで記述し、イオンコアと電子や陽電子間の相関は、 $c = 2$ チャンネルで記述される．基底状態の大部分 (90 % 程度) は $c = 1$ の座標系でよく記述できる．一方、 $c = 2$ の成分の束縛状態における割合は小さいものの、束縛状態の生成に必要な不可欠な寄与をする¹⁴⁾．

相対論補正は、以下の Breit-Pauli 相互作用^{39,40)} に基づいたハミルトニアンを用い、一次の摂動論により計算する．

$$H_{\text{APs}^+}^{\text{rel}} = \alpha^2 (H'_{\text{mv}} + H'_d + H'_{\text{oo}} + H'_{\text{ss}} + H'_a), \quad (15)$$

ここで、

$$H'_{\text{mv}} = -\frac{1}{8} (\nabla_e^4 + \nabla_p^4), \quad (16)$$

$$H'_d = \frac{1}{8} \left\{ \nabla_e^2 V_e(r_e) + \nabla_p^2 V_p(r_p) \right\} + \pi \delta(\mathbf{r}_{ep}), \quad (17)$$

$$H'_{\text{oo}} = -\frac{1}{2} \left[\frac{\nabla_e \cdot \nabla_p}{r_{ep}} + \frac{\mathbf{r}_{ep} \cdot (\mathbf{r}_{ep} \cdot \nabla_e) \nabla_p}{r_{ep}^3} \right], \quad (18)$$

$$H'_{\text{ss}} = \frac{8\pi}{3} \mathbf{S}_e \cdot \mathbf{S}_p \delta(\mathbf{r}_{ep}), \quad (19)$$

$$H'_a = 2\pi \left(\frac{3}{4} + \mathbf{S}_e \cdot \mathbf{S}_p \right) \delta(\mathbf{r}_{ep}), \quad (20)$$

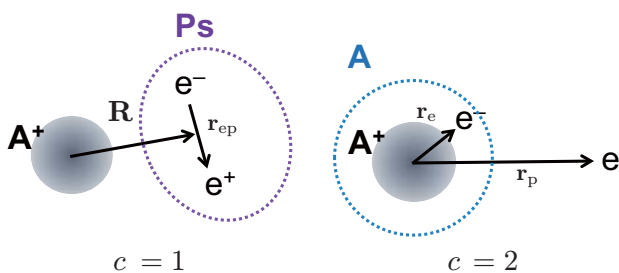


図 2 三体系の計算に用いた二つのヤコビ座標を示す． $c = 1$ は、イオンが Ps を束縛した、陽電子アルカリ原子の基底状態をあらわに反映する座標系である．一方 $c = 2$ の座標系は、価電子が一時的に原子核近傍に移動する描像を記述するものである．我々の過去の研究で、 $c = 2$ の基底状態に与える寄与は小さいものの、弱束縛状態を計算する上で必要不可欠な成分であることが明らかになっている¹⁴⁾．

表 2 陽電子アルカリ原子の平均粒子間距離，二光子対消滅率と相対論補正を通常のアルカリ原子系およびポジトロニウムと比較した．スピン平均した二光子対消滅率の単位は ns^{-1} である．

	LiPs ⁺	Li (2s)	NaPs ⁺	Na (3s)	Ps (1s)
$\langle r_e \rangle$	9.04	3.83	16.2	4.09	
$\langle r_p \rangle$	9.90		16.8		
$\langle r_{ep} \rangle$	3.40		3.16		3.00
$\Gamma_{2\gamma}$	1.74		1.90		2.00
$\langle \alpha^2 H'_{mv} \rangle$	-0.000 013	-0.000 066	-0.000 046	-0.000 921	-0.000 004
$\langle \alpha^2 H'_D \rangle$	0.000 012	0.000 053	0.000 032	0.000 639	0.000 007
$\langle \alpha^2 H'_{oo} \rangle$	-0.000 006		-0.000 006		-0.000 007
$\langle \delta(\mathbf{r}_{ep}) \rangle$	0.034 7		0.037 8		0.039 8

である． ∇_e と ∇_p は \mathbf{r}_e , \mathbf{r}_p に付随する微分演算子， S_e と S_p はそれぞれ価電子・陽電子に作用するスピン演算子である． H'_{mv} は運動量補正項， H'_D はダーウィン項， H'_{oo} は遅延項， H'_{ss} はスピン-スピン相互作用項， H'_a は仮想対消滅を反映する項である．以上の項から，陽電子アルカリ原子の相対論補正は，

$$\Delta E_{APs^+}^{\text{rel}} = \langle H_{APs^+}^{\text{rel}} \rangle = \langle \Psi | H_{APs^+}^{\text{rel}} | \Psi \rangle, \quad (21)$$

となる．

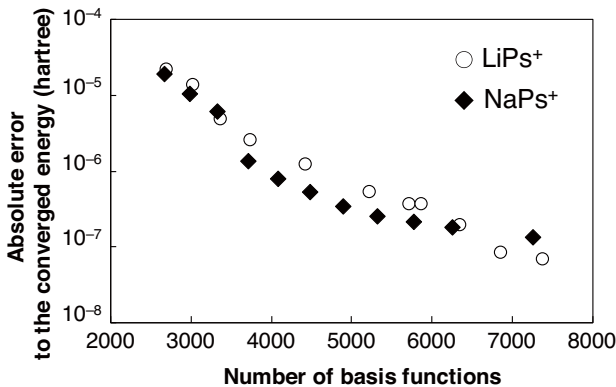


図 3 基底関数の数に対する非相対論のエネルギーの収束を，収束値（外挿値）からの差で示した．基底関数を増やすにしたがって，エネルギーの固有値の変動幅が小さくなる．相対論補正の大きさは 10^{-5} のオーダーで現れるが，これを議論できる精度で非相対論のエネルギーを決定できる．エネルギーの収束値は，LiPs⁺ と NaPs⁺ でそれぞれ， $-0.252\,505$ hartree ， $-0.250\,474$ hartree である．

3. 結果と考察

Rayleigh–Ritz の変分原理により，エネルギー固有値は真の値の上限値となる．ある基底関数の個数の中でレンジパラメータを変化させ，その中で最も値が小さい固有値を得る．次に，基底関数の数を増やし，最も小さい固有値が一定値に収束するまでこの操作を繰り返した．図 3 に，ガウス型基底関数の数と非相対論のエネルギー $E_{APs^+}^{\text{nr}}$ の収束の様子を示す．数千個のガウス型基底関数を用いることで有効数字 7 桁の精度で非相対論のエネルギーを得ることができた．束縛状態の真上にある解離しきい値 $A^+ + Ps$ に対する束縛エネルギーは，

$$-\varepsilon^{\text{nr}} = E_{APs^+}^{\text{nr}} - E_{Ps}^{\text{nr}}, \quad (22)$$

で与えられる． $E_{Ps}^{\text{nr}} = -0.25$ hartree は Ps の基底状態のエネルギー（非相対論）である．

表 2 には，陽電子アルカリ原子の平均粒子間距離，二光子対消滅率と相対論補正を，対応するアルカリ原子や Ps の値とともに示した．相対論補正のうち， $\langle \alpha^2 H'_{ss} \rangle$ と $\langle \alpha^2 H'_a \rangle$ はデルタ関数の期待値に比例する．相対論補正の値は，波動関数形に鋭敏であるので，非相対論のエネルギーがよく収束した計算結果から $N \rightarrow \infty$ に外挿した．これを図 4 に示す．外挿曲線は極めて緩やかである．

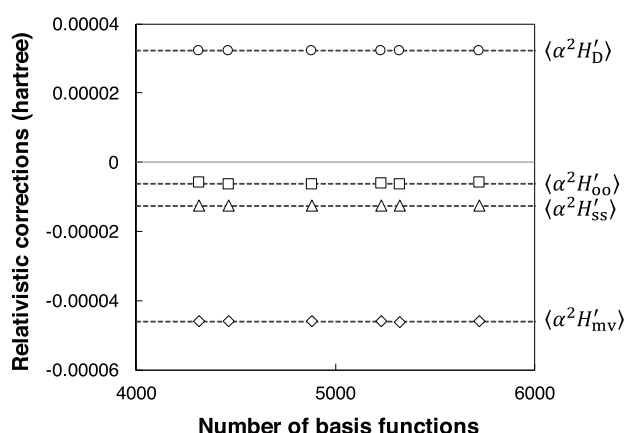
ここで求めた相対論補正から，Ps のスピン状態が変化しない解離しきい値に対して，陽電子アルカリ原子の束縛エネルギーは，

$$-\varepsilon^{\text{rel}} = (E_{APs^+}^{\text{nr}} + \Delta E_{APs^+}^{\text{rel}}) - (E_{Ps}^{\text{nr}} + \Delta E_{Ps(1s)}^{\text{rel}}), \quad (23)$$

で与えられる．ここで， $\Delta E_{Ps(1s)}^{\text{rel}} = -0.000\,0175$ ，または， $\Delta E_{Ps(1s)}^{\text{rel}} = 0.000\,0136$ はそれぞれ *p*-Ps ，*o*-Ps の相対論補正である．表 3 に，陽電子アルカリ原子の非相対論の束縛エネルギーと相対論効果を含む全束縛エネルギーを比較した．対応するアルカリ原子との比較も合わせて行った．

表 3 陽電子アルカリ原子の非相対論の束縛エネルギー (ε^{nr}), 相対論の束縛エネルギー (ε^{rel}) および束縛エネルギーへの相対論効果の寄与の割合 (%) を通常の原子系・ポジトロニウムと比較した。

	Spin state	LiPs ⁺	Li (2s)	NaPs ⁺	Na (3s)	Ps (1s)
ε^{nr}		0.002 505	0.198 126	0.000 474	0.188 576	0.250 000
ε^{rel}	singlet	0.002 507	0.198 140	0.000 489	0.188 877	0.250 018
	triplet	0.002 511		0.000 491		0.249 986
$(\varepsilon^{\text{rel}} - \varepsilon^{\text{nr}})/\varepsilon^{\text{rel}}$ [%]	singlet	0.06	0.007	3.1	0.16	0.007
	triplet	0.21		3.4		-0.005


 図 4 基底関数の数に対する各相対論補正項の変化を示した。外挿曲線には相対論補正を y , 基底関数の数を x として $y = y_0 + C/x^m$ の形を仮定し, y_0, C, m を最適化した。相対論補正の値は束縛エネルギーに対する寄与を求める精度でよく安定しており, 外挿曲線は極めて緩やかである。

相対論補正の束縛エネルギーに対する寄与の割合 U を, 束縛エネルギーに対する実効的な相対論補正の比として,

$$U = (\varepsilon^{\text{rel}} - \varepsilon^{\text{nr}})/\varepsilon^{\text{rel}}, \quad (24)$$

で与えると, この値は, LiPs⁺ で Li 原子の 8 倍 (singlet) や 31 倍 (triplet), NaPs⁺ で Na 原子の 20 倍 (singlet) や 22 倍 (triplet) と, 非常に大きくなるのが明らかになった。例えば, NaPs⁺ の singlet 状態に対する U は 3.11 % であるが, この値は, 通常アルカリ原子の価電子の束縛エネルギーに与える相対論効果と比べても大きい。非相対論的な枠組み (Roothaan–Hartree–Fock 法^{41,42}) で計算したアルカリ原子の価電子の束縛エネルギーと, 相対論的な枠組み (Dirac–Fock 法⁴³) で計算した束縛エネルギーの比が 3 % を超えるアルカリ金属元素は Cs (3.8 %) と Fr (11.5 %) のみである。

このように, 陽電子アルカリ原子の U が大きくなった要因としては, 束縛エネルギー ε^{rel} が小さく, これに比して実効的な相対論補正 $\Delta\varepsilon^{\text{rel}} = \varepsilon^{\text{rel}} - \varepsilon^{\text{nr}}$ が大きいことが挙げられる。その背景を, この化合物の特異的な構造をもとに考察する。

平均粒子間距離 (表 2) をみるとわかるように, 陽電子と価電子は 10 bohr (LiPs⁺) または 16 bohr (NaPs⁺) 程度原子核から離れたところで Ps 様の構造を形成している。価電子・陽電子間の平均粒子間距離は, 3.399 bohr (LiPs⁺) または 3.164 bohr (NaPs⁺) であり, 自由な Ps (1s) の電子・陽電子間の平均粒子間距離は 3 bohr であるから, イオンコアの電場を受けて分極していることがわかる。図 5 に, NaPs⁺ 中の価電子-陽電子間相関関数を示した。相関関数は,

$$C_{\text{ep}}(r) = \langle \Psi | \delta(\mathbf{r}_{\text{ep}} - \mathbf{r}) | \Psi \rangle = \int d^3\mathbf{r}_{\text{ep}} d^3\mathbf{R} \Psi^* \frac{\delta(r_{\text{ep}} - r)}{4\pi r_{\text{ep}}^2} \Psi, \quad (25)$$

で与えられ, 三体波動関数 Ψ 中の Ps 成分の波動関数二乗形になる。波動関数の大部分は Ps (1s) の成分であるが, 遠方では Ps の励起状態成分の混合により波動関数が広がっていることがみとれる。この広がりを定量的に理解するために, Ps (1s) 波動関数の三体波動関数 Ψ への射影成分を,

$$P_{1s}^{\text{Ps}} = \langle \Psi | \phi_{1s}^{\text{Ps}} \rangle \langle \phi_{1s}^{\text{Ps}} | \Psi \rangle, \quad (26)$$

として計算すると, LiPs⁺ (NaPs⁺) において 94 % (98 %) となり, 陽電子アルカリ原子の構造は, Li⁺ + Ps (Na⁺ + Ps) の配置が主であることが明らかである。ここで, $\phi_{1s}^{\text{Ps}} = \exp(-r/2)/\sqrt{8\pi}$ は自由な Ps (1s) の波動関数である。

電気的に中性の Ps とアルカリイオンの束縛であるから, 束縛エネルギーが小さくなることは直感的にも理解できるが, 今回の三体計算の結果からは, より明確にこの

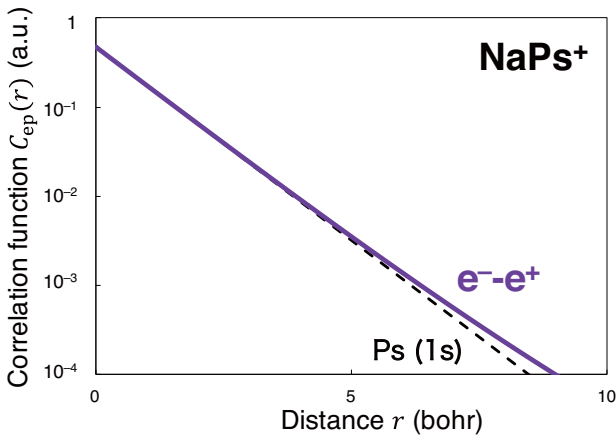


図 5 NaPs⁺ 中の価電子-陽電子間の相関関数 (実線). 自由な Ps (1s) の相関関数 (破線) は対数スケールで直線となるが, NaPs⁺ 中の価電子-陽電子間の相関関数は遠方で 1s の相関関数から外れていることがわかる. これは, Ps の励起状態の成分が混合するためである.

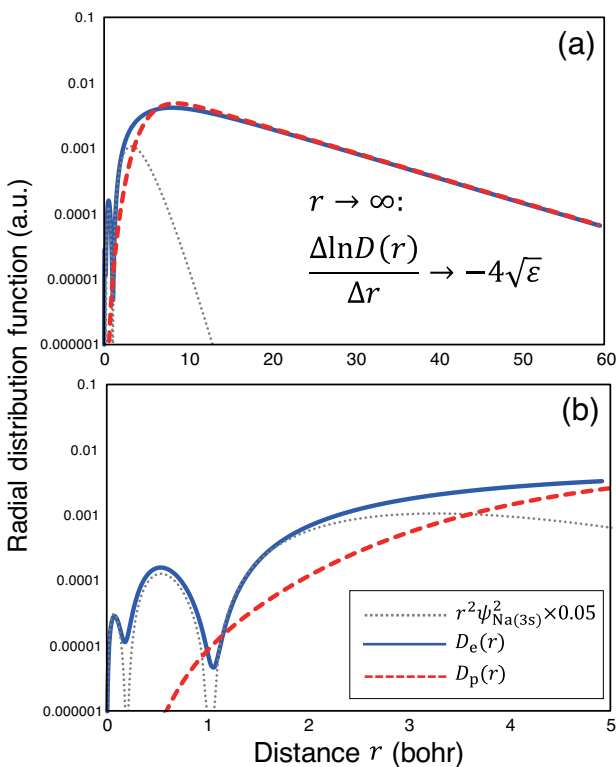


図 6 NaPs⁺ 中の Na⁺-価電子・陽電子間の動径分布関数. (a) 20 bohr 以遠で, Ps 形成が顕著であり, 動径分布関数は同じ振る舞いをする. (b) 近距離部分を詳しくみると, 価電子の動径分布関数はアルカリ原子のものと相似の形をもつ.

ことが支持される. Na⁺ と価電子間の動径分布関数,

$$D_e(r) = r_e^2 \langle \Psi | \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}) | \Psi \rangle, \quad (27)$$

および, Na⁺ と陽電子間の動径分布関数,

$$D_p(r) = r_p^2 \langle \Psi | \delta(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}) | \Psi \rangle, \quad (28)$$

を, 図 6(a) に, 原子の動径分布関数とともに示す. ここで比較のため原子の動径分布関数の大きさに 0.05 をかけている. Na⁺ イオン半径 (~2 bohr) の 10 倍以上遠方の漸近領域では, 電子と陽電子の動径分布関数は一致している. また, この漸近領域で動径分布関数は対数スケールで一定の傾き -0.087 (NaPs⁺) をもつ. 平均粒子間距離の考察より, 電子と陽電子が Ps を形成していることを念頭に, 漸近領域での波動関数を, Ps(1s) の波動関数 ϕ_{1s}^{Ps} と, Ps の重心-イオンコア間の波動関数 $\Phi_{L=0}^{Ps-A^+}(R)$ との積とすると, 誘起分極によるポテンシャルエネルギー ($\propto 1/R^4$) が無視できる場合, $\Phi_{L=0}^{Ps-A^+}(R)$ は, 束縛エネルギー $\epsilon^{nr} = 0.000474$ (NaPs⁺) をもつ自由粒子の Schrödinger 方程式,

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{d^2}{dR^2} R \Phi_{L=0}^{Ps-A^+} = -\epsilon^{nr} \Phi_{L=0}^{Ps-A^+}, \quad (29)$$

を満たす. ここで, $\mu = 2$ は Ps の質量である. この方程式の解は,

$$\Phi_{L=0}^{Ps-A^+} \propto R^{-1} \exp(-\sqrt{2\mu\epsilon^{nr}} R), \quad (30)$$

となり, 動径分布関数,

$$D_{Ps}(R) = R^2 |\Phi_{L=0}^{Ps-A^+}|^2 \propto \exp(-2\sqrt{2\mu\epsilon^{nr}} R), \quad (31)$$

の対数スケールでの傾き $-2\sqrt{2\mu\epsilon^{nr}}$ が, 漸近領域での傾きと一致する. このことから, 陽電子アルカリ原子内で形成した Ps は, 束縛エネルギーが小さいため, ポテンシャルエネルギーが無視できるほど小さい領域まで広く分布していることがわかる.

なお, 水素イオン (H⁺) と Ps の系では, H⁺+Ps(1s) の解離しきい値の真下には対応する状態が無い. これは水素イオンの電荷が小さく, Ps を束縛できる程 Ps を分極できないためである. H⁺ の電荷を仮想的に変化させ, 1.14 以上の電荷を持たせると, 束縛状態に対応した共鳴状態が生成されることが明らかになっている^{44,45}. 遠方で電荷が水素イオンと同じアルカリイオンが Ps を束縛できるのは, Ps を形成する価電子の波動関数の一部が陽電子から離れて, 電荷が大きい原子内部に侵入するからである. このように, 微妙なバランスの上に陽電子アルカリ原子は束縛するため, 束縛エネルギーが極端に小さくなっている.

次に, 相対論補正について考察する. 図 6(a) からは, イオン半径の 10 倍以上の遠方領域で価電子と陽電子の分布が等しいことを示したが, 図 6(b) のように, Na⁺ 付近を

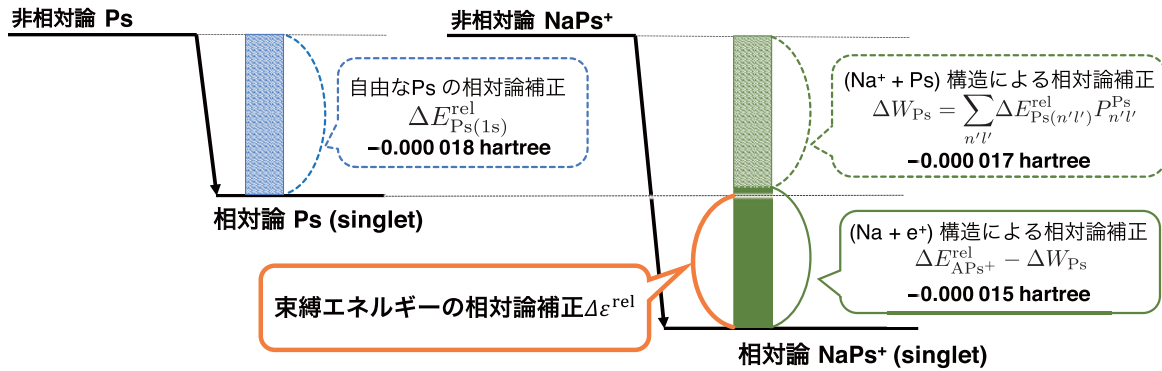


図 7 NaPs⁺ の束縛エネルギーと相対論補正の関係を Ps (解離しきい値) の相対論補正と比較した。相対論の束縛エネルギーは相対論補正を考慮した Ps と Na⁺ の解離しきい値から測られるが、束縛状態の構造は解離状態に非常に近い構造をとるので、相対論補正の Ps 成分は概ね相殺する。一方、電子は原子核近傍にも存在確率をもち、このわずかな確率は相対論補正としては Ps 成分と匹敵する大きさで現れる。

拡大すると、価電子と陽電子には分布の違いがみられる。陽電子の波動関数は原子核近傍へはほとんど侵入できず、原子の外側で価電子より大きな振幅をもつ。一方、NaPs⁺ の価電子の波動関数は、原子核近傍でもある程度大きな振幅をもつが、この形状は中性原子の価電子の波動関数と相似の関数型である。相対論効果は核電荷の 4 乗におおむね比例するから、この価電子波動関数の振幅は相対論効果としては大きくエネルギーに寄与することとなる。表 2 を詳しくみるとわかるが、Ps のみに関係する相対論補正 $\langle \alpha^2 H'_{00} \rangle$ およびデルタ関数の期待値 $\langle \delta(\mathbf{r}_{ep}) \rangle$ は、自由な Ps に比べて小さくなっている。これは、イオンからのクーロン力により Ps が分極し基底状態の成分が減少したためである。一方で、 $\langle \alpha^2 H'_{mv} \rangle$ や $\langle \alpha^2 H'_D \rangle$ の絶対値は自由な Ps に比べて大きく増加している。価電子がアルカリ原子と陽電子の配置 ($c = 2$) をとり、原子核の近傍では強いクーロン引力により速度を増し相対論の寄与が顕著になるからである。これらの項において、相対論効果が現れる領域は原子核近傍に限られ、例えば、 $\langle \alpha^2 H'_D \rangle$ の r_e に関する積分は、イオンコア近傍 ($r_e \sim 3 a_0$) までに 99.999 % が完了する。

陽電子アルカリ原子の構造は、Ps を形成している部分と原子核の距離が大きく離れている。したがって、相対論補正が大きい領域は、ポテンシャルが深く、電子の運動エネルギーが大きくなる、陽電子近傍と原子核近傍の二つの領域である。陽電子アルカリ原子の中では、A⁺+Ps の構造が主であり Ps とイオン間の結合は弱いので、相対論効果による補正は、Ps の重心運動についてはほとんどゼロである。陽電子アルカリ原子の三体エネルギーにお

表 4 Ps 成分の相対論補正への寄与 $\Delta E_{Ps(n'l')}^{rel} P_{n'l'}^{Ps} / \Delta E_{APs^+}^{rel}$ の収束の様子。Ps 成分は $n' \geq 2$ においてすみやかに収束する。

(n', l')	LiPs ⁺	NaPs ⁺
(1, 0)	86.9 %	52.2 %
(2, 1)	0.11 %	0.025 %
(2, 0)	0.05 %	0.01 %
(3, 1)	0.005 %	0.001 %
(3, 0)	0.002 %	0.0001 %

ける相対論補正の Ps 成分の寄与 ΔW_{Ps} を簡便に、

$$\Delta W_{Ps} = \sum_{n'l'} \Delta E_{Ps(n'l')}^{rel} P_{n'l'}^{Ps}, \quad (32)$$

として見積もった。ここで、 $P_{n'l'}^{Ps}$ は三体波動関数において、 $e^- - e^+$ 間が Ps の $n'l'$ 状態として見出される確率を示し、

$$P_{n'l'}^{Ps} = \langle \Psi | \phi_{n'l'}^{Ps} \rangle \langle \phi_{n'l'}^{Ps} | \Psi \rangle, \quad (33)$$

として計算される。全相対論補正における Ps の寄与の割合 $\Delta W_{Ps} / \Delta E_{APs^+}^{rel}$ は、 $n' \geq 2$ においてすみやかに収束する (表 4)。全相対論補正から Ps の寄与を差し引いた量 $\Delta E_{APs^+}^{rel} - \Delta W_{Ps}$ が、近似的に原子核近傍の電子波動関数の成分からの寄与であると考えられることができる。このようにして求めた相対論補正の内訳を、解離しきい値の相対論補正と比較して図 7 に示す。実効的な相対論補正

$\Delta\epsilon^{\text{rel}} = \epsilon^{\text{rel}} - \epsilon^{\text{nr}}$ は、

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon^{\text{rel}} &= \Delta E_{\text{APs}^+}^{\text{rel}} - \Delta E_{\text{Ps}}^{\text{rel}} \\ &= (\Delta E_{\text{APs}^+}^{\text{rel}} - \Delta W_{\text{Ps}}) + (\Delta W_{\text{Ps}} - \Delta E_{\text{Ps}(1s)}^{\text{rel}}) \quad (34)\end{aligned}$$

となるが、陽電子アルカリ原子中の Ps の変形は小さく、 $\Delta W_{\text{Ps}} - \Delta E_{\text{Ps}(1s)}^{\text{rel}} \approx 0$ で、Ps 成分の相対論補正は束縛エネルギーにはほとんど寄与しないということがわかる。したがって、束縛エネルギーに対する実効的な相対論効果は、電子の原子核近傍での運動によるものであると帰属できる。

以上を換言すると、陽電子アルカリ原子において相対論効果が顕著になる理由としては、

- Ps の形成により価電子の電荷が遮蔽されるため、束縛エネルギーが極端に小さくなる
- 原子内には価電子波動関数のみ振幅をもつ。このうち原子核近傍の振幅に相対論効果が生じる

a), b) の効果により、陽電子アルカリ原子において相対論効果が顕著になると結論できる。

4. 結 言

相対論を含む陽電子アルカリ原子、特に弱束縛状態を形成する LiPs^+ 、 NaPs^+ の高精度計算について紹介した。陽電子アルカリ原子は、陽電子を含む原子・分子系を考察する上で必要な Ps 形成や内殻電子の分極効果などを最低限網羅しているの、より複雑な陽電子原子・分子系への雛形となる系でもある。本研究では、陽電子とイオンコア間の有効ポテンシャルを、アルカリ原子のエネルギー準位を高励起状態及び微細構造分裂幅を再現するような最も厳しい条件を課し、改良した。一次の摂動論により、Breit-Pauli 相互作用に基づく相対論補正を計算し、束縛エネルギーにおける相対論効果が顕著になることを示した。この相対論効果の起源は、遠方では陽電子に遮蔽されていた価電子が、原子核近傍では遮蔽されず、大きな運動量を持って運動することによるものである。陽電子アルカリ原子の構造的な特異性はこれまでも指摘されてきた⁴⁶⁾が、この系が相対論効果という短距離の相互作用にも敏感であるということは新たな知見である。また、これまで相対論効果は重元素について大きく取り上げられてきたが、今回取り上げたような軽元素では、原子核の構造などが比較的良好に理解されているため、相対論効果や量子電気力学 (quantum electrodynamics: QED) など、より精密な検証を行えるという可能性を秘めている。今後、理論と実験の相補的な進展により、原子物理学の見地からも興味深い陽電子原子の研究が進むことを期待する。

参 考 文 献

- 1) J. Mitroy, M. W. J. Bromley, G. Ryzhikh: *J. Phys. B* **35** (2002) R81.
- 2) X. Cheng, D. Babikov, D. M. Schrader: *Phys. Rev. A* **85** (2012) 012503.
- 3) A. V. Lugovskoy, A. S. Kadyrov, I. Bray, A. T. Stelbovics: *Phys. Rev. A* **85** (2012) 034701.
- 4) J. Mitroy: *Phys. Rev. A* **70** (2004) 024502.
- 5) G. Ryzhikh, J. Mitroy: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 4124.
- 6) K. Strasburger, H. Chojnacki: *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 3218.
- 7) G. Ryzhikh, J. Mitroy, K. Varga: *J. Phys. B* **31** (1998) 3965.
- 8) J. Yuan, B. Esry, T. Morishita, C. Lin: *Phys. Rev. A* **58** (1998) R4.
- 9) J. Mitroy, M. W. J. Bromley, G. Ryzhikh, *J. Phys. B* **32** (1999) 2203.
- 10) J. Mitroy, G. Ryzhikh: *J. Phys. B* **32** (1999) L621.
- 11) A. -T. Le, M. Bromley, C. Lin: *Phys. Rev. A* **71** (2005) 032713.
- 12) J. Shertzer, S. Ward: *Phys. Rev. A* **73** (2006) 022504.
- 13) H.-L. Han, Y. Li, X.-Z. Zhang, T.-Y. Shi: *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 244314.
- 14) Y. Kubota, Y. Kino: *New J. Phys.* **10** (2006) 023038.
- 15) J. Shertzer, S. Ward: *Phys. Rev. A* **81** (2010) 064505.
- 16) P. Schwerdtfeger: *Relativistic Electronic Structure Theory* (Elsevier, Amsterdam, 2002).
- 17) P. Pyykkö: *Chem. Rev.* **88** (1988) 563.
- 18) P. Pyykkö: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63** (2012) 45.
- 19) J. P. Desclaux, P. Pyykkö: *Chem. Phys. Lett.* **39** (1976) 300.
- 20) S. L. Saito: *Chem. Phys. Lett.* **503** (2011) 331.
- 21) C. Harabati, V. A. Dzuba, V. V. Flambaum: *Phys. Rev. A* **89** (2014) 022517.
- 22) T. Yamashita, A. Irisawa, Y. Kino: *JJAP Conf. Proc.* **2** (2014) 011005.
- 23) T. Yamashita, Y. Kino: *J. Phys.: Conf. Ser.* **635** (2015) 052086.
- 24) T. Yamashita, Y. Kino: (to be submitted).
- 25) D. R. Hartree: *Proc. Camb. Philos. Soc.* **24** (1928) 111.
- 26) J. Mitroy: PhD Dissertation, University of Melbourne (1983).
- 27) J. B. Furness, I. E. McCarthy: *J. Phys. B* **6** (1973) 2280.
- 28) F. A. Gianturco, S. Scialla: *J. Phys. B* **20** (1987) 3171.
- 29) T. Gien: *Phys. Rev. A* **35** (1987) 2026.
- 30) G. Peach: *Comments At. Mol. Phys.* **11** (1982) 101.
- 31) G. Peach, H. E. Saraph, M. J. Seaton: *J. Phys. B* **21** (1988) 3669.
- 32) T. Yamashita, Y. Kino: *J. Phys.: Conf. Ser.* **618** (2015) 012009.
- 33) A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team: NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.2) <http://physics.nist.gov/asd>.
- 34) G. Ryzhikh, J. Mitroy: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 4124.
- 35) G. Ryzhikh, J. Mitroy, K. Varga: *J. Phys. B* **31** (1998) 3965.
- 36) D. W. Norcross, M. J. Seaton: *J. Phys. B* **9** (1976) 2983.
- 37) E. Hiyama, Y. Kino, M. Kamimura: *Prog. Part. Nucl. Phys.* **51** (2003) 223.
- 38) 肥山 詠美子, 木野 康志, 上村 正康: *日本物理学会誌* **61** (2006) 27.
- 39) H. A. Bethe, E. E. Salpeter: *Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms* (Dover Publications, New York, 2008).
- 40) E. M. L. V. B. Berestetskii, L. P. Pitaevskii: *Kvantovaya Elektrodinamika (Quantum Electrodynamics)* (Nauka, Moscow, 1989), *in Russian*.
- 41) F. B. Carlos, A. B. José: *Atom. Data Nucl. Data Tables* **53** (1993) 113.
- 42) A. D. McLean, R. S. McLean: *Atom. Data Nucl. Data Tables* **26**

(1981) 197.

- 43) J. P. Desclaux: *Atom. Data Nucl. Data Tables* **12** (1973) 311.
44) Y. Toya: PhD Dissertation, Tohoku University (2003).
45) Y. Toya, Y. Kino, H. Kudo: *Mater. Sci. Forum* **445** (2004) 446.
46) J. Mitroy: *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 033402.

(2015年12月15日受付)

著者紹介



山下 琢磨: 東北大学大学院理学研究科化学専攻修士課程2年に在籍。2016年4月より同専攻の博士課程に進学し、引き続きエキゾチック原子・分子の研究を行う予定。趣味は散歩。



木野 康志: 東北大学理学研究科准教授。1993年九州大学理学研究科博士課程修了(理学博士), 理化学研究所基礎科学特別研究員, 東北大学助手を経て現在に至る。この間, 文部省在外研究員としてウプサラ大学に滞在。専門分野はエキゾチック原子・分子。東日本大震災以降は環境放射能にも取り組む。