

3P148

電子 EDM 探査を目指した二原子分子内の有効電場の方向に関する考察

(首都大院・理工*, 東工大院・理工**) ○砂賀彩光*, 阿部穰里*, Bhanu Das**, 波田雅彦*

Study of the direction of effective electric field in diatomic molecules for electron electric dipole moment searches

(Tokyo Metropolitan Univ. *, Tokyo Institute of Technology **)

○Ayaki Sunaga*, Minori Abe*, Bhanu Das**, Msahiko Hada*

【緒言】 Charge-Parity(CP)対称性の破れは、実験的にも理論的にも其の存在が証明されている。しかし、現在観測されているCP対称性の破れは小さいため、宇宙生成の過程で反物質のほとんどが消滅した理由を説明することができない。この理由を説明するためには、CP対称性が大きく破れている物理現象を発見することが必要である。

新たな CP 対称性の破れとして存在が予言されている物理量の一つが、電子の電気双極子モーメント(eEDM) d_e である[1]。eEDM は、重原子に外部電場を印加することで観測が行われていた。しかし最近では、重原子を含んだ2原子分子中の分子内部の電場(\mathbf{E}_{int})と eEDM との相互作用エネルギー ΔE を測定する方法が、注目を浴びている。

$$\Delta E = \langle \Psi | \hat{H}_{\text{EDM}} | \Psi \rangle = d_e \langle \Psi | \hat{E}_{\text{eff}} | \Psi \rangle = d_e E_{\text{eff}} \quad (1)$$

$$\hat{E}_{\text{eff}} \equiv -\sum_i^{N_e} \beta \sigma_i \cdot \mathbf{E}_{\text{int}}, \quad \mathbf{E}_{\text{int}} = \mathbf{E}_{\text{Nuc}_A} + \mathbf{E}_{\text{Nuc}_B} + \mathbf{E}_{\text{elec}}. \quad (2)$$

N_e は分子の電子数、 β はDirac行列、 σ はPauli行列、 Ψ は分子の電子波動関数を表す。 $\mathbf{E}_{\text{Nuc}_A}$, $\mathbf{E}_{\text{Nuc}_B}$, \mathbf{E}_{elec} は、それぞれ原子核A, Bおよび電子由来の電場である。 i は電子のラベルである。 E_{eff} は有効電場と呼ばれ、相対論を考慮した量子化学計算でのみ求めることができる。

ΔE は非常に小さく、今までの実験報告では観測値より測定誤差の方が大きいため、 d_e の値は上限値が推定されているにすぎない。測定感度は E_{eff} が大きいほど上昇するため、 E_{eff} についての理解を深めることは、今後の実験でeEDMを発見するために、非常に重要である。

式(1), (2)からは、 E_{eff} の方向は、核電荷が大きく電気陰性度が小さい原子から、核電荷が小さく電気陰性度が大きい原子の方向であると予想される。しかし Dmitriev らによる先行研究[2]では、HgFとPbFの E_{eff} は、それぞれ-99.3 (GV/cm), 28.9 (GV/cm)であり、符合が異なっているが、その理由について言及した先行研究は存在しない。またこの計算は、RECPを用いた擬相対論法で行われているため、電子相関および相対論効果を十分に考慮した手法で検討しなおすことが望ましい。

そこで本研究では、4成分相対論的CCSD法で E_{eff} を計算した。また、軌道相互作用の観点から E_{eff} を考察することで、HgFとPbFが異なる符号の E_{eff} を持つ理由を説明することに成功した。

【計算方法】 本研究では、 \hat{E}_{eff} を電子ハミルトニアン的一次の摂動項として計算した。 \hat{E}_{eff} は式(3)のように有効1電子演算子[3]で表すことができるため、本研究ではこれを用いて計算を行った。

$$\hat{E}_{\text{eff}} = 2ic\beta\gamma_5 p^2 \quad (3)$$

i は虚数単位、 c は光速、 γ_5 はディラック行列、 p は運動量演算子である。基底関数は、Hg, Pb原

子には Dyal Double zeta basis set, F 原子には Watanabe basis set を非縮約で用い、それぞれに分極基底を加えた。計算は、Dirac-Coulomb-CCSD (CCSD)法および Dirac-Coulomb-Fock (DF)法を用いた。UTChem と DIRAC08 を組み合わせ、プログラムの一部を改変して計算を行った。

【結果・考察】 CCSD 法および DF 法による計算結果を表 1 に示す。両方の方法で、HgF は-, PbF は+の符号を示している。このことから、HgF と PbF の E_{eff} の符号は先行研究と同様、異なることが分かる。以下、DF 法による解析を行う。

\hat{E}_{eff} は時間反転対称性が破れている演算子であるため、クラマース制限 DF 法レベルでは SOMO のみが E_{eff} に寄与する。また式(3)の \hat{E}_{eff} が $\beta\gamma_s$ を含むため、large 成分と small 成分の行列要素のみが E_{eff} に寄与する。さらに \hat{E}_{eff} の支配的な項は \mathbf{E}_{Nuc} であるため、重原子核近傍で Parity が異なる波動関数が混成するほど、 E_{eff} は大きな値を持つと考えられる。以上より、 $s, p_{1/2}$ 軌道が主に E_{eff} に寄与すると考えられる。実際、表 1 が示すように DF 法の E_{eff} では $s, p_{1/2}$ 軌道の行列要素が支配的である。以上より、 s 軌道の large 成分(s -large)と $p_{1/2}$ -small の行列要素と、 $p_{1/2}$ -large と s -small の行列要素の符号の違いが、 E_{eff} の符号の違いに寄与することが分かった。

$s, p_{1/2}$ 軌道の行列要素の符号が HgF 及び PbF で異なる理由を、軌道相互作用の観点から解析した。HgF 分子を例にして、SOMO が Hg 原子の $6s, 6p_{1/2}$ 軌道及び F 原子の $2p_{3/2}$ 軌道 (4 成分スピノル) の線形結合で記述でき、large 成分と small 成分に共通の係数 C が掛かると仮定する。

$$\psi_{\text{SOMO}} = C_{6s}\chi_{\text{Hg}6s} + C_{6p}\chi_{\text{Hg}6p} + C_{2p}\chi_{\text{F}2p} \quad (4)$$

$$E_{\text{eff}} \approx -2C_{6s}C_{6p} \text{Re} \left\langle \chi_{\text{Hg}6s}^L \left| \hat{E}_{\text{eff}} \right| \chi_{\text{Hg}6p}^S \right\rangle - 2C_{6p}C_{6s} \text{Re} \left\langle \chi_{\text{Hg}6p}^L \left| \hat{E}_{\text{eff}} \right| \chi_{\text{Hg}6s}^S \right\rangle \quad (5)$$

式(5)の原子軌道積分の符号は HgF と PbF で共通なので、 E_{eff} の符号は C に依存する。拡張 Hückel 法に基づき、更に幾つかの近似を用いると、 C_{6s} と C_{6p} の比は以下のように表せる。

$$\text{HgF} \dots \frac{C_{6p}}{C_{6s}} \approx \frac{(\beta_{2p6s} - \varepsilon_{\text{Hg}6s} S_{2p6s})}{(\varepsilon_{\text{Hg}6s} - \varepsilon_{\text{F}2p})} \frac{(\beta_{6p2p} - \varepsilon_{\text{Hg}6s} S_{6p2p})}{(\varepsilon_{\text{Hg}6s} - \varepsilon_{\text{Hg}6p})}, \quad \varepsilon_{\text{Hg}6s} > \varepsilon_{\text{F}2p}, \quad \varepsilon_{\text{Hg}6s} < \varepsilon_{\text{Hg}6p} \quad (6)$$

$$\text{PbF} \dots \frac{C_{6s}}{C_{6p}} \approx \frac{(\beta_{2p6p} - \varepsilon_{\text{Pb}6p} S_{2p6p})}{(\varepsilon_{\text{Pb}6p} - \varepsilon_{\text{F}2p})} \frac{(\beta_{6s2p} - \varepsilon_{\text{Hg}6p} S_{6s2p})}{(\varepsilon_{\text{Pb}6p} - \varepsilon_{\text{Pb}6s})}, \quad \varepsilon_{\text{Pb}6p} > \varepsilon_{\text{F}2p}, \quad \varepsilon_{\text{Pb}6p} > \varepsilon_{\text{Pb}6s} \quad (7)$$

β は共鳴積分、 ε_{Xa} は X 原子の a 軌道のエネルギー、 S は重なり積分である。Wolfsberg-Helmholtz の近似で β を求めると、式(6), (7)の分子の符号は同じであるが、 ε_{Xa} の大小関係により分母の符号は異なる。これにより $C_{6s} C_{6p}$ の符号が異なることが、 E_{eff} の符号が異なる要因だと考えられる。

上のモデルを用いると、重原子-重原子の分子において、各原子由来の E_{eff} が強め合うか、打ち消し合うかを予想することができるが、これについては当日報告する。

[1] E. E. Salpeter, Phys. Rev. **112**, 1642 (1958). [2] Y. Y. Dmitriev *et al.*, Phys. Lett. A **167**, 280 (1992).

[3] B. P. Das, *in Aspects of Many-Body Effects in Molecules and Extended Systems*, (Springer, Berlin, 1989), p.411.

表 1. 各計算方法で求めた E_{eff} (GV/cm)

large	small	HgF	PbF
s	$p_{1/2}$	263.9	-91.1
$p_{1/2}$	s	-368.6	129.7
Total ($s, p_{1/2}$)		-104.6	38.6
DF		-103.4	39.5
CCSD		-109.5	36.6