

Xe 流体中におけるポジトロンの基底および励起状態 ～波動関数法と経路積分法による複合アプローチ～

(豊橋技科大工) ○墨 智成, 関野 秀男

【序】 超臨界 Xe 流体中におけるポジトロンの消滅率は, Xe の数密度の増加に対して異常な振舞いを示す事が実験的に知られている. Ne 流体中のポジトロンの消滅率は, 密度に対してほぼ線形に増加するのに対し, Xe 流体中では低密度領域において, 密度に対して非線形的に変化した後, 飽和して Ne 流体中と同様に線形に増加する. この違いは Ne 原子に比べて非常に大きな Xe 原子の分極率に起因すると考えられる. すなわち, Xe-ポジトン間には, Ne-ポジトン間に比べより大きな誘起双極子相互作用が働くので, 消滅率の密度依存性にこのような違いが生じると予想される. 本研究ではこの系を記述する最も単純な微視的モデルハミルトニアン(Xe-ポジトン間には上述の相互作用を考慮した有効相互作用を用いる)を出発点にして, Xe 流体中におけるポジトロンの量子混合状態を調べ, Xe-ポジトン間に働く強い引力相互作用が, 如何にして非線形な消滅率の密度依存性を導くのかについて明らかにする. また, 臨界点近傍における Xe 流体の長波長密度揺らぎが, ポジトロンの量子混合状態にどのような影響を及ぼすのかについても議論する.

【理論的背景】 我々は最近, 溶液中における量子粒子の自己相関関数 $\sigma_{QQ}(r)$ を計算するための手法として, 液体の密度汎関数法(DFT)に基づく経路積分影響汎関数法を提案した[1]. この枠組みでは量子粒子は古典的環状高分子として表現されるため, 我々が構築してきた分子性液体の液体論から, 有効な近似法を導く事が出来る. 最終的に $\sigma_{QQ}(r)$ を決定する影響汎関数は, 環状高分子のビーズ間に働く溶媒誘起対ポテンシャル $W_{QQ}(r)$ の和により表現され, $W_{QQ}(r)$ は溶媒和を記述する量子粒子-溶媒間対相関関数 $h_{QC}(r)$ によって表現された. 我々はこの影響汎関数を He 流体中の过剩電子に適用し, 以前の研究で報告されている局在状態の出現を確認する事が出来た. 一方, この系の経路積分モンテカルロ(PIMC)シミュレーションによる結果との詳細な比較から, 我々の研究において $h_{QC}(r)$ の計算に用いた RISM 理論の問題点($h_{QC}(r)$ における“量子的しみ込みの過小評価”)が浮き彫りとなり, PIMC シミュレーションと我々の結果との矛盾は $h_{QC}(r)$ の記述の不十分さに起因する事を示した[1]. そこで本研究では, 量子-古典混合系の DFT から“溶媒和された”量子粒子(準粒子)のシュレーディンガー方程式を導出し, その波動関数から $h_{QC}(r)$ を計算する方法について検討する.

【理論】 まず始めに多成分混合系の DFT[2]における一般的な手続きに従い, 量子-古典混合系の方程式を書き下す. その次に量子粒子の数密度の無限希釈極限操作($n_Q^0 \rightarrow 0$)によって, 以下に示すような目的の方程式を得る.

$$h_{CC}(r) = \exp(-\beta U_C^{id}(r)) - 1 \quad (1a), \quad h_{QC}(\mathbf{r}) = n_Q^{id}(\mathbf{r} \| U_Q^{id}) / n_Q^0 - 1 \quad (1b),$$

$$U_\alpha^{id}(r) = v_{\alpha C}(r) - \int d\mathbf{k} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \hat{\Gamma}_\alpha(k) \quad (\alpha = C \text{ or } Q) \quad (2a),$$

$$\hat{\Gamma}_C(k) = n_C^0 \hat{C}_{CC}(k) \hat{h}_{CC}(k) \quad (2b), \quad \hat{C}_{CC}(k) = \hat{h}_{CC}(k) / (1 + n_C^0 \hat{h}_{CC}(k)) \quad (2c),$$

$$\hat{\Gamma}_Q(k) = \hat{h}_{QC}(k) (\hat{\sigma}_{QQ}(k) - \hat{\sigma}_{QQ}^{id}(k)) / (\hat{\sigma}_{QQ}(k) \hat{\sigma}_{QQ}^{id}(k)) + n_C^0 \hat{C}_{CC}(k) \hat{h}_{QC}(k) / \hat{\sigma}_{QQ}(k) \quad (2d).$$

式(1a), (2a), (2b), (2c)は純溶媒の HNC 方程式であり, $h_{QC}(r)$ を含まないので, 独立に解いて $\hat{C}_{CC}(k)$ を用意しておく. 式(1b)の量子粒子の密度分布は, 式(2a),(2d)を外場とした時の中心

力場のシュレーディンガー方程式の束縛および連続状態(散乱波)の二乗を、理想量子統計に基づいて足し上げて計算する。本来、ポジトロンはフェルミディラック統計に従うが、ポジトロンは無限希釈極限を考えているので、ボルツマン分布を用いて足し上げる。これらの方程式を解いて得られた $h_{QC}(r)$ を使って $W_{QQ}(r)$ を計算し、その下でフーリエ経路積分モンテカルロ(FPIMC)法により $\sigma_{QQ}(r)$ を計算し、式(2a),(2d)を入力して再び積分方程式を解き、新しい $h_{QC}(r)$ を得る。この手続きを繰り返し自己無撞着な解を求める。

【計算および結果】 Xe 原子間はレナード・ジョーンズ(LJ)ポテンシャル, Xe-ポジトロン間は Miller 等により提案されたモデルポテンシャル[3]を用いた。ポテンシャルの深さは約二万 K であり, その引力は非常に強い。まず始めに $\sigma_{QQ}(r)$ を自由粒子の自己相関関数 $\sigma_{QQ}^{id}(r)$ に固定した場合 ($\sigma_{QQ}(r) = \sigma_{QQ}^{id}(r)$), すなわち影響汎関数の下で FPIMC 計算を実行して $\sigma_{QQ}(r)$ を更新するステップを行わない場合の計算を行った。計算は Xe の臨界温度 $T_c=289K$ より少し高温の $T=340K$ の等温線に沿い, 還元密度 $n_c^*=0.01, 0.10, 0.3, 0.50, 0.90$ に対して行った。どの密度もポジトロン束縛状態は一つも得られなかったため, $h_{QC}(r)$ は連続状態の散乱波のみから計算された。これは, ポジトロン質量が非常に軽いためだと考えられる。

図 1 および図 2 にそれぞれ, 量子-古典混合系の DFT および RISM/HNC 方程式による $g_{QC}(r) \equiv h_{QC}(r) + 1$ を示す。ここで DFT は低密度極限で厳密解を与える事を指摘しておく。1 Å 以下における両者の違いから, RISM はポジトロン束縛の量子的しめ込みを過小評価していることが分かる。Miller 等の提案した消滅率の表式[3]から, $g_{QC}(r)$ における短距離部分の寄与が重要であり, RISM は消滅率を過小評価する事が予想される。また, 密度 0.01 の比較から明らかなように, RISM はピークの高さを大幅に過小評価している。さらに, 0.3 以下の密度依存性は全く異なり, DFT は密度 0.1 でピークが最も高くなっているのに対して, RISM は 0.3 で最大となっている。これらの違いは消滅率の密度依存性に直接関わってくるであろう。当時は FPIMC 法と組み合わせて $\sigma_{QQ}(r)$ および $h_{QC}(r)$ を自己無撞着に決定した結果について報告し, 消滅率について議論する予定である。

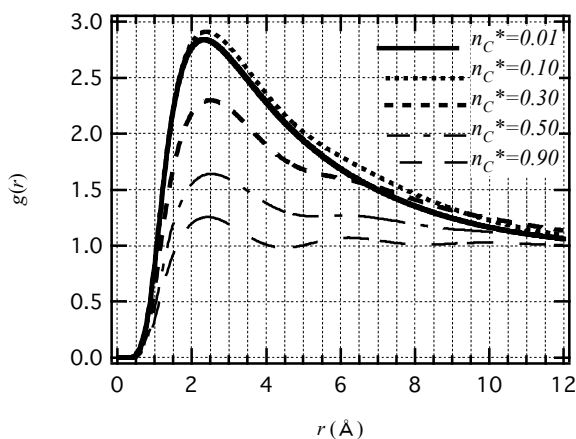


図 1. 量子-古典混合系の DFT による $g_{QC}(r)$

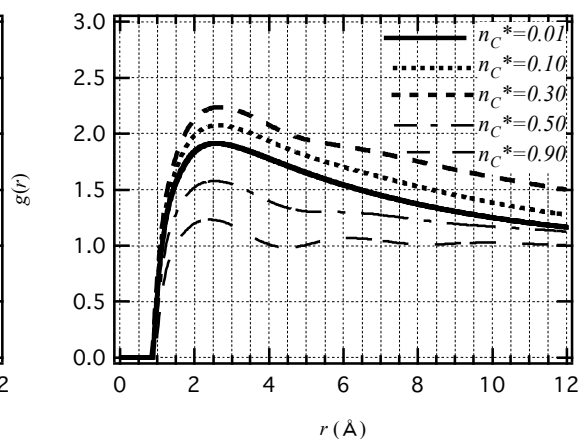


図 2. RISM/HNC 方程式による $g_{QC}(r)$

【参考文献】

- [1] T. Sumi and H. Sekino, J. Chem. Phys. **120**, 8185 (2004).
- [2] J. Chihara, Prog. Theor. Phys. **72**, 940 (1984).
- [3] G. A. Worrell and B. N. Miller, Phys. Rev. A **46**, 3380 (1992).