

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810007

研究課題名(和文) 電子の電気双極子モーメント探査にむけた高精度相対論的分子理論の開発

研究課題名(英文) Development of an accurate relativistic molecular theory toward the search for electron's electric dipole moment

研究代表者

阿部 穰里 (Abe, Minor)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：60534485

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：電子の電気双極子モーメント(電子EDM)は、宇宙の起源の謎を解くCP対称性破れを示す物理量として、その観測に期待が寄せられている。特に分子中の電子EDM観測に近年注目が集まっているが、測定値から電子EDMの値を抽出するためには、相対論的電子状態理論から有効電場という数値を計算することが必須である。本課題では、電子EDMのための相対論的分子理論として、高精度な4成分ディラック法による1,2電子励起結合クラスター法に基づいた有効電場を求める理論・プログラム開発を行った。さらに開発したプログラムを応用して、水銀ハロゲン分子が非常に大きな有効電場を持つことを明らかにし、新たな実験の候補分子を提案した。

研究成果の概要(英文)：The electric dipole moment of an electron (eEDM) is a quantity indicating the CP symmetry violation, an important phenomenon to explain the evolution of our universe. The measurement of eEDM especially in molecules attracts attention nowadays. In order to extract the eEDM value of the experimental observable, we need to calculate a quantity called the effective electric field ( $E_{\text{eff}}$ ), which can be only obtained by the relativistic molecular electronic theory. Hence, I established a program to calculate  $E_{\text{eff}}$  accurately based on the four-component Dirac method and the coupled-cluster singles and doubles (CCSD) method. I applied the program to some molecules and found that the mercury halides have very large  $E_{\text{eff}}$  and proposed them as the new better candidates for the eEDM experiment.

研究分野：理論化学

キーワード：電子EDM 相対論量子化学 CP対称性

### 1. 研究開始当初の背景

宇宙創生時、粒子と反粒子は同じ数だけ生成したと考えられている。しかし現在の宇宙空間には、粒子でできた物質が優勢となっており、反粒子でできた反物質は消滅してしまった。なぜ物質優勢になってしまったかという問題は、粒子と反粒子では物理法則がわずかに異なるという CP 対称性破れに起因していると考えられている。CP 対称性破れは小林・益川らによる標準模型で説明されているが、標準模型では対称性破れの程度が小さすぎるため、現在の宇宙空間での物質優勢のシナリオを完全には説明できていない。そのため標準模型を超えた新たな理論が多く提案されている。

電子のような素粒子において、電気双極子モーメント (Electric dipole moment: EDM) が生まれながらに存在するならば、時間反転対称性破れが生じていることと等価である。(図 1 参照) 時間反転 (T) 対称性破れは CPT 定理より CP 対称性破れを示唆する。したがってもし有限の EDM の値が実際に観測されれば、現在の宇宙空間において、反物質がほとんど消滅してしまった理由を解明する大きな手掛かりとなる。また現在提言されている多くの拡張理論に対しても、理論の確からしさを判定する指標として貴重な情報を与える。

このような目的から、電子を例とした素粒子の EDM を、原子や分子を対象としたレーザー分光実験で観測する研究が試みられている。特に分子を用いた実験は、原子より測定感度を数桁高めて観測できるため近年注目されている。分子中の電子 EDM ( $d_e$ ) は、分子の作る内部電場と  $d_e$  との相互作用として観測される。測定値から電子 EDM の値を求めるためには内部電場が形成する有効電場の値を知る必要があるが、これは相対論的な電子状態理論からしか求めることができない。

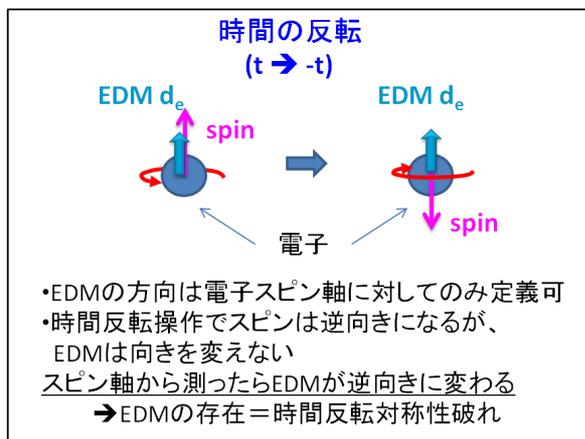


図 1 EDM と時間反転対称性破れ

### 2. 研究の目的

原子の EDM 探査における有効電場算出においては、4 成分 Dirac 法に基づいた結合クラスター法を用いた超高精度計算が行われている。しかし分子を用いた電子 EDM 探査の研究の歴史は浅く、これまで発表されている分子の有効電場を求める理論やプログラム開発には非常に多くの近似が含まれている。原子で実現されているような高精度な手法を、分子理論に展開することが急務である。そこで高精度な相対論的手法である 4 成分 Dirac 法をもとに、分子に対しても結合クラスター理論で電子状態を求め、有効電場を計算することのできる新たな理論・プログラム開発を行う。

プログラム開発後の応用計算として、まずは YbF 分子をターゲットとする。YbF 分子は、実験・計算の歴史が最も深く、申請当時最も高精度な EDM 測定がおこなわれている系であった。YbF 分子の有効電場に対して、今回開発する高精度理論を用いて、理論値を確定させることが目的となる。有効電場は対応する実験値が存在しない物性値であり直接理論と実験で答え合わせをすることができない。したがって相対論的結合クラスター法で得られた波動関数を用いて、超微細構造定数などの内部電場と関連のある物理量を求め実験値と比較することで、得られた波動関数の確からしさを確認する。YbF に引き続き、日本で EDM 測定に取り組もうとしている研究者らをサポートするため、FrSr 分子 (東大青木ら) BiO 分子 (東工大金森ら) の計算を行う。また有効電場が大きな分子ほど、測定感度が高くなるため、より大きな有効電場を持つ新たな分子を探すことも重要である。そこでどのような化学結合で有効電場が大きくなるのかを、量子化学的観点から考察する。

### 3. 研究の方法

多電子系での電子 EDM と、分子の内部に生じる電場との相互作用は図 2 中の式のように表わされる。ここで 行列はスピンの向きを表し、行列は相対論的な補正から生じている項である。

さらに図 3 にあげたような 3 つのアイデアを実現し、高精度な相対論的電子状態波動関数および有効電場計算のための理論・プログラム開発を行う。特に申請者はプログラム UTChem の相対論部分の開発者メンバーである。UTChem と、結合クラスター法が搭載されている DIRAC プログラムを併用することで、UTChem の利点である高い対称性を利用した高速計算が可能となる。高速化したプログラムを用いれば、より大きな基底関数を用いた、より高精度な計算が実現される。

## 理論計算で求めたい有効電場

$$\text{観測値} = -d_e \sum_i^{N_e} \langle \Psi | \beta_i \sigma_i \cdot \mathbf{E}_{\text{int}} | \Psi \rangle$$

$d_e$  : 1電子のもつEDM

$|\Psi\rangle$  : 4成分相対論による電子波動関数

$\mathbf{E}_{\text{int}}$  : 分子中の電子や原子核が形成する電場(内部電場)

$\beta, \sigma$  : Dirac行列、スピン行列

$N_e$  : 電子数

図2 有効電場の定義

## 本研究独自のアイデア

1. 既存の分子用の演算子よりも、より簡単で正確なDasの有効演算子<sup>2</sup>を用いる
2. 高精度な相対論的波動関数として原子系で達成されているDirac-Coulomb-結合クラスター法(DC-CCSD法)を用いる
3. UTChemとDIRAC、2つのプログラムを融合させ、2原子分子の高い対称性を生かした計算を実現(DIRACプログラム単体より、約10倍高速計算が可能)

図3 本研究独自のアイデア

## 4. 研究成果

### (1) プログラム開発

2013年度にプログラム作成の重点的な開発期間を設けて、Dirac-CCSD法で1電子演算子の期待値計算を行うプログラムを完成させた。さらに、超微細構造定数の演算子の原子軌道積分を開発することで、波動関数の精度を検証するのに必要な、超微細構造定数を求めるプログラムが完成した。

### (2) YbF分子

YbF分子はEDM測定においてもっとも長い歴史を持つ分子であり、有効電場計算のベンチマーク分子となっている。そこで開発したプログラムを用いて、YbF分子の有効電場を、DF法とCCSD法で決定し表1にまとめた。基底関数には非常に高精度な結果を与えるこ

とが知られている非縮約型 Dyall-QZ 基底を用いている。一般に量子化学分野で CCSD 計算をする際には、内殻電子からの励起配置を除外する凍結コア近似を行う。しかしながら有効電場は、重原子核近傍の電子状態に影響を受けるので、内殻電子を励起させた電子配置も重要になりうる。そこで電子相関に含める電子数を 49 電子、69 電子、79 電子と変化させて、内殻励起配置の影響を調べた。さらに有効電場は対応する実験値が存在しないため、得られた計算値の精度を直接は議論できない。そこで実験値が存在する類似の物性値として、分子の電気双極子モーメント PDM と、核スピンと電子スピンの相互作用定数である超微細構造定数を求めた。超微細構造定数については、ここでは分子軸に平行な成分のみを求めている。

まず、DF法でのPDMと超微細構造定数  $A_{J//}$  を実験値と比較すると、どちらもよい一致を示していない。これはどちらの物性に対しても、独立粒子近似では精度が不十分であることを示している。次にCCSD法の結果と比較すると、電子相関を考慮することで改善がみられている。特にCCSD法(79電子)では、凍結コア近似を用いずに79個あるYbF分子中のすべての電子に対して、電子励起配置を考慮した計算を行っているが、実験値に対するPDMと  $A_{J//}$  の誤差は、それぞれ8%と7%となっており、DFよりもよい一致を示している。したがってCCSD法(79電子)による有効電場の値23.1 GV/cm に関しても10%以内の誤差で計算値が求められていると考えられる。またYbF分子の実験論文で  $d_e$  の上限値として報告されている値  $10.5 \times 10^{-28} e \text{ cm}$  は、Kozlovらによる半経験的方法で求めた26 GV/cmの有効電場を用いている。これをより精度の高い我々の有効電場の値で計算し直すと、 $d_e$  の上限値は  $11.8 \times 10^{-28} e \text{ cm}$  に修正される。

表1 YbF分子における有効電場とその他の物性値

| 計算方法            | $E_{\text{eff}}$<br>(GV/cm) | PDM<br>(Debye) | $A_{J//}$<br>(MHz) |
|-----------------|-----------------------------|----------------|--------------------|
| DF              | 18.2                        | 3.21           | 6239               |
| CCSD<br>(49 電子) | 22.7                        | 3.59           | -                  |
| CCSD<br>(69 電子) | 23.1                        | 3.60           | -                  |
| CCSD<br>(79 電子) | 23.1                        | 3.60           | 7913               |
| 実験値             | -                           | 3.91(4)        | 7424(81)           |

### (3) HgX 分子(X=F, Cl, Br, I)

今まで測定対象とされていない分子に関しても、より大きな有効電場を持つ分子が存在しないか検討するために、ハロゲン化水銀分子の計算を行った。表 2 に示しているのは、非縮約 DyalI-DZ 基底を用いた DF 法および凍結コア近似を用いない CCSD 法で求めた有効電場の値である。どのハロゲンにおいても HgX 分子では、YbF 分子に比べて非常に大きな有効電場を示すことが明らかになった。これらの値は、ThO 分子の計算値 75.6 GV/cm を凌駕し、これまで報告されている分子の中で最大となっている。先に述べたように、有効電場が大きければ相互作用エネルギーも大きくなるため、観測がきわめて有利となる。

現在最小の上限値を観測している ThO 分子は、電子励起状態( $^3\Delta$ )を用いた測定であり、ラムゼー共鳴を測定する際の磁場との相互作用時間は、励起状態の寿命により制限される。一方 HgX 分子であれば、基底状態ですでに大きな有効電場が得られており、寿命の問題を気にしなくてよい。また Hg 原子と Br 原子においては、レーザー冷却による磁気光トラップに成功しており、これらの原子から光会合を用いて分子を作成すれば、超低温冷却分子として高感度に相互作用エネルギーが測定可能である。

さらに HgX 分子は極性が強く分子内の電気双極子モーメント PDM も比較的大きい。実は分子を用いた測定では、分子を配向させて分子軸の正・負方向に磁場を印加させる必要がある。したがって電子 EDM と相互作用させるためではなく、分子を整列させるために外部電場が必要である。小さな外部電場で分子が配向できる方が望ましく、そのためには小さい回転定数で大きな PDM を持つ分子が有利である。その点においては HgBr、HgCl がよい候補となっている。以上の観点から、HgX 分子は今後の EDM 測定において極めて有力な候補であるといえる。

表 2 HgX 分子における有効電場 (GV/cm)

| 計算方法 | HgF   | HgCl  | HgBr  | HgI   |
|------|-------|-------|-------|-------|
| DF   | 104.3 | 103.6 | 97.9  | 96.9  |
| CCSD | 115.4 | 113.6 | 109.3 | 109.3 |

### (4) FrSr 分子、BiO 分子

国内の電子 EDM 実験で興味を持たれている FrSr 分子および BiO 分子については、詳細な電子状態計算および有効電場計算が終了しており、現在投降論文の執筆中となっている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

- . V. S. Prasanna, S. Sreerexha, M. Abe, V. M. Bannur, and B. P. Das. “Permanent

electric dipole moments of alkaline-earth-metal monofluorides: Interplay of relativistic and correlation effects”, *Physical Review A* **93**, 042504 (2016). 査読あり

DOI: 10.1103/PhysRevA.93.042504

A. Sunaga, M. Abe, M. Hada, B. P. Das. “Relativistic coupled-cluster calculation of the electron-nucleus scalar-pseudoscalar interaction constant  $W_s$  in YbF”, *Phys. Rev. A* **93**, 042507 (2016). 査読あり

DOI: 10.1103/PhysRevA.93.042507.

V. S. Prasanna, A. C. Vutha, M. Abe, and B. P. Das “Mercury Monohalides: Suitability for Electron Electric Dipole Moment Searches”, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 183001 (2015). 査読あり

DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.183001.

S. Prasanna, M. Abe, and B. P. Das “Permanent electric dipole moment of strontium monofluoride as a test of the accuracy of a relativistic coupled-cluster method”, *Phys. Rev. A.* **90**, 052507 (2014). 査読あり

DOI:10.1103/PhysRevA.90.052507.

M. Abe, et al. “Application of a Relativistic Coupled-Cluster Theory to the Effective Electric Field in YbF”, *Phys. Rev. A.* **90**, 022501, (2014). 査読あり

DOI: 10.1103/PhysRevA.90.022501.

[学会発表](計 15 件)

M. Abe

“Relativistic molecular structure calculations for the detection of CP violation”

Symposium: New Generation Quantum Theory -Particle Physics, Cosmology, and Chemistry-, Mar. 7-9, 2016, 京都大学 吉田キャンパス(京都府・京都市).

A. Sunaga, M. Abe, B. P. Das, M. Hada “Quantum-Chemical calculations of the scalar-pseudoscalar interaction in heteronuclear diatomic molecules” 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Dec.15-20, 2015, Honolulu, USA.

A. Sunaga, M. Abe, B. P. Das, M. Hada “Why HgF has Larger  $W_s$  than other XF molecules”

Fundamental Physics Using Atoms (FPUA2015), Nov.30-Dec.1, 2015, 理化

学研究所 (埼玉県・和光市).

M. Abe

“Relativistic molecular orbital theory for CP violation”

Fundamental Physics Using Atoms (FPUA2015), Nov.30-Dec.1, 2015, 理化学研究所 (埼玉県・和光市).

阿部 穰里

“C P 対称性破れ検出のための相対論的分子理論の開発”

原子衝突学会第 40 回年会、2015 年 9 月 28-30 日、首都大学東京国際交流会館 (東京都・八王子市).

砂賀彩光, 阿部穰里, Das Bhanu, 波田雅彦

“異核 2 原子分子における scalar-pseudoscalar 相互作用の量子化学的研究”

第 9 回分子科学討論会、2015 年 9 月 16-19 日、東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都・目黒区).

A. Sunaga, M. Abe, M. Hada

“Quantum-Chemical calculations of the scalar-pseudoscalar interaction in heteronuclear diatomic molecules”

Exploring Fundamental Physics using Atomic Systems (EFPAS2015), May 6-8, 2015, K. R. Ramanathan Auditorium, Ahmedabad, India.

M. Abe et al.

“Molecular four-component relativistic coupled cluster method for the determination of the electron’s EDM”

Exploring Fundamental Physics using Atomic Systems (EFPAS2015), May 6-8, 2015, K. R. Ramanathan Auditorium, Ahmedabad, India.

M. Abe et al.

“Contribution of Relativistic Quantum Chemistry to Electron’s Electric dipole moment for CP violation”

11th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE2015), Mar. 20-23, 2015, Metropolitan Hotel, Athens, Greece.

M. Abe

“Application of a Relativistic Coupled-Cluster Theory to the Effective Electric Field in YbF”

11th International Conference on Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics (REHE-2014), Sep. 20-24, 2014, Smolenice Castle near Bratislava, Slovakia.

阿部穰里 等

“Application of a Relativistic Coupled-Cluster Theory to the Effective Electric Field in YbF”

第 17 回理論化学討論会、2014 年 5 月 22-24 日、名古屋大学 ES 総合館 (愛知県・名古屋市).

M. Abe et al.

“Relativistic coupled cluster studies for electron’s electric dipole moment arising from Charge-Parity violation”

5th Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Dec.2-6, 2013, Todai-ji Culture Center, Nara, Japan (奈良県・奈良市).

M. Abe et al.

“Relativistic coupled cluster calculations for electron’s electric dipole moment arising from Charge-Parity violation 電子 EDM 探査に向けた相対論的電子状態理論の開発”

第 13 回大つくば物理化学セミナー、2013 年 11 月 15-16 日、城西大学 鋸南セミナーハウス (千葉県・安房郡).

M. Abe et al.

“Molecular orbital calculations for electron’s electric dipole moment (EDM) based on four-component Dirac-Coulomb Coupled Cluster method”

7th Molecular Quantum Mechanics2013, Jun.2-7, 2013, Lugano, Switzerland.

阿部穰里 等

“電子の電気双極子モーメント (EDM) 探査のための 4 成分相対論的分子理論法の確立と応用”

第 16 回理論化学討論会、2013 年 5 月 15-17 日、福岡市健康づくりサポートセンター (福岡県・福岡市).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

阿部 穰里 (ABE, Minori)

首都大学東京・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：60534485

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし