

液体ヘリウム中の中性励起原子

物性研 鈴 村 順 三

(1月24日受理)

液体ヘリウム中の励起されたHe 原子のエネルギー準位を，この原子のまわりに「泡」をつくると考えて計算する。励起状態間の遷移スペクトル， $2^3S \rightarrow 2^3P$ ， $2^3P \rightarrow 2^3S$ が，希薄ガスのヘリウムの吸収スペクトル，放射スペクトルから，どの程度シフトするか計算して，このシフトが，液体ヘリウムの圧力にどのように依存するか調べる。

§ 1. 序 論

液体ヘリウム中の原子は，互いに近づくと強い反発作用をし，遠ざかると弱い引力をもっている。この強い反発作用のために，互いの原子は，原子間隔が，数Å以内には，近づくことができず，He 原子は，ハード・コアをもつと考えてよい。この反発作用は，スードポテンシャルという概念を用いて記述することができる。このポテンシャルは，あるHe 原子が，まわりのHe 原子に対して感じる有効ポテンシャルである。それが反発力になるのは電子がまわりのHe 中に入っているには，その波動関数が，相手のHe 原子中の電子の波動関数と直交しなければならないためである。入射電子とコアの電子の対称性が異なれば，このような反発力はない。

圧力が数気圧の液体He 中に，一ヶ電子が，余分に存在する時，この余分の電子が，半径 $1.5 \text{ \AA}$ 程度の球の「泡」をつくり，まわりのHe 原子は，この中へ入いり込めないことは，実験的にも，理論的にも研究されてきた¹⁾。

まわりのHe 原子の振動の速さが，「泡」中の電子の速さに比べて，十分遅いので，まわりのHe 原子は，「泡」中の電子により，たえずはじきだされ，「泡」の中へ入いり込むことができない。「泡」の半径は，「泡」中の電子の零点エネルギーと，圧力のある液体中に，「泡」をつくるエネルギーの和を最小にすることにより，ほぼ決まる。

今、考えようとしている問題は、第1には液体 He 中のある He 原子が、準安定状態である 2^3S , 2^3P に励起されている場合、そのエネルギー準位が、希薄ガス中の値に比べて、どの程度シフトするかということである。第2には J.C. Hill²⁾ 等の実験によると、圧力が、0.09気圧の液体 He 中の励起状態 2^3S , 2^3P 間の吸収、放射スペクトルは、希薄ガスの He 原子のスペクトルから、 $2^3S \rightarrow 2^3P$ では、 $(0 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $2^3P \rightarrow 2^3S$ では、 $(-68 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ だけシフトしているが、これを説明することである。第3には、このシフトが、液体 He の圧力とともに、どのように変化するかを、調べることである。

Hill 等の実験に対して、A.P. Hickman 等³⁾は、「泡」のモデルを用いて説明している。中性励起原子も、自分のまわりに、「泡」を作ると考えるのである。まわりの He 原子の、スード・ポテンシャルの場を、Hiroike⁴⁾と同じ扱い方をして、これを従来の泡理論における零点エネルギーにおきかえる。

彼らの計算は、圧力が、0.09気圧の場合、球を作る体積のエネルギーよりは、表面張力によるエネルギーの方が、半径を決めるのに大きく影響していることも示している。この計算の結果、 $2^3S \rightarrow 2^3P$ の吸収スペクトルは、一応説明できるが、 $2^3P \rightarrow 2^3S$ の放射スペクトルを定量的に説明するのは、困難であるように思われる。その原因は、 2^3S , 2^3P のエネルギーシフトを正確に求めなかったことと、 2^3P の場合の「泡」の形として、回転楕円体に近い形をとったので、本当のエネルギー最小値を与えていないためだと考えられる。

ここでは、 2^3S , 2^3P のエネルギーを、モデルポテンシャルを用いて、正確に計算する。これは、 $2^3P \rightarrow 2^3S$ の放射スペクトルを計算する時、§3で述べるが、重要であることがわかる。

この「泡」のモデルが、よい近似であるかどうかは、球の表面の He の密度の変化の巾と球の半径の比に依存する。その巾は、Hiroike等の計算によれば、 $2 \sim 3 \text{ a.u.}$ であり、後の計算でわかるように、半径は、 $10 \sim 15 \text{ a.u.}$ であることから、ほぼよい近似であろう。

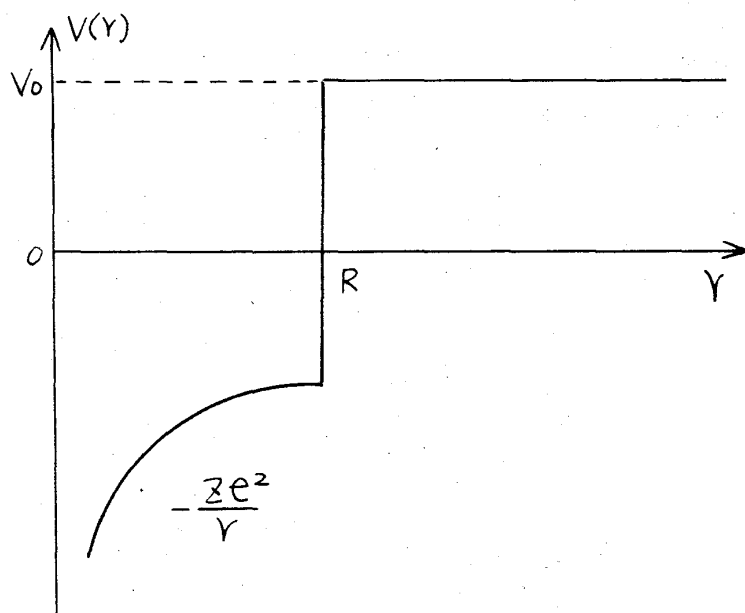
§ 2. $2^3S, 2^3P$ のエネルギー準位

「泡」中の He のエネルギー準位は、まわりの He と相互作用するため、希薄ガスの準位からシフトする。このエネルギーシフトを計算すれば、「泡」の半径を決めることができる。「泡」中の電子は、まわりの He から、スードポテンシャルによって、強い反発力を受けるため、「泡」の外へ出ることができないので「泡」の外では平均化されたポテンシャルの壁があるのと同じと、考えることができる。

このモデルによって直接シュレディンガー方程式を解いて、エネルギーシフト ΔE を、以下に述べる意味で、数%の誤差で求めることができる。2電子系の解を直接に求めるのは困難であるから、まず1電子の場合を考える。

右図のように、「泡」の中では、クーロン場、外では、平均化されたポテンシャルを受けているとしてエネルギーシフト

ΔE を中心電荷 Z の関数として求め、2電子系であることの効果は、 Z として適当な有効電荷を代入することによって考慮に入れる。「泡」は球形であるとして、その中を



運動する1つの電子のポテンシャルを

$$V(r) = -\frac{Z}{r} e^2 \quad (\text{但し } r \leq R), \quad V(r) = V_0 \quad (\text{但し } r > R) \quad (1)$$

とおく。 V_0 は平均化されたスードポテンシャルで、 Z は中心電荷である。

$$\rho = 2 \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} r, \quad \lambda = \frac{Z e^2}{\hbar^2} \sqrt{\frac{m}{2|E|}} \quad (2)$$

と変数を変換して、シュレディンガー方程式を解く。動径部分の波動関数を、 $R_{\lambda\ell}(\rho)$ ($r \leq R$), $h_{\ell}^{(1)}(ikr)$ ($r > R$), (但し、 $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 + |E|)}$)

とすると解は,

$$h_0^{(1)}(iZ) = -\frac{1}{Z} e^{-Z}, \quad h_1^{(1)}(iZ) = i \left(\frac{1}{Z} + \frac{1}{Z^2} \right) e^{-Z} \quad (3)$$

$$R_{\lambda\ell}(\rho) \propto \rho^\ell (a_0 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots)$$

$$a_{\nu+1} = \frac{\nu + \ell + 1 - \lambda}{(\nu + 1)(\nu + 2\ell + 2)} a_\nu \quad (3)'$$

で与えられる。エネルギー固有値 λ は, $r = R$ での境界条件

$$\left. \frac{d}{dr} \log R_{\lambda\ell} \right|_{r=R} = \left. \frac{d}{dr} \log h_\ell^{(1)} \right|_{r=R} \quad (4)$$

より求めることができる。(4)の両辺の $|E|$ を, $R \rightarrow \infty$ の時の値 E^0 でおきかえて計算しても, 後でわかるように, シフト $\Delta E (= E - E^0)$ は, (4)を正確に求めた解と比較して, 数%以内の誤差である。1S のエネルギーは,

$$\lambda = 1 + A, \quad (A \ll 1), \quad \rho = \frac{2Z}{a_0} r \quad (5)$$

$$v = V_0 \cdot \frac{2a_0}{Z^2 e^2}, \quad Z = \frac{\rho}{2} \sqrt{1+v}, \quad a_0: \text{Bohr 半径}$$

とにおいて, エネルギーシフト ΔE_{1S} は,

$$R_{1S} \propto e^{-\frac{\rho}{2}} (1 - A \int_0^\rho \frac{e^x - 1 - x}{x^2} dx) \quad (6)$$

$$A = \left\{ \frac{1}{2} (\sqrt{1+v} - 1) + \frac{1}{\rho} \right\}$$

$$\times \frac{1}{\frac{e^\rho - 1 - \rho}{\rho^2} + \left[\int_0^\rho \frac{e^x - 1 - x}{x^2} dx \right] \left\{ \frac{1}{2} (\sqrt{1+v} - 1) + \frac{1}{\rho} \right\}} \bigg|_{r=R} \quad (7)$$

$$\Delta E_{1S} = E_{1S} - E_{1S}^0 = \frac{Z^2 e^2}{2a_0} \cdot 2A \quad (A \ll 1) \quad (8)$$

2S のエネルギーも同様にして、

$$\lambda = 2 + A' \quad , \quad \rho = \frac{Z r}{a_0} \quad (9)$$

と置いて計算すると、

$$R_{2S} \propto e^{-\frac{\rho}{2}} \left[1 - \frac{\rho}{2} + A' \left\{ \alpha(\rho) \rho^{-3} e^{\rho} - \frac{\rho}{2} \right\} \right] \quad (10)$$

$$A' = \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\rho} \right) \left(\sqrt{1+4v} - 1 + \frac{2}{\rho} \right) + \frac{1}{2\rho} \right\} \\ \times \frac{1}{\alpha(\rho) + \beta(\rho) \left[\frac{1}{\rho} + \frac{1}{2} (\sqrt{1+4v} - 1) \right]} \times \rho^4 e^{-\rho} \bigg|_{r=R} \quad (11)$$

$$\alpha(\rho) \equiv \rho^3 e^{-\rho} \int_0^\rho \frac{e^x - 1 - x - \frac{x^2}{2}}{x^3} dx \quad (12)$$

$$\beta(\rho) \equiv \rho^3 e^{-\rho} \int_0^\rho \alpha(x) dx$$

$$4E_{2S} = E_{2S} - E_{2S}^0 = \frac{Z^2 e^2}{2 a_0} \cdot \frac{1}{4} A' \quad (A' \ll 1) \quad (13)$$

2P のエネルギーも同様にして、

$$\lambda = 2 + A'' \quad , \quad \rho = \frac{Z}{a_0} r \quad (14)$$

$$R_{2P} \propto e^{-\frac{\rho}{2}} \rho \left\{ 1 - A'' \frac{3!}{\rho} \gamma(\rho) \rho^{-4} e^{\rho} \right\} \quad (15)$$

$$\gamma(\rho) \equiv \rho^4 e^{-\rho} \int_0^\rho \frac{e^x - 1 - x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6}}{x^4} dx \quad (16)$$

$$A'' = \frac{1}{3!} \left\{ \frac{3}{\rho} + \frac{1}{2} (\sqrt{1+4v} - 1) - \frac{\sqrt{1+4v}}{\rho \sqrt{1+4v} + 2} \right\} \quad (17)$$

$$\times \frac{1}{1 + \gamma(\rho) \left[\frac{3}{\rho} + \frac{1}{2} (\sqrt{1+4v} - 1) - \frac{\sqrt{1+4v}}{\rho \sqrt{1+4v} + 2} \right]} \times \rho^4 e^{-\rho} \Big|_{r=R}$$

$$\Delta E_{2P} = E_{2P} - E_{2P}^0 = \frac{Z^2 e^2}{2a_0} \frac{1}{4} A'' \quad (A'' \ll 1) \quad (18)$$

但し、 $\alpha(\rho), \beta(\rho), \gamma(\rho)$ は $10 \leq \rho \leq 20$ で $1 \sim 2$ の値である。このようにして(1)のポテンシャルの1電子エネルギー、 $E = E_0 + \Delta E$ を計算することができた。

ところで、自由 He 原子のエネルギー準位は、H. Bethe等⁵⁾の教科書によれば、有効電荷を用いて変分計算することにより、3%程度の誤差で実験値を再現することができる。1¹Sでは、 $Z = \frac{27}{16}$ である。2³Sの場合は、外側の有効電荷を Z_0 、内側の有効電荷を Z_1 とすれば、波動関数の空間部分を反対称化して変分することにより $Z_1 = 2.04, Z_0 = 1.19$ である。2³Pも同様にして、 $Z_1 = 2.00, Z_0 = 1.09$ である。このようにして計算した自由な He 原子の有効電荷が、(1)のようにポテンシャルを修正した時受ける変化は、(10), (15)の波動関数、又は(13), (18)のエネルギー準位のシフトをみて分かるように A', A'' のオーダー ($\sim \frac{1}{1000}$) であり、無視できる。又、内側の電子によるエネルギーシフトは、(5), (8), (9), (13), (14), (18) より、外側の電子のシフトに比べて無視できる。2³S, 2³Pの実際のエネルギーシフトは、(13), (18)に各々、 $Z = 1.19, Z = 1.09$ を代入すれば、求められる。

しかし、具体的にシフトを求めるには、平均化されたポテンシャル V_0 と、半径を決めなければいけない。 V_0 については、付録 I で論じるが、スード・ポテンシャルを He の原子間隔の大きさに平均して $0.15 a.u.$ 程度にとる。

次に半径を決める。全エネルギーとしてはエネルギーシフト ΔE の他に、圧力・体積による E_{pr} 、表面張力による E_s 、ファン・デル・ワールス力による

E_d がある。 E_d は $E_d = \frac{C_i}{R^3} \rho_0 \cdot \frac{1}{3}$ で与えられる。但し ρ_0 は、まわりの He の密度で、 $2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、 $C_{2S} \simeq 29 \text{ a.u.}$ 、 $C_{2P} \simeq 50 \text{ a.u.}$ ⁷⁾ である。その他のエネルギーは、

$$E_c = E_{pr} + E_s = P \cdot \frac{4\pi}{3} R^3 + T \cdot 4\pi R^2 \quad (19)$$

で、 P は圧力で、 $T \simeq 0.36 \text{ erg cm}^{-2}$ ⁸⁾ (実験値) である。これは、球の場合であるが、これからの計算では、表面張力 T は、 2^3S でも、 2^3P でも又、球でなくても変化しないとする。よって全エネルギー (i は S 又は P)

$$E_{t,2i} = 4E_{2i} + E_d + E_c \quad (20)$$

を最小にするという条件から、 R が求まる。

ここで決まる R の意味は、その外でまわりの He の密度が一定になるとする平均的な半径のことである。実際、球の表面で、He の密度は、数 a_0 で一定値になる程度の勾配を持っている。しかし、 E に関して、(1) におきかえても、ほとんど変わらない。

§ 3. 圧力が 0.09 気圧の場合の 2^3S 、 2^3P 遷移スペクトル

a) $2^3S \rightarrow 2^3P$ の吸収スペクトル

自由な He 原子の場合は、計算されていて、 9165 cm^{-1} である。実際の液体ヘリウムでは、まわりの He 原子との相互作用のためシフトすることは、十分考えられる。 2^3S の $2S$ 電子は、密度の方向依存性をもっていないから「泡」の安定状態は、球であると考えることができる。 2^3S 状態が、電磁波を吸って、 2^3S に遷移する時間は、まわりの He の振動する周期に比べて十分短いので、遷移直後の 2^3P も又同じ大きさの球と考えてよい。スペクトルのシフトは (20) の差できまるが、同じ形で遷移するので、 E_c はシフトに影響しない。計算結果は、 $R = 13.2 a_0$ で

$$4E_{2^3S} \doteq 3.6 \times 10^{-15} \text{ erg}, \quad 4E_{2^3P} \doteq 3.5 \times 10^{-15} \text{ erg}$$

$$E_{d2^3S} \doteq -3 \times 10^{-16} \text{ erg}, \quad E_{d2^3P} \doteq -5 \times 10^{-16} \text{ erg}$$

$$\Delta E_{2^3S \rightarrow 2^3P} \doteq -1 \times 10^{-16} \text{ erg} \quad (21)$$

これは、実験値 $(0 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ 、又は $(0 \pm 10) \times 10^{-16} \text{ erg}$ とよく一致している。(1)のポテンシャルで1電子のシフトは、(13),(18)からわかるように、仮に有効電荷が同じだとすると、同じ半径の球の場合、 $\Delta E_{2^3P} \simeq 0.4 \Delta E_{2^3S}$ である。これは、1電子の場合、2P電子の方が、2S電子より内に多く存在しているからである。しかし、実際のHeの2P電子は $Z=1.09$ 、2S電子は $Z=1.19$ から明らかなように、2P電子の方が内の1S電子との相互作用の結果、2S電子より多く外に押しやられるので、上のことと打ち消しあって同じ程度に V_0 の影響を受けることになり、結果として(21)を導く。

b) $2^3P \rightarrow 2^3S$ の放射スペクトルのシフト

自由なHe原子におけるスペクトルは 9165 cm^{-1} である。これからのシフトは、 2^3S の「泡」が球である場合とは異なって、 2^3P の「泡」はひずんでいる方が安定であるため、吸収スペクトルのシフトと異なることが期待される。2P状態は、Z方向の角運動量が異なる3つの波動関数の線形結合で、 $\phi = C_1 \phi_1 + C_0 \phi_0 + C_{-1} \phi_{-1}$ ($C_i, i=1, 0, -1$ は定数)と表わされるであろう。実験では、160 keVの電子を液体ヘリウムに打ちこんで基底状態から、一旦種々の励起状態が生じ、それがまわりのHeと強く相互作用した後、安定な 2^3P 原子の「泡」に落ち着くと考えられる。その結果、全体のエネルギー(20)を、最小にするような状態が実現されると考えても良さそうである。簡単のために、 $Y_{1,1}, Y_{1,0}$ の線形結合が最小になるように C_1, C_0 の比を決める。 E_c は、(19)を応用して、

$$E_c = \langle \phi_i | H_c | \phi_i \rangle = T \int R^2(\phi_i) d\Omega + P \frac{1}{3} \int R^3(\phi_i) d\Omega$$

但し、 $R(\phi)$ は、 ϕ_i ($i=0, 1$)の状態が安定になる時の角度に依存する半径である。 $C^2 = 1-t, C_0^2 = t, 0 \leq t \leq 1$ 、とにおいて、 $\Delta E_{2i} \ll E_c$ (i はS又はP)より、(19)を求めると、

$$(1-t) E_{c,1,1} + t E_{c,1,0} + 2 \sqrt{t(1-t)} \langle \phi_1 | H_c | \phi_0 \rangle$$

ϕ_1 による「泡」はドーナツ型, ϕ_0 はラグビーボール型であることから, $E_{c,1,1} > E_{c,1,0}$ がわかるので, 上式は $t=1$ で最小値を持つ。但し

$$\langle \phi_1 | H_c | \phi_0 \rangle \simeq \sqrt{E_{c,1,1} E_{c,1,0}}$$

を用いた。このことから, 2^3P の状態は $Y_{1,0}(\theta, \varphi)$ が実現されている。この「泡」は, θ 方向に依存するゆがんだ形をしている。この場合, (13), (18) は修正される必要がある。付録 II より, ゆがみが大きくないとすれば, $x = \cos \theta$ として

$$\begin{aligned} 4E_{2^3P} = & \frac{Z^2 e^2}{8a_0} \cdot \frac{1}{3!} \int_0^1 dx \, 3x^2 \left\{ \frac{3}{\rho} + \frac{1}{2}(\sqrt{1+4v}-1) - \frac{\sqrt{1+4v}}{\rho\sqrt{1+4v}+2} \right\} \\ & \times \frac{\rho^4 e^{-\rho}}{1+\gamma(\rho) \left\{ \frac{3}{\rho} + \frac{1}{2}(\sqrt{1+4v}-1) - \frac{\sqrt{1+4v}}{\rho\sqrt{1+4v}+2} \right\}} \end{aligned} \quad (22)$$

但し, $\rho = 1.09R/a_0$, R は x に依存している。

$$\begin{aligned} 4E_{2^3S} = & \frac{Z^2 e^2}{8a_0} \int_0^1 dx \left\{ \frac{1}{\rho} \left(1 - \frac{1}{\rho} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\rho} \right) (\sqrt{1-4v}-1) \right. \\ & \times \left. \frac{\rho^4 e^{-\rho}}{\alpha(\rho) + \beta(\rho) \left\{ \frac{1}{\rho} + \frac{1}{2}(\sqrt{1+4v}-1) \right\}} \right\} \end{aligned} \quad (23)$$

但し, $\rho = 1.19R/a_0$, R は x に依存している。簡単のために, (22), (23) を

$$4E_{2^3P} \simeq \frac{Z^2 e^2}{8a_0} \int_0^1 dx \, x^2 \rho^3 e^{-\rho} \quad (22)'$$

$$4E_{2^3S} \simeq \frac{Z^2 e^2}{8a_0} \int_0^1 dx \, \frac{1}{\alpha(\rho)} \rho^3 e^{-\rho} \quad (23)'$$

と近似する。この近似は, $4E$ を計算する場合 10% 以内で正しい (付録 II)。 $4E_{2^3P \rightarrow 2^3S}$ を, 計算する場合, $4E_{2^3P} \propto \rho^3 e^{-\rho}$ と, $4E_{2^3P}$ と $4E_{2^3S}$ の比が, 重要である。

全エネルギーを最小にする条件から「泡」の形を決める。 $p=0.09$ 気圧では,

鈴木順三

$E_{pr} \ll E_s$ がわかるので，形を決める式は， $\rho = 1.09 R/a_0$ より

$$E_s \simeq T \cdot 4\pi \frac{a_0^2}{Z^2} \int_0^1 dx \rho^2 \quad (24)$$

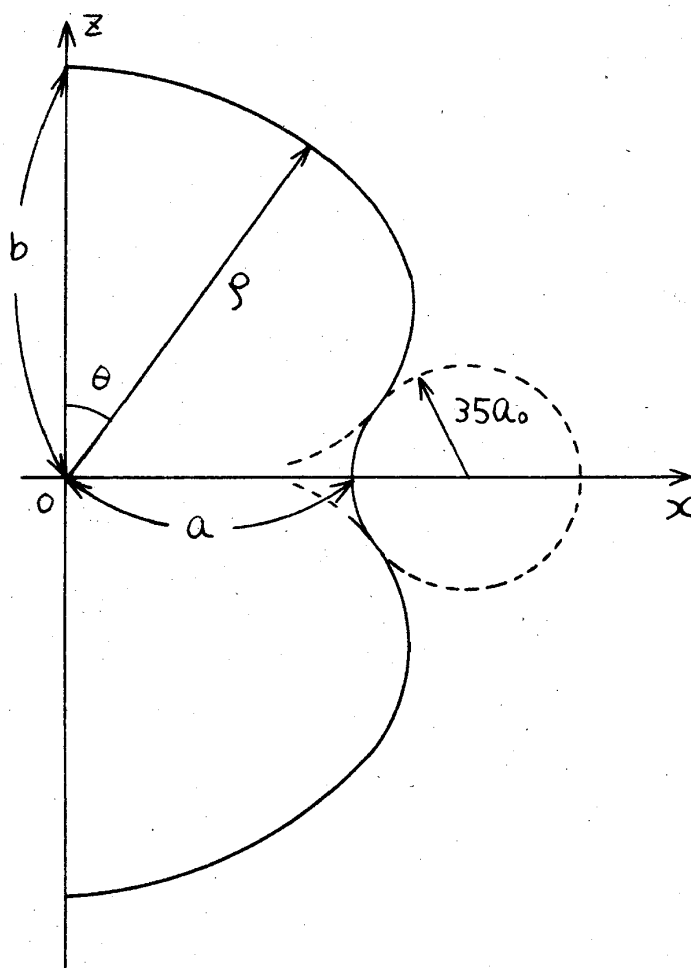
$$x^{-2} = \frac{Z^2 e^2}{8 a_0} \cdot \frac{Z^2}{T a_0^2 8\pi} \left(1 - \frac{3}{\rho}\right) \rho^2 e^{-\rho} \quad (25)$$

を得る。但し， $4E_{2^3P} + E_s$ を ρ で変分した。

しかし，右図から，わかるように，この「泡」は， $\theta \simeq \frac{\pi}{2}$ で，鋭いくびれがあるので，実際の He 中のものとは異なっている。なぜなら，まわりの He は，半径 $3.5 a_0$ 程度の空間で，零点運動をしているので，半径を小さくして，このくびれの中へはいり込むには，かなり損をする。実際の「泡」の境界は，図の実線のようにになっているのであろう。計算すると，短軸を a ，長軸を b として，

$$a = 9.8 a_0, \quad b = 143 a_0$$

$$E_s \simeq 194 \times 10^{-15} \text{ erg.}$$



$$4E_{2^3P} \simeq 34 \times 10^{-15} \text{ erg} \quad (26)$$

$2^3P \rightarrow 2^3S$ も，遷移の直前，直後は，同じ形であると考え，(23) で， $\rho = 1.19 R/a_0$ を代入して

$$4E_{2^3S} \simeq 16.9 \times 10^{-15} \text{ erg} \quad (27)$$

を得る。ファン・デル・ワールス力による、 $|E_{d2^3S} - E_{d2^3P}|$ は、多くて数 K ($1K \simeq 1.38 \times 10^{-16}$ erg) なので、実験誤差にはいっていることを考えて、無視する。(26), (27) より、放射スペクトルのシフト

$$\Delta E_{2^3P} \simeq -1.35 \times 10^{-15} \text{ erg} \simeq -68 \text{ cm}^{-1} \quad (28)$$

を得る。実験値 (-68 ± 5) cm^{-1} とよく一致している。このようにして、 2^3P は $Y_{1,0}$ の状態であると考えて実験を説明できた。仮に、 2^3P が、 $Y_{1\pm 1}$ として同様の計算をすると、 -5 cm^{-1} 以内のレッドシフトであることがわかる。

§ 4. 2^3S , 2^3P の遷移スペクトルの圧力依存性

a) $2^3S \rightarrow 2^3P$ のスペクトルのシフト

(20) の E_c の項の中で E_{pr} 項が、 E_s に比べて無視できなくなる圧力は、10 気圧程度である。しかし、 $\Delta E \propto \rho^3 e^{-\rho}$ であるから、圧力が大きくなっても、半径 R は著しく変化しないことがわかる。すなわち ΔE と P は、ほぼ比例している。 P 気圧の時のシフトは、

$$\Delta E(P) \simeq (-1 - 0.3 P) \times 10^{-16} \text{ erg} \quad (29)$$

で与えられるが、20 気圧でも、実験誤差内である。

b) $2^3P \rightarrow 2^3S$ のスペクトルのシフト

放射スペクトルのシフトが、a) に比べて、大きいのは、「泡」の形が形でないからである。 ΔE_{2^3P} では、 $\cos^3 \theta$ という因子を含んでいるので、 ΔE_{2^3S} のように、そのまま短軸の影響を受けないので、 70 cm^{-1} 程度のレッドシフトになる。圧力を大きくしてゆくと、短軸は、 $9.8 a_0$ からさらに小さくなるが、この値により、 $\Delta E_{2^3P \rightarrow 2^3S}$ は、ほぼ決まる。 P が 0.09, 10, 25, 100 気圧の時の $\Delta E_{2^3P \rightarrow 2^3S}$ は、10% の誤差内で、下表のごとくである。

p気圧	ΔE_{2^3S} $\times 10^{-15}$ erg	ΔE_{2^3P} $\times 10^{-15}$ erg	$\Delta E_{2^3P \rightarrow 2^3S}$ $\times 10^{-15}$ erg	$b \times a_0$	$a \times a_0$	$\Delta E_{2^3P \rightarrow 2^3S}$ cm^{-1}
0.09	16.9	3.4	-13.5	14.3	9.8	-68
1	18.2	3.8	-14.5	14.2	9.7	-73
10	28.4	5.8	-22.6	13.6	9.3	-114
25	44.0	11.6	-32.4	12.9	8.9	-167
100	103.2	25.4	-77.8	11.9	7.8	-393

この計算では、圧力の項も考えて、

$$x^2 \frac{Z^2 e^2}{8 a_0} \left(1 - \frac{3}{\rho}\right) \rho^3 e^{-\rho} = T \frac{8\pi a_0}{Z^2} \rho + 4\pi \frac{a_0^3}{Z^3} \rho^2 P \quad (25)'$$

を用いて「泡」の形を決めた。 $|E_{d2^3P} - E_{d2^3S}|$ は、多くて 3 cm^{-1} なので無視した。(29)と同様に

$$\Delta E(P) = \Delta E_{2^3P} - \Delta E_{2^3S} \simeq (-68 - K(P) \cdot P) \text{ cm}^{-1} \quad (30)$$

とおき、上表と比較して、 $K(P)$ は5～3程度であることがわかる。

§ 5. むすび

液体ヘリウム中の中性励起状態である 2^3S , 2^3P のエネルギー準位を、「泡」のモデルで計算することにより、 2^3S , 2^3P 間の遷移スペクトルを説明することができた。圧力を大きくすると、遷移スペクトルは、自由な He の遷移スペクトルに比べて、レッドシフトが、増大する傾向にあることがわかった。

他の励起状態についても、(1)～(18)のように同様に計算することができる。高い励起状態になるにつれて、「泡」の大きさは、増大し、余分な電子1ヶがつくる「泡」の大きさに近づくであろう。

表面張力に関する、Hiroike 等のミクロな計算値と、マクロな実験値と数10%異なっている。しかし、彼らの R_0 を、(1)で示したような平均値の R に置きかえることによって、表面張力として、 0.36 cm^{-1} が、成立すると考えてよいであろう。

謝 辞

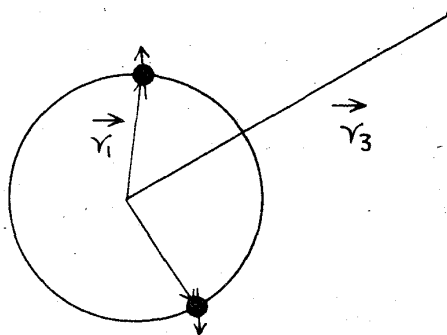
(1)で示されるモデルポテンシャルを提案され、いろいろと有益な助言を頂いた、鈴木増雄先生、全般にわたって、御指導頂いた、中嶋貞雄先生に、深く感謝申し上げます。

有益な討論をして頂いた栗原康成氏、黒田義浩氏に、お礼を申し上げます。

付録 I スードポテンシャルの計算

V_0 の値を計算するために、kestner⁶⁾等の方法を用いる。「泡」に接しているまわりの He の 1つを考えると、この中の 2 電子は、基底状態にある。この電子が、右図のように、 $\vec{r}_3$ につくるポテンシャルは、ハートレー・フォックの近似の範囲で、

$$V_d = -\frac{2e^2}{r_3} + 2e^2 \int \frac{\chi(r_1)^2}{r_{13}} d\vec{r}_1 - \int \frac{\chi(r_1)\chi(r_3)}{r_{13}} d\vec{r}_1 \quad (A)$$



但し、 χ は 1S の波動関数で、 r_1 は基底状態の電子の座標である。この原子に対して、遠くから、エネルギーが、ほとんど零の自由電子が、近づいてくる場合、どのようなポテンシャルを受けるか調べる。近づいてくる電子の波動関数を、 $|\phi\rangle$ とおくと、シュレディンガー方程式は、

$$(T + V_d) |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (B)$$

この電子は、He 原子の中へ、入ってくると、コアの電子である 1S と直交するため、多くの節をもって、高いエネルギー状態となる。このようにして、入ってくる電子は、強い反発力を受ける。Heine等のスード・ポテンシャルを用いて表わすと、次のようになる。He 原子がつくる V_d がなければ、入ってくる電子は、自由で、なめらかな関数であるから、($|\phi\rangle$ とする)、 $|\phi\rangle$ と $|\phi_c\rangle$ は、He 原子から十分遠くでは、一致している。 $|\phi\rangle$ は、コアの波動関数 $|\phi_c\rangle$ と直交するので、(A), (B)を用いて、

$$|\phi\rangle = |\phi\rangle - \sum_c \alpha_c |\phi_c\rangle, \quad \alpha_c = \langle \phi_c | \phi \rangle, \quad (C)$$

$$(T + V_d + V_R) |\phi\rangle = E |\phi\rangle, \quad V_R = \sum_c V_d |C\rangle \langle C|, \quad (D)$$

$$V_d = \frac{e^2}{a_0} 2Z \left\{ \left(1 + \frac{3}{\xi} \right) e^{-2\xi} - \frac{4}{\xi} e^{-\xi} \right\}, \quad (E)$$

但し、 $\xi = Zr/a_0$ 、 $Z=27/16$ である。一方励起された 2S, 2P 電子の波動関数は、(10), (15) より、「泡」の境界では、第 2 項が第 1 項と同じ大きさになることがわかる。このことは、「泡」中の 2S, 2P 電子は、境界でなめらかな関数 $|\phi\rangle$ とおいてよいことを示している。「泡」中の励起された電子が、まわりの He 原子から受けるポテンシャル V_0 は、(D) より

$$V_0 \langle \phi | \phi \rangle = \langle \phi | V_d + V_R | \phi \rangle$$

となる。積分空間は、He 原子 1 ケのしめる体積、 $\frac{4}{3}\pi r_0^3$ 、($r_0 \simeq 3.5 a_0$) とする。 $|\phi\rangle$ を平面波の S 成分として、

$$V_0 = \frac{e^2}{2a_0} \cdot \frac{12Z}{\xi_0^3} \left[\frac{47}{27} - \left(\frac{64}{27} \xi_0^2 - \frac{20}{27} \xi_0 - \frac{20}{27} \right) e^{-\xi_0} - \dots \right]$$

$\xi_0 = Z r_0 / a_0$ 、 $Z=27/16$ を代入して、 $V_0 \simeq 0.15 \text{ a.u.}$ を得る。

付録 II 球でない「泡」中の励起原子のエネルギー準位

2^3P の安定な形は、球でないので、直接シュレディンガー方程式を解くかわりに、(10), (15) の波動関数を応用して、エネルギー固有値を求める。球からのひずみが、それほど大きくない「泡」を考えて、その外では、一様なポテンシャル壁 V_0 、中ではクーロン場の場合の 1 電子エネルギーのシフト ΔE を計算する。境界 R_0 が $\cos\theta$ の関数であるから、動径方向の波動関数を、 $R_0(\cos\theta)$ として

$$\psi(r) = R(r) \varepsilon(R_0 - r) + D(R_0) h(r) \varepsilon(r - R_0)$$

$$\varepsilon(r) = \begin{cases} 1 & r \geq 0 \\ 0 & r < 0 \end{cases}, \quad R(R_0) = D(R_0) h(R_0)$$

今、「泡」を、右図のように、 N ヶ
 (十分大)の立体角に分割して、そ
 の円すいの1つ $\Delta\Omega_i$ 内の波動関数
 を考える。摂動の一次のエネルギー
 を求める波動関数は、 $\phi(r)=R(r)$
 であることから、(10),(15) と比
 較して、 A', A'' のオーダーで

$$\psi(r_i)=R(i) \varepsilon(R_{0i}-r_i) +$$

$$D(R_{0i}) h(r_i) \varepsilon(r_i-R_{0i})$$

但し、 R_{0i} は $\Delta\Omega_i$ の表面までの平
 均の距離とする。 $\psi(r_i)$ を正規化して $\psi_0(r_i)$ として、全体の波動関数は、
 Y を角度成分として、

$$\Phi(r)=\sum_{i=1}^N \psi_0(r_i) \Delta\Omega_i Y(\Omega), \quad \Delta\Omega_i = \begin{cases} 1 & \Omega \text{ が } \Omega_i \text{ の中} \\ 0 & \Omega \text{ が } \Omega_i \text{ の外} \end{cases}$$

一方エネルギー固有値は、(13),(18) より

$$E_0 + \Delta E = \langle \Phi | T + V | \Phi \rangle$$

$$\Delta E = \sum_{i=1}^N \Delta E(R_{0i}) Y^2(\Omega_i) \Delta\Omega_i$$

を得る。仮に、 R_{0i} が一定ならば、球になって(13),(18)になる。積分形では

$$\Delta E = \int \Delta E(R_0(\Omega)) Y^2(\Omega) d\Omega$$

このようにして、(22),(23)を得るが、(22)',(23)'へ移行は次のように
 考えた。(22)と(22)'は、因子だけ異なるので(22)'は、同じ半径の時正
 しくない。しかし、この計算の場合の ΔE の値は、全エネルギー(20)を最小
 にするように R を変分して決めたので、 $\Delta E \propto \rho^3 e^{-\rho}$ という性質から、 ΔE が
 決まることになり、因子の違いは、半径を $1 a_0$ 程変化させても、 ΔE は 10%

以内の誤差で正しい。しかし， $2^3P \rightarrow 2^3S$ のように，相対的な大きさを必要とする場合は，その係数の比を正確に求めなければいけない。ところが，(11) (17) より， $[A] \rho^3 e^{-\rho} = A$ として， $\lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{[A']}{[A'']} = \frac{3}{\alpha} \{ 1 + O(\frac{1}{\rho}) \}$ ， $\lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{[A']}{[A'']} = \frac{3r}{\beta}$ ，又実際の計算から， $|1 - \frac{\alpha r}{\beta}| < \frac{1}{10}$ ($10 \lesssim \rho \lesssim 20$) となるので， $\frac{[A']}{[A'']}$ は， ρ の値によらないと考えてよい。(22)，(23) で， $V_0 \simeq 0.01 \text{ a.u.}$ 程度とすると，(22)'，(23)' になる。すなわち，(22)' (23)'，(25)' を用いて得られる ΔE_{2^3P} ， ΔE_{2^3S} ，および $2^3P \rightarrow 2^3S$ の放射スペクトルのシフトは 10% 以内の誤差で正しいといえる。

文 献

- 1) C.G.Kuper, Phys. Rev. 122 1007 ('61)
- 2) J.C.Hill, O.Heybey. and G.K. Walters, Phys. Rev. Lett. 26 1213 ('71)
- 3) A.P.Hickman and Neal F. Lane, Phys. Rev. Lett. 26 1216 ('71)
- 4) K.Hiroike, N.R.Kestner, S.A.Rice and J.Jortner, J. Chem. Phys. 43 2625 ('65)
- 5) H.Bethe, F.Hund, N.F.Mott, W.Pauli, A. Rubinowicz, G. Wentzel, Handbuch der Physik, Zweite auflage, Band XXIV Erster Teil ('33) Quanten Theorie (p.324~p.375)
- 6) N.R.Kestner, J.Jortner, M.H.Cohen, and S.A. Rice, Phys. Rev. 140 A 56 ('65)
- 7) G.A.Victor, A.Dalgarno and A.J. Taylor, J. Phys. B; Proc. Phys. Soc. London 1 13 ('68)
- 8) G.A.Cook, Argon Helium and Rare Gases (Interscience, New York, '64)
- W.H.Keesom, Helium (Elsevier Publishing Company, '42) .