

ビリアル定理を満たす多成分分子軌道法による陽電子化合物の研究

(横浜市大院・生命ナノ) 小山田隆行, 立川仁典

Multicomponent molecular orbital study on positronic compounds based on the virial theorem

(Yokohama City Univ.) Takayuki Oyamada, Masanori Tachikawa

【序】陽電子 e^+ は、電子と質量は同じだが、電荷が電子と逆符号の正電荷を持つ反粒子である。電子と陽電子が衝突すると、2本から数本の γ 線を放出して対消滅する[1]。この性質を利用した陽電子消滅分光法は、固体の構造欠陥・表面の解析等の物性研究や陽電子断層撮影法を始めとする医療診断等、広い分野で実用化されている。陽電子消滅分光法の基礎となる電子・陽電子対消滅機構や放出 γ 線の特性について理解を増すことで、より精度の高い材料解析・診断・画像高質化が実現すると期待される。しかし陽電子の寿命が短いことから、原子・分子への陽電子吸着や陽電子束縛化合物の物性、対消滅機構等を実験的に解析することは困難であり、こうした基礎的性質すら殆ど解明されていないのが現状である。本研究の目的は陽電子科学の基礎となる上述の物理化学機構を、ビリアル定理に基づく高精度第一原理手法により理論的に解明することで、医療診断技術や材料物性探査の測定精度の向上に繋がる有益な情報を提供することにある。

【計算方法】本研究は上記諸現象を解明するため、多成分系・完全変分型分子軌道(MC_FVMO)法の開発を行っている。MO係数のみを変分対象とする従来の線形変分法と異なり、本手法はガウス型基底関数の(1)軌道指数、(2)基底関数中心、(3)核座標等の全てを変分原理に従い最適化することが可能な手法であり、ビリアル定理を高精度に満たし計算結果は信頼性が高い[2,3]。本研究ではLiH分子と、その陽電子束縛化合物 $[\text{LiH}; e^+]$ に対し、ガウス型基底関数 $[e^-/e^+ = 10s2p/5s1p]$ を用いた Full-CI 計算を行った。ポテンシャルエネルギー曲線(PEC)を求める際には、電子の基底関数中心は原子核上に固定し、断熱近似下で変分的に最良の軌道指数を決定した。陽電子の基底関数中心は、変分的に最良の1ヶ所を求めた。LiHと $[\text{LiH}; e^+]$ の平衡核間距離 R_{eq} を求める際には、軌道指数に加え、核座標 $\{\mathbf{R}_i\}$ も変分的に扱い構造最適化を行った。

【結果と考察】アルカリ金属水素化分子 $\text{MH} (\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K} \dots)$ は、比較的大きな双極子能率を持つため陽電子を吸着する分子として着目されている[4-7]。図1にLiH分子と $[\text{LiH}; e^+]$ のPECを示す。LiHについては、2つの解離極限(A) $\text{LiH} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{H}^-$ と(B) $\text{LiH} \rightarrow \text{Li} + \text{H}$ に対応したPECを示している。良く知られているように、LiH分子は平衡核間距離近傍ではイオン性結合(Li^+H^-)を形成するが、核間距離の大きな領域ではLi原子とH原子に解離した方が安定である。

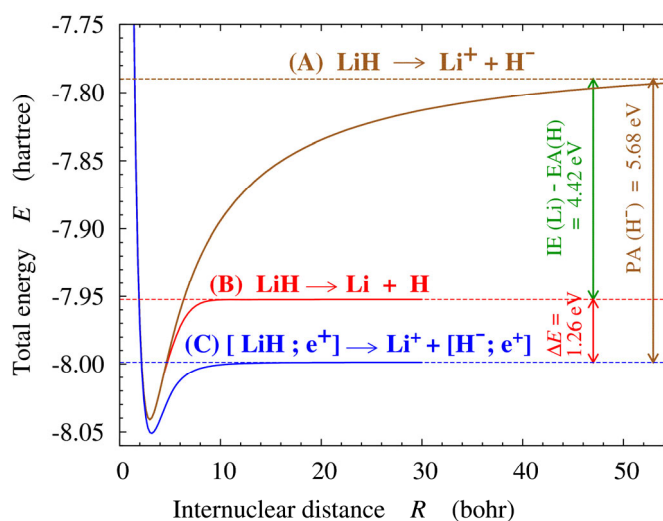


図1: Full-CI 計算により得られた LiH と $[\text{LiH}; e^+]$ のポテンシャルエネルギー曲線(実線)。破線は対応する解離極限の原子・イオンの全エネルギーの和。

ところが、図1の(C) $[\text{LiH}; e^+]$ の解離極限についてエネルギー解析を行うと、 Li^+ と $[\text{H}^-; e^+]$ の全エネルギーの和となっている。つまり、親分子 LiH の解離極限とは異なり、 $[\text{LiH}; e^+]$ では核間距離の大きな領域でも Li^+ と $[\text{H}^-; e^+]$ に解離した方が安定である。 LiH の解離極限(B)と $[\text{LiH}; e^+]$ の解離極限(C)のエネルギー差 $\Delta E = 1.26 \text{ eV}$ は、 H^- イオンへの陽電子親和力 $\text{PA}(\text{H}^-) = 5.68 \text{ eV}$ と、電荷移動 ($\text{Li} + \text{H} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{H}^-$)に必要なエネルギー $-\text{IE}(\text{Li}) - \text{EA}(\text{H}) = 4.42 \text{ eV}$ の差である。また、図1より、 LiH と比べて $[\text{LiH}; e^+]$ では、平衡核間距離が増大し、さらに結合エネルギーも小さく(浅く)なっていることが分かる[4, 5]。

図2には、図1のPECの核間距離 $R=3.0a_0$ と $10.0a_0$ (a_0 は Bohr 半径)に対応した電子と陽電子の密度分布を示している。図2(a)'と(b)'から分かるように分子内の分極効果のため、 $R=10.0a_0$ においても核間領域には有意な電子密度の拡がりが見られる。しかし、図2(c)'から分かるように、 $[\text{LiH}; e^+]$ の $R=10.0a_0$ では核間領域には電子密度は殆ど見られず、電子密度は2つの核近傍に局在化している。

このように陽電子束縛化合物では、単に親分子に陽電子が吸着するだけでなく、その分子構造や分子の結合・解離形態を有意に変化させる。今後、陽電子束縛化合物の研究をする上では、陽電子を介した新たな分子結合、「陽電子結合」といった新たな概念[7]が重要となるのではないかと期待される。

- [1] 陽電子計測の科学, (日本アイソトープ協会, 1993).
 [2] M. Tachikawa *et al.*, *Int. J. Quant. Chem.* **75**, 497 (1999).
 [3] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 269 (2001).
 [4] R.J.Buenker *et al.*, *J. Phys. Chem.* **A109**, 5956 (2005). [5] 立川, 季村, L.Pichl, *日本物理学会誌*, **62**, 622 (2007). [6] Y. Kita *et al.*, *J. Chem. Phys.* **131**, 134310 (2009); *ibid.*, **135**, 054108 (2011). [7]立川, 北, *日本物理学会誌*, **67**, 33, (2012).

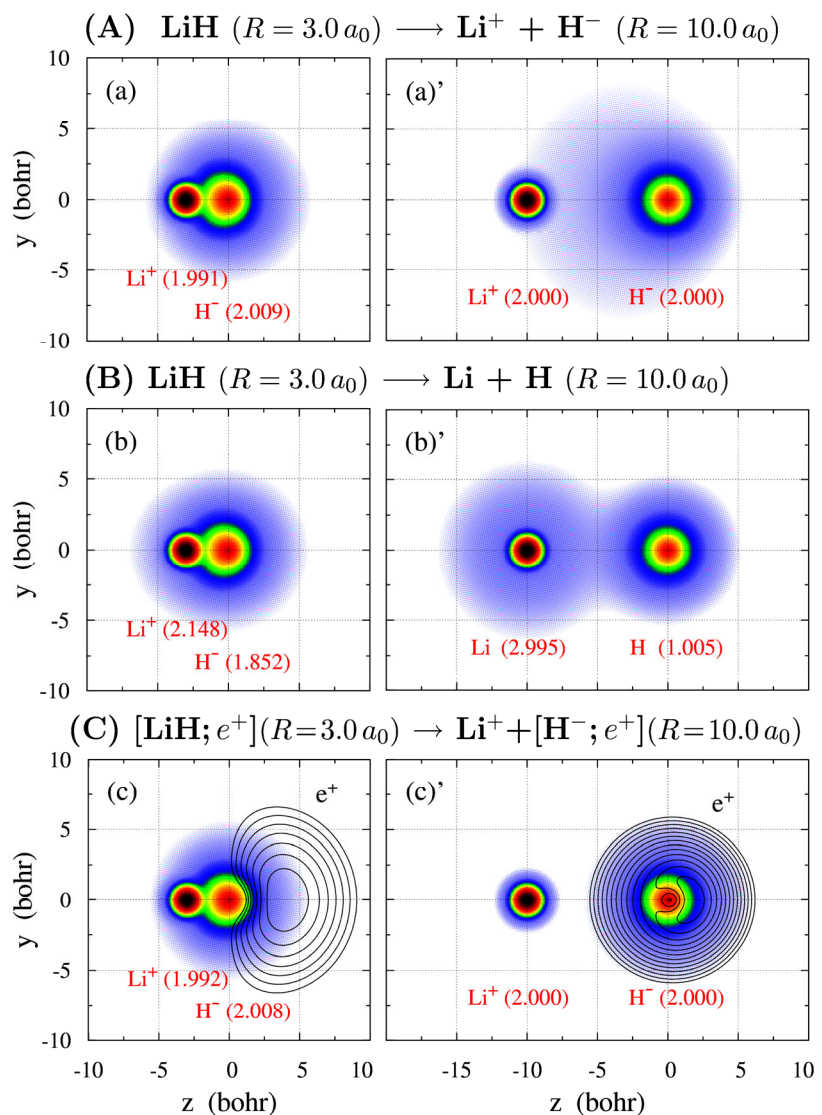


図2: LiH と $[\text{LiH}; e^+]$ の電子密度(カラーマップ)と、陽電子密度(等高線)の核間距離 R 依存性。(a)~(c)は $R=3.0a_0$ 、(a)'~(c)'は $R=10.0a_0$ の結果。参考のため Mulliken population の値を括弧内に示す。