

2P124

多成分系分子軌道法による極性分子 LiH への陽電子束縛機構の研究

(横浜市大院・生命ナノ) ○小山田隆行, 立川仁典

Multicomponent molecular orbital study on positron attachment to a polar molecule LiH

(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[1,2]。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・表面解析等の材料評価や、陽電子断層撮影法をはじめとする医療診断など、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陽電子束縛機構について理解を増すことで、より精度の高い材料解析・診断および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、対消滅機構等の実験的解析は困難であり、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における、電子-電子相関および電子-陽電子相関の役割を、本研究で開発中の多成分系分子軌道法に基づき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基盤情報を提供することである。

【計算の詳細】 N_e 個の電子と、1 個の陽電子、 N_{nuc} 個の固定された原子核から成る多成分系について、配置間相互作用(CI)法の全波動関数は、次式のように展開できる[3]。

$$|\Psi_{\text{tot}}\rangle = C_{00} |\Phi_0^{(e)}\rangle |\varphi_0^{(p)}\rangle + \sum_{IJ} C_{IJ} |\Phi_I^{(e)}\rangle |\varphi_J^{(p)}\rangle, \quad C_{IJ} : \text{CI 係数}$$

ここで、第 1 項は Hartree-Fock (HF) 基底配置を表し、他の項は m -電子励起と n -陽電子励起の組合せから成る励起配置を表す。各々の電子-陽電子配置は電子 Slater 行列式 $\Phi_I^{(e)}$ と、陽電子軌道 $\varphi_J^{(p)}$ の積として表される。可能な全ての電子・陽電子励起の組合せを用いる Full-CI 法は、「電子-電子相関」と「電子-陽電子相関」の両効果を含み、与えられた基底関数の範囲内では最も高精度な CI と言えるが、配置数の指数関数的な増大のため、Full-CI 法を実施できる系は少数粒子系に限られる。電子状態理論で良く知られているように、電子-電子相関の主要部分は「2 電子励起配置」によって取り込まれる。同様の考察から、電子-陽電子相関の主要部分は「1 電子・1 陽電子同時励起 (2 粒子励起) 配置」により取り込まれる[4]。

本研究では、極性分子 LiH への陽電子束縛機構における「電子-電子相関」と「電子-陽電子相関」の役割を調べるため、陽電子複合体 [LiH; e^+] について HF 法と、表 1 に示す各種の CI 法でエネルギーおよび電荷密度の解析を行った。比較のため、Li-H 核間距離は $R=3.20$ bohr に固定し、H 核の座標を原点とした。電子基底関数には 6-311G**基底を用いて、関数中心は Li 核と H 核上に設置した。陽電子基底関数には [14s4p] ガウス型関数を用いて、各々の軌道指数と関数中心は HF 計算で変分的に最適化した値を用いた。計算には、本研究グループで独自に開発中の多成分系分子軌道法プログラムを用いた。

表 1 : [LiH; e⁺]に対し本研究で実施した CI 計算の分類と考慮された “量子粒子間の相関”

計算方法	考慮した励起配置	電子-電子相関	電子-陽電子相関
(a) Full-CI	全ての電子・陽電子励起	○	○
(b) CISD ^{e-p}	1 電子励起, 1 陽電子励起, 1 電子・1 陽電子同時励起	×	○
(c) CISDTQ ^{e-e}	1~4 電子励起のみ	○	×

【結果と考察】 図 1 (a)~(c)に各種の CI と HF の陽電子密度の差として求めた「相関による陽電子差密度分布」 $\rho^{\text{corr}}(\mathbf{r}) = \rho^{\text{CI}}(\mathbf{r}) - \rho^{\text{HF}}(\mathbf{r})$ を示す。図 1(a)に示す Full-CI と HF の陽電子差密度分布から、相関の影響により、H 核遠方の陽電子密度（緑色部分）が減少し、LiH 分子の電子密度分布を取り囲む領域（赤色部分）で陽電子密度が増加することが分かる。

図 1(b) の「電子-陽電子相関」のみを考慮した CI と HF の差として求めた陽電子差密度分布は、CI 展開の配置数 M_{config} がはるかに少ないにも関わらず、図 1(a)の結果とほぼ同様である。

他方、図 1(c) の「電子-電子相関」のみを考慮した CI と HF の差として求めた陽電子差密度分布は、図 1(a), (b) と比べ 2~3 桁小さい。これは「電子-電子相関」は陽電子密度を HF と比べて殆ど変化させないことを意味する。従って、量子粒子間の相関の内、陽電子密度分布を変化させるのは、主に「電子-陽電子相関」であると言える。

また、本研究のエネルギー解析から、「電子-陽電子相関」が誘起する陽電子密度分布の収縮に伴う、電子-陽電子間引力の低下が、LiH への陽電子束縛機構において重要な役割を果たすことが確かめられた。HF 法では陽電子親和力や電子-陽電子対消滅率を過小評価する傾向があり、陽電子束縛化合物の研究では、「電子-陽電子相関」を高精度定量評価することが重要である[5,6]。

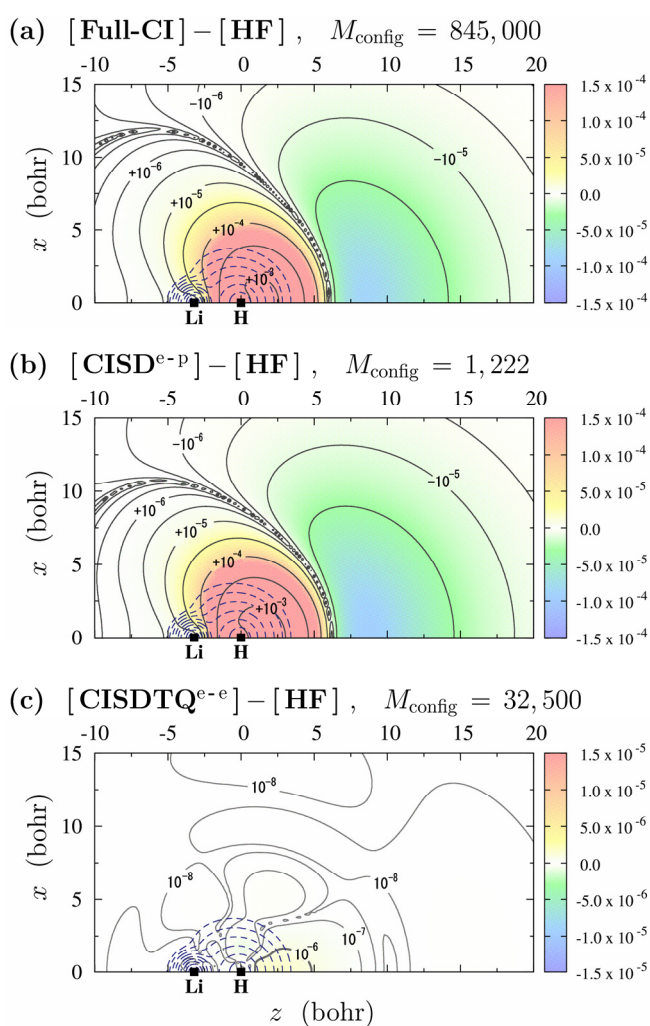


図 1 : 各種の CI 法と HF 法の差として求めた [LiH; e⁺]の陽電子差密度分布。参考のために、図には HF で求めた電子密度も点線で示す。

- [1] 陽電子計測の科学, (日本アイソトープ協会, 1993). [2] M.Charlton and J.W.Humberston, *Positron Physics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2001). [3] M.Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 269, (2001). [4] M.Tachikawa, Y.Kita, and R.J.Buenker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2701, (2011). [5] Y. Kita *et al.*, *J. Chem. Phys.* **131**, 134310 (2009); *J. Chem. Phys.* **135**, 054108 (2011). [6] 立川仁典, 北幸海, *日本物理学会誌*, **67**, 33, (2012).