

分子振動を考慮した多原子分子への陽電子吸着に関する 理論的解析

(横浜市大院・生命ナノ) 北 幸海, 山田 裕里佳, 立川 仁典

Theoretical investigation of the binding of a positron to polyatomic molecules including the effect of molecular vibration

(Yokohama City Univeristy) Yukiumi KITA, Yurika Yamada, Masanori TACHIKAWA

【緒言】 陽電子 (e^+) は電子と同質量・同スピンおよび電荷+1 を持つ電子の反粒子であり、電子との衝突により、2～3個の光子を放出しながら対消滅を起こす。物質中に入射された陽電子は対消滅を起こす前に、原子・分子のイオン化や励起、電子と陽電子から成る水素様原子であるポジトロニウム形成、そして原子・分子との一時的な束縛状態である陽電子化合物形成など、様々な反応を起こす事が示唆されている[1]。

近年、カルフォルニア大学サンディエゴ校の Surko らは、入射エネルギーを制御した低速陽電子を用いた対消滅率測定実験を行い、アルカン、アルデヒド、ケトン、ニトリルなど様々な分子の陽電子束縛エネルギー (陽電子親和力, PA) を報告している[2,3]。振動 Feshbach 共鳴を利用した彼らの実験では、分子の振動励起状態に吸着した陽電子の束縛エネルギーを測定していると考えられている。一方、第一原理計算を用いたこれまでの理論的解析では、分子の平衡構造のみを対象としており、そのため振動励起状態への陽電子吸着機構など、陽電子吸着に対する分子振動の効果は十分明らかになっていない。

そこで本研究では、陽電子親和力に対する分子振動の効果을明らかにすることを目的に、幾つかの分子に対して振動励起状態における陽電子親和力の理論的解析を行った。具体的には、電子と陽電子を同時に量子力学的に取り扱うことが可能な第一原理多成分分子軌道 (MC_MO) 法と、量子モンテカルロ (QMC) 法に基づいた分子の非調和振動計算を組み合わせ、陽電子化合物に含まれる全粒子を量子力学的に取り扱うことができる新規解析手法を開発・実装し、様々な振動状態における振動平均陽電子親和力 (後述) の解析を行った。

【方法】 本研究で解析した振動平均陽電子親和力は以下で定義される：

$$PA_v^A \equiv \int PA^A(\mathbf{Q}) \times |\psi_v^A(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}, \quad PA^A(\mathbf{Q}) = E^A(\mathbf{Q}) - E^{[A;e^+]}(\mathbf{Q}).$$

ここで \mathbf{Q} は基準振動座標、 ψ_v^A は分子 A の規格化された振動の波動関数 (振動量子数 v)、 $PA^A(\mathbf{Q})$ は座標 \mathbf{Q} における分子 A の陽電子親和力、 E^A と $E^{[A;e^+]}$ は分子 A とその陽電子化合物 $[A;e^+]$ の全エネルギーである。本研究では、 E^A を Hartree-Fock (HF) 法により、 $E^{[A;e^+]}$ を 1 電子、1 陽電子、および 1 電子-1 陽電子励起配置のみを考慮した配置間相互作用法 (CISD) [4] により計算した。

振動の波動関数 ψ_v^A の解析には、変分モンテカルロ (VMC) 法と Reptation Monte Carlo (RMC) 法[5]という2つの QMC 法を用いた。VMC 法は、変分パラメータを含む試行波動関

数を用いて物理量の期待値をモンテカルロ積分によって算出する方法である。本研究では平均場近似に対応する試行波動関数を仮定し、Umrigar らによって提案された励起状態にも適用可能なエネルギー最小化法[6]を用いて、振動基底および励起状態における試行波動関数の最適化を行った。RMC 法は、時間依存 Schrödinger 方程式の虚時間発展を利用した QMC 法の 1 つであり、任意の初期試行波動関数を系の正確な固有状態へと射影する方法である。一般的に良く知られた拡散モンテカルロ法とは異なり、RMC 法では系のエネルギー固有値だけでなく、確率密度分布 $|\Psi_0|^2$ を直的算定することが可能である。

【結果と考察】分子振動を考慮した陽電子親和力の解析例として、直線分子である HCN 分子の結果を示す。様々な振動状態における陽電子親和力を解析した結果、まず振動基底状態における陽電子親和力は約 40 meV、そして変角振動・CN 伸縮振動・CH 伸縮振動モードの基音準位ではそれぞれ、38 meV・41 meV・43 meV となった。つまり、振動基底状態における陽電子親和力と比較して、変角振動の振動励起は陽電子親和力を低下させ、CN, CH 伸縮振動の振動励起は陽電子親和力を増加させることがわかる。また倍音準位など高次の励起状態を含めた系統的な解析から、最も陽電子親和力を増加させる振動は、CH 伸縮振動モードであることが明らかになった。陽電子親和力に対する分子振動の効果をより詳細に解析するために、各振動状態において

振動平均された永久双極子モーメントと双極子分極率を説明変数とした回帰分析の結果を図 1 に示す。図の縦軸は HCN の各振動状態における振動平均陽電子親和力を、横軸は回帰分析によって得られた予測値を意味している。双極子モーメントのみ (図中 μ -model) あるいは分極率のみ (図中 α -model) を説明変数とした場合、 R^2 値はそれぞれ 0.974, 0.603 となった。このことより、振動励起状態における陽電子親和力の変化は、主に永久双極子モーメントの変化に起因していると考えられる。さらに双極子モーメント・分極率の双方を説明変数とした場合 (図中 μ, α -model)、 R^2 値は 0.999 まで改善した。以上のことから、HCN の振動励起状態への陽電子吸着は、永久双極子モーメントおよび誘起双極子モーメント (陽電子の作る電場によって生じる分極) によって完全に説明できることがわかった。

当日はその他の分子の結果や、陽電子親和力に対する H/D 同位体効果等についても報告を行う予定である。

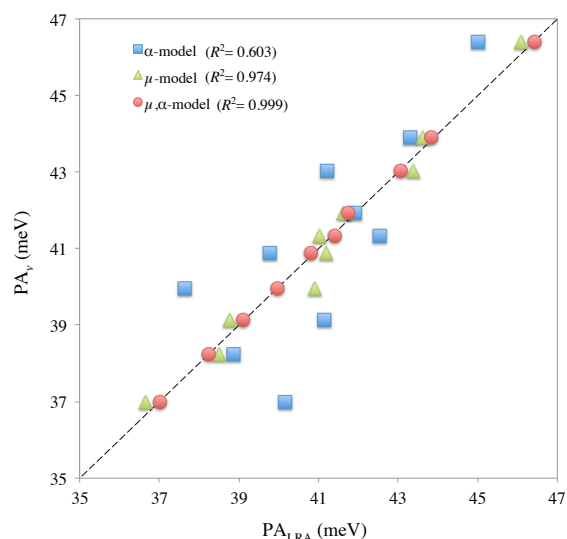


Fig. 1 The results of linear regression analysis (LRA) for the vibrational averaged positron affinity (PA_v) with the absolute dipole moment (μ_v) and/or isotropic dipole-polarizability ($\alpha_{iso,v}$) as independent variables. The horizontal axis means PA value estimated with LRA analysis (PA_{LRA}).

[1] 陽電子計測の科学 (日本アイソトープ協会, 1993). [2] J. R. Danielson, J. J. Gosselin, and C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **104**, 233201 (2010). [3] J. R. Danielson, A.C.L. Jones, M.R. Natisin, and C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **109**, 113201 (2012). [4] M. Tachikawa *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 2701 (2011). [5] S. Baroni and S. Moroni, Phys. Rev. Lett., **82**, 4745 (1999). [6] J. Toulouse and C. J. Umrigar, J. Chem. Phys. **126**, 084102 (2007). [7] Y. Kita, *et al.*, J. Chem. Phys. **131**, 134310 (2009).