

尿素・アセトンへの陽電子吸着
-配置間相互作用法を考慮した多成分分子軌道法によるアプローチ-
 (横浜市大院総合理学) ○立川 仁典

【序】近年、陽電子を利用した陽電子分光法が、固体表面や格子欠陥を探るプローブとして注目を集めている。医療への応用も盛んとなり、陽電子放出断層法(Positron Emission Tomography, PET)が癌診断に利用され、実用化レベルとなったのは記憶に新しい。このような技術革新に伴い、陽電子が中性分子に捕獲され、安定な共鳴状態生成を示唆する例も報告されている[1]が、陽電子照射による電子・陽電子状態の変化や、構造緩和に関する知見は殆ど解明されていないのが現状である。一方、我々は今までに、電子だけでなく、プロトン、ミュオン、陽電子といった軽い粒子の量子効果を直接取り込むために、分子軌道の概念をそれら粒子にも拡張させた「多成分分子軌道法」を開発・展開してきた[2]。本手法は、Born-Oppenheimer 近似が成立しないような分子系や、陽電子化合物を解析するのに強力な手段となる。独立粒子近似から出発すると、電子相関だけでなく、陽電子 - 電子相関といった異種粒子間の多体効果を考慮する必要がある。本発表では、このような多体効果を取り込むための「多種粒子状態理論の CI 法への拡張[3]」、および本手法の「尿素・アセトン分子への陽電子吸着[4]」といった内容を報告する。

【理論】全ハミルトニアン(H_{tot})を、電子部分(H_e)、陽電子部分(H_p)、電子 - 陽電子部分(V_{ep})に分割する。全波動関数(Ψ_{tot})は、電子・陽電子各波動関数($\Phi^e_l \cdot \Phi^p_m$)を用いて、 $\Psi_{tot} = \sum_l \sum_m \Phi^e_l \Phi^p_m C(l,m)$ と展開する。CI 係数 $C(l,m)$ を求めるには、電子部分の行列要素($\langle \Phi^e_l | H_e | \Phi^e_{l'} \rangle$)だけでなく、陽電子($\langle \Phi^p_m | H_p | \Phi^p_{m'} \rangle$)、電子 - 陽電子間($\langle \Phi^e_l \Phi^p_m | V_{ep} | \Phi^e_{l'} \Phi^p_{m'} \rangle$)の行列要素も計算する必要がある。本計算では、HF 法および CI 法により、尿素分子・アセトン分子に陽電子を付着させた系を考察した。電子には aug-cc-pvdz、陽電子には十分な diffuse 関数を考慮した[9s5p1d]基底関数を用いた。CI 計算の励起配置として、1 電子、1 陽電子、および 1 電子 - 1 陽電子、各励起配置を含めた。

【結果】図 1 に HF/aug-cc-pvdz レベルで最適化した尿素・アセトン各分子の構造を示す。それぞれ C_2 , C_{2v} 対称性を有する。表 1 に最適化された構造での双極子モーメント、エネルギーを示す。アミノ基とメチル基の違いにより、尿素の双極子モーメントがアセトンよりも大きくなっているのがわかる。次に図 1 の構造の下で、各分子に陽電子を付着した計算を実行した。単体のエネルギーから陽電子化合物のエネルギーを差し引くことにより、陽電子親和力(PA)の値を算出することができる。HF および CI 法により求めた PA を表 2 に示す。全ての PA が正の値となっているが、これは陽電子が付着された状

Table 1. Energy and dipole moment of urea and acetone molecules with HF/aug-cc-pvdz

Species	Dipole[D]	Energy [hartree]
Urea	3.990	-224.0159205
Acetone	3.263	-191.9728030

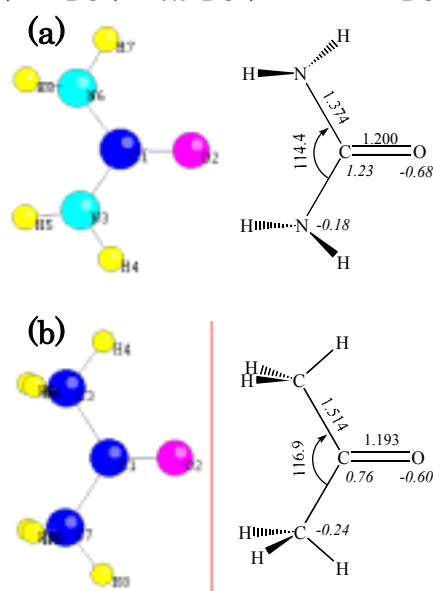


Figure 1: Optimized structure of (a) urea and (b) acetone molecules with HF/aug-cc-pvdz.

Table 2. Energy and positron affinity (PA) for positronic urea and acetone molecules with HF and CI

Species	Positron basis	Wave function	Energy [hartree]	PA [kcal/mol]
[Urea ; e ⁺]	[9s5p1d]	HF	-224.0161437	0.14
	[9s5p1d]	CI ^[11]	-224.0164133	0.31
[Acetone ; e ⁺]	[9s5p1d]	HF	-191.9728377	0.02
	[9s5p1d]	CI ^[11]	-191.9729683	0.10

態が安定に存在することを意味する。CI 計算により、尿素で 0.17kcal/mol、アセトンで 0.08kcal/mol 程 PA が改良されているが、これは陽電子 - 電子相関が重要な寄与を示すためである。図 2 にそれぞれの分子の電子分布、陽電子分布を示す。電子分布がカルボキシル基の酸素側に偏っているため、陽電子分布も酸素側に大きく偏っているのがわかる。つまり陽電子の付着機構は、ポジトロニウム（電子と陽電子の複合体）生成というよりも、むしろ分子から生じる双極子場によって陽電子が捕獲される寄与の方が大きいことがわかった。実際、双極子モーメントの大きな尿素分子の方が、陽電子分布が局在化しており、陽電子親和力（陽電子状態）と双極子モーメントの間に相関を見出すことができる。本手法により得られる結果は、陽電子を含めた様々な実験や医療レベルでの先端治療に対して、多くの基盤的情報を与え得るものと期待される。

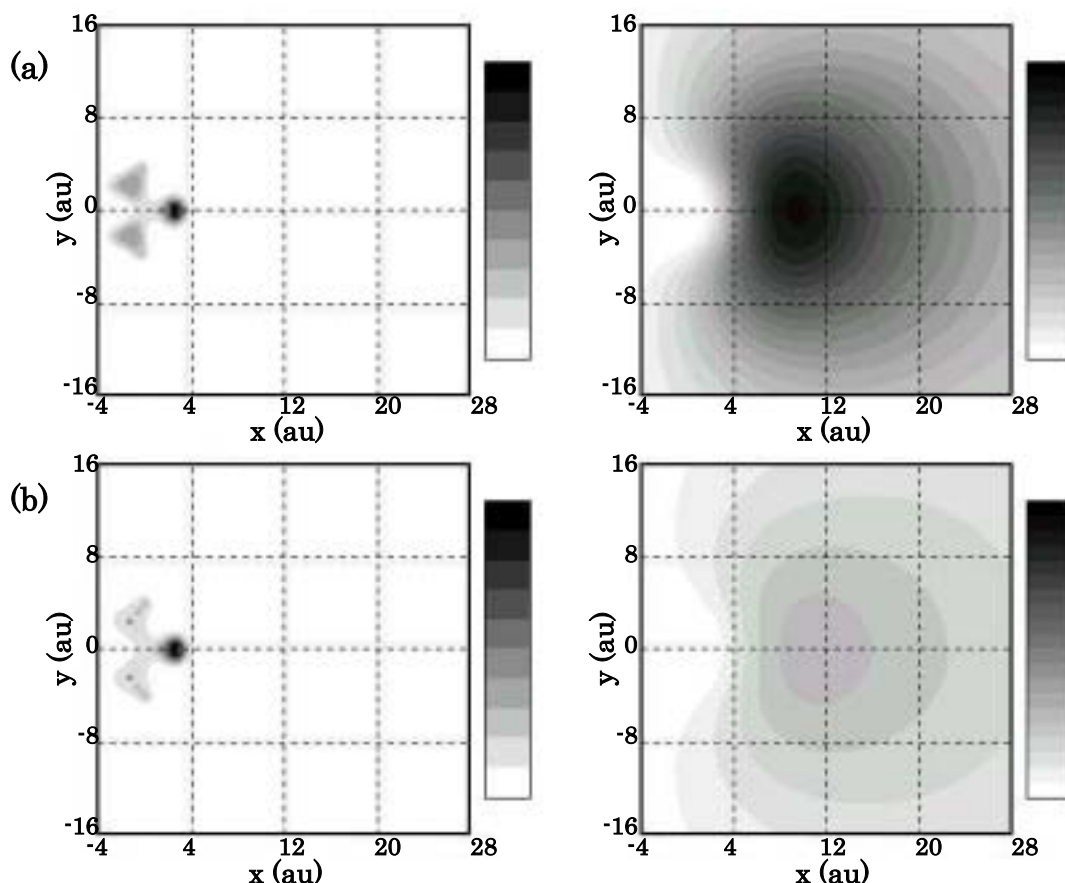


Figure 2: Electronic and positronic density of (a) urea and (b) acetone molecules.

- [1] Sueoka and M. Kimura, *Phys. Rev. A*, accepted (2001). M. Tachikawa, I. Shimamura, R. J. Buenker, and M. Kimura, *New directions in Antimatter Chemistry and Physics*, Chapter 23, 437, Kluwer Academic Publishers. 2001. [2] M. Tachikawa, K. Mori, K. Suzuki, and K. Iguchi, *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 491 (1998). [3] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494-500 (2002). [4] M. Tacikawa, R. J. Buenker, and M. Kimura, *J. Chem. Phys.* **119**, xxxx (2003).