

原子衝突学会誌

しょうとつ

第 15 巻
第 6 号
2018 年

シリーズ 「陽電子が拓く物質の科学」

第 7 回 原子・分子の陽電子束縛状態と対消滅率の第一原理計算
立川仁典

談話室 別冊しょうとつ「考える衝突論」補足, また続き: 止 島村勲



**THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN**

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* Physics

<http://journals.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<http://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド



<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 - Vacuum & Optical Instruments -

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スウェージロック・ジャパン

Swagelok

<http://www.swagelok.co.jp>

スペクトラ・フィジックス株式会社



<http://www.spectra-physics.jp/>

ソーラボジャパン株式会社



<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社



<http://www.tsujicon.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ



<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<http://www.g5-hakuto.jp/>

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>

しょうとつ

第 15 巻 第 6 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

シリーズ「陽電子が拓く物質の科学」		
第 7 回 原子・分子の陽電子束縛状態と対消滅率の第一原理計算	立川仁典	... 113
談話室 別冊しょうとつ「考える衝突論」補足, また続き: 止	島村勲	... 127
高柳和夫先生を偲んで	松澤通生	... 130
高柳和夫先生 ありがとうございました	金子洋三郎	... 133
原子衝突学会第 43 回年会報告	行事委員会委員長	... 136
第 43 回年会優秀ポスター賞の選考結果	顕彰委員会委員長	... 138
2018 年度 第 5 回運営委員会(文書持回り)開催報告	庶務委員会委員長	... 138
2018 年度 第 6 回運営委員会報告	庶務委員会委員長	... 139
第 45 回定期総会報告	庶務委員会委員長	... 139
公益財団法人 山田科学振興財団「2019 年度研究援助」候補者推薦について	庶務委員会委員長	... 139
2018 年度 原子衝突学会 運営委員選挙について	2018 年度選挙管理委員会	... 140
第 20 回 原子衝突学会 若手奨励賞 募集要項	顕彰委員会委員長	... 140
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局	... 141
ユーザー名とパスワード		... 141

陽電子が拓く物質の科学 第7回 原子・分子の陽電子束縛状態と対消滅率の第一原理計算

立川仁典^{1*}, 北幸海¹, 小山田隆行¹, 高柳敏幸²

¹ 横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科 〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2

² 埼玉大学 大学院理工学研究科 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255

tachi@yokohama-cu.ac.jp

平成 30 年 2 月 12 日原稿受付

我々は分子軌道法や量子モンテカルロ法などの高精度な第一原理計算手法を多成分系に理論拡張・実装し、陽電子束縛原子・分子における陽電子親和力や対消滅率の精密計算を実現してきた。さらには分子振動の効果を考慮することで、最新の振動フェッシュバッハ共鳴実験と良い一致を得た。水素化アルカリ分子やニトリル化合物等の陽電子束縛分子を系統的に解析した結果、電子軌道と比べて陽電子軌道は空間的に大きく拡がり、また陽電子親和力と親分子の永久双極子モーメント、双極子分極率の間に良い相関が見られた。

1. はじめに

電子の反粒子である陽電子(e^+)は、質量は電子と同じだが、電荷が電子と逆符号の正電荷を持つ。原子・分子に陽電子が近づくと、陽電子は原子核からの斥力を受けつつ、電子雲からの引力を受けて一時的に束縛され、極短時間ではあるものの陽電子束縛化合物を形成する。その後、陽電子は原子・分子中の電子と衝突し、 γ 線を放出して対消滅する[1, 2]。この時に放出される γ 線は計測が容易なので、陽電子消滅は応用範囲が広く、材料中の空孔や負電荷を帯びた欠陥などの非破壊検査[3]や、陽電子断層撮影法による医療検査[4]などにおいて、陽電子は実用レベルで既に利用されている。

このように応用面からも重要な電子-陽電子対消滅であるが、Schrödinger 方程式により支配される量子力学的スケール(例えば Bohr 半径 a_0 は約 0.529×10^{-10} m)での対消滅機構や陽電子と分子の相互作用は完全には解明されていない。その一因は、原子・分子に陽電子が束縛されてから対消滅するまでの時間(陽電子束縛化合物の寿命、対消滅率に逆比例する)が、 10^{-7} から 10^{-9} s と極めて短く、実験的解明が困難なことにある。そこで、我々は各種の多成分系第一原理

手法を開発することにより、陽電子束縛機構や対消滅機構の理論的な解明に向けて研究を行っている。本稿では、我々の開発してきた陽電子束縛原子・分子の高精度第一原理手法の理論と具体的な計算結果を、電子と陽電子の衝突に伴う対消滅機構についての考察も踏まえながら解説する[5, 6]。

2. 原子・分子への陽電子束縛

陽電子は全ての原子・分子に束縛される訳ではない。負電荷を帯びた原子・分子へは陽電子は容易に束縛されるが、ここでは電氣的に中性な分子に、遠方から陽電子が接近する状況を考えよう。陽電子が分子から比較的遠い距離にある時、陽電子が誘起する分極効果のため、分子と陽電子の間に弱い引力が働く。さらに陽電子が分子に接近すると、陽電子は分子中の原子核と電子雲から強い静電相互作用を受け始める。陽電子は正電荷を持つので原子核からは強い斥力を受けるが、電子雲からは引力を感じる。そのバランスによって、いくつかの分子種では電子と対消滅する前に、陽電子と分子の束縛状態が一時的に生じるものと考えられる。古典的な電子双極子を用いた簡単なモデルからの考察によると、

1.625 Debye (1 Debye は約 3.34×10^{-30} Cm) 以上の双極子モーメントを持つ極性分子ならば、陽電子束縛状態が形成し得るとされている[7].

分子への陽電子束縛に関する実験的研究は、1990年代頃から報告されている[8–10]. そして近年では、カリフォルニア大学サンディエゴ校の Surko ら[11, 12]が、振動フェッシュバック共鳴 (Vibrational Feshbach Resonance; VFR)を用いて、孤立分子と陽電子の準安定状態の観測に成功し注目を集めている。Surko らの実験は、陽電子の入射エネルギーを精密に制御して、アセトンやアセトニトリル分子などの様々な有機化合物の陽電子親和力 (Positron Affinity; PA, 親分子と陽電子束縛分子とのエネルギー差) が正となる (陽電子が分子に束縛される)ことを報告している[11, 12]. 驚くべきことは、双極子モーメントが非常に小さい炭化水素分子などの分子種へも、陽電子が束縛されることである[12]. 彼らの VFR 測定実験では、入射陽電子が分子の振動状態を励起させることで、一時的な陽電子束縛状態が生じていると考えられている。このため、近年は陽電子束縛分子の理論研究でも分子振動効果の重要性が認識されるようになった。

3. 陽電子束縛原子・分子の第一原理計算手法

具体的な計算結果を紹介する前に、我々が陽電子束縛原子・分子 (陽電子化合物) の理論研究を実現するために開発している第一原理計算手法を説明しよう。量子化学分野で広く用いられている分子軌道法を陽電子束縛原子・分子に拡張した「多成分系分子軌道法」と現在最も高精度な計算手法の一つである「多成分系量子モンテカルロ法」である。そして、これらの多成分系第一原理計算手法における対消滅率の算定方法や、分子振動の寄与を考慮した陽電子親和力の解析法も解説する。

3.1. ハミルトニアン

原子や分子に陽電子が 1 つ束縛された系のハミルトニアンについて考える。固定された原子核 (添字 I) を N_{nuc} 個、電子 (添字 i, j) を N_e 個とすると、非相対論的なハミルトニアンは原子単位

系を用いると次式で表される:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \nabla_p^2 + \sum_i^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_{\text{nuc}}} \frac{Z_I}{r_{iI}} - \sum_i^{N_e} \frac{1}{r_{ip}} + \sum_I^{N_{\text{nuc}}} \frac{Z_I}{r_{pI}}, \quad (1)$$

ここで添字 p は陽電子を意味する。最初の 2 項は電子と陽電子に対する運動エネルギー演算子を、第 3 項目以降はクーロン相互作用演算子である (第 3 項目から順に電子間反発、電子-核引力、電子-陽電子引力、陽電子-核反発)。 r_{ij} , r_{ip} などは粒子間の距離を表し、 Z_I は I 番目の原子核の電荷である。

3.2. 多成分系分子軌道法

分子軌道法は、分子に含まれる多数の電子と原子核の間の相互作用をできるだけ少ない近似に基づいて表す手法であり、系の波動関数は分子軌道 (Molecular Orbital; MO) と呼ばれる一粒子軌道から構築される。近年の分子軌道理論の高精度化と電子計算機の急速な発達により、MO 法は電子状態や分子構造のみならず、化学反応素過程といった様々な状態の予測や解析を行えるようになった。今やその精度は、いわゆる化学的精度といわれる kcal/mol オーダーの誤差範囲で実験と比較できるレベルに達している。

本節では従来の MO 法を陽電子束縛系へと拡張した多成分系分子軌道 (Multi-Component MO; MC_MO) 法について簡単に紹介する。詳細は、文献[13–15]を参照いただきたい。配置間相互作用 (Configurational Interaction; CI) 法レベルの MC_MO 理論では、陽電子束縛分子の全波動関数は、以下のように展開される。

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R}_e, \mathbf{r}_p)\rangle &= \sum_L |\Psi_L(\mathbf{R}_e, \mathbf{r}_p)\rangle C_L \\ &= |\Phi_0^e(\mathbf{R}_e)\rangle |\phi_0^p(\mathbf{r}_p)\rangle C_{(0,0)} \\ &\quad + \left(\sum_{L_e} \sum_{L_p} \right) |\Phi_{L_e}^e(\mathbf{R}_e)\rangle |\phi_{L_p}^p(\mathbf{r}_p)\rangle C_{(L_e, L_p)}, \end{aligned} \quad (2)$$

ここで C_L は、スレーター行列式で表される L_e 番目の電子配置 ($|\Phi_{L_e}^e(\mathbf{R}_e)\rangle$) と L_p 番目の陽電子軌道 ($|\phi_{L_p}^p(\mathbf{r}_p)\rangle$) の積で表される、 L 番目の配置 ($|\Psi_L(\mathbf{R}_e, \mathbf{r}_p)\rangle$) の CI 係数を表す。また、 $\mathbf{R}_e = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ は $3N_e$ 次元の電子座標を、 $\mathbf{r}_p$

は陽電子座標を表す。

式(2)の第一項目だけを考慮した場合、通常の変分原理から、いわゆる平均場近似に対応する多成分系の Hartree-Fock (HF) 方程式が導かれる。このとき、電子と陽電子、それぞれに対する Fock 演算子は以下で表される(ただし、電子は閉殻系を仮定した)。

$$f^e(\mathbf{r}_e) = h^e(\mathbf{r}_e) + \sum_i^{N_e/2} [2J_i(\mathbf{r}_e) - K_i(\mathbf{r}_e)] - J_p(\mathbf{r}_e) \quad (3)$$

$$f^p(\mathbf{r}_p) = h^p(\mathbf{r}_p) - \sum_i^{N_e/2} 2J_i(\mathbf{r}_p) \quad (4)$$

式(3), (4)に含まれる $h^e(\mathbf{r}_e)$ ($h^p(\mathbf{r}_p)$) は電子(陽電子)の運動エネルギーと原子核クーロン相互作用からなり、一電子(一陽電子)演算子と呼ばれる。また、 J_i (J_p) は電子(陽電子)とのクーロン演算子、そして K_i は電子間の交換演算子である。

基底関数の一次結合によって分子軌道(電子軌道と陽電子軌道)を展開すると、電子と陽電子に対する Roothaan 方程式が得られる。これら 2 組の Roothaan 方程式を連立して解くことにより、分子軌道係数や軌道エネルギー、そして HF エネルギーを求めることができる。

MC_MO 法では、通常分子軌道法と同様、変分法や摂動法によって多体効果を考慮することができる。多成分系では、通常電子相関に加えて、電子-陽電子相関といった異種粒子間に働く興味深い相関が、多体効果の本質となる [14, 15]。変分法に基づく CI 法では、CI 行列要素は以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} H_{LL'} &= \langle \Psi_L(\mathbf{R}_e, \mathbf{r}_p) | H | \Psi_{L'}(\mathbf{R}_e, \mathbf{r}_p) \rangle \\ &= \langle \Phi_{L_e}^e(\mathbf{R}_e) | \left[-\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} \right. \\ &\quad \left. - \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_{\text{nuc}}} \frac{Z_I}{r_{iI}} \right] \Phi_{L_e}^e(\mathbf{R}_e) \rangle \langle \varphi_{L_p}^p(\mathbf{r}_p) | \varphi_{L_p}^p(\mathbf{r}_p) \rangle \\ &\quad + \langle \Phi_{L_e}^e(\mathbf{R}_e) | \Phi_{L_e}^e(\mathbf{R}_e) \rangle \\ &\quad \langle \varphi_{L_p}^p(\mathbf{r}_p) | \left[-\frac{1}{2} \nabla_p^2 + \sum_I^{N_{\text{nuc}}} \frac{Z_I}{r_{pI}} \right] \varphi_{L_p}^p(\mathbf{r}_p) \rangle \\ &\quad - \langle \Phi_{L_e}^e(\mathbf{R}_e) | \langle \varphi_{L_p}^p(\mathbf{r}_p) | - \sum_i^{N_e} \frac{1}{r_{ip}} | \Phi_{L_e}^e(\mathbf{R}_e) \rangle \\ &\quad | \varphi_{L_p}^p(\mathbf{r}_p) \rangle \rangle \quad (5) \end{aligned}$$

ここで第一項目は電子励起配置が、第二項目は陽電子励起配置が、第三項目は電子陽電子励

起配置が寄与する項である。系の CI 波動関数とエネルギーは、この CI 行列を対角化することで求めることができる。また、多電子系に対する従来の CI 法と同様、励起粒子の数によって CI 法の計算レベルを区別することができる。本稿では I 個までの電子励起配置と J 個までの陽電子励起配置を含めた CI 法を、「CI(I , J)法」と表すことにする(本稿では陽電子を 1 つだけ含む系を仮定しているので、 $J=0, 1$ となる)。

さて、陽電子軌道の展開に用いる基底関数についても一言述べておこう。直感的なイメージを持ってもらうために、まず中性分子よりも電子が過剰に含まれた分子負イオンの電子状態を考えてみる。分子負イオンでは電子数が多いために、中性分子と比較して電子-原子核間の引力相互作用が他の電子によって遮蔽される傾向がある。さらに電子間の反発も大きくなるため、結果として電子密度は大きく外側に広がる(非局在化する)傾向にある(特に価電子領域)。そのため分子負イオンを計算するときには、大きく非局在化した電子を表現するために空間的に広がった基底関数(diffuse function)を使用しなければならない。それでは、陽電子化合物を計算する場合はどうであろうか？陽電子化合物では、陽電子と原子核間のクーロン反発により、一般的に陽電子も大きく外側に非局在化する傾向にある。そのため分子負イオンの場合と同様、陽電子を適切に表現するためには、空間的に広がった diffuse function が必要になるのである。ところが量子化学計算で広く用いられている基底関数(Pople 基底, Dunning 基底など)は電子に対して設計されたものであり、陽電子軌道に対しては良い基底関数とは言い難い。

そこで、実際の陽電子束縛状態の量子化学計算では、例えば、(i)電子基底に若干の改良・補強を施す、(ii)軌道指数を等比数列(公比 β)とした even-tempered 基底関数系 $\zeta_{i+1} = \beta \times \zeta_i$ を用いる、(iii)軌道指数や基底関数中心も変分的に最適化する、といった方法で独自の陽電子基底関数を設定することが多い。

(i)の方法では、例えば電子基底として標準的な 6-311++G**短縮基底を陽電子にも用いるが、内殻の s 型 GTF を取り除く。代わりに、広がった

陽電子軌道の裾を柔軟に記述するために、独自の s 型 floating GTF や独自の diffuse function を加えて陽電子基底系を補強する[16, 17].

(ii)の even-tempered 基底は等比数列なので設定が容易な上、実際に計算してみると妥当な結果を与えてくれるので、しばしば用いられる. 短距離を記述する大きな軌道指数から、長距離を記述する小さな軌道指数まで等比数列で準備すれば、変分的に決定した MO 係数が陽電子軌道を比較的上手く記述してくれるということだろう[6].

(iii)は、我々が開発した完全変分型分子軌道 (Fully Variational Molecular Orbital; FVMO) 法[18]であり、変分的な立場からはこの方法が最も良い結果を与えられると言えよう. MO 係数のみならず、軌道指数や基底関数中心も変分的に最適化することで、少ない基底系でも変分エネルギーを大幅に改良することが可能で、電子軌道や陽電子軌道も、より高精度に記述できる. 我々が陽電子基底の設定に良く用いるのは、(ii), (iii)の方法である.

なお多成分系の場合、通常の高スピン型関数のような一中心基底で展開すると厳密解への収束が非常に遅く、電子-陽電子間の多体効果を効率的に取り込むためには、電子-陽電子間の距離に露わに依存した基底関数による展開が有効であることが知られている[19].

3.3. 電子と陽電子の衝突に伴う対消滅率の算定

粒子と粒子の衝突は1つの学術分野を形成する程、興味深い物理化学過程である. その中でも特に興味深いのは、電子と陽電子のように対消滅を伴う粒子と反粒子の衝突であると言ってよいだろう. 電子-陽電子対消滅過程の中で最も主要な寄与を持つ二光子対消滅率 Γ_2 は、一般的には次式で求められる[6, 20–24]:

$$\Gamma_2 = \pi \alpha^4 c a_0^{-1} \langle \delta_{ep} \rangle \quad (6)$$

ここで、 a_0 は Bohr 半径、 c は光速、 α は微細構造定数であり、これらは全て物理定数である. $\langle \delta_{ep} \rangle$ は電子-陽電子衝突確率であり、電子-陽電子系の多成分波動関数 Ψ_{tot} を用いて、電子と陽電子の衝突を表すデルタ関数の期待値を取ること

で評価される:

$$\langle \delta_{ep} \rangle = \langle \Psi_{\text{tot}} | \sum_i^{N_e} \delta(\mathbf{r}_i^e - \mathbf{r}^p) | \Psi_{\text{tot}} \rangle \quad (7)$$

対消滅率の評価では、電磁相互作用に起因した補正係数や原子分子中の電子-陽電子対の数を式(6)に乘じる場合もあるので、他の文献と対消滅率を比較する際には注意が必要である. しかし、対消滅率が $\langle \delta_{ep} \rangle$ に比例することは共通で、違いは比例係数だけなので、 $\langle \delta_{ep} \rangle$ の高精度評価が重要となることには変わらない.

電子-陽電子衝突確率 $\langle \delta_{ep} \rangle$ の評価方法は、(i)衝突確率密度を全空間で数値積分する、(ii)電子軌道と陽電子軌道の 4 中心重なり積分を解析評価する、(iii)電子-陽電子対分布関数の原点の値を用いる、などの方法がある. それぞれの評価方法の長所と短所については、Ref. 6 で解説したので、そちらを参照して頂きたい.

HF 法や CI 法などの分子軌道法であれば、対消滅率の評価方法としては、(ii)の 4 中心重なり積分を解析評価する方法が様々な分子に適用可能な汎用的方法である. 最近、我々は McMurchie-Davidson 法[25]や Obara-Saika 法[26–28]を用いて、4 中心重なり積分を解析評価するルーチンを作成し、我々の多成分分子軌道法プログラムへ実装した. これを用いて現在、様々な陽電子束縛分子の対消滅率を系統的に評価している.

3.4. 多成分系量子モンテカルロ法

多成分系分子軌道法は分子軌道法を基にしているため、馴染みやすく理解しやすい方法である. しかし、基底関数展開や CI 計算において爆発的に増大する励起配置数の問題により、陽電子束縛化合物の多体効果(特に電子-陽電子相関)を高精度に取り込むことは実際的に困難となる. このような従来の分子軌道法における制限を受けずに、系の変分エネルギーを精度良く算出可能な第一原理計算手法の1つが量子モンテカルロ (Quantum Monte Carlo; QMC) 法である[29]. ここでは、陽電子束縛化合物の高精度解析のために我々が開発した多成分系量子モンテカルロ (Multi-Component QMC; MC_QMC) 法[30]を例にして、代表的な QMC 法である変分モンテカルロ (Variational Monte Carlo; VMC) 法と

拡散モンテカルロ (Diffusion Monte Carlo; DMC) 法について紹介を行う。

VMC 法は、既知の試行波動関数 $\Psi_T(\mathbf{R})$ を用意して、物理量(ここでは全エネルギーを仮定)の期待値をモンテカルロ積分によって評価する方法である。

$$\hat{H} = \frac{\int \Psi_T(\mathbf{R}) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int |\Psi_T(\mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}} = \frac{\int |\Psi_T(\mathbf{R})|^2 E_L(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int |\Psi_T(\mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}} \quad (8)$$

ここで $E_L(\mathbf{R}) \equiv \Psi_T(\mathbf{R}) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R})$ は局所エネルギーと呼ばれ、最後の式は $E_L(\mathbf{R})$ を分布 $|\Psi_T(\mathbf{R})|^2$ の下で重み付き平均をとることを意味している。電子状態計算において最も良く用いられる試行波動関数が Slater-Jastrow 型関数である。これは分子軌道計算から得られる単一(または複数)の Slater 行列式に、多体効果を取り込むための Jastrow 相関因子 $\exp\{J(\mathbf{R})\}$ を付与したものである。我々が開発した MC_QMC 計算では、以下の関数形を仮定している。

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = \exp\{J(\mathbf{R})\} \times \Phi_e^\uparrow(\mathbf{R}_e) \times \Phi_e^\downarrow(\mathbf{R}_e) \times \varphi_p(\mathbf{r}_p), \quad (9)$$

ここで、 $\Phi_e^\uparrow(\mathbf{R}_e)$ と $\varphi_p(\mathbf{r}_p)$ は先に紹介した MC_MO 法によって得られる単一の電子 Slater 行列式と陽電子軌道である。当然ながら Jastrow 関数 $J(\mathbf{R})$ には厳密な関数形は存在しない。そのため、一般的には多変数関数 $J(\mathbf{R})$ を展開して、2 体項や3体項までを取り込むといった、高次の多体効果を打ち切る方策が取られる。通常の原子・分子系では、 $J(\mathbf{R})$ は電子座標および原子核座標の関数であるが、陽電子化合物の場合では陽電子座標にも依存する。具体的な関数形は割愛するが、本稿では陽電子座標に関しては2体項までを考慮した Jastrow 関数を採用している。

Jastrow 関数に対しては、変分パラメータを含む形で様々な関数形が開発されており、実際の計算ではカスプ条件などの境界条件の下、系毎にパラメータの最適化を行う。良く用いられる最適化法は、局所エネルギーに対する分散最小化法[31]やエネルギー最小化法[32]である。容易に想像できるように、VMC 法の計算精度は試行波動関数の“質”に強く依存してしまう。行列式の数を増やしたり、精度の良い相関因子の導入により、原子系では相関エネルギーの 60~80%程度を

回収することが可能であるが[33]、実際の解析における VMC 法の主な役割は、後述する DMC 計算における初期試行波動関数(ガイド関数)の生成である。

DMC 法では、時間依存 Schrödinger 方程式を虚時間発展させることで、初期試行波動関数を正確な固有状態へと射影を行う。DMC 法の基本原理を説明するために、系の基底状態へ射影する場合を考えよう。いま、適当な初期試行波動関数 Ψ_{ini} が対象とする系に対して用意できたとする。ハミルトニアン $\hat{H}$ の厳密な固有関数の組 $\{\Phi_i\}$ は完全系を成すので、 Ψ_{ini} は $\{\Phi_i\}$ を用いて $\Psi_{\text{ini}} = c_0 \Phi_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Phi_k$ と展開することができる。ここで、 Φ_0 は最低エネルギー固有値 ε_0 に対応する基底状態、 Φ_k は励起状態の固有関数である。様々な固有状態が重なり合った Ψ_{ini} から、系の正確な基底状態 Φ_0 だけを取り出すためにはどうすれば良いだろうか？その 1 つの答えが“虚”時間発展である。まず、正確なエネルギー固有値 $\{\varepsilon_i\}$ を用いて、 Ψ_{ini} の“実”時間発展を以下のように表そう。

$$\Psi_{\text{ini}}(\mathbf{R}, t) = c_0 \Phi_0(\mathbf{R}) e^{-it\varepsilon_0} + \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Phi_k(\mathbf{R}) e^{-it\varepsilon_k}, \quad (10)$$

ここで、 t は実時間、 i は虚数単位である。 Ψ_{ini} の実時間依存性は位相因子 $e^{-it\varepsilon_k}$ が担っており、 $\varepsilon_0 < \varepsilon_{k(>0)}$ がいつでも成立するので、基底状態に由来する成分が最も緩やかに“振動”することになる。ここで、この位相因子にエネルギーオフセット E_T を導入し、かつ実時間 t から虚時間 $\tau = it$ へ変換してみる。すなわち、

$$\Psi_{\text{ini}}(\mathbf{R}, \tau) = c_0 \Phi_0(\mathbf{R}) e^{-\tau(\varepsilon_0 - E_T)} + \sum_k c_k \Phi_k(\mathbf{R}) e^{-\tau(\varepsilon_k - E_T)} \quad (11)$$

を考える。このとき、虚時間発展 $\tau \rightarrow \infty$ によって全ての成分が指数関数的に減衰することになる。しかし、もしエネルギーオフセット E_T が基底状態のエネルギー固有値 ε_0 に十分近く、 $e^{-\tau(\varepsilon_0 - E_T)} \approx 1$ が成り立っていれば、虚時間発展によって基底状態の成分を残したまま、励起成分のみを減衰させることができる。エネルギーオ

フセット値の設定が難しいように思われるかもしれないが、最適な E_T の値は虚時間発展の各時刻において、波動関数に規格化条件を課すことで決定することできる。初期値 ($E_T(\tau = 0)$) だけは自ら設定する必要があるが、通常は VMC 計算から得られる試行波動関数によるエネルギー期待値を用いる。

以上の原理は Anderson によって提案された初期の DMC 法に相当している。アイデア自体はシンプルであるものの、虚時間発展シミュレーションの数値的な不安定性から、現在ではほとんど用いられることはない。今日では「DMC 法」という言葉は、ガイド関数を導入したインポートランスサンブル DMC 法を指すことが一般的である。この DMC 法では、時間と座標に依存する波動関数に、座標のみに依存するガイド関数を掛けた分布 $f(\tau, \mathbf{R}) = \Psi_{\text{Guide}}(\mathbf{R}) \times \Psi(\tau, \mathbf{R})$ に対する虚時間発展を行う(ガイド関数としては VMC 法で最適化した試行波動関数が用いられる)。分布 f に対する微小虚時間 $\Delta\tau$ の時間発展は、積分形式で次式のように表される。

$$f(\tau, \mathbf{R}) = \int \langle \mathbf{R} | \exp\{-\Delta\tau(\hat{H} - E_T)\} | \mathbf{R}' \rangle f(\tau', \mathbf{R}'),$$

$$\tau = \tau' + \Delta\tau \quad (12)$$

エネルギーオフセット E_T は、各ステップにおいて分布 f の規格化条件から決定される。実際の計算では、虚時間プロパゲータ $\exp\{-\Delta\tau(\hat{H} - E_T)\}$ に短時間近似を導入することで、波動関数の虚時間発展を古典的な粒子(“配置”とも呼ばれる)のドリフト拡散過程 (G_D) と分岐過程 (G_B) に分解して実装を行う。

$$\lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \langle \mathbf{R} | \exp\{-\Delta\tau(\hat{H} - E_T)\} | \mathbf{R}' \rangle$$

$$\approx G_D(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \Delta\tau) \times G_B(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \Delta\tau) \quad (13)$$

ここで、

$$G_D(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \Delta\tau) = \frac{1}{(4\pi D \Delta\tau)^{3N/2}}$$

$$\times \exp\left[-\frac{\{\mathbf{R} - \mathbf{R}' - 2\Delta\tau \nabla V(\mathbf{R}')\}^2}{4\Delta\tau D}\right]$$

$$G_B(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \Delta\tau)$$

$$= \exp\left[-\frac{\Delta\tau}{2}\{E_L(\mathbf{R}) + E_L(\mathbf{R}') - 2E_T\}\right], \quad (14)$$

$D = 1/2m$ (m は質量), $\nabla V(\mathbf{R})$ は $\nabla V(\mathbf{R}) \equiv \Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \nabla \Psi_T(\mathbf{R})$ で定義される速度場である。

G_D は新しい配置 $\mathbf{R}$ を生成するプロパゲータであり、その実装には通常ランジュバン方程式が用いられる。生成された配置の重みを決める因子が G_B であり、 G_B の値に比例して配置の生成・消滅を行う。DMC 法では、多数の配置に対してドリフト拡散+分岐を繰り返し行うことで、長時間の虚時間発展シミュレーションを実現している。

虚時間ステップを十分短くすることで、原理上は正確な基底状態のエネルギー固有値を算出できるが、電子のフェルミオン性に起因した節固定近似による誤差なども伴うため、実際の計算における相関エネルギーの回収率は 95% 程度となる[21]。また、以上の説明は多電子系に対するものであるが、陽電子化合物の場合には、先述した試行波動関数をガイド関数に用いた上で虚時間発展シミュレートを行う。

3.5. 振動量子モンテカルロ法

カリフォルニア大学サンディエゴ校の Surko らが報告している VFR を利用した対消滅率測定実験[11, 12]では、分子の振動励起状態に束縛され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、これまで紹介した第一原理計算手法は、分子のある構造一点(例えば平衡構造など)において陽電子親和力を解析する手法であった。本節では、陽電子親和力に対する分子振動の効果を解析するために、近年我々が開発している理論手法について紹介する。

分子振動の効果を考慮した陽電子親和力の理論的解析を行うために、本研究では次式で定義される振動陽電子親和力を導入した:

$$PA_v = \frac{\int PA(\mathbf{Q}) |\Psi_v(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}{\int |\Psi_v(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}} \quad (15)$$

ここで $\mathbf{Q} = (Q_1, Q_2, \dots)$ は分子の基準振動座標、 Ψ_v は振動の波動関数(振動量子数 v)、そして $PA(\mathbf{Q})$ は構造 $\mathbf{Q}$ における PA 値(本稿では“垂直”陽電子親和力と呼ぶことにする)であり、次式で算出される:

$$PA(\mathbf{Q}) \equiv E^X(\mathbf{Q}) - E^{[X;e^+]}(\mathbf{Q}) \quad (16)$$

ここで $E^X(\mathbf{Q})$ と $E^{[X;e^+]}(\mathbf{Q})$ はそれぞれ構造 $\mathbf{Q}$ における親分子 X とその陽電子化合物 $[X;e^+]$ の全エネルギーであり、 $PA(\mathbf{Q})$ は分子構造 $\mathbf{Q}$ における陽電子の束縛エネルギーを意味する。式(15)は振

動の確率密度分布 $|\Psi_v|^2$ を用いて、座標に依存した PA 値の期待値を算出すること意味しており、各振動状態の波動関数を用いることで任意の振動励起状態に対する陽電子親和力の解析が可能となる。本研究では、垂直陽電子親和力の計算には 3.2 節で解説する CI レベルの MC_MO 法を用いている。

振動の波動関数の解析する手法として、振動量子モンテカルロ (Vibrational Quantum Monte Carlo; VQMC) 法について紹介する。Born-Oppenheimer (BO) 近似の下で、第一原理計算において得られる全エネルギーは分子構造 $\mathbf{Q}$ に依存し、そのエネルギー値を $\mathbf{Q}$ の関数として連続的につなげた曲面 $V_{\text{BO}}(\mathbf{Q})$ をポテンシャルエネルギー曲面 (Potential Energy Surface; PES) と呼ぶ。VQMC 法は PES 上において分子振動の波動関数を求める手法 (非調和振動状態理論) の 1 つである。

VQMC 法では分子振動に関するハミルトニアンとして、次式で定義される Watson ハミルトニアン[34]を用いている:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{vib}} = & \frac{1}{2} \sum_k^{N_{\text{mode}}} \hat{P}_k^2 + V_{\text{BO}}(\mathbf{Q}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z} (\hat{\Pi}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\hat{\Pi}_\beta - \hat{\pi}_\beta) \\ & - \frac{1}{8} \sum_\alpha^{x,y,z} \mu_{\alpha\alpha}(\mathbf{Q}) \end{aligned} \quad (17)$$

ここで $\hat{P}_k = \hbar/i \cdot \partial/\partial Q_k$ は k 番目の振動モードの質量荷重した基準振動座標 Q_k と共役な振動の運動量演算子、 $\hat{\pi}$ は振動の角運動量演算子、 μ は有効慣性モーメントテンソルの逆行列、そして $\hat{\Pi}$ は系の全角運動量演算子を表している (ただし本解析では $\hat{\Pi} = \mathbf{0}$ と仮定している)。第 1 項は振動の運動エネルギー演算子、第 2 項はポテンシャルエネルギーを表す。第 3 項はコリオリ結合項、第 4 項は Watson 項と呼ばれ、合わせて分子振動と回転の結合を表している。

前節で解説した電子状態の QMC 法と同様に、VQMC 法にも虚時間発展型と変分型の 2 種類の方法があるが、本稿では後者に属する VMC 法を用いた結果について紹介する。試行波動関数としては、単配置の Vibrational Self-Consistent Field (VSCF) 関数と、その線形結合をとった Vibrational Configuration Interaction (VCI) 型関

数を用いることが一般的であるが、本研究では前者の関数形を用いた解析結果について報告を行う。VSCF 型試行波動関数[35]は次式で定義される:

$$\Psi_v(\mathbf{Q}) = \prod_{i=1}^{N_{\text{mode}}} \psi_{v_i}^{(i)}(Q_i) \quad (18)$$

ここで $\psi_{v_i}^{(i)}(Q_i)$ は i 番目の振動モードの一粒子波動関数 (modal 関数と呼ばれる)、 v_i は i 番目の振動モードの振動量子数である。各 modal 関数は以下のように基底関数の線形結合によって展開される:

$$\psi_{v_i}^{(i)}(Q_i) = \sum_{n=1}^{N_{\text{basis}}^i} c_n^{(i)} \varphi_n^{(i)}(Q_i) \quad (19)$$

ここで $c_n^{(i)}$ は基底関数 $\varphi_n^{(i)}$ に対する展開係数である。本研究では、基底関数として調和振動子の固有関数を用いている:

$$\varphi_n^{(i)}(Q_i) = N_n^{(i)} H_{n-1}^{(i)} \exp\left\{-\xi_n^{(i)2}/2\right\} \quad (20)$$

ここで $N_n^{(i)}$ は規格化定数、 $H_{n-1}^{(i)}$ は $(n-1)$ 次の Hermite 多項式、 $\xi_n^{(i)} = \sqrt{\varepsilon^{(i)}}(Q_i - Q_c^{(i)})$ である。展開係数 $c_n^{(i)}$ 、軌道指数 $\varepsilon^{(i)}$ 、関数中心 $Q_c^{(i)}$ は変分パラメータであり、解析対象となる振動準位毎にそれぞれ最適化される。

4. 陽電子束縛原子・分子の計算例

前節までに解説した多成分系第一原理計算手法を用いて、我々は様々な陽電子束縛原子・分子の解析を行ってきた。本節ではその一例として、水素化アルカリ分子、ニトリル基・カルボニル基を含む分子種などの陽電子束縛状態と対消滅の計算結果を解説する。

4.1. 水素化アルカリ分子への陽電子束縛状態

まず、水素化アルカリ分子 (LiH, NaH, KH, etc.) への陽電子束縛の解析事例[36]を紹介する。LiH 分子では、様々な理論手法で多数の先行研究が報告されているが、我々は LiH 分子だけでなく、NaH や KH 分子などの同族の水素化アルカリ分子に対して、その陽電子束縛状態の系統的な比較を行った。我々の解析では多参照配置間相互作用 (Multi-Reference Configuration Interaction; MRCI) 法や多成分系量子モンテカ

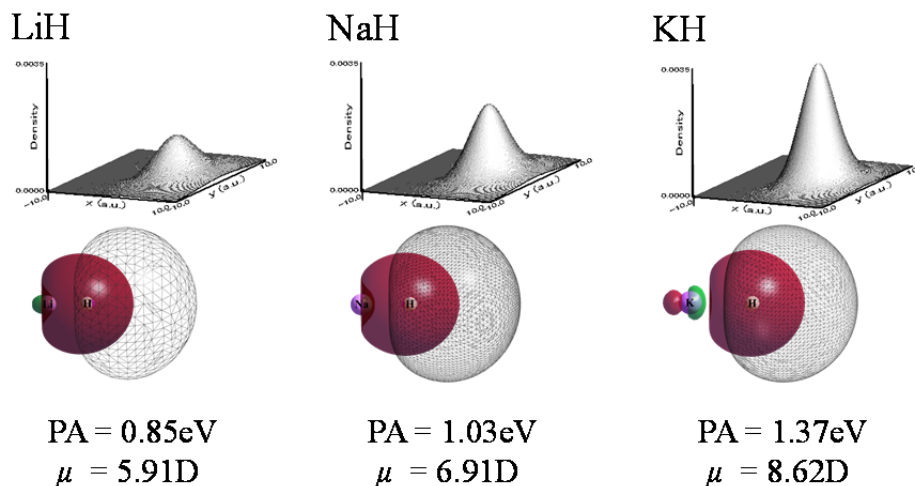


図 1: LiH, NaH, KH 分子における陽電子密度分布(上)と電子 HOMO と陽電子軌道(下). MRCI 法による陽電子親和力(PA)と双極子モーメント(μ)も示す[36]. 原点に H 原子核を, $x = -3.04, -3.60, -4.25 a_0$ に Li, Na, K 原子核を固定した. 電子 HOMO を赤・緑で, 陽電子軌道を黒メッシュで示す. [5]より抜粋.

ルロ法という粒子間の相関を高精度に取り込む第一原理計算法を用いている.

図 1 に, 陽電子束縛水素化アルカリ分子の陽電子密度, 電子の最高占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO) と陽電子軌道を示す. 図中には計算された陽電子親和力と親分子の永久双極子モーメント(単位は Debye)の値も示している. 各々の水素化アルカリ分子の平衡核間距離は, それぞれ $R_{\text{LiH}} = 3.04$, $R_{\text{NaH}} = 3.60$, $R_{\text{KH}} = 4.25 a_0$ である.

水素原子の電気陰性度 ($H = 2.1$) はアルカリ金属原子の電気陰性度 ($\text{Li} = 1.0$, $\text{Na} = 0.9$, $\text{K} = 0.8$) よりも大きいので, 分子内の電子は, アルカリ金属側よりも, 水素側に引きつけられる. 従って, 水素化アルカリ分子中の水素は, 酸性分子で一般的なプロトン (H^+) ではなく, $[\text{M}^+\text{H}^-]$ などのヒドリドイオン (H^-) に近いと考えられている. 原子番号が Li から K へ増加するにつれて, アルカリ金属原子の電気陰性度は減少する. 加えて, 核間距離も増大することにより, 親分子の永久双極子モーメントは LiH の 5.91 Debye から, KH の 8.62 Debye にまで増大する.

全ての水素化アルカリ分子で陽電子親和力 (PA) は正となる. これは陽電子束縛状態が安定に存在することを意味する. アルカリ金属の原子番号の増加にともなう PA の増大は, 永久双極子モーメントの変化と強い相関関係にある. 全ての水素化アルカリ分子に共通の特徴として, 陽電

子-核間の強いクーロン斥力のため, 陽電子軌道は電子の HOMO よりも空間的に広がっている. 一方で水素原子近傍の陽電子密度は, LiH, NaH, KH の順に増大している. これは, アルカリ金属側の原子番号が増加するにつれて水素側のヒドリドイオン性が強くなり, 分子内の分極が大きくなるためである.

陽電子束縛水素化アルカリ分子の $[\text{XH}; e^+]$ $\rightarrow \text{X}^+ + [\text{H}^-; e^+]$ への解離エネルギーについても, 親分子 XH のヒドリドイオン性の違いが大きく影響している. 高精度な多成分量子モンテカルロ法を用いた我々の解析[37, 38]によると, MRCI 計算と同様に, PA は LiH で 1.037 eV, NaH で 1.45 eV, KH で 2.08 eV となり, 系が大きくなるにつれ PA は大きくなるが, $[\text{H}^-; e^+]$ の束縛エネルギー (BE) は, LiH で 0.975 eV, NaH で 0.57 eV, KH で 0.47 eV となり, 系が大きくなるにつれ BE は小さくなることが明らかになった.

4.2. $[\text{LiH}; e^+]$ の衝突確率密度と対消滅機構

分子中のどの場所で対消滅が起こりやすいかを考える上では, 電子と陽電子の衝突確率密度

$$\rho_{\text{ep}}(\mathbf{r}) \equiv \langle \Psi_{\text{tot}} | \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^e) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^p) | \Psi_{\text{tot}} \rangle, \quad (21)$$

の解析が有用である. $\rho_{\text{ep}}(\mathbf{r})$ を空間座標の全領域に渡って数値積分すれば $\langle \delta_{\text{ep}} \rangle$ が求められ, 式

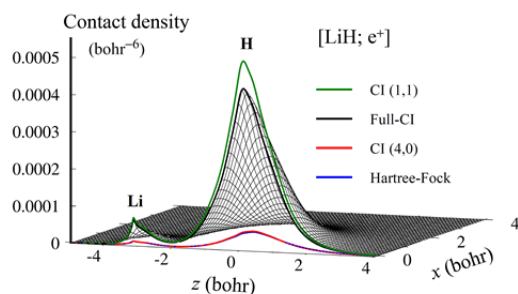


図 2: HF 法と各種の CI 法で評価した $[\text{LiH}; e^+]$ の衝突確率密度 $\rho_{ep}(\mathbf{r})$ (核間距離 $R = 3.20 a_0$).

(7)により対消滅率を算定できる:

$$\int \rho_{ep}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle \delta_{ep} \rangle \quad (22)$$

図 2 に HF 法と各種の CI 法で評価した $[\text{LiH}; e^+]$ の衝突確率密度を示す. Full-CI の結果については分子軸と垂直方向の衝突確率密度もプロットしてあるが, 他の計算方法については分子軸上の衝突確率密度のみをプロットした. H 核を原点として, 核間距離 $R_{\text{LiH}} = 3.20 a_0$ の位置に Li 核がある. 電子基底は 6-311++G**, 陽電子基底は 14s4p2d1f GTFs である. 陽電子基底の関数中心と軌道指数は HF 計算で最適化している.

図 2 の衝突確率密度は, いずれの計算方法においても, H 核近傍に最も高いピークを持ち, 電子と陽電子の衝突は H 核近傍で起こり易いことが分かる. これは平衡核配置の LiH 分子はイオン性の $\text{Li}^{\delta+}\text{H}^{\delta-}$ としての性格が強いので, 陽電子は原子核からの斥力を避けつつ, 電子雲からの引力を受けて, H 核の外側の領域に大きく広がって分布するためである[5, 30, 37–39]. ここでは分子軌道法(HF 法や CI 法)で衝突確率密度を評価したが, 電子–陽電子間距離にあらわに依存した高精度計算の結果も同様の形状となっている[20, 23, 40]. 分子軌道法は対消滅率や衝突確率密度の絶対値は過小評価するものの, 「分子中のどの場所で対消滅が起こり易いか」については, 多くの場合, 定性的には有益な知見を提供するものと考えられる.

分子軸上の衝突確率密度を比較すると, 粒子間の相関を考慮しない HF の結果(青線)は Full-CI の結果(黒線)よりも著しく低い. Full-CI では粒子間の相関を取り込むことで, 衝突確率密度を大幅に改善している. 陽電子束縛分子では, “電子相関”と“電子–陽電子相関”という 2 種類の相関がある. 平均場近似と比較して, 前者

の場合はクーロン斥力により 2 電子は互いに避けあうが, 後者の場合はクーロン引力により電子と陽電子は互いに引き合って複雑な運動をする.

電子と陽電子の衝突過程を考える上では, 電子相関よりも電子–陽電子相関の方が重要である. 図 2 の緑線は電子–陽電子相関のみを考慮した CI(1,1)計算, 赤線は電子相関のみを考慮した CI(4,0)計算の結果である. $[\text{LiH}; e^+]$ の Full-CI 計算は, 最大で 4 電子励起・1 陽電子励起なので同じ記法に従うと, CI(4,1)である. 電子相関のみを考慮した CI(4,0)計算は HF 計算とほとんど変わらないが, 電子–陽電子相関のみ考慮した CI(1,1)計算は Full-CI 計算に近い(僅かに高い)結果と言える. このことから, 電子と陽電子の衝突過程および対消滅機構の解明においては, 電子相関よりも電子–陽電子相関の方が重要であることが確かめられる.

電子相関のみ考慮した CI(4,0)では, 最大で 4 電子励起までを考えるので莫大な CI 展開となるにも関わらず, HF と同程度の結果である. 他方, 電子–陽電子相関のみ考慮した CI(1,1)では, 最大で 2 粒子励起までなので比較的少ない CI 展開でありながら, Full-CI(最大で 5 粒子励起まで)の結果に近い. 電子–陽電子相関のみ考慮した CI(1,1)計算は, 衝突確率密度のみならず, 対消滅率や陽電子親和力についても定性的に, 時には半定量的にさえ良い結果を与える. 計算コストも考えると, CI(1,1)計算は比較的大きな陽電子束縛分子の研究手段として優れた計算方法と言えるだろう.

ここで対消滅率の高精度評価に, 電子–陽電子相関が重要な理由を電子–陽電子対分布関数と, その電子–陽電子間カスプの振る舞いから考えてみよう. 電子–陽電子対分布関数は, 電子–陽電子間距離 r_{ep} が u となる確率分布を表し, 次式で定義される[23].

$$h_{ep}(\mathbf{r}) \equiv \langle \Psi_{\text{tot}} | \sum_i^{N_e} \delta[u - |\mathbf{r}_i^e - \mathbf{r}^p|] | \Psi_{\text{tot}} \rangle \quad (23)$$

電子と陽電子の間にはクーロン引力が働いているので, 電子と陽電子が接近するほど式(23)の対分布関数の値は高くなる. そして, 電子–陽電子間距離 $u = 0$ の時の $h_{ep}(u)$ の値が, 電子–陽電子衝突確率となる: $h_{ep}(0) = \langle \delta_{ep} \rangle$. 正確な波動関数から対分布関数を評価すると電子–陽電子対

分布関数は u の短距離領域で上向きのカスプを持つのだが[41, 42], 電子-陽電子相関を考慮しない HF 法ではカスプが全く再現されず, 衝突確率(δ_{ep})を過小評価する. 電子-陽電子相関を考慮した CI 法では, この衝突確率(δ_{ep})が幾分か改善され, 対消滅率の値も改善する. これが対消滅率の高精度評価に, 電子-陽電子相関が重要な理由である. ただし, 電子-陽電子間距離にあらわに依存した波動関数理論と比べると, CI 法は電子-陽電子間カスプの再現において効率が悪いことも注意しておこう. 対消滅率の精密計算を追及する場合は, 波動関数を電子-陽電子間距離にあらわに依存させる必要がある. この点については次節を参照して頂きたい. CI 法は計算コストを抑えつつ, 比較的大きな陽電子束縛分子を研究したい時に有望な方法である.

4.3. 陽電子束縛状態および対消滅率の精密計算

続いて, この節では我々の多成分系量子モンテカルロ法を用いた陽電子束縛化合物の精密解析を紹介しよう. 始めに, 陽電子束縛ヒドライドオン[$H^-; e^+$]という, これまでに種々の計算手法で最も良く解析された系について説明する. これは 2 電子・1 陽電子系という単純な系ではあるが, HF 近似では水素原子へのポジトロニウム束縛エネルギーが負となるため(表 1), 陽電子束縛化

表 1: 陽電子束縛系のポジトロニウム束縛エネルギー(BE_{Ps}), 陽電子親和力(PA), 二光子消滅率(Γ_2). 計算値の誤差はモンテカルロ積分に伴う標準誤差を意味する.

系	手法	BE_{Ps} (eV)	Γ_2 (ns ⁻¹)
[$H^-; e^+$]	HF ^{a)}	-2.26	0.297±0.003
	VMC ^{a)}	1.000±0.002	2.46±0.05
	DMC ^{b)}	1.067±0.003	—
	Full-CI ^{c)}	0.522	—
	ECG ^{d)}	1.067	2.472
	Expl. ^{e)}	1.1±0.2	—
		PA (eV)	Γ_2 (ns ⁻¹)
[$Li^-; e^+$]	HF ^{a)}	2.766	0.06±0.01
	VMC ^{a)}	6.21±0.01	2.12±0.02
	ECG ^{d)}	6.515	2.151
[HCN; e^+]	DMC ^{f)}	0.038±0.005	—
[H ₂ CO; e^+]	DMC ^{g)}	0.02±0.003	—

^{a)} Ref. 22, ^{b)} unpublished data by the authors, ^{c)} Ref. 15, ^{d)} Ref. 19, ^{e)} Ref. 43, ^{f)} Ref. 30, ^{g)} Ref. 44

合物の第一原理計算における多体効果の重要性を理解するための好例である. 例えば, 有限基底の完全配置間相互作用(Full-CI)計算では[15], 水素原子へのポジトロニウム束縛エネルギーは 0.522 eV と報告されている. これに対し, 我々の多成分 DMC 計算では, 束縛エネルギーは 1.067±0.03 eV となり(「±」はモンテカルロ積分に伴う標準誤差を表す), これは先述の ECG 法による数値的な精密計算値 1.067 eV [19]や, Schrader らが測定した実験値 1.1±0.2 eV [43]とも誤差の範囲内で良く一致している.

次に, 陽電子束縛化合物の性質の中で陽電子親和力やポジトロニウム束縛エネルギーと並んで重要な二光子消滅率の精密解析を紹介する. 前節で説明した通り, 二光子消滅率は電子と陽電子の空間的な重なり依存し, その精密解析には電子-陽電子間カスプなどの多体効果を高精に取り込むことが重要となる. 筆者らが行った [$H^-; e^+$]と[$Li^-; e^+$]の解析[22]においても, HF 法では, 二光子消滅率は数値的精密値の 10%程度となり, 著しく過小評価する. 他方, 電子陽電子相関を精度良く評価できるように試行波動関数を改良した結果, VMC 計算でも, 二光子消滅率は 100%に近く([$H^-; e^+$]では精密値の 100%, [$Li^-; e^+$]では約 98%)を再現する結果となった.

精密解析の最近の例として, シアン化水素(HCN)分子とホルムアルデヒド(H₂CO)分子との陽電子親和力の解析事例を紹介する[30, 44]. 両分子とも実験結果はこれまでの所, 報告されていないが, 陽電子束縛の閾値以上の永久双極子モーメント(HCN は約 3.3 Debye, H₂CO は約 2.3 Debye)を持つことから, 陽電子束縛状態の存在が予想されている. 実験に先立つ我々の多成分系 DMC の結果では HCN の PA は 38±5 meV, H₂CO の PA は 25±3 meV となり, 4.1 節の水素化アルカリ分子の結果と比較すると値が非常に小さいが, 両分子とも陽電子束縛状態の存在が明らかとなった.

4.4. 有機化合物への陽電子束縛状態

次に, 幾つかの有機化合物に対する陽電子親和力の解析結果について紹介しよう. 比較的大きな分子を扱うため, 用いた計算手

法は全て電子-陽電子相関のみを考慮した CI レベルの多成分分子軌道法である。これまでに我々は、双極子モーメントが比較的大きな尿素分子やアセトン分子[45]、そしてシアン化水素分子[46, 47]などの有機分子に、陽電子が捕らえられることを理論計算によって示してきた。その当時、これらの有機分子に対しては、陽電子束縛状態に関して直接的な実験的証拠が見出されていなかった。ところが前節で紹介したように、最近 Surko らのグループ [11, 12]は、アセトニトリルやアセトン分子といった様々な有機化合物への陽電子束縛状態を初めて実験的に測定することに成功し、実験的にこれらの分子が正の陽電子親和力を持つことを示した。

その後、Surko らの実験に刺激されて、我々は幾つかのニトリル化合物の陽電子親和力の理論計算を行った[48]。図 3 には、ニトリル化合物の陽電子親和力 (PA) と双極子モーメント (μ) の値が示されている。示した全てのニトリル分子が正の陽電子親和力を持っており、したがって安定した陽電子束縛状態を形成することができる。水素化アルカリ分子と同様に、ニトリル化合物でも陽電子親和力と双極子モーメントの間には強い相関があることが解かった。また、アセトニトリル (CH_3CN) の計算値 (135 meV) は、Surko らによる陽電子親和力の測定値 (180 meV) [11] の 75% を再現している。また我々のニトリル化合物に関する計算結果の報告の翌年、Surko らによりプロピオニトリル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$) の測定値 (235 meV) [49] が報告されたが、我々の計算値 (164 meV) は彼らの測定値の 70% を再現した。

4.5. 陽電子束縛に対する分子振動の寄与

我々の手法を用いることにより、Surko らによる陽電子親和力の測定値に対して、70% 程度の値を再現することに成功した。しかしながら彼らの実験で報告している陽電子親和力は、分子の振動励起状態を介した陽電子束縛を測定したものである。より定量的な比較のためには分子の振動励起状態を考慮した理論計算が必要であるものの、対応する理論計算はほとんど報告されていないのが現状であった。

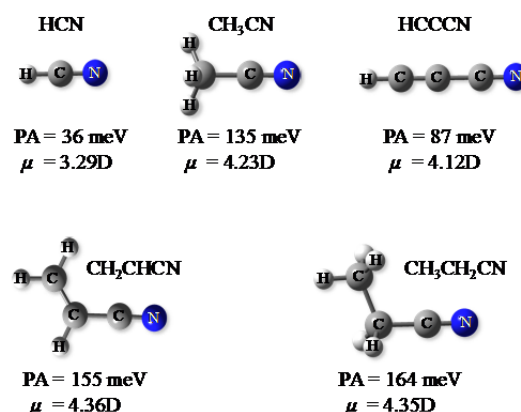


図 3: CI 法による様々なニトリル化合物の陽電子親和力 (PA) と双極子モーメント (μ)。Reproduced from Ref. 48 with permission from the PCCP Owner Societies.

このような束縛機構によって測定された分子の陽電子親和力を理論的に正しく算出するためには、分子のある構造一点で陽電子束縛を解析するだけでは不十分であり、原子核の運動考慮した理論的解析が必要不可欠となる。具体的には、分子の構造緩和効果や零点振動[50, 51]のみならず、分子の振動励起状態における陽電子束縛を考慮する必要がある[46, 52]。

最近我々が報告した陽電子親和力に対する分子振動の寄与について、前節で扱った HCN と H_2CO 分子への陽電子束縛を例に紹介しよう[44, 53, 54]。この解析では、3.5 節で解説した VQMC 法を用いて、陽電子親和力に対して分子振動の寄与を取り込んでいる。

まず、直線分子である HCN 分子には計 4 つの振動モード (2 つの変角振動, CN 伸縮振動, CH 伸縮振動) が存在する。振動基底状態では、HCN 分子の陽電子親和力は約 40 meV であり、平衡構造 1 点での陽電子親和力とほぼ同じ値となった。一方、各振動モードの基音準位における陽電子親和力は、それぞれ 38 meV, 41 meV, 43 meV となった。つまり、変角振動の振動励起は陽電子親和力を低下させ、また、CN, CH 伸縮振動の振動励起は陽電子親和力を増大させることがわかった。その他、高次の励起状態を含めた系統的な解析を行った結果、陽電子親和力を最も増加させる振動は、CH 伸縮振動モードであること、そしてこれら陽電子親和力の増減は振動励起状態における永久双極子モーメントの変化が原因であることが明らかになった。我々はさ

らに陽電子親和力の分子構造依存性を用いて、HCN の振動を量子波束法で取り扱う動力学計算も行った。この計算では、振動フェッシュバック共鳴状態を自然に取り込むことができる。その結果、上述の振動重み付き平均の計算結果と定性的な一致を得た[54]。

H₂CO 分子は計 6 つの振動モードを持っている。HCN と同様の解析から、CH 対称伸縮・面外変角・CH 逆対称伸縮振動モードの振動励起は陽電子親和力を低下させ、また、CO 伸縮・CH₂ 変角振動・CH₂ ロッキングモードの振動励起は陽電子親和力を増大させることがわかった。全ての振動モードの中で、陽電子親和力を最も増加させる振動は CO 伸縮振動モードである(陽電子親和力は振動基底状態で約 25 meV に対し、基音準位では約 30 meV)。HCN 分子の場合と同様に、H₂CO 分子の振動励起状態における陽電子親和力の変化も、主に永久双極子モーメントの変化が大きく寄与しているが、双極子分極率の変化とも相関している。つまり、H₂CO 分子の場合、振動励起状態への陽電子吸着には、永久双極子モーメントだけでなく、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)の変化も影響していることが示唆された。

5. 最後に -今後の展望-

本稿では、我々が開発している陽電子束縛原子・分子の第一原理計算手法と、最近の研究例について解説を行った。Surko らの VFR 測定実験が示唆するように、固定された分子構造だけではなく、分子振動の効果を考慮した陽電子束縛状態の理論研究の重要性が、今日では認識されるようになった。

量子モンテカルロ法を用いた陽電子束縛原子・分子の精密計算は、まだ数原子程度の小さな孤立分子系にしか適用できておらず、解析例も多くはない。しかし、モンテカルロ法の高い並列化効率を考慮すれば、近い将来、アミノ酸分子[55]や核酸塩基分子[56]など、比較的大きな生体分子にも手に届くだろう。このような生体分子と陽電子の相互作用は、生体分子の放射線損傷の観点からも極めて興味深いテーマになりうる。そのような相互作用は、陽電子が分子に付着

して結合解離を起こす現象(解離性陽電子付着)と密接に関連するが、これに関して最近我々のグループでは、陽電子と簡単な分子の静電相互作用を擬ポテンシャルで近似し、陽電子による分子の解離を量子動力学法で取り扱う研究も開始している[57]。

一方、HF 法や CI 法などの分子軌道法は、量子モンテカルロ法と比べると陽電子親和力や対消滅率などを過小評価するものの、計算コストが少なく、多くの陽電子束縛分子の研究を短時間に行うことができる。冒頭でも述べたように、微視的レベルでの対消滅機構や陽電子と分子の相互作用は未だ完全には解明されておらず、そのためには数多くの陽電子束縛分子についての知見と測定データの蓄積が必要である。最近、材料科学や量子化学の分野でもインフォマティクス等のデータサイエンス的手法の応用が盛んになっている。これからは陽電子科学においても、様々な理論計算に基づく「陽電子インフォマティクス(Positronic Informatics; PI)」といった新たな解析手法を確立することが重要となろう。

分子中で電子と陽電子が衝突して対消滅するまでの極短い時間に、一体どのようなサイエンスが潜み、何が起こっているのか?この謎を解き明かすために、我々の研究は続く。

参考文献

- [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] P. G. Coleman (ed.), *Positron Beams and Their Applications* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [4] R. L. Wahl, *Principles and Practice of Positron Emission Tomography* (Lippincott, Williams and Wilkins, Philadelphia, 2002).
- [5] 立川仁典, 北幸海, 日本物理学会誌, **67** 33 (2012).
- [6] 立川仁典, 北幸海, 小山田隆行, 陽電子科学 **7**, 41 (2016).
- [7] O. H. Crawford, *Proc. Phys. Soc.* **91**, 279 (1967).

- [8] J. Xu, L. D. Hulett Jr., T. A. Lewis, D. L. Donohue, S. A. McLuckey, and O. H. Crawford, *Phys. Rev. A* **49**, R3151 (1994).
- [9] O. Sueoka, M. K. Kawada, and M. Kimura, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **171**, 96 (2000).
- [10] S. J. Gilbert, R. G. Greaves, and C. M. Surko, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5032 (1999).
- [11] J. R. Danielson, J. J. Gosselin, and C. M. Surko, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 233201 (2010).
- [12] G. F. Gribakin, J. A. Young, and C. M. Surko, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2557 (2010).
- [13] H. A. Kurtz and K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **75**, 1876 (1981).
- [14] S. L. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 54 (1995), T. Saito, M. Tachikawa, C. Ohe, K. Iguchi and K. Suzuki, *J. Phys. Chem.* **100**, 6057 (1996).
- [15] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 269 (2001) and references therein.
- [16] M. M. Wolcyrz, K. Strasburger, and H. Chojnacki, *Mol. Phys.* **111**, 345 (2013).
- [17] K. Strasburger, *Struct. Chem.* **15**, 415 (2004).
- [18] M. Tachikawa, K. Taneda, and K. Mori, *Int. J. Quant. Chem.* **75**, 497 (1999).
- [19] J. Mitroy, *Phys. Rev. A* **73**, 054502 (2006), J. Mitroy, G. G. Ryzhikh, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 2001 (2001).
- [20] K. Strasburger, *J. Chem. Phys.* **111**, 10555 (1999).
- [21] S. Bubin and L. Adamowicz, *Phys. Rev. A* **74**, 052502 (2006).
- [22] Y. Kita, M. Tachikawa, N. D. Drummond, and R. J. Needs, *Chem. Lett.* **39**, 1136 (2010).
- [23] C. Swalina, M. V. Pak, and S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **136**, 164105 (2012).
- [24] P. E. Adamson, X. F. Duan, L. W. Burggraf, M. V. Pak, C. Swalina, and S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1346 (2008).
- [25] L. E. McMurchie and E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.* **26**, 218 (1978).
- [26] S. Obara and A. Saika, *J. Chem. Phys.* **84**, 3963 (1986).
- [27] S. Obara and A. Saika, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 1540.
- [28] M. Honda, K. Sato, and S. Obara, *J. Chem. Phys.* **94**, 3790 (1991).
- [29] W. A. Lester Jr., L. Mitas, B. Hammond, *Chem. Phys. Lett.* **478**, 1 (2009).
- [30] Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M. Towler, and R. J. Needs, *J. Chem. Phys.* **131**, 134310 (2009).
- [31] C. J. Umrigar, K. G. Wilson, and J. W. Wilkins, *J. Chem. Phys.* **60**, 1719 (1988).
- [32] J. Toulouse and C. J. Umrigar, *J. Chem. Phys.* **126**, 084102 (2007).
- [33] M. D. Brown, J. R. Trail, P. L. Rios, and R. J. Needs, *J. Chem. Phys.* **126**, 224110 (2007).
- [34] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1977).
- [35] J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **68**, 608 (1977).
- [36] R. J. Buenker, H. -P. Liebermann, V. Melnikov, M. Tachikawa, L. Pichl, and M. Kimura, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5956 (2005).
- [37] Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M. Towler, and R. J. Needs, *J. Chem. Phys.* **135**, 054108 (2011).
- [38] Y. Yamada, Y. Kita, M. Tachikawa, M. Towler, and R. J. Needs, *Eur. J. Phys. D* **68**, 63 (2014).
- [39] T. Oyamada and M. Tachikawa, *Eur. Phys. J. D* **68**, 231 (2014).
- [40] K. Strasburger, *J. Chem. Phys.* **114**, 615 (2001).
- [41] T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957).
- [42] 高田康民, 「多体問題」(朝倉書店, 1999) .
- [43] D. M. Schrader, F. M. Jacobsen, N. -P. Frandsen, and U. Mikkelsen, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 57 (1992).
- [44] Y. Yamada, Y. Kita, M. Tachikawa, *Phys. Rev. A* **89**, 062711 (2014).
- [45] M. Tachikawa, R. J. Buenker, and M. Kimura, *J. Chem. Phys.* **119**, 5005 (2003).
- [46] M. Tachikawa, Y. Kita, and R. J. Buenker, *New J. Phys.* **14**, 035004 (2012).
- [47] H. Chojnacki and K. Strasburger, *Mol. Phys.*

- 104**, 2273 (2006).
- [48] M. Tachikawa, Y. Kita, and R. J. Buenker, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 2701 (2011).
 - [49] J. R. Danielson, A. C. L. Jones, M. R. Natisin, and C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **109**, 113201 (2012).
 - [50] T. Nishimura and F. A. Gianturco, Phys. Rev. Lett. **90**, 183201 (2003).
 - [51] F. A. Gianturco, J. Franz, R. J. Buenker, H. – P. Liebermann, L. Pichl, J. –M. Rost, M. Tachikawa, and M. Kimura, Phys. Rev. A **73**, 022705 (2006).
 - [52] Y. Koyanagi, Y. Takeda, T. Oyamada, Y. Kita, and M. Tachikawa, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 16208 (2013).
 - [53] Y. Kita, M. Tachikawa, Eur. J. Phys. D **68**, 116 (2014).
 - [54] T. Takayanagi, K. Suzuki, T. Yoshida, Y. Kita, and M. Tachikawa, Chem. Phys. Lett. **675**, 118 (2017).
 - [55] K. Koyanagi, Y. Kita, and M. Tachikawa, Eur. Phys. J. D **66**, 121 (2012).
 - [56] K. Koyanagi, Y. Kita, Y. Shigeta, and M. Tachikawa, ChemPhysChem **14**, 3458 (2013).
 - [57] K. Suzuki, T. Takayanagi, Y. Kita, M. Tachikawa, and T. Oyamada, Comp. Theo. Chem. **1123**, 135 (2018).

2018 度 役員・委員会

会長

城丸春夫（首都大学東京）

幹事

平山孝人（立教大学）〔副会長〕

彦坂泰正（富山大学）

吉井裕（放射線医学総合研究所）

土田秀次（京都大学）

松本淳（首都大学東京）

運営委員

岡田邦宏（上智大学）

佐甲徳栄（日本大学）

星野正光（上智大学）

東俊行（理化学研究所）

加藤大治（核融合科学研究所）

土田秀次（京都大学）

平山孝人（立教大学）

松本淳（首都大学東京）

小田切丈（上智大学）

中村信行（電気通信大学）

本橋健次（東洋大学）

鵜飼正敏（東京農工大学）

田沼肇（首都大学東京）

彦坂泰正（富山大学）

間嶋拓也（京都大学）

吉井裕（放射線医学総合研究所）

常置委員会

編集委員会 委員長：彦坂泰正（富山大学）

行事委員会 委員長：土田秀次（京都大学）

広報渉外委員会 委員長：吉井裕（放射線医学総合研究所）

顕彰委員会 委員長：平山孝人（立教大学）

庶務委員会 委員長：松本淳（首都大学東京）

編集委員 大橋隼人, 岡田邦宏, 金安達夫, 北島昌史,
中井陽一, 彦坂泰正, 松田晃孝, 森下亨



しょうとつ 第 15 巻 第 6 号（通巻 85 号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2018

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2018 年 11 月 15 日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>