

# 多原子分子への陽電子吸着に対する *ab initio* 計算

横浜市立大学大学院・生命ナノシステム科学研究科

○北幸海, 山田裕里佳, 浦川海尋, 立川仁典

## *Ab initio* study on the binding of a positron to polyatomic molecules

Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University

○Yuiumi KITA, Yurika YAMADA, Umihiro URAKAWA, Masanori TACHIKAWA

**Abstract:** The positron, which is the anti-particle of the electron, is now widely used in both scientific and technological areas such as physics, chemistry, material science, medical science, and their interdisciplinary areas. The detailed mechanism of fundamental processes of positrons at a molecular level, however, still leave a great deal to be clarified. A positron affinity (PA), which is a binding energy of a positron to a molecule, is one of the most important properties for studying a positron-molecular complex. The PA values have now been experimentally measured by Surko and co-workers for many molecular species with vibrational Feshbach resonance spectrum measurements. To understand such specific properties of each positron-molecular complex in detail, however, theoretical analyses are quite indispensable. In this study, we have developed a first-principles based method that enable us to calculate whole degrees of freedom of a positron-molecular complex quantum mechanically, in order to elucidate the effect of molecular vibrations on molecular PA values.

【序】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おける PA 値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従来の理論的解析は、主に分子の平衡構造のみを対象としており、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を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 PA 値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 PA 値の解析を行った。

【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：

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

ここで  $Q$  は基準振動座標、 $\psi_v^A$  は分子 A の規格化された振動の波動関数 (振動量子数  $v$ )、 $PA^A(Q)$  は座標  $Q$  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  $\psi_v^A$  の解析には、QMC 法の 1 つである変分モンテカルロ法を用いた [5,6]。

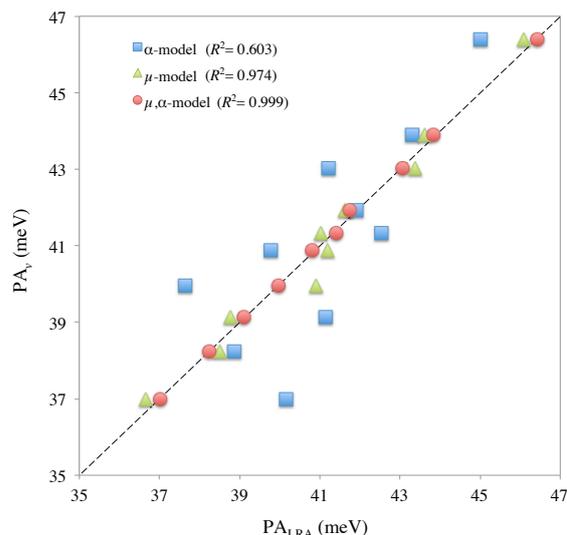
### 【結果・考察】

分子振動を考慮した PA 値の解析例として、最も単純なニトリル分子である HCN 分子の結果 [5] を紹介する。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 PA 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、振動基底状態と比較して、変角振動の振動励起は PA 値を低下させ、CN, CH 伸縮振動の振動励起は PA 値を増加させることがわかった。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。双極子モーメントのみ (図中  $\mu$ -model) あるいは分極率のみ (図中  $\alpha$ -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  $\mu, \alpha$ -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。

### 【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] J. R. Danielson, A.C.L. Jones, M.R. Natisin, and C.M. Surko, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 113201 (2012).
- [3] J.R. Danielson, A.C.L. Jones, J.J. Gosselin, M.R. Natisin, and C.M. Surko, *Phys. Rev. A* **85** 022709 (2012).
- [4] M. Tachikawa, Y. Kita, and R. J. Buenker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 2701 (2011).
- [5] Y. Kita and M. Tachikawa, *Eur. Phys. J. D* **68** 116 (2014).
- [6] Y. Yurika, Y. Kita, and M. Tachikawa, *Phys. Rev. A* **89** 062711 (2014).



**Fig. 1** The results of linear regression analysis (LRA) for the vibrational averaged positron affinity ( $PA_v$ ). The horizontal axis means PA value estimated with LRA analysis ( $PA_{LRA}$ ).