

令和 5 年 5 月 14 日現在

機関番号：82401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2022

課題番号：22K20550

研究課題名(和文)陽電子化クラスターにおける陽電子束縛及び対消滅機構に関する第一原理理論研究

研究課題名(英文)First-principles study on positron binding and annihilation mechanisms for positronic clusters

研究代表者

吉田 大輔 (Yoshida, Daisuke)

国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器科学研究センター・基礎科学特別研究員

研究者番号：50963261

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 800,000円

研究成果の概要(和文)：多成分分子軌道計算法を拡張し、大規模な展開波動関数による変分法を用いて分子クラスターの陽電子化合物に関する系統研究を行った。特に、水やハロゲン化水素、二酸化炭素などの陽電子親和性を持たない単分子が、分子間相互作用を介して分子クラスターを形成することによって陽電子を束縛する機構を解明した。また、多成分分子軌道論に基づいて電子陽電子対消滅率を解析することにより、分子クラスター固有の幾何構造や電子構造と関連した陽電子親和力の回帰モデルを構築した。さらに、原子核同位体効果等も含めた陽電子束縛状態の高精度解析のために、Gauss関数展開法の一般化した第一原理計算コードの開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子物性や材料科学分野において、分子やクラスターを含む様々な階層の物質の組成・構造や電子状態を特徴づけるための陽電子ビームを用いた非破壊分析は極めて有用である。また生体分子中の陽電子反応の素過程を理解し制御することは、核医学応用の観点からも極めて重要である。このような背景を踏まえ、本研究ではさまざまな分子クラスターの陽電子化合物の解析を行なった。陽電子の対消滅特性がクラスターの組成やサイズ、構造異性体等の特徴づけるための物質プローブになり得ることを示した。さらに現在、陽電子捕獲過程における原子核同位体効果を分子レベルで解析するための理論計算手法を開発している。

研究成果の概要(英文)：I have comprehensive studies for positronic complexes of various molecular clusters using the multi-component molecular orbital method with large-scale wave function expansions. For molecular species that are unfavorable systems in positron binding, such as water, hydrogen halides, and carbon dioxide, we have revealed the positron binding mechanism of these clusters associated with the intermolecular interactions such as the hydrogen bond and van der Waals bond. Furthermore, we carried out theoretical calculations for the electron-positron pair annihilation based on the multi-component theory and revealed regression models to reproduce the positron affinities associated with inherent chemical properties of the clusters, such as geometrical and electronic structures.

I have developed the Gaussian expansion method extended for arbitrary few-body systems towards applications to analysis of the nuclear isotope effect on positron binding in the molecule.

研究分野：計算量子化学

キーワード：陽電子化合物 エキゾチック分子 第一原理計算

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

陽電子は電子の反粒子であり、物質内電子によって捕獲され一時的に束縛状態を形成し、電子と対消滅する際に数本のガンマ線を放出する。この性質を応用した陽電子消滅・寿命測定法は、非破壊的に光子信号の検出が可能であるという利点から、材料科学分野における結晶格子欠陥の検出や埋め込みナノクラスターの電子構造の精密測定や、さらには陽電子断層撮影法に代表される医療診断技術など、応用分野は多岐に渡る。陽電子ビームによる非破壊同定技術を有用化するために、広いサイズ領域における陽電子束縛・対消滅機構や陽電子分子反応の解明と、それら物質系固有の陽電子特性に関する基幹データの構築が求められている。しかしながら、陽電子親和力や対消滅率が実験的に見出されている系は、ほとんどが典型的な有機単分子(アルカン、芳香族炭化水素、アルコール等)に限られており、クラスターあるいは分子性物質、ナノ微粒子といった領域に関しては大部分が未知である。さらなる陽電子応用の発展のために、電子やプロトンの授受機構によって形成されるような多様な形態の物質が有する物性と、陽電子束縛・対消滅機構の関連性の理解が求められる。そのためには、物質内電子系と束縛陽電子の間の粒子間相関効果を精密に取り入れることができ、かつ中間サイズクラスターにも適用可能な第一原理計算手法の構築が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、広範囲のサイズの陽電子化クラスターに適用できる多成分第一原理計算手法を新規開発する。そして、アルカリ金属や遷移金属化合物クラスター、及び水素結合クラスターの陽電子親和性と対消滅率機構に関する系統的な予見研究を行う。特に、陽電子親和性をほとんど持たない弱極性の水素化無機化合物分子が、水素結合クラスターの形成によりどのようなプロセスで陽電子捕獲するかという伝統的な問題を解決する事は、液相や気相の陽電子捕獲機構の解明につながり、学術的にも非常に大きな意義を持つ。このような方法論を確立することにより、将来的には、溶媒内の有機物-金属錯体に対する陽電子反応プロセスなども扱うことが可能になり、陽電子の生体内分子過程を計測する核医学応用への学理構築へつなげることができる。本研究では、既存の第一原理計算手法では扱えなかったような、陽電子を含む大きなサイズのエキゾチック分子・クラスター系を扱うための基盤となる新たな第一原理計算手法を構築する。具体的には、(1) 多成分分子軌道計算プログラムの大規模化および電子陽電子対消滅率の理論解析法の実装、(2) 分子クラスターの陽電子化合物への応用、(3) Gauss 型関数展開法による精密少数多体計算法の拡張を行なった。

3. 研究の方法

陽電子化合物などのエキゾチック物質の量子多体問題を扱うための理論手法として、分子軌道論を多成分に拡張した多成分分子軌道(MC_MO)法や、少数多体問題を精密に解くための顕な相関 Gauss 関数(ECG)を用いる変分法などがある。本研究ではまず、既存の MC_MO 計算プログラムが扱える変分法の規模を拡張することで、波動関数の高精度化を図った。これにより、これまで扱えなかった多分子からなる物質サイズの陽電子化合物研究へ応用した。さらに、陽電子束縛エネルギーだけではなく、重要な観測量の1つである陽電子寿命を解析的に求めるための手法をコード実装した。次に、ECG プログラムを新規に開発し、扱える粒子数を拡張した。

4. 研究成果

(1) 多成分分子軌道計算プログラムの大規模化と対消滅率計算の実装

多成分分子軌道論(MC_MO)に基づく配置間相互作用(CI)法は、分子やクラスターなど比較的大きな多体問題に対して電子陽電子間の相関効果を考慮することができる手法の1つである。既存のMC_MOプログラムが扱えるCI展開波動関数の規模を拡張し、変分法の精度を向上させることに成功した。また、分子軌道論に基づき、CI波動関数から電子陽電子対消滅率を解析的に計算するための手法をコード実装した。特に陽電子寿命は重要な観測量の1つである、対消滅率の逆数によって与えられる。我々は陽電子束縛だけでなく、対消滅特性を解析することにより、事項に示すような成果を挙げることに成功した。

(2) 多成分分子軌道を用いた分子クラスター物質の陽電子化合物計算

大規模なMC_MO-CI展開法を用い、①水素化無機分子種の水素結合クラスター、②二酸化炭素CO₂分子クラスターなどの陽電子化合物の系統的理論研究を行なった。

① 水素化無機分子種の水素結合クラスターの陽電子化合物に関する理論研究(文献[1])

ハロゲン化水素、水、アンモニアのような水素化無機分子種は、単分子状態において、陽電子捕獲に有利な双極子モーメントを有するにも関わらず、陽電子を束縛できないことが知られている。我々はこれら分子種および重原子置換体である硫化水素やフォスフィンを含めた分子種の全ての組み合わせの2成分(2分子)水素結合クラスターの陽電子親和力および陽電子対消滅率を計算し、これら全てが電子陽電子相関効果によって陽電子束縛状態を形成し得ることを明らかにした。図(上)の例に示されるように、水素結合によって増加した双極子モーメントが、陽電子を束縛するための重要な因子になる。さらに、図(下)に占められるように、対消滅率の空間分布を詳細に解析することにより、水素結合形成に由来する分子内電子構造変化が、陽電子束縛能を増加するための因子として働くことを解明した。これにより、従来の孤立分子の陽電子特性とは異なる、水素結合クラスター固有の性質を明らかにし、陽電子親和力を再現する新たな帰帰モデルを構築した。また、このような陽電子特性が、水素結合形成においてのプロトンドナー・アクセプターを識別するためのプローブになり得る可能性を示唆するに至った。

② CO₂分子クラスターの陽電子化合物に関する理論研究(文献[2])

CO₂分子もまた、単体では陽電子を束縛しない分子であるが、クラスターを形成することにより陽電子親和力を持つことが実験的に示唆されていた。しかしながら、そのクラスターのサイズや幾何構造に関する詳細は不明であった。我々はまず、CO₂分子1-5量体に対し、安定な幾何構造を網羅的に探索した。これらのクラスターサイズにおいて、約40個もの異性体構造を持つことを明らかにし、MC_MO-CI法を用いてそれら全ての陽電子親和力を計算した。我々は、少なくとも最小サイズのクラスターである2量体が陽電子束縛状態を形成できることと、クラスターサイズ

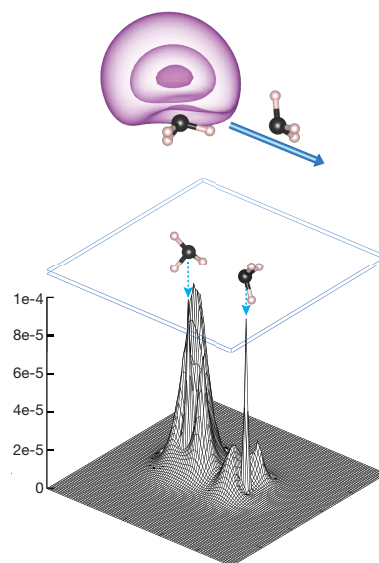


図. アンモニア2分子クラスターの陽電子化合物における束縛陽電子の分布(上)と対消滅の空間確率分布(下). 上図において、矢印は分子クラスターの双極子モーメントを表す。文献[1]より抜粋。

の増加に伴い陽電子親和力もまた増加する傾向を持つことを見出した。さらに、平面的あるいは立体的な幾何構造の特性に陽電子親和力は強く依存することを発見した。このような結果から、CO₂分子クラスターにおいても、陽電子特性はクラスターサイズや幾何構造を識別するためのプローブとなり得ることが示唆される。

(3) ECG 展開法による精密少数多体計算法の拡張

より高精度で信頼性の高い理論予測を行うために、現在、ECG 展開法を用いた精密少数多体計算手法の新規開発を行なっている。ECG 法は、顕な相関関数を用いて精密多体問題を解く手法であるため、極めて高精度な理論予測を行うことができるが、大規模な計算量を必要とするため、従来にその適用限界は 5-6 体程度にとどまる。この手法を粒子数や自由度に対して一般化し、演算量のボトルネックを打開することを目標として新たな計算プログラムの開発を行なった。本研究により、まず量子化学が対象とするような Coulomb 多体問題に対して、任意の粒子数および基底関数を扱うことのできる試作コードを開発し、いくつかのプログラム上の問題を改善するための様々な改良を行なった。この結果、9 体問題までを現実的に解くことのできるコードの開発に成功した。

現在、原子核物理学分野が対象とするような核子多体問題や、あるいは 10 体問題以上に適用するために、複雑な粒子間相互作用の行列計算の実装や、大規模な計算コストの削減のための高度並列化に着手している。近年中には、分子系での原子核同位体効果を含めた陽電子化合物などに応用できることが強く期待される。

引用文献

- [1] D. Yoshida, Y. Kita, T. Shimazaki, M. Tachikawa: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** (2022) 26898.
- [2] M. Furushima, M. Takagi, D. Yoshida, Y. Kita, T. Shimazaki, M. Tachikawa: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** (2023) 625.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshida Daisuke, Kita Yukiumi, Shimazaki Tomomi, Tachikawa Masanori	4. 巻 24
2. 論文標題 A comprehensive theoretical study of positron binding and annihilation properties of hydrogen bonded binary molecular clusters	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 26898 ~ 26907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp03813g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Furushima Miku, Takagi Makito, Yoshida Daisuke, Kita Yukiumi, Shimazaki Tomomi, Tachikawa Masanori	4. 巻 25
2. 論文標題 Theoretical investigations of positron affinities and their structure-dependent properties of carbon dioxide clusters (CO_2) _n ($n = 1?5$)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 625 ~ 632
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp03788b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤駿平、吉田大輔、北幸海、島崎智実、立川仁典
2. 発表標題 量子モンテカルロ法を用いた分子ジアニオンの陽電子束縛に関する理論研究
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田大輔、北幸海、島崎智実、立川仁典
2. 発表標題 2成分水素結合クラスターにおける陽電子束縛及び対消滅機構に関する理論研究
3. 学会等名 第24回理論化学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------