

学位論文題名

対相関理論のポジトロニウム化合物への応用

学位論文内容の要旨

【序】近年、陽電子、反陽子、ミュオンなどの素粒子の物質中での性質の研究、また、その性質を利用した物性解析などの応用が盛んに行われるようになってきている。特に、陽電子は Anderson による発見後、Deutsch による電子1つと陽電子1つが結合したポジトロニウム (Ps) の発見により、ポジトロニウム化学と呼ばれる陽電子やポジトロニウムの物質中での挙動を研究する放射線化学の一分野として発展している。また、その応用面では、電子との消滅現象を利用した格子欠陥、表面などの物性解析、放射線医療で用いられている positron emission tomography (PET) が大きな成果をあげている。しかし、陽電子やポジトロニウムと物質中の原子・分子との相互作用、化学反応で形成される陽電子を1つ含む化合物であるポジトロニウム化合物の性質などの基礎的課程の解明にはまだ不明な点が多い。特に、このポジトロニウム化合物の寿命は 10^{-1} ns 程度と短いので、それ自身を直接観測したり、分離したりすることは現在のところ不可能である。このため、ポジトロニウム化合物の安定性、陽電子/電子構造、各状態からの消滅速度等の性質を詳しく知るためには理論的な研究が重要になってくる。

現在までに行われているポジトロニウム化合物の理論計算は比較的多い。特に、ポジトロニウム化合物として最も簡単な系である水素化ポジトロニウム (PsH) は、その構造が簡単なために Hartree-Fock (HF) 法、配置間相互作用法 (CI), Hylleraas (HY) 法、Hylleraas-CI (HY-CI) 法など様々な方法で理論計算が行われている。これらの方法で計算された PsH の消滅速度、Ps 結合エネルギーの比較から、陽電子-電子相関効果が重要であることが見いだせる。特に、消滅速度は陽電子の位置での電子密度に比例する量であるので、ポジトロニウム化合物の波動関数が陽電子-電子間距離が0の時にも正しい振る舞いをしなければならない。一般に Coulomb 相互作用している粒子系の正確な波動関数は粒子間距離が0のときにカスプ条件と呼ばれる条件を満足することが知られている。波動関数がカスプ条件を満足するためには、粒子間距離に線形な項をあらわに含んでいなければならない。このような関数としては Hylleraas 型関数 (HTF) がある。したがって、消滅速度を精度良く計算するには HTF を用いた波動関数でなければならないことがわかる。しかし、HTF を用いる HY, HY-CI 法を多電子ポジトロニウム化合物に適用することは非常に困難である。これは、計算の実行において、1) 非常に複雑で計算にはかなりの労力が必要となる多電子積分が現れる、2) 関数の非直交性のために行列要素が非常に複雑になるためである。実際、多電子ポジ

トロニウム化合物に HY, HY-CI 法を適用した例は全くない。HY, HY-CI 法以外で HTF を扱える方法としては、対相関理論がある。対相関理論とは、 N 体系を $N(N-1)/2$ 個の 2 体問題に還元し、2 体系の波動関数である対関数を個別に求めて N 体系のエネルギー、波動関数をつくりあげるといふ理論である。対関数には strong orthogonality (SO) 条件と呼ばれる占有軌道との直交条件が課せられるが、この SO 条件のために対関数を求めるときに 4 電子積分が現れてくる。しかし、粒子間距離をあらわに含む関数を用いた対相関理論において、SO 条件による 4 電子積分が現れないような方法が近年開発されている。その 1 つに Szalewicz 等が開発した weak orthogonality (WO) 法がある。これは SO 条件を近似的に満たすように対関数を解く方法で、SO 条件による 4 電子積分は現れなくなる。本研究では、多電子ポジトロニウム化合物でも HTF を効率良く扱える方法を確立するために、WO 法を用いた対相関理論をポジトロニウム化合物を扱うために拡張を行った。まず、ポジトロニウム化合物の対関数を決定する HF 波動関数を 0 次とした complete coupled pair (CCP) 方程式を導出し、WO 法の拡張を行った。さらに PsH, PsLi, PsF, PsCl に適用し、テスト計算を行った。

【方法】 CCP 方程式は Schrödinger 方程式に波動関数

$$\Psi = \exp(T_{pe} + T_{ee})\Phi \quad (1)$$

を代入し、Löwdin の密度行列を用いて導出した。ここで、 T_{pe} , T_{ee} はそれぞれ HF 波動関数 Φ から陽電子-電子対, 電子-電子対を生成する演算子である。その結果、ポジトロニウム化合物の電子数を N とすると、 $N/2$ 元の陽電子-電子対方程式と $N^2/4$ 元の電子-電子対方程式からなる非線形連立積分方程式が得られる。導出した CCP 方程式は、PsH の対関数を HTF で展開して解き、消滅速度と Ps 結合エネルギーを計算した。その際、CCP 方程式にいくつかの近似も採用した。PsLi, PsF, PsCl に対しては、対関数を部分波展開し、CCP 方程式の最も簡単な近似方程式である 1 次摂動対 (FOP) 方程式を解き、Ps 結合エネルギーを計算した。

【計算結果】 表 1 に PsH の消滅速度 Γ (ns^{-1}), Ps 結合エネルギー BE (eV), 相関エネルギー E_{corr} (millihartree: mh) の計算結果を Ho による HY 計算及び実験値とともにまとめた。消滅速度の HF 計算は HY 計算の 12 % であるが、CCP 計算では 81 % とかなりの改善がみられる。Ps 結合エネルギーでも同様の改善がみられる。PsLi, PsF, PsCl の FOP 計算による Ps 結合エネルギーを Schrader 等による量子 Monte Carlo (QMC) 計算及び実験値とともにまとめた。PsF, PsCl の Ps 結合エネルギーは、QMC の結果及び実験値とかなり良い一致を示した。

【まとめ】 本研究では、ポジトロニウム化合物の波動関数を計算する際に、HTF を効率良く扱える方法として、対相関理論を採用し、対関数を決定する CCP 方程式を導出し、Szalewicz 等が導入した WO 法の拡張を行った。ポジトロニウム化合物の計算方法として、HY 法は非常に優れた方法であるが、ポジトロニウム化合物の電子数が増えるにしたがって計算の困難さが劇的に増加する。しかしながら、本研究で展開した CCP 方程式と WO 法では、そのような不都合は存在しないので、多電子ポジトロニウム化合物の計算は比較的簡単に実行することが可能である。また、PsH の消滅速度の計算でも最良の HY 計算の 80 % を得ることができた。このような状況は多電子ポジトロニウム化合物でも成り立つものと考えられる。

表 1. PsH の計算結果

	Γ (ns ⁻¹)	BE (eV)	$-E_{\text{corr}}$ (mh)
HF	0.297	-2.260	
CCP	1.992	0.672	107.76
HY	2.459	1.060	121.99
実験	2.35	1.1±0.2	

表 2. PsLi, PsF, PsCl の Ps 結合エネルギー (eV)

	PsLi	PsF	PsCl
HF	-3.41	1.60	0.71
FOP	-2.19	2.24	1.62
QMC		1.98±0.17	1.91±0.16
実験		2.9±0.5	2.0±0.5

学位論文審査の要旨

主査 教授 佐々木 不可止 副査 教授 小中 重弘
副査 教授 和田 宏 副査 助教授 加藤 幾芳
副査 助教授 野呂 武司

学位論文題名

対相関理論のポジトロニウム化合物への応用

陽電子は物質中の電子と結合してポジトロニウム (Ps) という水素様原子を形成し、更に原子・分子との相互作用、化学反応により陽電子を1つ含む化合物であるポジトロニウム化合物をつくる。ポジトロニウムの陽電子と物質内電子との対消滅過程は物質の局所的な電子密度を反映し、対消滅によって生成する光子の観測は電子状態のプローブとして物性解析の有力な手段となり、また実用面においても放射線医療への応用など大きな期待が持たれている。

しかし、これらのポジトロニウム化合物の寿命は 10^{-1} ns 程度と短く、それを直接観測したり、分離したりすることは現在のところ不可能である。このような理由から、ポジトロニウム化合物の安定性、陽電子/電子構造、各状態からの対消滅速度などの性質を理論的な研究から求めることは、実験データの解析、ポジトロニウム化合物の性質を理解する上で重要な貢献となる。

著者は原子・分子電子構造理論の立場からポジトロニウムの電子/陽電子構造の解明を試みた。本論文は3章と、理論の定式化の詳細を記した付録より成る。

第1章ではポジトロニウム化学の概観と、現在までのポジトロニウム化合物の理論計算についての検討を行っている。ポジトロニウム化合物としては最も簡単な系である水素化ポジトロニウム (PsH) のこれまでの計算例から、2光子消滅速度と Ps 結合エネルギーについて信頼の置ける計算手法について考察し、さらにその中で、多体系にも拡張できるような理論を検討している。

第2章では、電子・陽電子対消滅の速度を規定する上で支配的な因子である、電子と陽電子が空間の同一位置を占める確率を求めるためには、いわゆるカスプ条件を満たし得る理論が不可欠であるという第1章の考察に基づき、電子系の対相関理論の電子/陽電子系への拡張と定式化がなされている。多体系への適用を可能とするために弱直交化理論を用いていることも注目に値する。

第3章では、多体系への適用を視野において、種々の近似のレベルで対相関理論を PsH に用い、計算スキームの精度と妥当性について検討している。著者の提唱したヒラース型の対関数が精度の高い理論計算の結果を良く (80%程度) 再現する事を示し、将来のポジトロニウム化合物の理論計算の手法を明らかにした。また、PsLi、PsF、PsCl の基底状態と励起状態を、部分波展開ではあるが同様の計算手法により求め、PsF と PsCl については安定な励起状態が存在する可能性があるが、PsLi については安定な励起状態の存在がきわめて疑わしいことを示した。

以上、著者の考察と定式化は、多体系ポジトロニウム化合物についての理論的研

究に新しい道を開くものであり、実際にこの定式化によって得られた新知見と共に、ポジトロニウム化学の発展に貢献するところが大である。また本論文の内容は既に権威のある国外の学術雑誌に発表され、高い評価を得ている。

よって著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。