

核・電子軌道(NOMO)理論を用いた 電子-陽電子消滅 γ 線スペクトルの理論研究

○中井浩巳^{1,2,3,4}、饗庭理沙¹、西澤宏晃^{2,5}、五十幡康弘¹、WANG, Feng (王凤)⁶

¹早稲田大学 先進理工学部 化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

²早稲田大学 理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

³科学技術振興機構 (JST)-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

⁴京都大学 触媒・電池元素戦略拠点 (ESICB) (〒615-8520 京都市西区大学桂)

⁵分子科学研究所 計算分子科学研究拠点 (TCCI) (〒444-8585 岡崎市明大寺字西郷中 38)

⁶Swinburne University of Technology, AUSTRALIA

【緒言】

電子の反粒子である陽電子は真空中では安定であるが、物質中の電子と衝突することにより、2本の γ 線を生成し対消滅する。 γ 線のエネルギーは511 keVであるが、衝突前の電子(および陽電子)の運動量を反映して、ドップラー効果により $\Delta\varepsilon$ だけ増減する。このドップラーシフトを利用すれば、分子や材料などの特性を評価できる。たとえば、材料中の格子欠陥における消滅 γ 線スペクトルは、空孔サイズの増加とともにドップラーシフトが小さくなる傾向がある。しかし、分子に対する消滅 γ 線スペクトルの測定は緒に就いたばかりであり、実験結果の解析には理論的なサポートが期待されている。最近、共同研究者のFengら[1]は、陽電子を平面波として取り扱い、消滅 γ 線スペクトルおよびドップラーシフトの理論計算を報告した。定性的には実験スペクトルの理解に利用できるが、ドップラーシフトの計算値は実験値と大きな隔たりがあった。我々の研究室では、分子場中の陽電子軌道を自己無撞着場(SCF)的に求めることができる独自の手法、核・電子軌道(NOMO)法[2-4]を提案してきた。本研究では、NOMO法を用いて消滅 γ 線スペクトルおよびドップラーシフトの理論的解釈を目指した。

【理論および計算方法】

波動関数 $\varphi^n(\mathbf{r})$ で表現された陽電子が、分子軌道 $\varphi_i^e(\mathbf{r})$ に属する電子と対消滅する際、全運動量 \mathbf{P} の γ 線が放出される確率振幅は次式で与えられる。

$$A_i(\mathbf{P}) = \int e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{r}} \varphi_i^e(\mathbf{r}) \varphi^n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

$|\mathbf{P}| = P = 0$ のとき放出される2本の γ 線のエネルギーはともに511 keVであるが、 $P \neq 0$ のときは次式で与えられる $\pm\Delta\varepsilon$ のエネルギーだけドップラーシフトする。

$$\varepsilon = \frac{Pc}{2} \cos\theta \quad (2)$$

ここで、 θ は γ 線と電子-陽電子対の重心速度の方向のなす角度である。 γ 線スペクトルの強度は、コンプトン散乱と類似した表式で与えられる。

$$w_i(\varepsilon, \mathbf{c}) = \int |A_i(\mathbf{P})|^2 \delta\left(\varepsilon - \frac{1}{2}\mathbf{P}\cdot\mathbf{c}\right) \frac{d^3P}{(2\pi)^3} \quad (3)$$

放出される γ 線の方角に対して平均化すると、

$$w_i(\varepsilon) = \frac{1}{c} \int_{2|c|/c}^{\infty} |A_i(\mathbf{P})|^2 \frac{PdPd\Omega_P}{(2\pi)^3} \quad (4)$$

となる。さらにすべての分子軌道からの寄与を合計することにより、電子-陽電子消滅 γ 線スペクトルが理論的に求められる。

$$w(\varepsilon) = \sum_i w_i(\varepsilon) \quad (5)$$

最終的には、(5)式のスペクトルの半値全幅から、ドップラーシフト $\Delta\varepsilon$ が求められる。

上記の理論的取り扱いにおいて、陽電子の波動関数をどのように表現すべきか、必ずしも自明でない。先行研究[1]では、平面波による進行波 (PWP) として取り扱われた。

$$\varphi^n(\mathbf{r}) = \varphi_k(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (6)$$

実際の計算には、 $|\mathbf{k}| = 0.05$ a.u. という値が用いられた。さらに、より簡便化するために、 $|\mathbf{k}| \approx 0$ とする低エネルギー (LEPWP) 近似による取り扱いも報告されている[1]。

$$\varphi_k(\mathbf{r}) \approx 1 \quad (5)$$

本研究では、NOMO 法により決定した定常状態の陽電子波動関数を用いた。計算方法は、いずれも Hartree-Fock (HF) レベルで、電子の基底関数は 6-311++G**、陽電子の基底関数は even-tempered スキームにより指数を決定した(8s8d)を用いた。

【結果と考察】

Fig. 1 に NOMO 法により得られた Ne 原子に対する消滅 γ 線スペクトルを示す。理論的にガウス型のスペクトルが得られ、これより半値幅が求められる。Table I には、希ガス (He - Kr) の消滅 γ 線スペクトルから見積ったドップラーシフト $\Delta\varepsilon$ と各軌道の寄与も示す。計算方法は、LEPWP, PWP, NOMO 法について比較している。LEPWP, PWP 法では、ドップラーシフトを過大評価する傾向がある。Kr ではいずれも実験値の 2 倍程度となっている。これらの方法ではいずれも、最外殻電子だけでなくより内殻の電子とも対消滅する確率が高く計算されている。これは、陽電子波動関数を進行波として取り扱っているため、より内殻に侵入しやすい取り扱いとなっていると考えられる。一方、分子場を考慮した NOMO 法では、実験値とまずまず良い一致が見られた。さらに、NOMO 法では最外殻電子の寄与がほとんどであるという結果となった。すなわち、電子-陽電子消滅 γ 線スペクトルの理論的な取り扱いには、進行波よりも分子場を感じた定常波とする方が良いことがわかった。NOMO 法においても多少実験値を過大評価しているが、これは HF 法を用いているので電子波動関数が硬く表現されているためと予想される。そして、電子相関を考慮することで、より良い一致が得られるものと期待している。

当日は 2 原子分子やベンゼン置換体の結果についても紹介する。

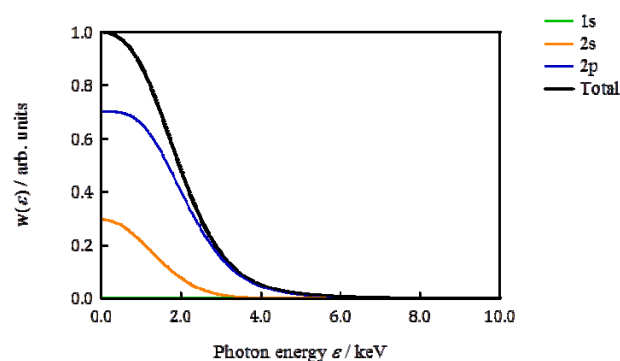


Figure 1. Theoretical electron-positron annihilation γ -ray spectrum for Ne and its orbital components.

Table I. Calculated Doppler shifts $\Delta\varepsilon$ (in keV) of noble gas atoms (He - Kr). Energy (in keV) and strength (in % in parentheses) contributions of individual orbitals are also given.

| | | LEPWP | PWP | NOMO | Exptl. |
|----|-------|----------------|----------------|---------------|--------|
| He | 1s | 2.96 (100.0) | 2.79 (100.0) | 2.60 (100.0) | - |
| | Total | 2.96 | 2.79 | 2.60 | 2.50 |
| Ne | 1s | 16.27 (6.6) | 17.80 (6.6) | 14.74 (0.5) | - |
| | 2s | 3.54 (33.2) | 3.54 (33.1) | 2.83 (29.3) | - |
| | 2p | 5.83 (60.2) | 5.83 (60.2) | 4.29 (70.2) | - |
| | Total | 5.13 | 5.06 | 3.87 | 3.36 |
| Ar | 1s | 22.24 (1.9) | 32.84 (1.9) | 43.73 (0.0) | - |
| | 2s | 7.90 (7.8) | 8.04 (7.8) | 5.00 (0.1) | - |
| | 2p | 15.77 (12.3) | 16.19 (12.3) | 8.99 (0.2) | - |
| | 3s | 2.37 (25.6) | 2.58 (25.5) | 1.88 (24.8) | - |
| | 3p | 3.75 (52.4) | 3.75 (52.4) | 2.89 (74.9) | - |
| | Total | 3.83 | 3.89 | 2.66 | 2.30 |
| Kr | 1s | 25.29 (0.7) | 67.84 (0.7) | 57.38 (0.0) | - |
| | 2s | 16.89 (2.4) | 18.22 (2.4) | 26.85 (0.0) | - |
| | 2p | 26.83 (3.7) | 38.41 (3.7) | 50.66 (0.0) | - |
| | 3s | 6.44 (6.2) | 6.63 (6.2) | 4.42 (0.1) | - |
| | 3p | 11.86 (11.4) | 12.10 (11.4) | 7.70 (0.3) | - |
| | 3d | 16.18 (19.5) | 16.52 (19.5) | 9.05 (0.7) | - |
| | 4s | 2.12 (14.1) | 2.17 (14.1) | 1.72 (21.8) | - |
| | 4p | 3.29 (42.0) | 3.31 (42.0) | 2.58 (77.0) | - |
| | Total | 4.06 | 4.28 | 2.44 | 1.92 |

参考文献

- [1] F. Wang, L. Selvam, G. F. Gribakin, C. M. Surko, *J. Phys. B*, **43**, 165207 (2010).
- [2] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 437 (1998).
- [3] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **86**, 511 (2002).
- [4] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem. (Review)*, **107**, 2849 (2007).
- [5] K. Iwata, R. G. Greaves, T. J. Murphy, M. D. Tinkle, C. M. Surko, *Phys. Rev. A*, **51**, 473 (1995).