

学位論文審査の結果の要旨

氏名	古島 弥来		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	甲第 1862 号	※論文博士は乙	
学位授与の日付	令和 4 年 12 月 26 日		
学位授与の要件	文部科学省令学位規則 第4条第1項 該当	※論文博士は第4条第2項	
学位論文題目			
主指導教員			
論文審査委員	(主査) 橘 勝	教授	
	(副査) 篠崎 一英	教授	
	(副査) 本多 尚	教授	
	(副査) 横山 崇	教授	

論文内容の要旨

電子の反粒子である陽電子と正物質の相互作用を解明することは、陽電子を活用した医療診断や材料分析の機構解明にとって必要不可欠となる。その中でも小さな有機分子については、陽電子を束縛した状態(陽電子複合体)を生成することが実験・理論両面から確認されている。分子と陽電子間の結合エネルギーは陽電子親和力(PA)と呼ばれており、PAは分子の双極子モーメントや分極率から強い影響を受ける。一方、近年の実験により、双極子モーメントや分極率のみでは、PAは十分に説明できないことが報告されている。しかし、その要因については十分に解明されていない。そこで、本論文では双極子モーメントの小さな分子に注目し、双極子モーメントの影響を排除した上でPAを解析した。特に、CS₂やCO₂分子を対象とした実験研究では、分子のクラスター化によるPAの上昇が示唆されている。そこで本研究では、CS₂およびCO₂分子クラスター系に対して、第一原理計算を用いた理論研究を実施した。

2章では、多成分分子軌道(MC_MO)法、振動self-consistent field法によりCS₂分子の単量体と二量体に対する分子(クラスター)構造と振動波動関数を求め、それらの結果を用いることで平衡構造でのPA、および、振動の効果を取り込んだPAを算出した。それらの計算により、CS₂分子が二量体になることで双極子モーメントが大きい分子と同程度の陽電子束縛能が獲得されることを見出した。また、単量体と二量体の結果を比較することで、振動の効果を取り込んだCS₂分子二量体の結果が先行研究における実

験結果を定量的に説明できることを議論した。続いて、束縛した陽電子の密度分布と陽電子束縛に伴う電子密度変化を可視化した。結果、陽電子の束縛によって電子移動が引き起こされ、電子移動に伴う部分的な分極により、PAが高まる機構を見出した。さらに、振動に伴う双極子モーメント、分極率、PAの変化を解析し、多くの基準振動モードにおいてPAと双極子モーメント、もしくは、PAと分極率が相関することを明らかにした。

3章では、密度汎関数法、Møller-Plesset摂動法による電子状態計算と、構造探索法のsingle-component artificial force induced reaction (SC-AFIR)法を組み合わせる用いることにより、CO₂五量体までのクラスター構造の探索を試みた。結果、系統的探索法であるSC-AFIR法を用いることにより、40種類のクラスター構造を得た。このとき、先行研究で見出されているクラスター構造の多くを求めることに成功している。さらに、多くの平面的な構造を含む多数の新たなクラスター構造を見出した。次に、得られた全ての分子クラスター構造に対して、MC_MO法を用いてPAを算出した。これらの計算により、クラスターサイズの増加に伴うPAの上昇を確認した。一方、実験ではCO₂圧力が増加することによる対消滅頻度の上昇が報告されている。つまり、計算結果は実験を定性的に説明していると考えられる。続いて、最もPAが高いクラスターについて陽電子密度分布を可視化することによって、陽電子は広い範囲にわたり非局在した分布をとることを見出した。さらに、PAに影響を与える要因を調べるために、線形回帰分析を行なった。このときに、双極子モーメント、四極子モーメント、分極率を特徴量として用いた。さらに、クラスター構造に対して、平坦さや表面積を表すパラメータを追加して回帰分析を行った。結果、双極子モーメントや分極率といった良く知られた指標だけでなく、分子クラスター構造がPAに影響を及ぼすことを示した。分子クラスター構造におけるPAの影響については、実験、理論共にこれまでほとんど言及されておらず、本研究により初めてその重要性が明らかになったと考えられる。

本論文では、双極子モーメントの小さいCS₂やCO₂の分子クラスターについて、陽電子束縛メカニズムを調べた。従来は、陽電子と分子との相互作用では、双極子モーメントや分極率に多くの注目が集まっていた。本論文により、分子クラスターが陽電子を束縛することを示した。特に、平坦さや表面積といった分子クラスター構造からPAは影響を受けることを明らかにした。本論文による成果は、今後、分子クラスターにおける陽電子束縛メカニズムを解明する上で重要になると考えられる。

論文審査結果の要旨

申請者である古島弥来による口頭発表及び論文内容について、主査及び副査により質疑が行われた。

専門分野について質疑応答が行われた。横山副査より「実験結果を再現することが目的なのか、それとも一般的なクラスターの科学を目指したのか。」との質問があり、「一般的なクラスター科学を目指した。」と回答があった。続いて「CS₂とCO₂でのアプローチが違うのは何故か。」との質問があり、「CS₂とCO₂では先行研究での実験手法が異なるためである。」と回答があった。また、「計算手法の開発をしたのか。」との質問があり、「既存の手法を適用した。」と回答があった。また、博士論文のGeneral Introduction及びGeneral Conclusionについて「研究の歴史的背景や当論文の位置付けを明確に書くべきである。」という指摘があり、博士論文を修正したい旨の回答があった。本多副査より「CS₂の二量体とCO₂の二量体のPAが二桁以上異なるのはどういうことか。」との質問があり、「主たる要因は分極率の非線形な効果であると考えられる。」と回答があった。また、「CS₂の実験に関して予備発表会で議論された対消滅スペクトルの解釈について説明して欲しい。」との質問があり、「多くの有機分子について対消滅スペクトルが報告されているが、それらから経験的に判断するとCS₂単量体由来のピークがあるとは言明できない。」と回答があった。篠崎副査より「どのように計算レベルを決めたのか。」との質問があり、「基底関数については、変分エネルギーを最小とするように軌道指数を決定した。」との回答があった。続いて「多成分分子軌道法のハミルトニアンに特異点がある問題をどのように対処したのか。」との質問があり「特異点を扱える計算手法を用いている。」との回答があった。続いて「基底関数重なり誤差の補正は行なったのか。」との質問があり、「行なっていない。」との回答があった。橋主査より「CO₂のクラスターサイズが大きくなるとPAは飽和するのか。」との質問があり、「クラスターサイズ無限大に相当する固体は一般に陽電子を束縛しない。そのため飽和すると考えられる。しかし計算コストのためその確認はできなかった。」との回答があった。続いて「CO₂クラスターについてPAの実験値との比較ができないため、計算結果が信頼できない可能性はあるのではないか。」との質問があり、「PAの絶対値は十分な精度を持っていない可能性はあるが、全てのクラスターに同じ計算レベルを採用したため相対値は信頼できるものと考えられる。」との回答があった。以上を総合的に踏まえ、専門分野について高い学識を備えていると判断した。

関連分野について次の質疑応答が行われた。横山副査より「実験手法の詳細はどのようになっているか、CS₂及びCO₂のガス圧はどの程度であるのか。」との質問があり、実験手法の詳細の説明、及び「ガスの圧力はCS₂について μ Torr程度、CO₂についてmTorr程度である。」との回答があった。続いて、「そのような低圧条件でクラスターが存在

すると主張する根拠は何か。」との質問があり、「クラスターの解離速度が遅ければ低圧条件でもクラスターが測定される可能性があり、整合性が得られる。」との回答があった。本多副査より「CS₂及びCO₂はどのような性質を持つのか。」との質問があり、「常温常圧でCO₂は気体、CS₂は揮発性液体である。どちらも双極子モーメントは持たず、分極率は倍程度後者が大きい。反応性の高いCS₂は共有結合した二量体も存在する。」との回答があった。また、「双極子の無いCS₂二量体と双極子を持つアミノ酸で同程度のPAが算出されているのはどういうことか」との質問があり、「CS₂二量体には部分的な双極子が存在し、それがPAを高めている可能性がある。それを踏まえてもCS₂ダイマーのPAは予想よりも高かったがそれについてより深い検証はしていない。」との回答があった。橘主査より、対消滅スペクトルに関して「Direct annihilationとresonant annihilationではシグナル強度がどのくらい異なるのか。」との質問があり、「数倍かそれ以上異なる。」との回答があった。また、「シグナル強度を計算できる理論はあるのか。」との質問があり、「半経験的な理論が存在する。」との回答があった。篠崎副査より、「PAの計算値が-0.1meV程度である場合、その絶対値は温度と比較して大きいのか。PAが負値でも陽電子複合体は存在しうるのではないか。」との質問があり、「常温と比較した場合には小さい。しかしながらPA計算値が負となった場合、それは計算の限界を示しているため、陽電子複合体が存在し得るとは解釈できない。」との回答があった。以上を総合的に踏まえ、関連分野について幅広い知識は十分にあると判断した。

最後に、英語に関する質疑応答が行われた。橘主査より、「国際学会での発表の経験はあるか。」との質問があり、「発表を行なった経験はある。」との回答があった。続いて、主論文について、「editorとのやりとりは自分で行なったか。」との質問があり、「指導教員と相談の上、自分で行なった」との回答があった。以上を踏まえ、英語に関して十分な能力があると判断した。

以上の理由より、申請者は専門分野だけではなく、関連する理学の知識、及び今後独力で研究を遂行する能力を備えていると判断し、総合的に博士（理学）の学位を授与するのに相応しいと判断した。