

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：22701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750022

研究課題名(和文) 量子モンテカルロ法に基づく振動状態理論の開発と無極性分子への陽電子吸着機構の解明

研究課題名(英文) Development of anharmonic vibrational state theory based on quantum Monte Carlo method and applications to the binding of a positron to non-polar molecule

研究代表者

北 幸海 (Kita, Yukiumi)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・助教

研究者番号：40453047

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：無極性分子への陽電子吸着機構を明らかにするため、量子モンテカルロ法に基づく高精度非調和振動状態理論の開発実装を行い、無極性分子である二硫化炭素分子(CS<sub>2</sub>)および極性分子であるシアン化水素(HCN)分子とホルムアルデヒド(H<sub>2</sub>CO)分子へ適用した。各分子の振動平均陽電子親和力(分子振動を考慮した分子の陽電子束縛エネルギー)を解析することで、HCNではCH伸縮、H<sub>2</sub>COではCO伸縮、CS<sub>2</sub>では逆対称伸縮振動の振動励起が陽電子親和力を増大させることがわかった。またこれら陽電子親和力の変化は、無極性/極性分子を問わず、振動励起による永久双極子モーメントと双極子分極率の変化に起因することを見出した。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate the mechanism of the binding of a positron to non-polar molecules, we have developed a new anharmonic vibrational state theory based on quantum Monte Carlo method, and have applied our theory together with ab initio multi-component molecular orbital theory to non-polar carbon disulfide (CS<sub>2</sub>) molecule as well as some polar molecules such as hydrogen cyanide (HCN) and formaldehyde (H<sub>2</sub>CO) molecules. Analyzing vibrational averaged positron affinities, which is the binding energy of a positron to molecules including the effect of molecular vibration, we found that the vibrational excitations of the CH stretching modes for HCN molecule, CO stretching modes for H<sub>2</sub>CO molecule, and anti-symmetric stretching modes for CS<sub>2</sub> molecule enhance the PA value compared to that of the vibrational ground state. We confirmed that for all molecules the PA variation arises from the variation of permanent dipole moment and dipole-polarizability at each vibrational state.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：陽電子 陽電子親和力 無極性分子 分子振動 振動フェッシュバツハ共鳴 量子モンテカルロ法

## 1. 研究開始当初の背景

1995年、California 大学 San Diego 校の Surko らは、電気的中性かつ無極性分子に陽電子が吸着されることを実験的に初めて観測した。この実験結果は、大きな双極子モーメント ( $> 1.625D$ ) を持つ極性分子のみに陽電子が吸着されるという定説とは一見矛盾するものであり、ここ十数年来の謎とされてきた。陽電子は材料科学・核医学分野等で広く応用されているにもかかわらず、このように、未だ原子・分子への陽電子の吸着機構や陽電子吸着分子(陽電子化合物)の性質、そして対消滅機構といった基礎的性質すらほとんど解明されていないのが現状である。

このような背景のもと、申請者はこれまでに、原子・分子の陽電子束縛エネルギー(陽電子親和力)や二光子消滅率を高精度に解析できる高精度第一原理法(多成分量子モンテカルロ法)を開発・実装し、極性分子のシアン化水素やアルカリ金属水素化物等への陽電子吸着に対して世界最高精度の理論的解析を達成するなど、陽電子化合物の物性研究において極めて信頼性の高い基幹的データを提供してきた。さらに、ニトリル化合物群への陽電子吸着特性やハロゲンイオンへの陽電子吸着に関する溶媒効果を世界に先駆けて解明してきた。このように申請者は独自に開発した高精度第一原理法を用いて、理論計算の立場から基礎的性質すら未解明な陽電子化合物の物性研究を積み重ねてきた。

一方、 $CS_2$  分子などの無極性分子への陽電子吸着は、近年 Surko らの実験報告があるにもかかわらず、その吸着機構に対する理論的知見は無く、理論計算による実証もほとんど報告されていない。これは現在の実験が分子の振動励起状態を介した陽電子吸着(振動フェッシュバッハ共鳴)を観測しているのに対し、これに対応する理論手法が開発されてこなかったためである。

## 2. 研究の目的

振動フェッシュバッハ共鳴を用いた実験では、低エネルギー陽電子を分子ガスへ照射することで、分子の振動励起状態と共鳴する束縛状態を発生させ、この振動励起状態に吸着した陽電子の二光子消滅率を計測していると考えられる。つまり正電荷を持つ陽電子が電気的中性の無極性分子に吸着可能なのは、双極子モーメントを誘起する赤外活性モードとの共鳴に由来すると推測される。したがって、分子の振動励起状態への陽電子吸着に対する高精度理論手法を開発・実装することで、無極性分子への陽電子吸着機構に対して具体的かつ詳細な知見が得られることは明らかである。そこで本研究では、申請者が開発に成功した陽電子化合物に対する高精度第一原理法をさらに発展・深化させることで、無極性分子への陽電子吸着機構を明らかにすることを目的に研究を行った。

## 3. 研究の方法

本研究では、申請者が開発した高精度第一原理法をさらに発展・深化させ、(1)振動励起状態への陽電子吸着に対する高精度理論手法の開発・実装を行い、(2)振動励起状態への陽電子吸着機構を解析することで、無極性分子への陽電子吸着機構を解明することを目的に以下(1)~(4)の4点を実施した。

(1) 量子モンテカルロ法による高精度振動状態理論の開発・実装

量子モンテカルロ(QMC)法の1つである Reptation Monte Carlo (RMC) 法に基づいた、多原子分子に対する高精度振動状態理論の開発・実装を行った。RMC法は従来のQMC法では不可能だった非可換演算子の厳密算定が可能であるため、本研究で実施する振動状態解析に最適な手法である。さらに、虚時間プロパゲータの高次展開が可能な Multi-product (MP) 展開法を実装し、虚時間ステップ誤差を伴わない理論手法を開発・実装した。

(2) 多次元離散データに対する高精度スプライン補完法の構築

RMC法による振動状態解析では、 $10^6$ 回以上もの配置空間のサンプリングが必要となる。そこで分子の基準振動座標で張られた配置空間に対し、予め細粒度のグリッド点でポテンシャルエネルギーを計算しておき、この多次元離散データをスプライン補完することで、精度を保ちつつ高速な振動状態計算を実現した。本研究で目指す計算精度は、振動状態解析で分光学的精度( $cm^{-1}$ )、陽電子親和力解析で陽電子吸着の実験計測精度( $meV$ )である。これを実現するポテンシャル曲面(PES)の誤差は  $10^{-11}$  hartree となるが、Watanabe によって提案されている多次元スプライン補完法 (T. Watanabe, J. J. Ind. Appl. Math., **1**, 101 (1991)) を応用することで、この数値目標を大きく上回る誤差  $10^{-13}$  hartree の高精度多次元スプライン補完法を実装した。この補完法は、申請者が開発した高精度第一原理法を用いて、大粒度のグリッド点で計算される陽電子親和力(陽電子親和力マップ)の稠密化へも利用した。

(3) 多次元ポテンシャル曲面と陽電子親和力マップの作成

開発した手法の有効性を検証するため、実験的に陽電子吸着が確認されている無極性分子  $CS_2$  分子、および比較のために HCN,  $H_2CO$  など幾つかの極性分子の解析を行った。細粒度の PES を高精度量子化学計算により、大粒度の陽電子親和力マップを申請者が高精度第一原理法により作成し、これら多次元離散データを(2)で開発実装した補完法により稠密化した。

#### (4) 振動励起状態における陽電子親和力の系統的解析

開発した理論手法(1)と PES・陽電子親和力マップ(3)を用いて、上述した分子の振動基底／励起状態における陽電子親和力を精密かつ詳細に算出し、その陽電子吸着機構の解析を行った。

具体的には、まず、全ての振動モード間カップリングを含む多次元非調和 PES 上で各基準振動モードの基音・倍音準位、および幾つかの結合準位を詳細に解析した。そして次式に基づき、各準位における確率密度分布を用いた重み付き平均によって振動平均陽電子親和力( $PA_v$ )を算出した：

$$PA_v = \frac{\int PA(Q) |\psi_v(Q)|^2 dQ}{\int |\psi_v(Q)|^2 dQ}, \quad (1)$$

ここで  $Q$  は基準振動座標、 $PA(Q)$  は座標  $Q$  における垂直陽電子親和力、 $\psi_v$  は振動量子数  $v$  を持つ振動の波動関数である。また同様の振動平均化法を用いて、振動励起状態における親分子の永久双極子モーメント、双極子分極率を解析を行った。これら振動平均された双極子モーメントおよび分極率と、振動平均陽電子親和力との相関関係を回帰分析によって解析し、振動励起状態における陽電子吸着機構を詳細に解析した。

#### 4. 研究成果

本研究によって明らかになった極性分子 (HCN,  $H_2CO$ ) および無極性分子  $CS_2$  への陽電子吸着機構について述べる。

##### (1) HCN 分子への陽電子吸着

直線分子である HCN 分子は図 1 に示した計 4 つの振動モード (2 つの変角振動、CN 伸縮振動、CH 伸縮振動モード) を有する。

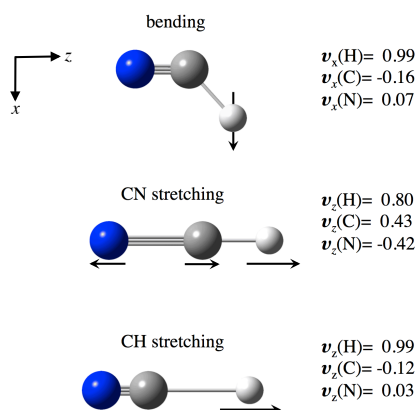


図 1. HCN 分子の振動モード

これらの振動モードの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陽電子親和力は約 40 meV、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、振動基底状態における陽電子親和力と比較して、変角振動の振動励起は陽電子親和力を低下させ、CN, CH 伸縮振動の振動励起は陽電子親和力を増加させることがわかった。また倍音準位など高次の励起状態を含めた系統的な解析から、最も陽電子親和力を増加させる振動は、CH 伸縮振動モードであることが明らかになった。

各振動状態における陽電子親和力の変化をより詳細に解析し、その陽電子吸着機構を明らかにするために、永久双極子モーメントと分極率 (全て振動平均値) を説明変数とした際の回帰分析の結果を図 2 に示す。図の縦軸は(1)式に基づいて得られた HCN の各振動状態における振動平均陽電子親和力を、横軸は回帰分析によって得られた予測値を意味している。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、決定係数  $R^2$  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 まで改善することがわかった。つまり、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) によって完全に説明できることが明らかとなった。

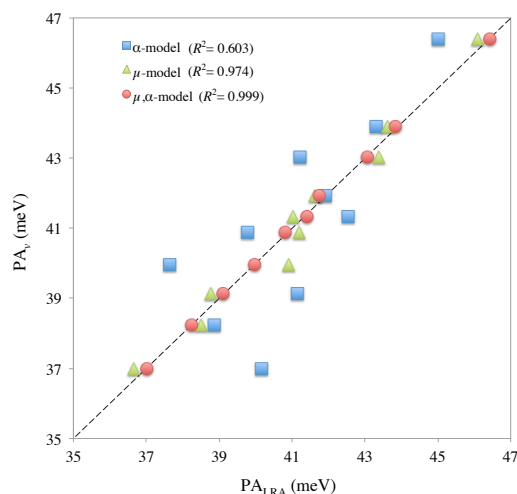


図 2. HCN 分子の  $PA_v$  に対する回帰分析

##### (2) $H_2CO$ 分子への陽電子吸着

結果(1)に示した HCN 分子に対する解析と同様の解析を  $H_2CO$  分子に対しても実施した。 $H_2CO$  分子は計 6 つの振動モード (CH 対称伸縮振動、CO 伸縮振動、 $CH_2$  変角振動、面外変角振動、CH 逆対称伸縮振動、 $CH_2$  rocking 振動モード) を有している。各基音準位における陽電子親和力を解析した結果、振動基底状態 (25.8 meV) と比較して、CH 対称伸縮 (24.5 meV)・面外変角 (24.9 meV)、CH 逆対称伸縮

振動モード(23.6 meV)の振動励起は陽電子親和力を低下させ、CO伸縮(30.7 meV)・CH<sub>2</sub>変角振動(26.0 meV)・CH<sub>2</sub> rockingモード(25.9 meV)の励起は陽電子親和力を増加させることがわかった。また倍音準位など高次の励起状態を含めた系統的な解析から、最も陽電子親和力を増加させる振動は、CO伸縮振動モードであることが明らかになった。

各振動状態における陽電子親和力の変化をより詳細に解析し、その陽電子吸着機構を明らかにするために、永久双極子モーメントと分極率を説明変数とした際の回帰分析の結果を図3に示す。図の縦軸は(1)式に基づいて得られたH<sub>2</sub>COの各振動状態における振動平均陽電子親和力を、横軸は回帰分析によって得られた予測値である。双極子モーメントのみ、あるいは分極率のみを説明変数とした場合、決定係数R<sup>2</sup>はそれぞれ0.79, 0.01となった。このことより、HCNの場合と同様、H<sub>2</sub>COの振動励起状態における陽電子親和力の変化も、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、R<sup>2</sup>値は0.96まで改善することがわかった。つまり、H<sub>2</sub>CO分子の振動励起状態への陽電子吸着も、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)によってほぼ完全に説明できることが明らかとなった。

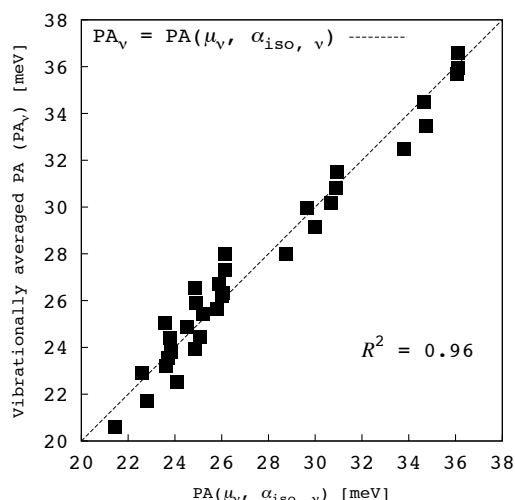


図3. H<sub>2</sub>CO分子のPA<sub>v</sub>に対する回帰分析

### (3) 無極性分子CS<sub>2</sub>への陽電子吸着

結果(1,2)に示したHCN, H<sub>2</sub>CO分子に対する解析と同様の解析を無極性分子CS<sub>2</sub>分子に対しても実施した。直線分子であるCS<sub>2</sub>分子は計4つの振動モード(2つの変角振動、対称伸縮振動、反対称伸縮振動モード)を有している。分子振動の寄与を含まない平衡構造におけるCS<sub>2</sub>分子の垂直陽電子親和力は負となり、したがって平衡構造におけるCS<sub>2</sub>分子は陽電子を吸着することはできないことがわかった。一方、分子振動の寄与を含めると、

振動基底状態における陽電子親和力は0.36 meVと正の陽電子親和力(つまり陽電子を吸着可能)を持つことがわかった。さらに各基音準位における陽電子親和力を解析した結果、変角振動(0.38 meV)・対称伸縮振動モード(0.37 meV)の基音準位における陽電子親和力は基底状態とほぼ同一値であったが、逆対称伸縮振動モードの基音準位における陽電子親和力は2.01 meVとなり、基底状態と比較して大幅に増加することが明らかになった。また倍音準位など高次の励起状態を含めた系統的な解析から、最も陽電子親和力を増加させる振動は、逆対称伸縮振動モードであることが明らかになった。

さらに、このような各振動状態における陽電子親和力の変化をより詳細に解析し、その陽電子吸着機構を明らかにするために、永久双極子モーメントと分極率を説明変数とした回帰分析を実施した。双極子モーメントのみ、あるいは分極率のみを説明変数とした場合、決定係数R<sup>2</sup>はそれぞれ0.867, 0.580となり、陽電子親和力の変化は主に双極子モーメントの変化と相関していることがわかった。また双極子モーメント・分極率の双方を説明変数とした場合、R<sup>2</sup>値は0.872まで改善した。以上のことから、無極性分子CS<sub>2</sub>の振動励起状態への陽電子吸着は、極性分子であるHCN, H<sub>2</sub>CO分子とほぼ同様に、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子の極性)によって十分に説明できることが明らかとなった。

無極性分子CS<sub>2</sub>への陽電子吸着機構は、Crawfordによる従来の理論では説明することができなかった。しかし本研究による分子振動の寄与を含めた解析により、少なくともCS<sub>2</sub>分子においては、無極性分子の陽電子吸着は極性分子の場合と同一の機構(振動励起による永久双極子モーメントと誘起双極子モーメントの変化)で説明できることが明らかとなった。今後、本研究で開発した理論手法を用いて、より多くの無極性分子種への陽電子吸着の解析を行うことで、その吸着機構に関する体系的理解が得られることが強く期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

[1] Katsuhiko Koyanagi, Yukiomi Kita, and Masanori Tachikawa, "Vibrational enhancement of positron affinities for nonpolar carbon dioxide and carbon disulfide molecules: Multi-component molecular orbital study for vibrational excited states", *International Journal of Quantum Chemistry*, **113**, 382-385 (2013), DOI: 10.1002/qua.24111.

[2] Katsuhiko Koyanagi, Yukiomi Kita, Kiminori Sato, Yoshinori Kobayashi, and Masanori Tachikawa, "Quantum chemical investigation of the Doppler broadening of

positron annihilation radiation spectra in polymers", Chinese Journal of Physics, **51**, 1205-1217 (2013), DOI: 10.6122/CJP.51.1205.

[3] Katsuhiko Koyanagi, Yu Takeda, Takayuki Oyamada, **Yukiumi Kita** and Masanori Tachikawa, "Positron-attachment to nonpolar or small dipole CXY (X, Y=O, S, and Se) molecules: vibrational enhancement of positron affinities with configuration interaction level of multi-component molecular orbital approach", Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 16208-16213 (2013), DOI: 10.1039/c3cp52572d.

[4] Katsuhiko Koyanagi, **Yukiumi Kita**, Yasuteru Shigeta, and Masanori Tachikawa, "Binding of a Positron to Nucleic Base Molecules and Their Pairs", ChemPhysChem communications, **14**, 3458-3462 (2013), DOI: 10.1002/cphc.201300549.

[5] Yurika Yamada, **Yukiumi Kita**, Masanori Tachikawa, Mike D. Towler, and Richard J. Needs, "Quantum Monte Carlo and high-level *ab initio* molecular orbital investigation of dissociation channels of the positronic alkali-metal hydrides, [XH; $e^+$ ] (X= Li, Na, and K)", Euro. Phys. J. D, **68**, 63 (2014) (6pages), DOI: 10.1140/epjd/e2014-40734-2.

[6] **Yukiumi Kita** and Masanori Tachikawa, "Theoretical investigation of the binding of a positron to vibrational excited states of hydrogen cyanide molecule", Euro. Phys. J. D, **68**, 116 (2014) (7pages), DOI: 10.1140/epjd/e2014-40799-9.

[7] Yurika Yamada, **Yukiumi Kita**, and Masanori Tachikawa, "Theoretical prediction of the binding of a positron to a formaldehyde molecule using a first-principles calculation", Phys. Rev. A, **89**, 062711 (2014) (5pages), DOI: 10.1103/PhysRevA.89.062711.

[学会発表] (計 15 件)

[1] **Yukiumi KITA** and Masanori Tachikawa, "Development of reptation Monte Carlo method with accurate imaginary-time propagator based on Multi-product expansion", 14th International Congress of Quantum Chemistry, 26 June 2012, Boulder, Colorado, USA.

[2] **Yukiumi KITA** and Masanori TACHIKAWA, "Theoretical investigation of positron binding to polar molecules with quantum Monte Carlo method", Cambodian Malaysian Chemical Conference, 20 Oct 2012, Siem Reap, Cambodia.

[3] Yu Takeda, Takayuki Oyamada, **Yukiumi Kita**, and Masanori Tachikawa, "Theoretical

study of a positron-attachment to vibrational excited states of nonpolar carbon disulfide molecule", The XVII International Workshop on Low-Energy Positron and Positronium Physic, 20 July, 2013, Kanazawa, Japan.

[4] Yurika Yamada, **Yukiumi Kita**, and Masanori Tachikawa, "Multicomponent molecular orbital study on positron attachment to alkali-metal hydride molecules", The XVII International Workshop on Low-Energy Positron and Positronium Physic, 20 July, 2013, Kanazawa, Japan.

[5] **Yukiumi Kita** and Masanori Tachikawa, "Theoretical investigation of the binding of a positron to vibrational excited states of hydrogen cyanide molecule", The XVII International Workshop on Low-Energy Positron and Positronium Physic, 20 July, 2013, Kanazawa, Japan.

[6] **Yukiumi Kita** and Masanori Tachikawa, "Theoretical investigation of the binding of a positron to vibrational excited states of hydrogen cyanide molecule", THE VIIIITH CONGRESS OF THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR THEORETICAL CHEMICAL PHYSICS, August 26, 2013, Budapest, Hungary.

[7] **Yukiumi Kita** and Masanori Tachikawa, "Theoretical investigation of the binding of a positron to vibrational excited states of polyatomic molecules with quantum Monte Carlo method", 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, December 4, 2013, Nara, Japan.

[8] **北幸海**, 立川仁典, "Multi-product 展開を用いた Reptation Monte Carlo 法の開発: 多原子分子の振動状態への適用", 第 15 回理論化学討論会, 2012 年 5 月 26 日, 仙台市福祉プラザ.

[9] **北幸海**, 立川 仁典, "Multi-product 展開を用いた Reptation Monte Carlo 法の開発", 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 9 月 21 日, 東大本郷キャンパス.

[10] 藤岡蔵, **北幸海**, 立川仁典, "量子モンテカルロ法を用いた多原子分子の高精度振動状態解析", 第 16 回理論化学討論会, 2013 年 5 月 16 日, 福岡市健康づくりサポートセンター.

[11] 山田裕里佳, **北幸海**, 立川仁典, "多成分第一原理法による陽電子-ホルムアルデヒド複合体の理論的解析", 第 7 回分子科学討論会 2013 京都, 2013 年 9 月 25 日, 京都テルサ (京都府).

[12] 藤岡蔵、**北幸海**、立川仁典, "Reputation Monte Carlo 法を用いた多原子分子の振動状態解析", 第7回分子科学討論会2013京都, 2013年9月27日, 京都テルサ(京都府)。

[13] **北幸海**、立川仁典, "量子モンテカルロ法による多原子分子の振動励起状態への陽電子吸着機構の理論的解析", 第7回分子科学討論会2013京都, 2013年9月27日, 京都テルサ(京都府)。

[14] 山田裕里佳、**北幸海**、立川仁典, "多成分第一原理法による陽電子ホルムアルデヒド複合体の理論的解析", 日本化学会第94春季年会2014, 2014年3月28日, 名古屋大学(愛知県)。

[15] **北幸海**、立川仁典, "多原子分子の振動励起状態への陽電子吸着に関する理論的解析", 日本物理学会第69回年次大会, 2014年3月27日, 東海大学(神奈川県)。

〔図書〕(計0件)  
該当無し。

〔産業財産権〕  
○出願状況(計0件)  
該当無し。

○取得状況(計0件)  
該当無し。

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www-user.yokohama-cu.ac.jp/~tachi/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

北 幸海 (KITA, Yukiumi)  
横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科  
研究者番号: 40453047

(2) 研究分担者: 無し

(3) 連携研究者: 無し