

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05041

研究課題名(和文) 量子モンテカルロ法の発展・深化による多原子分子への陽電子吸着機構の理論的解明

研究課題名(英文) Theoretical study on the mechanism of the positron bindings to polyatomic molecules based on quantum Monte Carlo method

研究代表者

北 幸海 (Kita, Yukiumi)

横浜市立大学・理学部・准教授

研究者番号：40453047

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、申請者が開発してきた陽電子化合物に対する理論手法をさらに発展・深化させ、陽電子対消滅スペクトルを帰属可能な解析手法を確立することにより、これまで起源が不明であった多原子分子への陽電子吸着状態を解明することを目的に研究を行った。この目的のため(1)量子多体効果を高精度に取り込むためにbackflow変換を導入した新規確率論的非調和振動状態理論を開発・実装し、(2)振動励起状態における陽電子吸着能の精密計算法の開発を行うことで、これまで帰属されていなかった多原子分子の陽電子対消滅スペクトルに対する非経験的な帰属を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

陽電子は材料科学や核医学など幅広い分野で応用されているにもかかわらず、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)の物性や対消滅機構といった基礎的性質は十分解明されていないのが現状である。本研究により陽電子化合物に対して極めて信頼性の高い基幹的データが蓄積され、物質と陽電子の相互作用に対する基礎的理解がさらに深まることで、陽電子を利用した機能性材料や代謝過程の非破壊的観測に対して有用な基盤情報が得られたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate the physical and chemical origin of unknown bound states of a positron in polyatomic molecules, in this study, we have established the theoretical methodology to assign positron annihilation spectra. Using (1) a new stochastic anharmonic vibrational state theory based on backflow transformation and (2) the accurate computational method to analyze the positron affinity and annihilation rate, we have succeeded in the nonempirical theoretical assignment of the annihilation spectra of polyatomic molecules.

研究分野：理論化学・計算化学

キーワード：陽電子 陽電子親和力 振動励起 量子モンテカルロ法

1. 研究開始当初の背景

カリフォルニア大学の Surko らは、陽電子をプローブとした分子分光法（陽電子分子分光法）を開発し、気相中における陽電子吸着分子（陽電子化合物）の物性研究を初めて可能にした。彼らは陽電子照射による分子の共鳴スペクトルを測定することで、様々な有機分子に対して陽電子吸着状態の存在を示す測定結果を報告している。しかし、その測定結果は単純な模型理論でしか説明されておらず、起源が不明な陽電子吸着状態が数多く報告されている。陽電子は材料科学や核医学など幅広い分野で応用されているにも関わらず、このように多原子分子への陽電子吸着機構や対消滅機構、そして陽電子化合物の物性といった、分子レベルでの基礎的性質は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）や対消滅率に対して世界最高精度を有する多成分量子モンテカルロ (quantum Monte Carlo; QMC) 法を開発・実装し、シアン化水素やホルムアルデヒド分子、そしてアルカリ金属水素化物など、多原子分子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データを提供してきた。さらに、非調和振動状態理論として分光学的精度を有する振動 QMC 法を独自に開発することで、十数年来の謎であった無極性分子への陽電子吸着機構、および陽電子親和力に対する軽水素/重水素同位体効果の発現機構を世界に先駆けて解明してきた。

一方、Surko らの測定実験では、分子の振動励起状態を介した陽電子吸着状態（振動フェッシュバッハ共鳴）を観測している。単純な模型理論により、基音準位に対応する共鳴スペクトルの一部に理論的解釈が与えられているが、経験的パラメータに基づいた解析法であるために信頼性が低く、帰属できない共鳴ピークが山積しているのが現状である。これは実験で測定された陽電子分子分光スペクトルを非経験的に解析・帰属可能な理論手法がこれまで存在し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利用した陽電子分子分光実験では、分子ガスへの陽電子照射によって、赤外活性モードの振動励起状態と共鳴する束縛状態を発生させ、振動励起状態に吸着した陽電子の対消滅光を観測していると考えられる。したがって、観測される陽電子吸着状態は赤外活性モードの基音準位のみならず、それと結合した高次の振動励起状態との共鳴にも由来し、またそのピーク強度は遷移双極子モーメントに加え、振動励起状態における陽電子の対消滅率にも依存すると推測される。したがって、高次の振動励起状態に対して陽電子吸着能（陽電子親和力と対消滅率）を解析可能な理論手法を開発すれば、これまで起源が不明であった陽電子吸着状態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、申請者が開発してきた陽電子化合物に対する理論手法をさらに発展・深化させ、陽電子分子分光スペクトルを非経験的に解析・帰属可能な解析手法を確立することにより、これまで起源が不明であった多原子分子への陽電子吸着状態を解明することを目的に研究を行った。

3. 研究の方法

(1) Backflow 変換による振動量子モンテカルロ法の高精度化

高次の振動励起状態への陽電子吸着機構を詳細に議論するためには、高次の倍音・結合音準位に対して、高精度な振動状態解析の実現が必要不可欠である。我々は既に最も高精度な第一原理法の 1 つである量子モンテカルロ法に基づいた多配置の振動状態理論を確立しているが、計算コストが高いために適用範囲は小分子系に限られている。そこで本研究では、多体効果を効率よく取り込むことが可能な backflow 変換 [1] を導入することで、計算コストを抑えながら分光精度を達成し得る理論手法の開発・実装を行った。

Backflow 変換は、平均場近似で得られる一粒子軌道に対する一種の座標変換であり、単配置理論においても効率的に多体効果を取り込むことが可能となる。従来、backflow 変換は電子状態理論において有効性が実証されてきたが、本研究では申請者が開発してきた単配置の振動状態理論に backflow 変換を適用した。本研究における単配置の振動の波動関数は次式で表される：

$$\Psi_{\text{VSCF}}(\mathbf{Q}) = \prod_{i=1}^n \phi_i(Q_i), \quad \mathbf{Q} \equiv (Q_1, Q_2, \dots, Q_n) \quad (1)$$

ここで、 Q_i は i 番目の基準振動座標、 ϕ_i は一粒子軌道 (modal 関数) である。本研究で導入した backflow 変換では、各 modal 関数の一粒子座標 Q_i を次式で定義される集団座標 \tilde{Q}_i に変換する：

$$Q_i \rightarrow \tilde{Q}_i \equiv Q_i + \zeta_i(\mathbf{Q}), \quad \zeta_i(\mathbf{Q}) \equiv \sum_{j \neq i}^n \left\{ \sum_{\nu} \sum_{\mu} c_{\nu\mu}^{(i)} Q_i^{\nu} Q_j^{\mu} \right\} \quad (2)$$

ここで、多項式の展開係数 $c_{\nu\mu}^{(i)}$ は変分パラメーターである。本研究ではUmrigarらによって開発された線形最適化法[2]に分散最小化法を組み合わせた新規最適化法も合わせて開発・実装し、様々な振動状態に対して展開係数 $c_{\nu\mu}^{(i)}$ の最適化を実現した。

(2) 振動励起状態における陽電子吸着能の精密計算法の開発

陽電子分子分光スペクトルを非経験的に解析・帰属するためには、分光学的精度の非調和振動状態解析のみならず、振動励起状態において meV 精度の陽電子親和力計算、および psec.⁻¹ 精度の対消滅率計算が必要不可欠となる。申請者はこれまでに多原子分子への陽電子吸着に対する第一原理法を確立しており、これを発展・深化させることで、振動励起状態における陽電子吸着能（陽電子親和力と対消滅率）の精密計算を行った。具体的には、まず基準振動座標で張られた配置空間内のグリッド点において、陽電子吸着能に対する多次元曲面を作成し、申請者が開発した非調和振動状態理論による振動励起状態の確率密度分布を用いて重み付き平均を算出した。

4. 研究成果

(1) Backflow 変換によるゼロ点振動エネルギーの解析

Backflow (BF) 変換を用いた振動状態解析の一例として、図 1 に精度検証に用いた H₂O 分子のゼロ点振動エネルギー (ZPE) の解析例を示す。BF の導入により ZPE が減少し、従来の単配置理論 (Vibrational Self-Consistent Field; VSCF) や多配置理論 (Vibrational Configuration Interaction; VCI) よりも低い ZPE が得られた。ZPE は変分エネルギーであるため、この結果は BF の導入は波動関数の改善に有効であることを示している。さらに BF を用いた ZPE は、基底状態において数値的厳密解を算出可能な Reptation Monte Carlo (RMC) 法 [3] に匹敵する結果となった。同様の結果が振動励起状態においても得られている (現在学術誌に投稿中のため詳細は割愛する)。

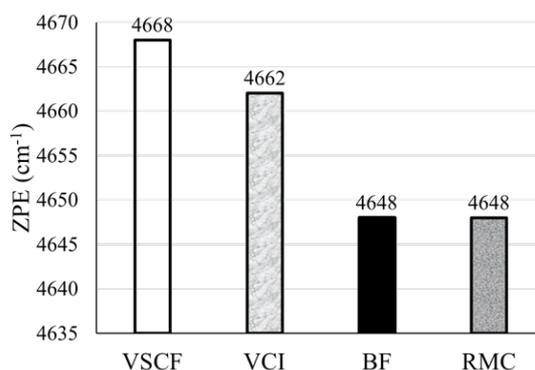


図 1. H₂O 分子のゼロ点振動エネルギー (ZPE) の比較

(2) 振動励起状態を考慮した陽電子対消滅スペクトルの解析

分子の振動励起状態を考慮した陽電子対消滅率の解析例として、アセトニトリル分子の解析例を示す。図 2 は本研究で得られたアセトニトリル (CH₃CN) 分子とその重水素化体 (CD₃CN) に対する理論的な対消滅スペクトルである。図より H 体と D 体のスペクトル形状は大きく異なることがわかる。さらに、同じ入射エネルギー領域でも共鳴状態に関与する振動モードが異なっており、これは H/D の量子性の違いに由来すると考えられる。

両分子の対消滅スペクトルは Surko らによって実験的に測定されているが [4]、その共鳴スペクトルは我々の解析結果と非常に良く対応している。これまで実験的な共鳴ピークの帰属は行われていなかったが、本研究により各共鳴ピークに関与する振動モードの具体的な詳細な帰属が実現された。

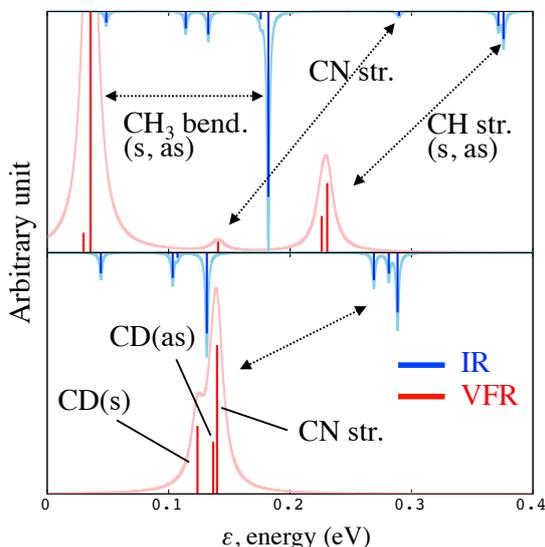


図 2. CH(D)₃CN 分子の陽電子対消滅スペクトル: 上段が H 体、下段が D 体。横軸 ϵ は陽電子の入射エネルギー。赤線 (VFR) は対消滅スペクトルを、青線 (IR) は赤外吸収スペクトルを意味する。

参考文献

- [1] P. Lopéz Ríos, et al., *Phys. Rev. E*, **74**, 066701 (2006).
- [2] J. Toulouse, C.J. Umrigar, *J. Chem. Phys.* **126**, 084102 (2007)
- [3] S. Baroni and S. Maroni, *NIC Series*, **10**, 75 (2002).
- [4] J.R. Danielson, A.C.L. Jones, J.J. Gosselin, M.R. Natisin, and C.M. Surko, *Phys. Rev. A* **85**, 022709 (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Shumpei Ito, Daisuke Yoshida, Yukiumi Kita, and Masanori Tachikawa	4. 巻 153
2. 論文標題 First-principles quantum Monte Carlo studies for prediction of double minima for positronic hydrogen molecular dianion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 224305
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0022673	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 Kuniaki ONO, Takayuki OYAMADA, Yukiumi KITA, and Masanori TACHIKAWA	4. 巻 74
2. 論文標題 Theoretical analysis of the binding of a positron and pair-annihilation in fluorinated benzene molecules	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The European Physical Journal D	6. 最初と最後の頁 89
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Yutaro Sugiura, Toshiyuki Takayanagi, Yukiumi Kita, and Masanori Tachikawa	4. 巻 73
2. 論文標題 Positron binding to hydrocarbon molecules: calculation using the positron-electron correlation polarization potential	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The European Physical Journal D	6. 最初と最後の頁 162
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.8b11653	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 Yutaro Sugiura, Kento Suzuki, Shoichi Koido, Toshiyuki Takayanagi, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa	4. 巻 1147
2. 論文標題 Quantum dynamics calculation of the annihilation spectrum for positron-proline scattering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Computational and Theoretical Chemistry	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Yutaro Sugiura, Kento Suzuki, Toshiyuki Takayanagi, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa	4. 巻 39
2. 論文標題 Reduction of OH vibrational frequencies in amino acids by positron attachment	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 2060-2066
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.25387	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 Kento Suzuki, Toshiyuki Takayanagi, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa, Takayuki Oyamada	4. 巻 1123
2. 論文標題 Quantum dynamics calculations for $e^+ + LiH \rightarrow Li^+ + [H^-; e^+]$ dissociative positron attachment using a pseudopotential model	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Computational and Theoretical Chemistry	6. 最初と最後の頁 135-141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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13件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 石井桐子, 立川仁典, 北幸海
2. 発表標題 Backflow 変換を用いた新規振動座標による高精度非調和振動状態理論の開発
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾崎真椰, 北幸海, 立川仁典
2. 発表標題 アミノ酸分子への陽電子束縛と対消滅機構の理論的解析
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019名古屋
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石井桐子, 立川仁典, 北幸海
2. 発表標題 Backflow変換を用いた新規振動座標による非調和振動状態理論の開発
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019名古屋
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土肥 海人, 立川仁典, 北幸海
2. 発表標題 振動励起状態におけるアセトアルデヒド分子への陽電子束縛と対消滅メカニズムの理論的解析
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019名古屋
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土肥 海人, 立川仁典, 北幸海
2. 発表標題 多原子分子に対する陽電子対消滅スペクトルに関する理論的解析
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Dohi, Y. Kita, and M. Tachikawa
2. 発表標題 Ab Initio Study of the Effect of Molecular Vibrations on the Positron-Binding to Polyatomic Molecules
3. 学会等名 XX International Workshop on Low-Energy Positron and Positronium Physics
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石井桐子、立川仁典、北幸海
2. 発表標題 高精度非調和振動状態解析に向けたbackflow相関因子の開発
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2018年春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 土肥海人、立川仁典、北幸海
2. 発表標題 アセトアルデヒド分子への陽電子束縛に対するH/D同位体効果の理論的解析
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2018年春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古島弥来、北幸海、立川仁典
2. 発表標題 CXY分子(X,Y=O,S)の陽電子親和力に関する理論的研究
3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018福岡
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ISHII, Kiriko; TACHIKAWA, Masanori; KITA, Yukiumi
2. 発表標題 Development of accurate anharmonic vibrational state theory using a novel vibrational coordinate based on backflow transformation
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会 (2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 DOHI, Kaito; TACHIKAWA, Masanori; KITA, Yukiumi
2. 発表標題 Theoretical analysis of the binding of a positron to acetaldehyde molecule
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会 (2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yukiumi KITA
2. 発表標題 First-principles study on the binding of a positron to polyatomic molecules
3. 学会等名 16th International Congress of Quantum Chemistry
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yukiumi KITA, Yurika YAMADA, Umihiro URAKAWA, and Masanori TACHIKAWA
2. 発表標題 Effects of molecular vibrations on the binding of a positron to polyatomic molecules
3. 学会等名 50th European Group on Atomic Systems
4. 発表年 2018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
研究協力者	立川 仁典 (Tachikawa Masanori) (00267410)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	石井 桐子 (Ishii Kiriko)		
研究協力者	土肥 海人 (Dohi Kaito)		

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