

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410020

研究課題名(和文)量子モンテカルロ法の発展・深化による陽電子吸着分子に対する同位体効果の理論的解析

研究課題名(英文)Theoretical study of the H/D isotope effects on the binding of a positron to polyatomic molecules

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(八景キャンパス)・准教授

研究者番号：40453047

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では多原子分子への陽電子吸着に対するH/D同位体効果の発現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、シアン化水素分子およびホルムアルデヒド分子へ適用した。振動励起状態における陽電子親和力(PA、分子の陽電子束縛エネルギー)を解析することで、シアン化水素では主に負の同位体シフト(D置換によるPAの減少)が、ホルムアルデヒド分子では正の同位体シフト(D置換によるPAの増大)が発現し、その起源は主に振動励起による永久双極子モーメントの変化に起因することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate the mechanism of H/D isotope effect on the binding of a positron to polyatomic molecules theoretically, we have developed a new anharmonic vibrational state theory based on quantum Monte Carlo method, and have applied our theory to the hydrogen cyanide and formaldehyde molecules. Analyzing positron affinities (PA), which is the binding energy of a positron to molecules, at vibrational excited states, we found (i) a negative H/D isotope shift on the PA value for hydrogen cyanide molecule, and (ii) a positive H/D isotope shift for formaldehyde molecule. We also confirmed that the physical origin of such isotope effects is mainly the change in the permanent dipole moments by vibrational excitations.

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 H/D同位体効果 振動励起 量子モンテカルロ法

1. 研究開始当初の背景

2012年、カリフォルニア大学サンディエゴ校の Surko らは、分子ガスに対する陽電子照射実験により、有機化合物への陽電子吸着に関する H/D 同位体効果の存在を示唆する測定結果を報告した。この実験結果は、陽電子吸着分子（陽電子化合物）全体を通して初めて見出された同位体効果であり、陽電子物理化学の分野に強いインパクトをもたらしたが、その発現機構に対する理論的説明は一切行われていない。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化合物の性質、そして対消滅機構といった基礎的性質が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）や対消滅率を高精度に予測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、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。そして、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、さらには無極性分子の振動励起状態への陽電子吸着機構を世界に先駆けて解明してきた。

一方、ごく最近 Surko らが測定に成功したケトンやニトリル化合物の陽電子親和力に関する H/D 同位体効果は、その発現機構に対する理論的解釈がまだ与えられておらず、理論計算による数値的実証も皆無である。これは彼らの実験では、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用いた実験では、低エネルギー陽電子を分子ガスへ照射させることで、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、この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。それならば、陽電子吸着に対する H/D 同位体効果の発現機構は、H/D と関連した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、同位体分子種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・実装すれば、陽電子吸着に関する H/D 同位体効果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、申請者が開発した陽電子化合物に対する高精度理論手法をさらに発展・深化させ、分子への陽電子吸着に対する H/D 同位体効果の発現機構を世界に先駆けて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、申請者が開発に成功した理論手法をさらに発展・深化させることで、(1) 同位体分子種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・実装し、(2) 振動励起状態への陽電子吸着に対する H/D 同位体効果の発現機構を世界に先駆けて解明すること目的に以下の項目を実施した。

(1) 振動量子モンテカルロ法の多配置理論への拡張

振動励起状態への陽電子吸着に対する H/D 同位体効果を計算化学的に議論するためには、水素核と重水素核の量子力学的な揺らぎの違いを精密に考慮できる高精度非調和振動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、その中でも特に Reptation Monte Carlo (RMC) 法に基づいて、単配置理論としての振動状態理論を確立している。本研究ではこれを多配置理論へと拡張し、量子力学的揺らぎが異なる H 体・D 体を分光学的精度で比較し得る理論手法へと発展させた。

(2) 多次元離散データ補間法の高速化・高効率化法の構築

量子力学的揺らぎが異なる H 体・D 体に対して分光学的精度 (cm^{-1}) の振動解析を実現し、かつ陽電子親和力に対する同位体効果を実験測定精度 (meV) で算出するためには、振動モード間のカップリングを考慮した多次元非調和ポテンシャルエネルギー曲面、および多次元陽電子親和力曲面を精密かつ高速に計算する必要となる。我々は既に小規模な分子に対してこの目標精度を達成できる多次元離散データ補間法を確立している。本研究では、これを振動モード間のカップリング次数毎に階層化させることで、より大きな分子系に対しても精度を保ちつつ高効率な計算方法を確立した。

(3) 振動励起状態における陽電子親和力の H/D 同位体効果に対する系統的解析

開発した理論手法を用いて、分子の振動基底/励起状態状態における陽電子親和力を精密かつ詳細に算出した。具体的には、最も単純なニトリル化合物、カルボニル化合物であるシアン化水素分子、そしてホルムアルデヒド分子を例に、分子の振動励起状態における陽電子親和力の H/D 同位体シフトに関する解析を行った。

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：

$$PA_{\nu} = \frac{\int PA(\mathbf{Q})|\psi_{\nu}(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}{\int |\psi_{\nu}(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}, \quad (1)$$

ここで \mathbf{Q} は基準振動座標、 $PA(\mathbf{Q})$ は座標 \mathbf{Q} における垂直陽電子親和力、 ψ_{ν} は振動量子数 ν 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親和力の H/D 同位体シフトを詳細に解析した。

4. 研究成果

最も単純なニトリル化合物・カルボニル化合物として、シアン化水素分子 (HCN) およびホルムアルデヒド分子 (H_2CO) への陽電子吸着に関する H/D 同位体効果について報告を行う。なお、実験値の報告されているアセトニトリル分子・アセトアルデヒド分子に対する解析結果については、現時点で未発表の成果であるため、本報告書では割愛した。

4.1 シアン化水素分子 (HCN)

Fig. 1 に、多配置理論を用いて得られたシアン化水素の各振動準位における PA_{ν} を示す。図より、変角振動励起状態において振動基底状態よりも PA_{ν} が減少し、CN 伸縮振動、CH 伸縮振動励起状態においては PA_{ν} が増大することがわかる。最も大きな PA の増大は CH 伸縮振動励起状態において見られ、基音において 8%、倍音において 17% 増大することがわかった。

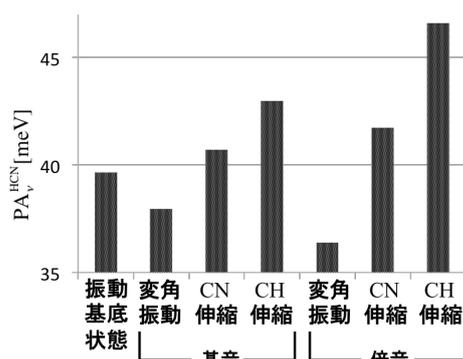


Fig. 1: HCN の各振動準位における PA_{ν}

また、各振動準位における PA_{ν} の H/D 同位体シフト ($\Delta PA_{\nu} = PA_{\nu}(D) - PA_{\nu}(H)$) を Fig. 2 に示す。ここで、CH 伸縮振動励起状態において H/D 同位体置換により PA が最も減少していることがわかる。一方、振動基底状態やその他の振動励起状態における ΔPA_{ν} は相対的に小さいことがわかる。また線形回帰分析の結果から、シアン化水素において PA の変化は永久双極子モーメントの変化が支配的に

寄与していることが明らかとなった。従ってシアン化水素の H/D 同位体置換による PA の減少は永久双極子モーメントの減少により発現することがわかった。

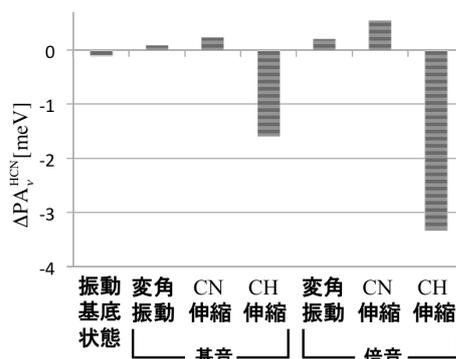


Fig. 2: HCN の各振動準位における PA_{ν} の H/D 同位体シフト

4.2 ホルムアルデヒド (H_2CO)

Fig. 3 にホルムアルデヒドの振動基底状態と各振動モードの基音準位における PA_{ν} を示す。図より CH 伸縮(as)の基音準位において振動基底状態よりも PA_{ν} が減少しているが、CO 伸縮の基音準位において PA_{ν} が大きく増大 (+20%) していることがわかる。また各振動準位における PA_{ν} の H/D 同位体シフトを Fig. 4 に示す。これより、全ての振動準位において H/D 同位体置換により PA が増大していることがわかる。また、CH 伸縮(s)の基音準位、次いで CH 伸縮(as)の基音準位において 1 meV 以上の PA の増大がみられた。加えて線形回帰分析の結果から、ホルムアルデヒドにおいて PA の変化は永久双極子モーメント、双極子分極率の変化が共に強く相関していることが明らかとなった。従ってホルムアルデヒドの H/D 同位体置換による PA の増加は永久双極子モーメントの増加、双極子分極率の減少により発現することがわかった。

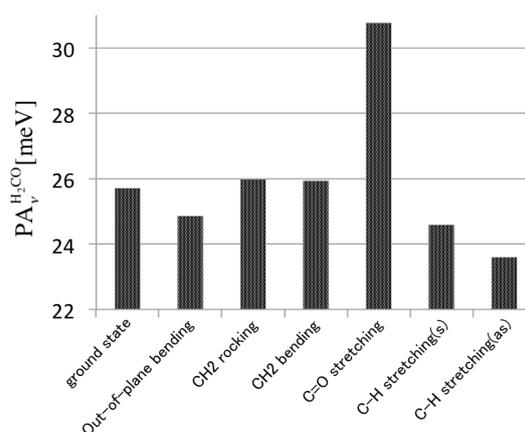


Fig. 3: H_2CO の各振動準位における PA_{ν}

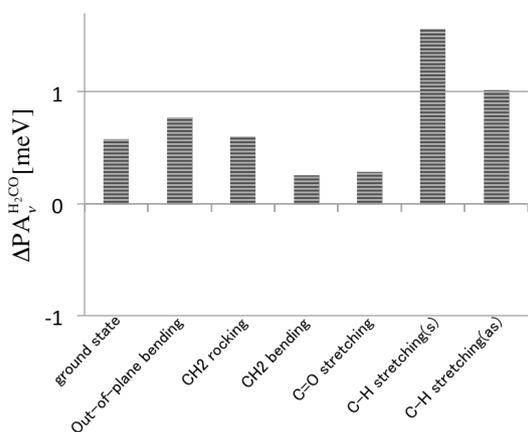


Fig. 4: H₂CO の各振動準位における PA_v の H/D 同位体シフト

5. 主な発表論文等

[雑誌論文(査読有り)] (計 12 件)

- [1] Toshiyuki Takayanagi, Kento Suzuki, Takahiko Yoshida, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa, "Quantum dynamics study on the binding of a positron to vibrationally excited states of hydrogen cyanide molecule", *Chem. Phys. Lett.* **675**, 118-123 (2017).
- [2] Yukiumi Kita and Masanori Tachikawa, "Effects of vibrational anharmonicity and inter-mode couplings on the binding energy of a positron to molecules", *Journal of Physics*, **791**, 012015(5pages) (2017).
- [3] Yu Takeda, Yukiumi Kita, and Masanori Tachikawa, "Theoretical study of a positron-attachment to vibrational excited states for non-polar carbon disulfide molecule", *The European Physical Journal D*, **70**, 132 (5 pages) (2016).
- [4] Hayato Sasaki, Hisashi Honda, Rokuro Fujita, Aki Tosaka, Kanako Sekimoto, Yukiumi Kita and Hideyuki Tukada, "Investigation of New Cooling Paints Based on Copolymers of N-Isopropylacrylamide with Butyl Acrylate and N,N-Dimethylacrylamide", *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, **11(3)**, 1-11 (2016).
- [5] Meiko Kadokura, Hisashi Honda, Hayato Sasaki, Rokuro Fujita, Aki Tosaka, Kanako Sekimoto, Yukiumi Kita, and Hideyuki Tukada, "Investigation of New Cooling Paints Actuated on Hot Days without Electrical Energy and Labors", *Asian Journal of Science and Technology*, **7(3)**, 2547-2553 (2016).
- [6] Hayato Sasaki, Hisashi Honda, Rokuro Fujita, Aki Tosaka, Kanako Sekimoto, Yukiumi Kita, and Hideyuki Tukada, "Application of Copolymers of N-Isopropylacrylamide and Vinyl Acetates for use in Cooling Materials", *International*

Journal of Innovative Research in Technology and Science, **4(1)**, 8-17 (2016).

- [7] 立川仁典, 北幸海, 小山田隆行 「原子・分子の陽電子束縛機構と対消滅機構解明のための高精度第一原理計算」、*陽電子科学* Vol. 7, pp. 41-51 (2016).
- [8] Kazuhiro Egashira, Yurika Yamada, Yukiumi Kita, and Masanori Tachikawa, "Ferromagnetic spin coupling in the chromium dimer cation: Measurements by photodissociation spectroscopy combined with coupled-cluster calculations", *The Journal of Chemical Physics*, **142**, 054309 (4 pages) (2015).
- [9] Yurika Yamada, Yukiumi Kita, and Masanori Tachikawa, "Theoretical prediction of the binding of a positron to a formaldehyde molecule using a first-principles calculation", *Physical Review A*, **89**, 062711 (5 pages) (2014).
- [10] Yukiumi Kita and Masanori Tachikawa, "Theoretical investigation of the binding of a positron to vibrational excited states of hydrogen cyanide molecule", *The European Physical Journal D*, **68**, 116 (7 pages) (2014).
- [11] 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)", *The European Physical Journal D*, **68**, 63 (6 pages) (2014).
- [12] 立川仁典, 北幸海 「陽電子化合物の ab initio 計算」*Journal Computational Chemistry, Japan*, **13**, pp. 83-91 (2014).

[雑誌論文(査読無し)] (計 1 件)

- [1] Ryota Nakayama, Osamu Fujioka, Yukiumi Kita, and Masanori Tachikawa, "A Large-scale Parallel Computation for Vibrational State Analysis Based on Quantum Monte Carlo method", *TSUBAME e-Science Journal*, **13**, pp. 7-12 (2015).

[学会発表] (計 19 件)

- [1] 浦川海尋、北幸海、立川仁典, "多原子分子の陽電子親和力に対する H/D 同位体効果の理論的解析", 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16-19 日, 慶応大学日吉キャンパス (神奈川県横浜市)
- [2] 浦川海尋、北幸海、立川仁典, "シアン化水素における陽電子親和力の H/D 同位体効果の理論的解明", 第 10 回分子科学討論会 2016 神戸, 2016 年 9 月 13-15 日, 神戸ファッションマート (兵庫県神戸市)
- [3] 渡邊佳晶、北幸海、立川仁典, "トリフルオロ酢酸の水素核磁気遮蔽定数に関する分子振動と温度の寄与を含めた理論的研究", 第 10 回分子科学討論会 2016 神戸, 2016 年 9

- 月 13-15 日, 神戸ファッションマート(兵庫県神戸市)
- [4] Yukiomi Kita, Atsuko Ueda, Masanori Tachikawa, "First-principles study for stable structures of atmospheric ion $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ and its monohydrate", Twenty-first International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology, July 02-09, 2016, Vancouver, BC, Canada
- [5] 武田湧, 小山田隆行, 北幸海, 立川仁典, "陽電子化合物の第一原理計算におけるモデルポテンシャルの実装", 日本物理学会第 71 回年次大会(2016 年), 2016 年 3 月 19-22 日, 東北大学院大学(宮城県仙台市)
- [6] 浦川海尋, 北幸海, 立川仁典, "シアン化水素における陽電子親和力の H/D 同位体効果の理論的解明", 第 9 回分子科学討論会 2015 東京, 2015 年 9 月 16-19 日, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)
- [7] Y. Kita, O. Fujioka, and M. Tachikawa, "Anharmonic vibrational state analyses of polyatomic molecules with quantum Monte Carlo method", Twentieth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology, 14-20 September, 2015, Varna, Bulgaria
- [8] Yukiomi Kita, Yurika Yamada, Masanori Tachikawa, "Theoretical study of the effect of molecular vibrations on the positron binding to polyatomic molecules with multi-component molecular orbital and quantum Monte Carlo methods", XXIX INTERNATIONAL CONFERENCE on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, 22-28 July 2015, Toledo, Spain
- [9] Yukiomi Kita, Yurika Yamada, Masanori Tachikawa, "Theoretical study of the effect of molecular vibrations on the positron binding to polyatomic molecules with multi-component molecular orbital and quantum Monte Carlo methods", XVIII International Workshop on Low-Energy Positron and Positronium Physics, 16-20 July, 2015, Lisbon, Portugal
- [10] 浦川海尋, 北幸海, 立川仁典, "シアン化水素における陽電子親和力の H/D 同位体効果の理論的解明", 日本コンピュータ化学会 2015 春季年会, 2015 年 5 月 28,29 日, 東工大岡山キャンパス(東京都目黒区)
- [11] 中山涼太, 北幸海, 立川仁典, "振動量子モンテカルロ法による低障壁水素結合クラスター H_3O_2^+ の振動状態解析", 日本化学会第 95 春季年会 2015, 2015 年 3 月 26-29 日, 日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市)
- [12] Yukiomi Kita and Masanori Tachikawa, "Theoretical study of the effect of molecular vibrations on the positron binding to polyatomic molecules with multi-component molecular orbital and quantum Monte Carlo methods", XIXth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology, November 11-17, 2014, Tamsui, Taiwan
- [13] Yukiomi Kita, "The effect of molecular vibrations on the binding of a positron to polyatomic molecules: theoretical study with multi-component molecular orbital and quantum Monte Carlo methods", Vietnam Malaysia International Chemical Congress, November 7-9, 2014, Hanoi, Vietnam (招待講演)
- [14] 武田湧, 北幸海, 立川仁典, "陽電子化合物に対する第一原理計算へのモデルポテンシャルの実装", 日本コンピュータ化学会 2014 秋季年会, 2014 年 10 月 18 日-19 日, 日本大学工学部(福島県郡山市)
- [15] Yukiomi Kita and Masanori Tachikawa, "Theoretical investigation of the effect of molecular vibrations on the binding of a positron to polyatomic molecules", 10th Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, 5-10 October 2014, Santiago, Chile
- [16] 北幸海, 山田裕里, 立川仁典, "分子振動を考慮した多原子分子への陽電子吸着に関する理論的解析", 第 8 回分子科学討論会 2014 東広島, 2014 年 9 月 21 日-24 日, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)
- [17] 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非調和振動状態解析", 第 8 回分子科学討論会 2014 東広島, 2014 年 9 月 21 日-24 日, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)
- [18] Yukiomi Kita and Masanori Tachikawa, "Vibrational enhancement of positron affinities of polyatomic molecules: theoretical study with multi-component molecular orbital and quantum Monte Carlo methods", 9th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications, July 2-4, 2014, Badajoz, Spain
- [19] Yukiomi Kita and Masanori Tachikawa, "The effect of molecular vibrations on the binding of a positron to polyatomic molecules", 5th French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemist, 30 June-1 July, 2014, Strasburg, France

[図書] (計 1 件)

[1] Yukiomi Kita and Masanori Tachikawa, "The effect of molecular vibrations on the binding of a positron to polyatomic molecules", *American Chemical Society symposium series*, Chapter 4, pp 63-75 (2016).

[産業財産権]
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・生命ナノシステム科学研究
科・准教授
研究者番号： 40453047

(2) 研究分担者：無し

(3) 連携研究者

立川 仁典 (TACHIKAWA, Masanori)
横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究
科・教授
研究者番号： 00267410

(4) 研究協力者

武田 湧 (TAKEDA, Yu)
藤岡 蔵 (FUJIOKA, Osamu)
中山 涼太 (NAKAYAMA, Ryota)
浦川 海尋 (URAKAWA, Umihiro)
※所属は全員、横浜市立大学・生命ナノシ
ステム科学研究科・博士前期課程