

4P091

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
(横浜市立大学) ○浦川海尋、北幸海、立川仁典

Theoretical analysis of H/D isotope effect on positron affinity
of hydrogen cyanide molecule
(Yokohama City University)

○ Umihiro Urakawa, Yukiumi Kita, and Masanori Tachikawa

【序論】

電子の反粒子である陽電子は、電子と対消滅をすることにより γ 線を放出する。この性質を利用した陽電子分光法は材料科学、核医学など様々な分野で広く利用されている[1]。また、固体や液体に入射された陽電子は対消滅を起こす前に電子励起、ポジトロニウム形成、陽電子複合体形成などの反応が進行することも知られている。しかし、その基礎的な性質は十分解明されていない。

近年、Surko らは振動 Feshbach 共鳴(VFR)を利用した分子ガスへの低速陽電子照射実験により、振動励起状態の分子に対する陽電子の束縛エネルギーである陽電子親和力(positron affinity, PA)を報告している[2]。また、彼らはアセトン、アセトニトリル、アセトアルデヒド分子に対して、PAのH/D同位体効果(D置換によるPAの減少)も実験的に見出しているが[3]、その発現機構は実験的にも理論的にも解明されていない。

そこで本研究では、PAに対するH/D(T)同位体効果の発現機構の解明を目的とし、まず最も小さなニトリル化合物であるシアン化水素(HCN)に着目し、各振動準位におけるPA、双極子モーメント、分極率とそれらのH/D(T)同位体シフトに対する理論的解析を行った。具体的には、電子と陽電子を量子力学的に取り扱うことのできる多成分分子軌道(MC_MO)法[4]と、量子モンテカルロ(QMC)法に基づく非調和振動解析を組み合わせることで、分子振動の寄与を含んだ振動平均PA(PA_{ν})の解析を行った。

【計算詳細】

シアン化水素分子に対する、振動の寄与を含まない垂直PAを次式で定義した：

$$PA^{\text{HCN}}(\mathbf{Q}) \equiv E^{\text{HCN}}(\mathbf{Q}) - E^{[\text{HCN}; e^+]}(\mathbf{Q})$$

ここで、 $E^{\text{HCN}}(\mathbf{Q})$ と $E^{[\text{HCN}; e^+]}(\mathbf{Q})$ はそれぞれ基準振動座標 \mathbf{Q} におけるシアン化水素分子とその陽電子複合体の変分エネルギーである。変分エネルギーの計算において1電子、1陽電子、1電子-1陽電子励起配置を含むCISD法(電子基底: 6-31++G(2df,2pd)、陽電子基底: 15s15p3d2f1g GTFs)を用いた。本研究ではさらに、振動の寄与を取り入れるために、その振動状態におけるPAの期待値(振動平均PA)を次式により算出した：

$$PA_v^{\text{HCN}} = \frac{\int PA^{\text{HCN}}(\mathbf{Q}) |\psi_v(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}{\int |\psi_v(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}$$

ここで、 $PA^{\text{HCN}}(\mathbf{Q})$ および $|\psi_v(\mathbf{Q})|^2$ は基準振動座標 \mathbf{Q} における垂直 PA と振動の確率密度である。振動の確率密度は変分モンテカルロ (VMC) 法で算出した。

【結果】

Fig. 1 に各振動準位における PA_v の H/D(T) 同位体シフト $\Delta PA_v^{\text{D(T)}} \equiv PA_v^{\text{D(T)}} - PA_v^{\text{H}}$ を示す。ここで、Fig. 1 より、CH 伸縮振動励起状態において H/D(T) 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 PA の H/D(T) 同位体シフトは相対的に小さいことがわかる。従って、CH 伸縮振動励起状態において PA の H/D(T) 同位体効果が顕著に現れることがわかった。振動平均 PA、振動平均双極子モーメントの大きさ $|\mu_v|$ 、振動平均分極率 α_v の H/D 同位体シフトをそれぞれ ΔPA_v 、 $|\Delta\mu|$ 、 $\Delta\alpha$ とする。 $|\Delta\mu|$ 、 $\Delta\alpha$ を用いた ΔPA_v に対する線形回帰分析の結果を Fig. 2 に示す。ここで、 ΔPA_{LRA} は $|\Delta\mu|$ 、 $\Delta\alpha$ から得られる ΔPA_v の予測値である。Fig. 2 より、HCN において、 PA_v に対する H/D(T) 同位体シフトは双極子モーメント、分極率の変化により発現すること、特に双極子モーメントの H/D 同位体シフトが PA の H/D 同位体シフトに支配的に寄与していることがわかった。

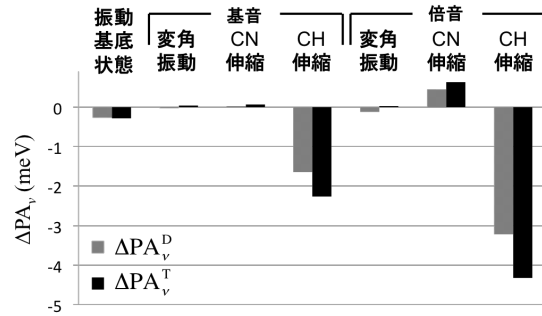


Fig. 1 各振動状態における振動平均 $PA(PA_v)$ の H/D(T) 同位体シフト

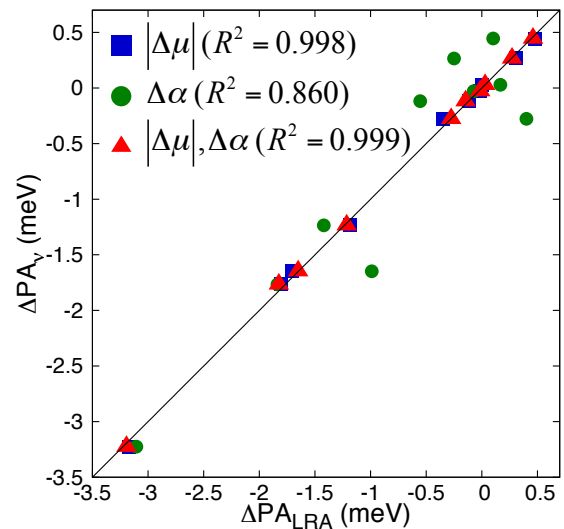


Fig. 2 双極子モーメント、分極率の H/D 同位体シフトを用いた、 PA_v の H/D 同位体シフトに対する線形回帰分析

[1] P. G. Coleman, *Positron Beams and Their Applications* (World Scientific, Singapore, 2000). [2] G. F. Gribakin, J. A. Young, C. M. Surko, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2557 (2010). [3] J. R. Danielson, A. C. L. Jones, J. J. Gosselin, M. R. Natisin, and C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **85**, 022709 (2012). [4] M. Tachikawa, *et al.*, *Int. J. Quant. Chem.* **70**, 491 (1998).