

### 3P125

アセトニトリルの陽電子親和力に対する H/D 同位体効果の理論的解析  
(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 acetonitrile 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 $\gamma$ 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同位体効果の発現機構の解明を目的に、最も小さなニトリル化合物であるシアン化水素(HCN)分子、そしてアセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)に対して、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、振動量子モンテカルロ(VQMC)法[5]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<sub>v</sub><sup>C(H/D)<sub>3</sub>CN</sup>)の解析を行った。

#### 【計算詳細】

本研究で算出した振動平均PA(PA<sub>v</sub><sup>C(H/D)<sub>3</sub>CN</sup>)は次式で定義される：

$$PA_v^{C(H/D)_3CN} = \frac{\int PA^{C(H/D)_3CN}(\mathbf{Q}) |\psi_v(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}{\int |\psi_v(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}$$

ここで、 $\mathbf{Q}$ は基準振動座標、 $\psi_v(\mathbf{Q})$ はVQMC法[5]による振動の波動関数である。PA<sup>C(H/D)<sub>3</sub>CN</sup>( $\mathbf{Q}$ )は振動座標 $\mathbf{Q}$ におけるPAであり、PA<sup>C(H/D)<sub>3</sub>CN</sup>( $\mathbf{Q}$ ) $\equiv E^{C(H/D)_3CN}(\mathbf{Q}) - E^{[C(H/D)_3CN;e^+]}(\mathbf{Q})$ で定義され

る。ここで  $E^{C(H/D)_3CN}(\mathbf{Q})$  と  $E^{[C(H/D)_3CN;e^+]}(\mathbf{Q})$  は、それぞれ振動座標  $\mathbf{Q}$  における親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は 1 電子、1 陽電子、1 電子-1 陽電子励起配置のみを考慮した CISD レベルの MC\_MO 法[4]を用いた（電子基底は 6-31++G(2df,2pd)、陽電子基底は 10s10p3d2f1g のガウス型関数である）。

### 【結果】

Fig. 1 に振動基底状態と各振動モードの基音準位における  $PA_V^{C(H/D)_3CN}$  を示す。Fig. 1 より、CN 伸縮の基音準位、次いで CC 基音準位において、振動基底状態よりも PA が大きく増大し、CH 伸縮(as) の基音準位においては PA が減少していることがわかる。実験的に測定されたアセトニトリル分子 (H 体) の PA 値(180 meV)は CN 伸縮の基音準位に由来すると考えられるが、本研究における CN 伸縮振動の基音準位における  $PA_V^{C(H/D)_3CN}$  (154.9 meV)は実験値の 86%を再現している。

Fig. 2 に振動基底状態と各振動モードの基音準位における  $PA_V^{C(H/D)_3CN}$  の H/D 同位体シフト  $PA_V^{CD_3CN} - PA_V^{CH_3CN}$  を示す。Fig. 2 より、CN 伸縮の基音準位、次いで CC 伸縮の基音準位において PA が大きく減少していることがわかる。また、その他の振動励起状態における PA の H/D 同位体シフトは相対的に小さいことがわかる。従って CN 伸縮、CC 伸縮の振動励起状態において PA の H/D 同位体効果が顕著に現れることがわかった。PA の H/D 同位体シフトの実験値(-2 meV)は、CN 伸縮振動の基音準位に相当すると考えられるが、本研究による CN 伸縮振動の基音準位における  $PA_V^{C(H/D)_3CN}$  の H/D 同位体シフト(-3 meV)は実験値を定量的に再現している。また、線形回帰分析の結果から、これらアセトニトリルにおいて PA に対する H/D 同位体シフトは永久双極子モーメントの変化により発現することが明らかとなった。

[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, Y. Kita, and R. J. Buenker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2701 (2011). [5] Y. Kita, M. Tachikawa: *Eur. J. Phys. D* **68**, 116 (2014).

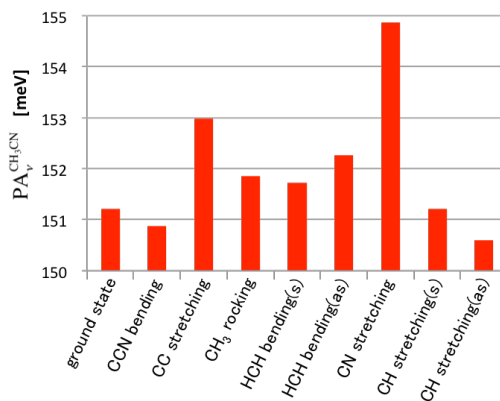


Fig. 1 アセトニトリル分子(H体)の振動基底状態と各振動モードの基音準位における振動平均 PA( $PA_V^{CH_3CN}$ )

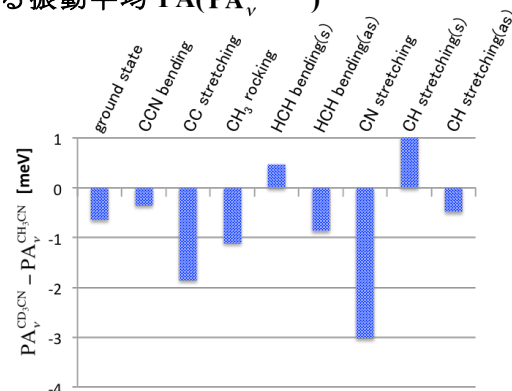


Fig. 2 アセトニトリル分子の振動基底状態と各振動モードの基音準位における振動平均 PA( $PA_V^{CH_3CN}$ )の H/D 同位体シフト