

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

○浦川 海尋、北 幸海、立川 仁典

横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科

(〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2)

【緒言】

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物理学、化学、物質科学、医学・生理学など様々な分野で広く応用されている[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原始・分子と一時的に安定な複合体（陽電子複合体）を形成することが知られているが、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、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、振動励起状態における 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 H/D 同位体効果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 とその同位体シフトに対する理論的解析を行った。

【方法】

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 同位体シフトを示す。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。また、線形回帰分析の結果から HCN において、 PA_v に対する H/D(T)同位体シフトは永久双極子モーメント、分極率の変化により発現することがわかった。その他詳細は当日報告する。

参考文献

[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).

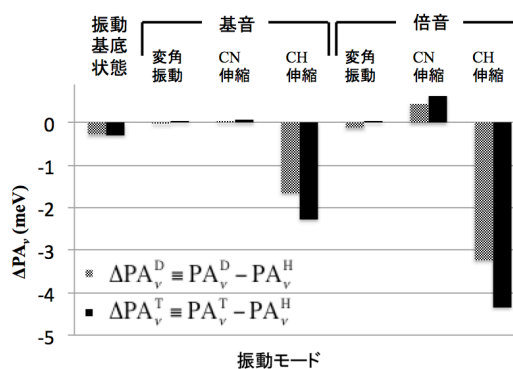


Fig. 1 各振動状態における振動平均 PA (PA_v) の H/D(T)同位体シフト