

多成分量子モンテカルロ法を用いた 陽電子ハロゲン化物複合体の理論的解析

(横浜市大院・国際総合科学¹, JST CREST², 北陸先端大・情報科学³)

○竹田 知弘¹, 北 幸海^{1,2}, 前園 涼³, 立川 仁典^{1,2}

【序論】

電子の反粒子である陽電子（質量 1、スピン 1/2、電荷+1）は、液体や固体そして生体中に対するプローブとして、半導体や結晶のバンド構造・格子欠陥などの物性研究から、陽電子断層撮影法によるガン診断などの医学研究まで、幅広い分野で使われている。物質中に入射された陽電子は、電子と対消滅を起こす前に、周囲の原子・分子と一時的な束縛状態（陽電子化合物）を形成する事が知られている。その中でも今回は、代表的な陽電子化合物である、陽電子ハロゲン化物複合体 $[X^{\cdot-};e^+]$ （ $X=F, Cl, Br, \text{ and } I$ ）に着目した。

$[X^{\cdot-};e^+]$ のポジトロニウム結合エネルギー X_{BE} に対しては、水溶液中の実験^[1]から $Cl_{BE} < Br_{BE} < I_{BE}$ の傾向が得られている。一方、真空中の理論的解析^[2]から $Cl_{BE} > Br_{BE} > I_{BE}$ の傾向が得られている。このように $[X^{\cdot-};e^+]$ の X_{BE} は定性的にも異なる結果を与える事が知られている。この矛盾の原因としては、 X_{BE} を算出した両者の環境の相違（溶媒効果）、および理論計算自体の精度不足が考えられる。そこで我々は、この原因を明らかにするためには、高精度な理論的解析が必要であると考え、多成分量子モンテカルロ（MC_QMC）法^[3]に注目した。陽電子化合物を理論的に十分な精度で取扱うためには、この系特有の多体効果である「電子-陽電子相関」を高精度に評価する必要がある。しかしながら、従来の量子化学的手法に基づいた理論解析では、定量的に十分であるとは言い難い。MC_QMC法は、電子相関だけでなく、陽電子化合物に特有の多体効果である電子-陽電子相関を高精度に評価できる手法である。

そこで本研究では、実験と理論から報告された、 X_{BE} の相違の原因を明らかにすることを目的とし、まず、MC_QMC法を用いて $[X^{\cdot-};e^+]$ と X^- の全エネルギーの理論的解析を行った。特に、今回は結果の得られている $[F^{\cdot-};e^+]$ 、 $[Cl^{\cdot-};e^+]$ 、 F^- の結果について報告する。

【手法】

QMC法は、変分モンテカルロ[VMC]法と拡散モンテカルロ[DMC]法の2つから成る。VMC法はパラメータに依存した試行波動関数 Ψ_T を用いて物理量の期待値を算出する。DMC法はSchrödinger方程式の虚時間発展を用いて、ある Ψ_T を基底状態へと射影させることで数値的厳密解を得る。MC_QMC法では試行波動関数 Ψ_T として、平均場近似の下、多成分分子軌道[MC_MO]法^[4]で得られた波動関数にJastrow関数を掛けた、Slater-Jastrow型関数を用いた。

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = e^{J(\mathbf{R})} \times D_e^{\uparrow}(\mathbf{R}_{e^{\uparrow}}) \times D_e^{\downarrow}(\mathbf{R}_{e^{\downarrow}}) \times \phi_p(r_p)$$

ここで $D_e^{\uparrow/\downarrow}$ はUp/Downスピン電子の単一Slater行列式、 ϕ_p は陽電子軌道、 $J(\mathbf{R})$ は変分パラメータを含むJastrow因子である。変分パラメータは、電子・核・陽電子の各粒子間に対してカスプ条件を課したうえで、分散最小化法^[5,6]により決定した。

【結果】

Fig. 1 に[F⁻;e⁺]、Fig. 2 に F⁻の全エネルギーを示し、Table. 1 に F⁻の陽電子親和力 PA をまとめた。本研究で得られた DMC 計算の結果は、既存の研究に比べ、小さい分散を得ることに成功した。

Fig. 3 に[Cl⁻;e⁺]の全エネルギーを示す。VMC 法で得られたエネルギーでさえ、既存の分子軌道計算によるエネルギーよりも低い値を与えた。さらに DMC 法を用いることで、より低いエネルギーを得ることに成功した。

Table 1. F⁻の陽電子親和力(eV)

method	PA
HF	5.0182
VMC	5.3045 ±0.035
DMC	6.2054 ±0.006
MRCISD ^[2]	5.9000
VMC ^[7]	5.3062 ±0.081
DMC ^[7]	6.1688 ±0.021

Reference:

- [1] R. A. Jan, J. P. Niels, E. O. Ole, *Chem. Phys.* **37**, 139 (1979). [2] S. L. Saito, *J. Chem. Phys.* **122**, 054302 (2005). [3] B.L. Hammond, W.A. Lester Jr. and P.J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, (World Scientific, 1994). [4] T. Saito, M. Tachikawa, C. Ohe and K. Iguchi, *J. Phys. Chem.* **100** 6057 (1996). [5] C. J. Umrigar, K. G. Wilson, and J. W. Wilkins, *Chem. Phys.* **60**, 1719 (1988). [6] N. D. Drummond, M. D. Towler, and R. J. Needs, *Phys. Rev. B* **72**, 085124 (2005). [7] D. Bressanini, M. Mella, G. Morosi, *J. Chem. Phys.* **108**, 12 (1998).

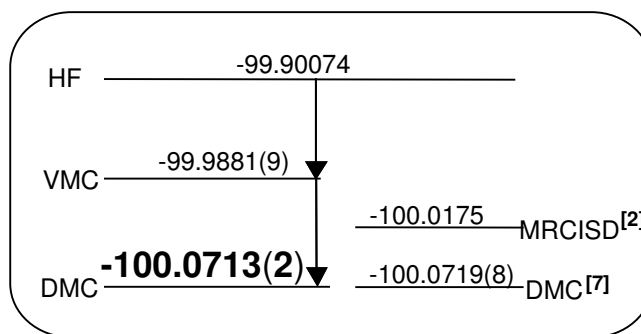


Fig. 1 [F⁻;e⁺]の全エネルギー (au)

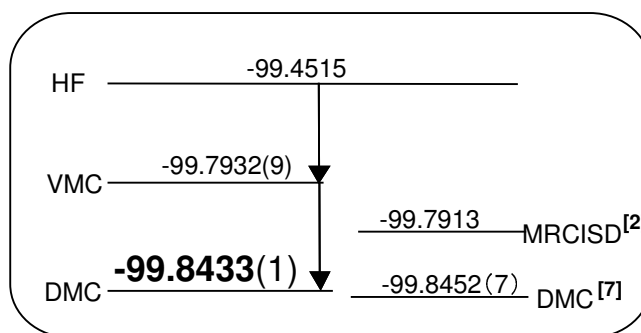


Fig. 2 F⁻の全エネルギー (au)

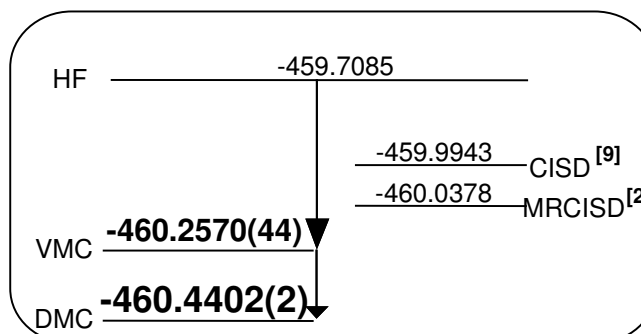


Fig. 3 [Cl⁻;e⁺]の全エネルギー (au)