

## 4E16

# アルカリ金属水素化物への陽電子吸着に関する理論的解析

(横浜市立大学<sup>1</sup>、北陸先端大・情報<sup>2</sup>、JST-PRESTO<sup>3</sup>)

○北 幸海<sup>1</sup>、前園 涼<sup>2,3</sup>、立川 仁典<sup>1</sup>

## 1 Introduction

陽電子は電子と同質量・同スピンおよび電荷 +1 を持つ電子の反粒子であり、電子と相互作用する事で2~3個の光子を放出しながら対消滅を起こす。この性質を利用した陽電子消滅法は、固体の構造欠陥・表面等の解析といった物性研究や、陽電子断層撮影法 (Positron Emission Tomography: PET) 等の医学・生理学への応用など、非常に幅広い分野で利用されている [1]。固体や液体に入射された陽電子は、電子と対消滅を起こす前に、原子・分子のイオン化や励起、電子との一時的な束縛状態であるポジトロニウム (Ps) 形成、そして Ps と電子受容体との陽電子化合物形成など、様々な反応を起こす事が示唆されている [1]。しかし陽電子の寿命が短い事から、物質中における陽電子の振る舞い、特に陽電子化合物の電子・陽電子状態や安定構造などの詳細は、また十分明らかにはなっておらず、その解明には理論的解析が期待されている。

分子に対する陽電子化合物の生成条件として、Crawford は 1.625D 以上の双極子モーメントを持つ極性分子であれば、陽電子を 1 つ吸着できる事を理論的に示唆した [2]。アルカリ金属水素化物 (LiH, NaH, KH, etc.) は、この条件を満たす分子として注目され、最も小さい LiH の陽電子吸着能については、二電子基底を用いた非常に精密な解析が報告されている [3]。一方、Buenker らは多参照配置間相互作用法 (MR-CI) を用いて、アルカリ金属水素化物の陽電子吸着能を系統的に解析した [4]。しかしながら、最も小さい陽電子化合物の 1 つである  $[H^-; e^+]$  であっても、その電子・陽電子状態を精密に記述するには、Full-CI 法 (1 中心の Gauss 型基底) でも不十分である事が知られており [5]、従来の量子化学的手法に基づいた理論的解析が十分に信頼できるとは言い難い。

そこで本研究では、原子や分子そして固体の正確な波動関数を記述できる手法として、現在最も注目されている第一原理量子モンテカルロ (*ab initio* quantum Monte Carlo: QMC) 法、その中でも特に拡散モンテカルロ (diffusion Monte Carlo: DMC) 法に注目し [6]、アルカリ金属水素化物の陽電子吸着能に対する理論的解析を行った。

## 2 Computational Method

本研究では、 $N$  個の電子および 1 つの陽電子を含む系の試行波動関数  $\Psi_T$  として、以下に示す Slater-Jastrow 型試行波動関数を用いた：

$$\Psi_T = e^{J(\mathbf{R})} \times D_e^\uparrow \times D_e^\downarrow \times \phi_p \quad (1)$$

ここで  $\mathbf{R}$  は  $N$  個の電子と 1 つの陽電子の座標 ( $3(N+1)$  次元ベクトル)、 $J(\mathbf{R})$  は Jastrow 関数、 $D_e^\uparrow/D_e^\downarrow$  は up/down spin 電子の Slater 行列式、 $\phi_p$  は陽電子軌道である。この試行

波動関数の内、Slater part (Jastrow 因子以外の部分) の生成には、Hartree–Fock レベルでの多成分分子軌道法 [7] を用いた。また電子–核間のカスプ条件を満たすため、Ma らによって開発されたカスプ補正法を用いた [8]。Jastrow 関数には Drummond らによって開発されたカットオフ付き Jastrow 関数 [9] を用い、電子–電子間、電子–陽電子間、陽電子–核間のカスプ条件を課した下で、変分パラメーターを分散最小化法によって最適化した。

**Program code:** 本研究では第一原理 QMC コード *CASINO* [10] を部分的に修正する事で、陽電子化合物に対する QMC 計算を実施した。

### 3 Results and Discussion

Table 1 に QMC 法から得られた [LiH;e<sup>+</sup>] および [NaH;e<sup>+</sup>] の基底状態のエネルギー、および参照値として MR–CI 法 [4], および Explicitly Correlated Gaussian (ECG) 基底 [3] による値を載せた。変分モンテカルロ (VMC) 法による [LiH;e<sup>+</sup>] の陽電子親和力 (Positron affinity: PA) は、精密な値と比較して 50%以上過小評価してしまっている。一方、DMC 法では精密解と比較して誤差 0.005(3) eV の精度で PA を算出する事ができ、本研究で用いた QMC 法がアルカリ金属水素化物の陽電子吸着能を評価するために十分な精度を持っている事がわかる。[NaH;e<sup>+</sup>], [KH;e<sup>+</sup>] の DMC 法による結果については当日発表を行う。

Table 1: Total energies ( $E_{\text{total}}/\text{hartree}$ ) of [LiH;e<sup>+</sup>] and [NaH;e<sup>+</sup>] systems from various calculations. Positron affinities (PA/eV) are also shown.

System		$E_{\text{total}}$	PA	
[LiH;e <sup>+</sup> ]	VMC	-8.08034(36)	0.47(1)	
	FN-DMC	d $\tau$ =0.001	-8.107172(71)	1.011(2)
		extrapolated	-8.10718(11)	1.010(3)
	MR-DCI [4]	-8.097643	0.800	
	ECG [3]	-8.107474	1.005	
[NaH;e <sup>+</sup> ]	VMC	-162.7507(20)	--	
	MR-DCI [4]	-162.60332	1.034	

#### Reference:

[1] 陽電子計測の科学 (日本アイソトープ協会, 1993), 立川仁典・季村峯生・L. Pichl 「陽電子と分子の結合と高精度 PET スキャン」現代化学 (東京化学同人), vol.414, 44-50 (2005). [2] O. H. Crawford, Proc. Phys. Soc. **91**, 279 (1967). [3] K. Strasburger, J. Chem. Phys. **114**, 00615 (2001). [4] R. J. Buenker, H. P. Liebermann, V. Melnikov, M. Tachikawa, L. Pichl, and M. Kimura, J. Phys. Chem. **109**, 5956 (2005). [5] M. Tachikawa, Chem. Phys. Lett. **350**, 269 (2001). [6] B. L. Hammond, W. A. Lester Jr. and P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry* (World Scientific, 1994). [7] T. Saito, M. Tachikawa, C. Ohe and K. Iguchi; J. Phys. Chem. **100** 6057 (1996). [8] A. Ma, M. D. Towler, N. D. Drummond, and R. J. Needs, J. Chem. Phys. **122**, 224322 (2005). [9] N. D. Drummond, M. D. Towler, and R. J. Needs, Phys. Rev. B **70**, 235119 (2004). [10] R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond, and P. R. C. Kent, *CASINO version 1.7 User Manual*.