

2E14

Slater-Jastrow-Backflow 型試行波動関数を用いた陽電子化合物の量子モンテカルロ計算

(横浜市立大学¹、Cambridge University²)

○北 幸海¹, Neil D. Drummond², Richard J. Needs², 立川 仁典¹

1. 序論

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、陽電子断層撮影法等の医学・生理学への応用など、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、まだ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。

陽電子化合物を理論的に解析する上で、現在最も精密な手法の一つが第一原理量子モンテカルロ (quantum Monte Carlo, QMC) 法 [2] である。その中でも特に拡散モンテカルロ (diffusion Monte Carlo, DMC) 法を用いる事で、原子や分子への陽電子親和力を高精度に解析する事が可能である [3]。しかしながら、陽電子の対消滅速度等の物理量を算定する場合には、その精度が用いた試行波動関数に大きく依存する事が知られており (extrapolated estimator[2])、QMC 法において一般的に用いられる Slater-Jastrow 型試行波動関数を超える、より高精度な試行波動関数の開発が求められている。

そこで本研究では、量子モンテカルロ法による陽電子吸着能の高精度解析を実現する事を目的に、Slater-Jastrow 型試行波動関数に Backflow transformation [4] (以下、BF 変換) を施した、Slater-Jastrow-Backflow 型試行波動関数を用いた陽電子化合物の理論的解析を行った。BF 変換は、孤立系 (原子、分子)・周期系 (固体) を問わず、多電子系の精密な試行波動関数を生成できる手法として注目されている。本講演では、主に陽電子化合物に対する BF 変換の有効性に注目した発表を行う。

2. 方法

陽電子化合物に対する Slater-Jastrow 型試行波動関数 Ψ_T^{SJ} は以下のように与えられる：

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

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、 ϕ_p は陽電子軌道である。本研究では、Slater part (Jastrow 因子以外の部分) の生成には、Hartree-Fock レベルの多成分分子軌道法 [5] を用いた。また電子-核間のカスプ補正には、Ma らによって開発された力

スプ補正法を用い [6]、その他の荷電粒子間のカスプ条件は、Drummond らによって開発されたカットオフ付き Jastrow 関数 [7] により補正した。

BF 変換では、Slater 行列式を構成する一粒子軌道の座標 $\{r_i\}$ を仮想的な座標系 $\{x_i\}$ に変換する：

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i + \boldsymbol{\xi}_i(\{\mathbf{r}_j\}), \quad \boldsymbol{\xi}_i = \boldsymbol{\xi}_i^{(e-e)} + \boldsymbol{\xi}_i^{(e-N)} + \boldsymbol{\xi}_i^{(e-e-N)}$$

ここで $\boldsymbol{\xi}_i$ は (粒子 i に対する) backflow displacement と呼ばれ、系を構成する全粒子座標に依存する。このような仮想的な座標系の導入により、Jastrow 因子では不可能な「節の最適化」を実現する事が BF 変換の最大の特徴である。Ríos ら [10] による多電子系への BF 変換の実装では、 $\boldsymbol{\xi}_i$ は電子-電子二体項 $\boldsymbol{\xi}_i^{(e-e)}$ 、電子-核二体項 $\boldsymbol{\xi}_i^{(e-N)}$ 、電子-電子-三体項 $\boldsymbol{\xi}_i^{(e-e-N)}$ から構成される。本研究ではこれらに加えて、電子-陽電子二体項 $\boldsymbol{\xi}_i^{(e-p)}$ 、および電子-陽電子-核三体項 $\boldsymbol{\xi}_i^{(e-p-N)}$ を新たに導入した。

また本研究で用いた Jastrow 関数および backflow displacement は、各粒子間距離に関する有限次の多項式展開として実装されており [4,7]、これら展開パラメータ (変分パラメータ) の最適化にはエネルギー最小化法 [8] を用いた。

3. 結果と考察

変分モンテカルロ (VMC) 法から得られた、 $[\text{H}^-; e^+]$ と $[\text{Li}^-; e^+]$ の全エネルギー (基底状態) と二光子消滅速度 (Γ_2) を Table 1 に示す。また参照値として Explicitly Correlated Gaussian (ECG) 基底を用いた精密値を載せた [9]。Slater-Jastrow 型試行波動関数を用いた場合 (表中 VMC(SJ)) $[\text{H}^-; e^+]$ では約 95%、 $[\text{Li}^-; e^+]$ では約 70% の相関エネルギーを取り込んでいる。BF 変換を行う事で全エネルギーはさらに改善し (表中 VMC(SJB))、その相関エネルギーは $[\text{H}^-; e^+]$ で約 98%、 $[\text{Li}^-; e^+]$ では約 85% となった。一方、 $[\text{H}^-; e^+]$ の二光子消滅速度に注目すると、BF 変換による値は精密解と誤差の範囲内でほぼ一致しており、BF 変換による二光子消滅速度の改善は非常に大きい事がわかる。その他の結果および詳細については当日発表を行う。

Table 1: The ground state total energies (E_{tot} , a.u.) of $[\text{H}^-; e^+]$ and $[\text{Li}^-; e^+]$ systems from various calculations. Two-photon annihilation (Γ_2 , 1/ns) rates are also shown.

Method	$[\text{H}^-; e^+]$		$[\text{Li}^-; e^+]$	
	E_{tot}	Γ_2	E_{tot}	Γ_2
HF	-0.666950	0.29(1) ^a	-7.529880	—
VMC (SJ)	-0.78349(8)	2.32(5)	-7.6871(3)	—
VMC (SJB)	-0.78675(6)	2.46(5)	-7.7216(2)	—
ECG[9]/DMC[10]	-0.7891967	2.471	-7.756(5)	—

^a VMC calculation with Hartree-Fock wave function

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] B.L. Hammond, W.A. Lester Jr. and P.J. Reynolds: *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry* (World Scientific, 1994). [3] Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M.D. Towler, and R.J. Needs; *J. Chem. Phys.*, **131**, 134310 (2009). [4] P. L. Ríos, A. Ma, N.D. Drummond, M.D. Towler, and R.J. Needs; *Phys. Rev. E*, **74**, 066701 (2006). [5] T. Saito, M. Tachikawa, C. Ohe and K. Iguchi; *J. Phys. Chem.*, **100**, 6057 (1996). [6] A. Ma, M.D. Towler, N.D. Drummond, and R.J. Needs; *J. Chem. Phys.*, **122**, 224322 (2005). [7] N.D. Drummond, M.D. Towler, and R.J. Needs; *Phys. Rev. B*, **70**, 235119 (2004). [8] J. Toulouse and C.J. Umrigar; *J. Chem. Phys.* **126**, 084102 (2007). [9] J. Mitroy; *Phys. Rev. A*, **73**, 054502 (2006). [10] T. Yoshida and G. Miyako; *J. Chem. Phys.*, **107**, 3864 (1997).