

4P098

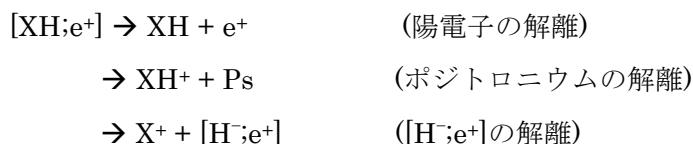
量子モンテカルロ法による
陽電子-アルカリ金属水素化物複合体の解離過程に関する理論的解析

(横浜市大) ○山田裕里佳, 北幸海, 立川仁典

【序】

電子の反粒子である陽電子は、電子と衝突すると対消滅を起こす。物質中に入射された陽電子は、電子との対消滅へ至るまでに、原子・分子のイオン化や励起、そして陽電子複合体（陽電子と原子・分子から成る一時的な束縛状態）の形成等が起こり得ると示唆されているが、その基礎的性質は十分に理解されていない。しかし陽電子複合体の寿命は非常に短いため、物質中における陽電子の振る舞い、特に陽電子複合体の詳細を実験から明らかにする事は困難であり、その解明には第一原理計算等を用いた理論的解析が期待されている。

分子に対する陽電子の束縛条件として、Crawford は 1.625D 以上の双極子モーメントを持った極性分子は陽電子を 1 つ吸着可能であることを理論的に示唆している[1]。アルカリ金属水素化物 (XH, X=Li, Na, K, etc.) は、この閾値以上の双極子モーメントを持つため、陽電子複合体の形成が予測されているが、その実験的証拠はまだ報告されていない。一方、理論的研究からは、アルカリ金属水素化物の陽電子親和力 (陽電子の束縛エネルギー) の精密値が報告されている[2]。しかし、一旦陽電子が吸着したアルカリ金属水素化物([XH;e⁺], X=Li, Na, K)には、以下のような解離過程が考えられ、陽電子親和力はその内の一つの過程 (陽電子の解離) に対する解離エネルギーを与えているに過ぎない:



それぞれの解離過程のうちどれが優先的に起こるかは、アルカリ金属水素化物の陽電子親和力や、その陽電子複合体におけるポジトロニウムおよび[H⁻;e⁺]束縛エネルギーを解析することで予測可能である。そこで本研究では、これら陽電子-アルカリ金属水素化物複合体の解離エネルギーを精密に予測することを目的に、現在最も高精度な第一原理法の一つである量子モンテカルロ(QMC)法による理論的解析を行った。

【計算手法】

陽電子-アルカリ金属水素化物複合体の解離過程の解析を行うために、アルカリ金属水素化物 XH と陽電子の束縛エネルギーBE(e⁺)、XH⁺とポジトロニウム(Ps)の束縛エネルギーBE(Ps)、および X⁺と[H⁻;e⁺]束縛エネルギーBE(H⁻;e⁺)を以下の式から求めた:

$$\text{BE(e}^+) = \text{PA(LiH)} = E(\text{XH}) - E(\text{XH;e}^+) \quad (1)$$

$$\text{BE(Ps)} = \text{PA(XH)} + \text{IP(XH)} - 6.803 \text{ eV} \quad (2)$$

$$BE(H^-;e^+) = E(X^+) + E(H^-;e^+) - E(XH;e^+) \quad (3)$$

ここで-6.803 eV は Ps の全エネルギー、 $E(X^+)$, $E(XH)$, $E(XH;e^+)$ は X^+ , XH , $[XH;e^+]$ の全エネルギーである。第一原理 QMC 法による $E(XH)$, $E(XH;e^+)$ ($X=Li, Na, K$) の精密値は既に報告されているため[2,3]、本研究では $E(X^+)$ ($X=Li, Na, K$) の精密算定を行った。

変分エネルギーの精密算定には、変分モンテカルロ (VMC) 法および拡散モンテカルロ (DMC) 法を用いた。試行波動関数には Slater-Jastrow 型関数を用い、Slater part の生成には HF/6-311+G レベルを、Jastrow 因子には電子-電子および電子-核 2 体項、電子-電子-核 3 体項を用いた。また Jastrow 因子に含まれる変分パラメータは分散最小化法により最適化した。

【結果と考察】

[1] $[LiH;e^+]$ の解離エネルギー (ベンチマーク計算)

QMC 法の有効性を検証するため、数値的厳密解が報告されている $[LiH;e^+]$ の解離エネルギーとの比較を行った。Explicitly correlated Gaussian 基底関数による $[H^-;e^+]$ と $[LiH;e^+]$ の精密値[4,5]、および Free iterative complement interaction 法による Li^+ の精密値[6] から見積もられる $BE(e^+)$ と $BE(H^-;e^+)$ は、それぞれ 1.005 eV と 1.044 eV である。一方、DMC 計算の結果は $BE(e^+) = 1.010(3)$ eV、および $BE(H^-;e^+) = 1.036(3)$ eV となった。この誤差は DMC 計算で用いた節固定近似に起因するものであるが、そのオーダーは数 meV と非常に小さい事がわかる。

[2] $[NaH;e^+]$ の解離エネルギー

Figure 1 に $[NaH;e^+]$ の解離エネルギーを示す。DMC 計算から得られた $BE(e^+)$ と $BE(H^-;e^+)$ は、それぞれ 1.42(1) eV と 0.62(1) eV である。また NaH のイオン化ポテンシャル (7.037 eV) は、Na のイオン化ポテンシャル等から見積もった断熱値である。一般的に、イオン化ポテンシャルが 6.803 eV より大きい場合、陽電子複合体は $NaH^+ + Ps$ より、 $NaH + e^+$ への解離の方がエネルギー的に有利であると考えられる。したがって

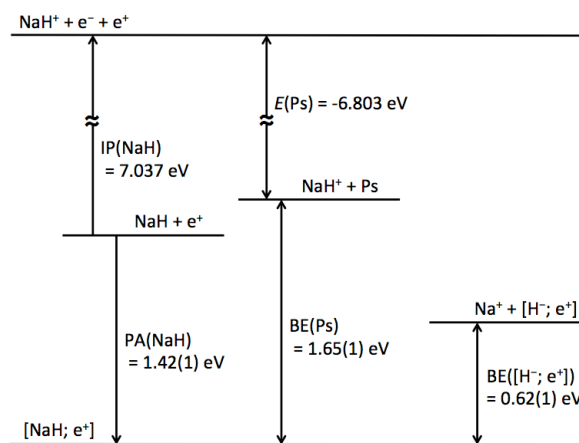


Figure 1. $[NaH;e^+]$ の解離エネルギー

$[NaH;e^+]$ では、 $Na^+ + [H^-;e^+]$ への解離がエネルギー的に最も有利であり、次いで $NaH + e^+$ 、 $NaH^+ + Ps$ の順に安定である事がわかる。 $[KH;e^+]$ の解離エネルギーに関しては、当日発表を行う。

【参考文献】

- [1] O. H. Crawford, Proc. Phys. soc., **91**, 279 (1967). [2] Y. Kita, et al., J. Chem. Phys. in press (2011). [3] Y. Kita, et al., J. Chem. Phys., **131**, 134310 (2009). [4] J. Mitroy, Phys. Rev. A, **73**, 054502 (2006). [5] K. Strasburger, J. Chem. Phys., **114**, 615 (2001). [6] H. Nakashima and H. Natatsuji, J. Chem. Phys. **127**, 224104 (2007).