

2P125

量子モンテカルロ法による 極性分子の陽電子複合体に関する理論的解析

(横浜市大院・生命ナノ) 山田裕里佳, 北幸海, 立川仁典

Quantum Monte Carlo study of positronic polar molecule

(Yokohama City Univ.) Yurika Yamada, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa

【序】

電子の反粒子である陽電子は、電子と衝突することにより対消滅を起こす。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、原子や分子のイオン化および励起、ポジトロニウム(陽電子と電子の一時的な束縛状態)の形成、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)の形成等が起こりう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ことは困難であり、その解明に対して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。

Crawford は 1.625 debye 以上の双極子モーメントを持つ極性分子は、その双極子場に陽電子を一つ吸着可能であることを理論的に示唆している[1]。ホルムアルデヒド分子(CH_2O)は、この閾値以上の双極子モーメント(2.85 debye)をもつため、陽電子複合体の形成が予測されているが、その実験的証拠はこれまで報告されていない。一方、Strasburger は配置間相互作用(CI)法に基づいた理論的解析により、ホルムアルデヒドの陽電子親和力 (PA, 陽電子の束縛エネルギー) を報告している[2]。しかしながら、小規模な CI 計算では陽電子複合体に特有の多体効果(電子-陽電子相関)を高精度に評価することが困難であるため、定量的に信頼できる PA を得るためには、より高精度な第一原理法による解析が必要不可欠である。

陽電子複合体の諸性質を精密に解析可能な手法としては explicitly correlated Gaussian (ECG) 基底関数を用いた変分計算、および量子モンテカルロ (QMC) 法が知られている。ECG 計算は $[\text{H}; e^+]$ 等の小さな系に対して変分的に最も精密な結果を与えるが[3]、その莫大な計算コストのため、適用範囲は極めて小規模な系に限られている。一方、QMC 法は ECG 計算と同程度の計算精度を有しながらも、その計算コストは ECG 計算と比較して小さく、大規模な陽電子複合体へも適用可能である。そこで本研究では、ホルムアルデヒド分子の陽電子吸着能を精密に予測することを目的に、QMC 法による陽電子親和力の理論的解析を行った。

【計算手法】

ホルムアルデヒド分子の陽電子親和力は次式より算出した：

$$\text{PA}(\text{CH}_2\text{O}) = E(\text{CH}_2\text{O}) - E(\text{CH}_2\text{O}; e^+)$$

ここで、 $E(\text{CH}_2\text{O})$ および $E(\text{CH}_2\text{O}; e^+)$ はそれぞれホルムアルデヒド分子およびその陽電子複合体

の変分エネルギーである。本研究では、変分モンテカルロ (VMC) 法および拡散モンテカルロ (DMC) 法という二種類の QMC 法により、これら変分エネルギーの精密算定を行った。まず、ホルムアルデヒド分子の構造最適化を CCSD/aug-cc-pVTZ レベルにおいて行い、この分子の平衡構造を決定した。また、ホルムアルデヒド分子への陽電子の吸着による構造変化は非常に小さいと仮定し、陽電子複合体に対しても同一の平衡構造を用いた。QMC 計算における試行波動関数は Slater-Jastrow 型とし、Slater part の生成には Hartree-Fock (HF) 法 (電子基底: aug-cc-pVTZ, 陽電子基底: 12s9p3d1f GTFs) を用いた。Jastrow 因子には二体項 (電子-電子、電子-核、電子-陽電子、陽電子-核項) および三体項 (電子-電子-核項) を導入し、変分パラメータは分散最小化法により最適化を行った。

【結果】

Table 1 にホルムアルデヒド分子およびその陽電子複合体の変分エネルギー、そしてホルムアルデヒド分子の陽電子親和力を示した。HF 法による PA は、Strasburger が報告している CI 計算と定性的には同じであるが、定量的には非常に過小評価している。従って、陽電子親和力の算定に対しては、相関効果 (特に電子-陽電子相関) を取り込むことが非常に重要である。一方、VMC 計算は一般的に CI 法よりも良い変分エネルギーを与えるが (回収した相関エネルギーの量が CI 法よりも大きい)、陽電子親和力の値は定性的にも誤っている。これは用いた試行波動関数の“拙さ”に起因しており、Jastrow 因子による相関エネルギーの回収が不十分であったために生じたと考えられる。同様の結果が HCN 分子に対しても報告されているが [4]、DMC 計算による相関エネルギーの精密評価により改善可能である。

DMC 法を用いたより精密な解析結果は当日発表を行う。

Table 1 ホルムアルデヒド分子とその陽電子複合体の変分エネルギー、および陽電子親和力 (PA)

	$E(\text{CH}_2\text{O})$ [hartree]	$E(\text{CH}_2\text{O}; e^+)$ [hartree]	PA(CH ₂ O) [eV]
HF	-113.913989	-113.914008	0.00053
VMC	-114.3494(17)	-114.3446(18)	-0.13(7)
CI ^a			0.0186

^a: Ref. [2]

【参考文献】

- [1] O. H. Crawford, Proc. Phys. Soc. **91**, 279 (1967). [2] K. Strasburar, Struct. Chem. **15**, 415 (2004). [3] J. Mitroy, Phys. Rev. A **73**, 054502 (2006). [4] Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M. Towler, and R. J. Needs, J. Chem. Phys. **131**, 134310 (2009).