

2P125

## 多成分第一原理法による陽電子-ホルムアルデヒド複合体の理論的解析

(横浜市大院・生命ナノ) ○山田裕里佳, 北幸海, 立川仁典

### Theoretical analysis of positronic formaldehyde by using multi-component first principle method

(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。物質に入射された陽電子は、電子との対消滅へ至るまでの間に、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（陽電子と原子や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。

Crawford は、1.625 debye 以上の双極子モーメントをもつ極性分子はその双極子場に陽電子を一つ束縛可能であることを理論的に示唆している[1]。極性分子に対する陽電子の束縛の例として、近年 Surko らが振動 Feshbach 共鳴スペクトルと IR スペクトルから間接的に、C=O 基をもつ様々な分子の陽電子親和力 (PA, 陽電子束縛エネルギー) を報告している[2]。しかし、C=O 基をもつ最も単純な分子であるホルムアルデヒド分子の PA 値は測定できておらず、この分子の陽電子吸着能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。

陽電子複合体の諸性質を精密に解析可能な手法として、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 $[H;e^+]$ のような小さな系に対して変分的に最も精密な結果を与える[3]が、その莫大な計算コストのために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 法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いため、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とし、QMC 法による陽電子親和力の理論的解析を行った。

#### 【計算の詳細】

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：

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

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と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を CCSD/aug-cc-pVTZ レベルにて構造最適化し、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 計算では Slater-Jastrow 型試行波動関数を用い、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。また、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、それらの変分パラメータを分散最小化法により最適化した。そして DMC 計算は、初期 walker 数を 9,600 とし、0.001 から 0.010 a.u.の虚時間 step を用い実行した。DMC 計算の虚時間 step 依存性を取り除くために、これらの結果から外挿により虚時間 step が 0.000 a.u.の際の値を推定した。

## 【結果】

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 Table 1 に示した。HF 法による陽電子親和力は正の値となったものの、例えば Strasburger が報告している configuration interaction (CI)計算[4]と比べても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) を取り込むことが重要である。VMC 計算は一般に CI 計算よりも良い変分エネルギーを与えるが、陽電子親和力の値は負に転じている。この HF 計算と定性的にも異なる結果は、VMC 計算で回収した陽電子複合体の相関エネルギーの割合(76.4%)が、親分子に対する割合(77.4%)よりも相対的に低いためであり、主に陽電子複合体の試行波動関数の精度に起因すると考えられる。一方、DMC 計算によって相関エネルギーを精密に取り込んだ結果、陽電子親和力は+25(3) meV となった。この DMC 法の陽電子親和力は CI 法による値よりも大きく、従って電子相関および電子-陽電子相関を精密に評価することにより陽電子親和力は増大することが分かる。

高精度 QMC 計算に基づいた本計算により、ホルムアルデヒド分子がその平衡構造において陽電子親和力+25(3) meV を持ち得ることが明らかになった。その他詳細はポスターにて発表を行う。

**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、ホルムアルデヒド分子の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 <sub>2</sub> O) [eV] |
|-----------------|------------------------------------|--|----------------------------|
| HF              | -113.91399                         | -113.91401                             | 0.00053                    |
| VMC             | -114.3494(17)                      | -114.3446(18)                          | -0.132(66)                 |
| DMC             | -114.47684(8)                      | -114.47781(7)                          | 0.0254(29)                 |
| CI <sup>a</sup> |                                    |  | 0.0186                     |

a: Ref. [4].

## 【参考文献】

[1] O. H. Crawford, Proc. Phys. Soc. **91**, 279 (1967). [2] J. R. Danielson, J. J. Gosselin, and C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **104**, 233201 (2010). [3] J. Mitroy, Phys. Rev. A, **73**, 054502 (2006). [4] K. Strasburger, Struct. Chem. **15**, 415 (2004).