

量子モンテカルロ法による多原子分子の振動励起状態への 陽電子吸着機構の理論的解析

(横浜市大院・生命ナノ) 北 幸海, 立川 仁典

Theoretical investigation of the binding of a positron to vibrational excited states of polyatomic molecules with quantum Monte Carlo method

(Yokohama City Univeristy) Yukiumi KITA, Masanori TACHIKAWA

【緒言】 陽電子 (e^+) 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、電子との衝突により、2～3個の光子を放出しながら対消滅を起こす。物質中に入射された陽電子は対消滅を起こす前に、原子・分子のイオン化や励起、電子と陽電子から成る水素様原子であるポジトロニウム形成、そして原子・分子との一時的な束縛状態である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]。

近年、カルフォルニア大学サンディエゴ校の Surko らは、入射エネルギーを制御した低速陽電子を用いた対消滅率測定実験を行い、アルカン、アルデヒド、ケトン、ニトリルなど様々な分子の陽電子束縛エネルギー (陽電子親和力, PA) を報告している[2,3]。振動 Feshbach 共鳴を利用した彼らの実験では、分子の振動励起状態に吸着した陽電子の束縛エネルギーを測定していると考えられているが、対応する理論計算はほとんど報告されておらず、その吸着機構等の詳細は十分明らかにはなっていない。

そこで本研究では、多原子分子の振動励起状態への陽電子吸着機構の詳細を明らかにすることを目的に、幾つかの小分子に対して振動励起状態における陽電子親和力の理論的解析を行った。具体的には、量子モンテカルロ (QMC) 法に基づいた分子の非調和振動計算、および第一原理多成分分子軌道 (MC_MO) 法に基づいた陽電子親和力計算を組み合わせることで、様々な振動状態における振動平均陽電子親和力の解析を行った。対象分子は最も単純なニトリルであるシアン化水素 (HCN) である。

【方法】 本研究で解析した振動平均陽電子親和力は以下で定義される：

$$PA_v^A \equiv \int PA^A(Q) \times |\psi_v^A(Q)|^2 dQ, \quad PA^A(Q) = E^A(Q) - E^{[A;e^+]}(Q).$$

ここで Q は基準振動座標、 ψ_v^A は分子 A の規格化された振動の波動関数 (振動量子数 v)、 $PA^A(Q)$ は座標 Q における分子 A の陽電子親和力、 E^A と $E^{[A;e^+]}$ は分子 A とその陽電子化合物 $[A;e^+]$ の全エネルギーである。本研究では、 E^A を Hartree-Fock (HF) 法により、 $E^{[A;e^+]}$ を 1 電子、1 陽電子、および 1 電子-1 陽電子励起配置のみを考慮した配置間相互作用法 (CISD) [4] により計算した。

振動の波動関数 ψ_v^A の解析には、変分モンテカルロ (VMC) 法と Reptation Monte Carlo (RMC) 法[5]という2つの QMC 法を用いた。VMC 法は、変分パラメータを含む試行波動関数を用いて物理量の期待値をモンテカルロ積分によって算出する方法である。本研究では平

均場近似に対応する試行波動関数を仮定し、Umrigar らによって提案された励起状態にも適用可能なエネルギー最小化法[6]を用いて、振動基底および励起状態における試行波動関数の最適化を行った。RMC 法は、時間依存 Schrödinger 方程式の虚時間発展を利用した QMC 法の 1 つであり、任意の初期試行波動関数に虚時間プロパゲータを作用させる事で、系の正確な固有状態へと射影する方法である。一般的に用いられる (importance-sampled) 拡散モンテカルロ(DMC) 法とは異なり、RMC 法では系の正確な確率密度分布 $|\Psi_0|^2$ を直接得ることができる。

【計算の詳細】 HCN 分子の陽電子化合物 $[\text{HCN};e^+]$ の CISD 計算では、電子基底に 6-31++G(2df,2pd)を、陽電子基底に 15s15p3d2f1g の Gauss 型関数を用いた。この計算レベルでの HCN の平衡構造における PA は 39.6meV となり、DMC 法による高精度計算の値 38(5) meV [7]を定量的に良く再現している。非調和振動解析における HCN 分子の多次元ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) は、Born-Oppenheimer 近似の下、CCSD(T)/ aug-cc-pVTZ レベルで計算したグリッド点をスプライン補完することで生成した (全グリッド数は 14692 点)。

【結果と考察】 Figure 1 に HCN 分子の振動基底状態、および基音・2倍音・結合音準位における振動平均 PA を示す。各振動状態は平均場近似の試行波動関数を用いた VMC 法によって得られたものである。振動基底状態における PA は、平衡構造における値(39.6meV)とほぼ同一の値となった。一方、基音準位では、変角モード($\nu_{1,2}$)において PA は減少し、対称伸縮モード(ν_3)と逆対称伸縮モード(ν_4)において PA が増大することがわかった。これら PA の増大/減少は、各基音準位における双極子モーメントの期待値と相関しており、 $\nu_{1,2}, \nu_3, \nu_4$ の基音準位における振動平均双極子モーメントはそれぞれ 3.25D, 3.29D, 3.32D である (振動基底状態では 3.28D)。また、2倍音・結合音準位における PA の変化に関しても、各振動準位における振動平均双極子モーメントと強い相関があることがわかった。全ての振動順位における PA と双極子モーメントに対する線形回帰分析から、その決定係数は $R^2=0.977$ と大きな値となり、HCN 分子の振動励起状態への陽電子吸着は、各振動準位における双極子モーメントの寄与が支配的であることがわかった。RMC 法による結果、および他分子の振動平均 PA の解析結果については、当日報告を行う。

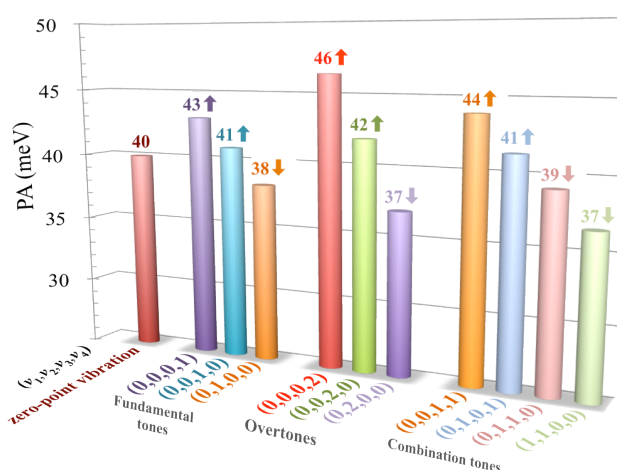


Fig. 1 Vibrational averaged positron affinities (PA) for vibrational ground and excited states of HCN molecule obtained with VMC calculations. The $\nu_{1,2}$ is vibrational quantum number for two equivalent bending modes, ν_3 the symmetric stretching mode, and ν_4 the anti-symmetric stretching mode.

【参考文献】

- [1] 陽電子計測の科学 (日本アイソトープ協会, 1993). [2] J. R. Danielson, J. J. Gosselin, and C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **104**, 233201 (2010). [3] J. R. Danielson, A.C.L. Jones, M.R. Natisin, and C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **109**, 113201 (2012). [4] M. Tachikawa *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 2701 (2011). [5] S. Baroni and S. Moroni, Phys. Rev. Lett., **82**, 4745 (1999). [6] J. Toulouse and C. J. Umrigar, J. Chem. Phys. **126**, 084102 (2007). [7] Y. Kita, *et al.*, J. Chem. Phys. **131**, 134310 (2009).