

多成分系第一原理手法による電子-陽電子対消滅率の高精度算定

(横市大院・生命ナノ) 小山田隆行, 立川仁典

Accurate evaluation of the electron-positron pair-annihilation rate using multi-component *ab initio* methods
(Yokohama City Univ.) Takayuki Oyamada, Masanori Tachikawa

【序】陽電子 e^+ は電子と質量は同じだが、電荷が電子と逆符号の正電荷を持つ反粒子である。陽電子が原子・分子に近づくと、陽電子は原子核からは斥力を感じるが、電子雲との間の引力により一時的に束縛され、ごく短い時間であるが陽電子化合物を形成する。そして、陽電子化合物中の電子と陽電子が衝突すると γ 線を放出して対消滅する [1-3]。広い分野で既に実用化されている陽電子対消滅法では、この時の放出 γ 線を検出することで、固体の構造欠陥・表面の解析といった物性研究や、陽電子断層撮影法を始めとする医療診断等を可能としている。このように応用的な観点からも重要な電子-陽電子対消滅であるが、陽電子化合物の寿命 (陽電子が原子・分子に束縛されてから対消滅するまでの時間) が 10^{-9} sec 程度と極めて短いことから、対消滅機構の詳細を実験的に解明することは困難である。従って、陽電子対消滅法のさらなる高精度・高質化のためにも、陽電子束縛機構や対消滅機構を理論的に解明する高精度な第一原理手法の開発が強く求められている。このような背景から我々は多成分系第一原理手法の開発を行っており、本研究では特に、電子-陽電子対消滅率を高精度に算定し、対消滅機構の解明に向けて研究を行った。

【計算方法】電子-陽電子対消滅率 Γ_2 は、電子-陽電子衝突確率を $\langle \delta_{ep} \rangle$ として次式で求められる [4]。

$$\text{対消滅率 } \Gamma_2 \equiv \pi \alpha^4 c a_0^{-1} \langle \delta_{ep} \rangle, \quad \text{電子-陽電子衝突確率 } \langle \delta_{ep} \rangle \equiv \left\langle \Psi \left| \sum_i^{N_e} \delta(\mathbf{r}_i^e - \mathbf{r}^p) \right| \Psi \right\rangle \quad (1)$$

ここで、 α は微細構造定数、 c は光速、 a_0 は Bohr 半径であり、対消滅率の算定には、 $\langle \delta_{ep} \rangle$ を高精度に評価することが重要である。対消滅率 Γ_2 は、陽電子化合物の寿命の逆数に比例する。

$\langle \delta_{ep} \rangle$ を求める方法の 1 つは次式の衝突確率密度 (contact density) $\rho_{ep}(\mathbf{r})$ を用いることである [5]:

$$\rho_{ep}(\mathbf{r}) \equiv \left\langle \Psi \left| \sum_i^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^e) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^p) \right| \Psi \right\rangle \xrightarrow{\text{integrate over } \mathbf{r}} \int \rho_{ep}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle \delta_{ep} \rangle \quad (2)$$

$\rho_{ep}(\mathbf{r})$ は、ある空間座標 \mathbf{r} に電子と陽電子を同時に見出す確率分布を表し、分子中で電子-陽電子衝突の起こりやすい場所について有益な知見を与える。 $\rho_{ep}(\mathbf{r})$ を空間座標 \mathbf{r} に渡って数値積分すれば、(2) 式のように $\langle \delta_{ep} \rangle$ が数値的に求まり、従って、対消滅率 Γ_2 を算定できる。衝突確率密度を数値的に積分して $\langle \delta_{ep} \rangle$ を評価することは、基底関数の関数型によらず柔軟に対応でき、プログラムの実装上も比較的簡単である。特に、原子や直線分子の場合、その対称性を考慮することで、高速かつ高精度な数値積分が可能である。しかし、一般の複雑な対称性の分子の場合、3次元グリッド上で数値積分を実施する必要があるため、計算精度と計算時間の両立は困難となる。

Hartree-Fock(HF) 法や配置間相互作用 (CI) 法等では、 $\langle \delta_{ep} \rangle$ は次式で求められる [6]:

$$\langle \delta_{ep} \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma}^{(ep)} S_{\mu\nu,\lambda\sigma}, \quad S_{\mu\nu,\lambda\sigma} = \int \phi_{\mu}^{(e)} \phi_{\nu}^{(e)} \phi_{\lambda}^{(p)} \phi_{\sigma}^{(p)} d\mathbf{r} \quad (3)$$

ここで、 $\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma}^{(ep)}$ は電子-陽電子 2 粒子密度行列であり、 $S_{\mu\nu,\lambda\sigma}$ は電子-陽電子 4 中心重なり積分である。 $\phi_{\mu}^{(e)}, \phi_{\nu}^{(e)}$ は電子基底、 $\phi_{\lambda}^{(p)}, \phi_{\sigma}^{(p)}$ は陽電子基底を表し、本研究では基底関数として Cartesian Gaussian を用いる。4 中心重なり積分 $S_{\mu\nu,\lambda\sigma}$ は、(I) s 型 GTF のみ (floating GTF を含む) を用いる場合と、(II) p, d, f...型 GTF を用いるが関数中心が 1ヶ所の場合には積分公式により評価できる。しかし、多中心で p, d, f...型 GTF を用いる計算では、漸化式等を用いる必要がある。本研究では、(3) 式の 4 中心重なり積分の評価に Obara-Saika 法 [7] を用いた。また、原子と直線分子については、(2) 式と (3) 式の両方で衝突確率 $\langle \delta_{ep} \rangle$ を評価し、いずれも良く一致することを確認している。

【結果】 図1に $[\text{LiH}; e^+]$ の分子軸上の衝突確率密度 $\rho_{ep}(\mathbf{r})$ を (i) HF, (ii) 電子-電子相関のみ考慮した CISDTQ(e-e), (iii) 電子-陽電子相関のみ考慮した CISD(e-p), (iv) Full-CI 計算で比較している。核間距離は $R = 3.20$ bohr とし, H 核を原点とした。電子基底は $6\text{-}311++\text{G}^{**}$, 陽電子基底は $14\text{s}4\text{p}$ GTFs を用いた。陽電子基底の関数中心と軌道指数は HF 計算で最適化している。いずれの計算方法でも, 電子-陽電子衝突は Li 核近傍よりも H 核近傍で起こり易いことが分かる。これは平衡核間距離付近の LiH 分子では, イオン性成分 $\text{Li}^{\delta+}\text{H}^{\delta-}$ が主成分であり, 陽電子は H 核の外側領域に広がった分布を持つためである [3,8,9]。

図1の Full-CI の $\rho_{ep}(\mathbf{r})$ は HF の場合と比較して, ピークが8倍程度も高い。1~4電子励起を考慮して電子-電子相関を高精度評価した CISDTQ(e-e) でも, $\rho_{ep}(\mathbf{r})$ の高さは HF とほぼ同様である。他方, 電子-陽電子相関のみを考慮した CISD(e-p) では, $\rho_{ep}(\mathbf{r})$ の高さは Full-CI と同程度が僅かに大きい値となる。対消滅率 Γ_2 についても同様であり, Full-CI の Γ_2 は HF 値よりも4倍以上大きくなる。CISDTQ(e-e) の Γ_2 は HF 値と同程度であり, CISD(e-p) の Γ_2 は Full-CI の値より僅かに大きい。このことから, 衝突確率密度や対消滅率の高精度評価には, 電子-電子相関よりも電子-陽電子相関の方が重要であることが確かめられる。

表1には, 本研究の HF および Full-CI 計算で求めた $[\text{H}^-; e^+]$ の対消滅率 Γ_2 と全エネルギー E_{tot} を, 他の高精度計算の結果と比較している。電子基底と陽電子基底は, $e^-/e^+ = 8\text{s}6\text{p}4\text{d}2\text{f}/8\text{s}6\text{p}4\text{d}2\text{f}$ GTFs を用いて, 軌道指数は Full-CI で変分最適化している。より小さな基底関数の Full-CI 計算による $[\text{H}^-; e^+]$ の対消滅率は, Adamson らにより報告されている [6], 本研究の Full-CI 計算の結果と良く一致することを確認している。HF 法で著しく過小評価されていた対消滅率は, Full-CI 法により相関を考慮することで大幅に改善し, 4倍程度も大きな値となっている。しかし, XCHF [5], VMC [4], SVM [10] といった2粒子間距離に顕に依存した計算結果と比べると, Full-CI の対消滅率は半分程度に留まっている。これは, 1粒子基底関数を用いた CI 法では厳密解に対する収束が遅いことを示す典型例である。特に, 対消滅率のような電子-陽電子間距離の短距離領域に強く依存した特性の高精度評価においては, 粒子間距離に顕に依存した2粒子基底関数を用いて, 電子-陽電子相関を高精度評価することが本質的に重要である。このため本研究では, 現在, 電子-陽電子間距離に顕に依存した多成分第一原理手法の開発を行っている。

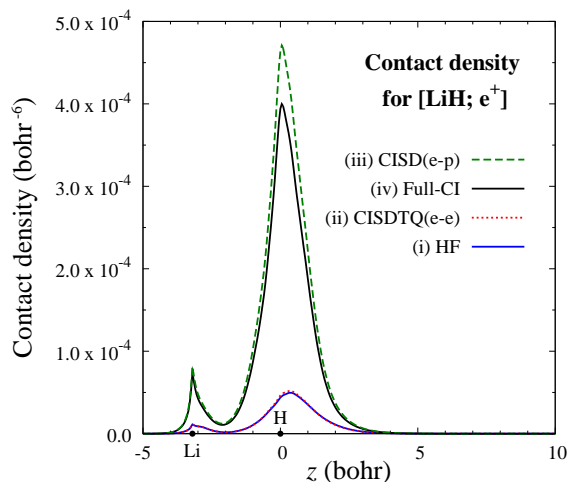


図1: HF および各種の CI 法で求めた分子軸 (z 軸) 上の $[\text{LiH}; e^+]$ の衝突確率密度 $\rho_{ep}(\mathbf{r})$ 。

表1: 各種の計算方法による $[\text{H}^-; e^+]$ の対消滅率 Γ_2 と全エネルギー E_{tot} の比較。

計算方法	Γ_2 (ns^{-1})	E_{tot} (hartree)
HF (a)	0.29750	-0.66693
Full-CI (a)	1.19999	-0.77342
XCHF (b)	2.4800	-0.73750
VMC (c)	2.46(5)	-0.78675(6)
SVM (d)	2.47178	-0.78920

- (a) 本研究: $e^-/e^+ = 8\text{s}6\text{p}4\text{d}2\text{f}/8\text{s}6\text{p}4\text{d}2\text{f}$ GTFs
(b) Explicitly correlated Hartree-Fock: Ref.[5]
(c) Variational Monte Carlo method: Ref.[4]
(d) Stochastic variational method: Ref.[10]

- [1] 陽電子計測の科学, (日本アイソトープ協会, 1993). [2] M.Charlton and J.W.Humberston, *Positron Physics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2001). [3] 立川仁典, 北幸海, 日本物理学会誌, **67**, 33, (2012). [4] Y. Kita *et al.*, Chem. Lett. **39**, 1136 (2010). [5] C. Swalina *et al.*, J. Chem. Phys. **136**, 164105 (2012). [6] P.E. Adamson *et al.*, J. Phys. Chem. A **112**, 1346 (2008). [7] S.Obara and A.Saika, J. Chem. Phys. **84**, 3963 (1986). [8] Y.Kita *et al.*, J. Chem. Phys. **135**, 054108 (2011). [9] T.Oyamada and M.Tachikawa, Eur. Phys. J. D, **68**, 231 (2014). [10] J. Mitroy, Phys. Rev. A **73**, 054502, (2006).