

効率的な陽電子吸着構造予測のための多成分系分子軌道理論の拡張

¹広島大院情報, ²横浜市大院生命ナノ,
○兼松佑典¹, 立川仁典², 鷹野優¹

The extension of the multicomponent molecular orbital theory for the efficient prediction of the positron binding molecular structure

○Yusuke Kanematsu¹, Masanori Tachikawa², Yu Takano³

¹ Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University, Japan

² Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

【Abstract】 We devised a connection theory between the multicomponent molecular orbital model and the adiabatic harmonic oscillator model. The present study is devoted to the fundamental formulation of the novel theory, and to the evaluation of its prospects for the efficient calculation of the quantum effect of non-electron particles by a pilot application for positronium hydride (PsH). We obtained diatomic molecular picture (Ps + H), which reasonably agreed with previous suggestion by more exact calculation.

【序】 多成分系分子軌道法[1]は分子軌道の概念を電子以外の粒子に応用し、陽電子や原子核の量子状態を電子と同様に取り扱うための手法である。この手法を用いて陽電子が分子に吸着した構造やその物性を予測するためには、電子間だけでなく電子-陽電子間の相関を考慮して計算を行う必要があり、それによって計算コストが増大するために対象は小分子系に限られているのが現状である。

我々はより広範な分子系へ適用可能な計算手法の確立を目指して、多成分系分子軌道法の拡張による新規計算手法の開発・実装をおこなった。発表では新規手法の理論的背景と、ポシトロニウムヒドريد(PsH)へ応用した計算の結果について報告する。

【理論】 従来の多成分系分子軌道法の応用計算では、電子と異粒子（水素原子核、陽電子など、ここでは1陽電子系について考える）の全体の波動関数を各成分の直積の形とする平均場近似を出発点とし、電子-電子、および電子-異粒子間の相関の取り込みの必要に応じて各励起配置を適宜考慮するという戦略をとるが、本手法では波動関数を以下のように設計する。

$$\Phi_{\text{MACCHA}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) = N \int \Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}') \psi_M(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}') \phi_A(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (1)$$

ここで N は規格化定数、 Ψ_e と ψ_M は平均場近似下での電子と陽電子の波動関数であり、 ϕ_A は断熱近似的に扱った陽電子の波動関数である。 ϕ_A をデルタ関数とすると(1)は平均場近似下の多成分系分子軌道法の波動関数と一致し、一方で ψ_M をデルタ関数とすれば断熱近似下での解と一致する。このように両近似下での解を包括する波動関数について LCAO 係数や軌道指数を変分最適化することによって、平均場近似を超えた（すなわち実質的に相関効果を取り込んだ）解を得るのが本手法の戦略である。ただし、(1)の波動関数に対するエネルギー期待値の厳密な評価は行わず、幾ら

かの近似を導入することで計算効率化をはかっているが、その詳細はここでは割愛する。

【計算条件】

簡単のため、電子の波動関数は単一スレーター行列式とし、基底関数系には 6-311++G(3d,3p)を採用した。また陽電子の波動関数は (ϕ_A , ψ_M それぞれ) ガウス型関数とし、電子-電子相関は考慮せず電子-陽電子相関にのみ着目した。

【結果・考察】

新規手法をポシトロニウムヒドリド(PsH)へ応用した。図1は系のエネルギーを ψ_M の軌道指数 α の逆数に対してプロットしたものである。ここで、それぞれの α に対して ϕ_A の軌道指数、および電子のLCAO係数も最適化されていることに留意されたい。最適化の結果、断熱近似極限でのエネルギーが -0.62 、平均場近似極限での値が -0.66 hartree であるのに対して、新規手法では -0.76 hartree であり、ECG法によるより精密な値である -0.789 をよく近似できていることが明らかになった。当日は他の物性値についても検討する。

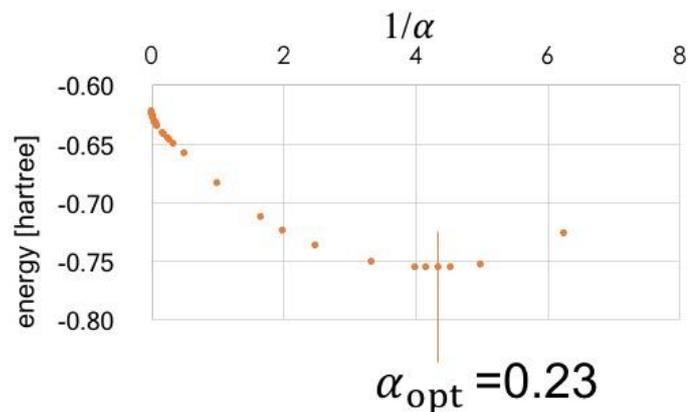


図1 新規手法による変分パラメータの最適化結果

【参考文献】

[1] M. Tachikawa *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494 (2002).