

2P061

多成分量子モンテカルロ法による陽電子化合物の理論的解析

(横浜市大・総理*、物質材料研究機構**, JST-PRESTO†) ○北幸海*、前園涼**,†、立川仁典*,†

【序文】

電子の反粒子である陽電子は、電子と衝突するとそのスピン状態に応じて、2~3個の光子を放出し対消滅を起こす。この光子を検出することで物質の性質を探る陽電子消滅法は、構造欠陥や固体表面等の結晶に対する解析や、原子・分子の電子状態を探るプローブなどの物性研究への応用から、陽電子断層撮影法 [PET: Positron Emission Tomography] 等の医学・生理学への応用まで、非常に幅広い応用が行われている [1]。固体や液体に入射された陽電子は、対消滅 (寿命: $10^{-7} \sim 10^{-10}$ 秒) を起こす前に電子散乱やフォノン励起によりエネルギーを失い、周囲と熱平衡に達する。この陽電子の衝突によりエネルギーが蓄積された領域 (陽電子スパー) 内では、イオン化や励起原子・分子の生成、電子と陽電子が結合したポジトロニウム [Ps] 形成、および Ps と電子受容体の Ps 化合物形成など、様々な反応が進行する事が知られているが、陽電子が結合した事による電子状態の変化や構造変化等に対する知見が、十分明らかにされているとは言い難い。

陽電子を理論的に取り扱う手法としては、多成分分子軌道 [MCMO] 法が良く用いられる [2][3]。MCMO 法は陽子、陽電子といった軽い粒子の量子効果を直接取り込むために、電子に対する分子軌道の概念をそれら粒子にも拡張させたものであり、陽電子を“正電荷を持った電子”に置き換える事により、MCMO 法による陽電子化合物の理論計算が可能となる。しかし独立粒子近似では陽電子化合物を適切に取り扱う事が出来ず、電子-陽電子相関を正しく記述し得る十分正確な波動関数が必要である事が報告されている [4]。第一原理量子モンテカルロ [QMC] 法、特に拡散モンテカルロ [DMC] 法は、系の正確な波動関数を記述する手法として、現在最も有望な候補である [5]。そこで本研究では、DMC 法を電子だけでなく多成分系にも拡張し、[LiH;e⁺] 系や、最も単純な陽電子 - 有機分子複合体である [CH₃⁻;e⁺] 系に適用する試みについて報告する。

【理論】

試行関数の生成: M 個の核、 N 個の電子、そして一個の陽電子から成る系の電子-陽電子ハミルトニアン $\hat{H}_{e,p}$ を、以下のように仮定する。

$$\hat{H}_{e,p} = \sum_{a=1}^N h^e(a) + \sum_{a>b}^N \frac{1}{r_{ab}} + h^p(p) - \sum_{a=1}^N \frac{1}{r_{pa}} \quad (1)$$

ここで $h^e(a)$ 、 $h^p(p)$ は、それぞれ電子、陽電子の一電子演算子 (運動エネルギー + 核-電子 or 陽電子相互作用)、 r_{ab} は a 番目と b 番目の電子間距離、 r_{pa} は陽電子と a 番目の電子の間の距離である。

電子-陽電子ハミルトニアン式 (1) に対する波動関数 (試行関数) を、

$$\Psi_T = \Phi_e \times \Phi_p, \quad \left[\begin{array}{l} \Phi_e: N \text{ 電子系に対するスレーター行列式} \\ \Phi_p: \text{陽電子のスピン軌道関数} \end{array} \right] \quad (2)$$

と仮定すると、変分原理により試行関数 (2) 式に対して、極小のエネルギーを与えるスピン軌道が満たすべき方程式が得られる。1 電子、1 陽電子に対するフォック演算子はそれぞれ、

$$f^e(1) = h^e(1) + \sum_b^{N/2} \{2J_b(1) - K_b(1)\} - J_p(1), \quad f^p(p) = h^p(p) - \sum_b^{N/2} 2J_b(p) \quad (3)$$

与えられる。ここで $J_b(1)$ はクーロン演算子、 K_b は交換演算子で、電子系に対しては閉殻系を仮定した。この二つの SCF 方程式を連立して得られた解を、QMC 計算の試行関数として用いる。なお、この試行関数の生成には Gaussian03 プログラムコードを利用した。

量子モンテカルロ計算 (DMC): 拡散モンテカルロ法は、試行関数の拙さを“それに含まれる雑成分”と見なし、適当なエネルギーオフセット E_T を導入した虚時間依存シュレーディンガー方程式を時間発展をさせることで雑成分を濾過し、系の正確な波動関数を求めようとする手法である。DMC 法の実装では、系の波動関数 $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ の代わりに (τ : 虚時間、 \mathbf{R} : 電子と陽電子を合わせた全座標)、ガイド関数 (=試行関数) Ψ_T を用いて $f(\mathbf{R}, \tau) = \Psi_T(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ に対する虚時間発展方程式、

$$-\frac{f(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = -D\nabla^2 f + [E_L(\mathbf{R}) - E_T] f(\mathbf{R}, \tau) + D\nabla \cdot (f\mathbf{F}_Q) \quad (4)$$

$$\left(E_T(\mathbf{R}) = \Psi_T^{-1}(\mathbf{R})\hat{H}_{e,p}\Psi_T(\mathbf{R}), \quad \mathbf{F}_Q(\mathbf{R}) = \Psi_T^{-1}(\mathbf{R})2\nabla\Psi_T(\mathbf{R}), \quad D = 1/2 \right)$$

を扱い (インポートランス・サンプリング)、さらにこの $f(\mathbf{R}, \tau)$ の時間発展を多次元ランジュバン方程式でドライブされる $3(N+1)$ 次元空間中のウォーカーのヒストグラムとして扱い、求める解を得る。この DMC 計算は短時間近似および節固定近似の下に行う。

【結果と考察】

計算結果等、詳細は当日発表する。

【Reference】

- [1] 日本アイソトープ協会、陽電子計測の科学 (1993)
- [2] P. E. Cade and Abbas Faradel, J. Chem. Phys. **66** 6(1977)
- [3] H. A. Kurtz and K. D. Jordan, J. Chem. Phys. **75** 15(1981)
- [4] T. Saito, M. Tachikawa, C. Ohe and K. Iguchi; J. Phys. Chem. **100** 6057(1996)
- [5] B. L. Hammond, W. A. Lester, Jr. and P. J. Reynolds, “Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry” (World Scientific, 1994)