

3E01

第一原理量子モンテカルロ法による陽電子化合物の理論的解析

(横市大¹、物材機構²、JST さきがけ³) ○北 幸海¹、前園 涼^{2,3}、立川 仁典^{1,3}

1. Introduction

陽電子は電子と同質量・同スピンおよび電荷 +1 を持つ電子の反粒子である。固体や液体に入射された陽電子は、電子と対消滅を起こす前に、原子・分子のイオン化や励起、電子との一時的な束縛状態であるポジトロニウム [Ps] 形成、および Ps と電子受容体との陽電子化合物 (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 [1]。しかし物質中における陽電子の寿命が短い事から ($\sim 10^{-7} \sim 10^{-10}$ sec.)、陽電子の物質中における振る舞い、特に陽電子化合物の電子・陽電子状態や安定構造等の詳細は、実験的に十分明らかにはなっておらず、理論的な解析が期待されている。

多成分分子軌道 [Multi-Component Molecular Orbital: MCMO] 法は、電子に対する分子軌道の概念を電子以外の粒子にも拡張させる事で、陽電子やプロトンといった質量の軽い粒子の量子効果を直接取り込む事のできる手法である [2]。しかし独立粒子 (平均場) 近似や摂動論に基づいた理論手法 [3]、あるいはガウス型基底を用いた完全配置間相互作用法 [4] でさえ、陽電子化合物の電子・陽電子状態を適切に記述する事が出来ず、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となる。そこで本研究では、第一原理量子モンテカルロ [*ab initio* Quantum Monte Carlo: QMC] 法、その中でも特に拡散モンテカルロ [Diffusion Monte Carlo: DMC] 法に注目した。DMC 法は原子・分子そして固体の正確な波動関数を記述できる手法として、現在最も有望視されている理論手法である [5]。本研究の研究目的は、1) 電子の他に陽電子またはプロトンも量子力学的粒子として扱えるような多成分量子モンテカルロ [Multi-Component Quantum Monte Carlo: MCQMC] 法を開発する事、2) 開発した MCQMC 法による陽電子化合物の理論的解析を行うこと。以上である。

2. Method

Trial Wave Function: N 個の電子および 1 つの陽電子を含む系の試行波動関数として、以下のような Slater-Jastrow 型試行波動関数を仮定する：

$$\Psi_{\text{Trial}}^{\text{MC}} = \exp(J(\mathbf{R})) \times D_e^\uparrow(\mathbf{R}_e^\uparrow) \times D_e^\downarrow(\mathbf{R}_e^\downarrow) \times \phi_p(\mathbf{r}_p) \quad (1)$$

ここで $\mathbf{R} = \mathbf{R}(\mathbf{R}_e^\uparrow, \mathbf{R}_e^\downarrow, \mathbf{r}_p) = \mathbf{R}(\mathbf{r}_{e,1}, \dots, \mathbf{r}_{e,N}, \mathbf{r}_p)$ は $3(N+1)$ 次元の配置空間におけるある一点、 $J(\mathbf{R})$ は Jastrow 関数、 $D_e^\uparrow[D_e^\downarrow]$ は、アップ[ダウン] スピン電子の軌道で構成されたスレーター行列式、 ϕ_p は陽電子軌道である。Jastrow 関数を除いた試行関数の生成には、MCMO 法により得られたガウス型基底展開の電子軌道・陽電子軌道を用いた。また各粒子間のカスプ条件を満たすため、電子-核間には電子スレーター行列式の部分置換法によるカスプ補正 [6] を行い、電子-電子間・電子-陽電子間・陽電子-核間には Jastrow 関数による補正を行った。Jastrow 関数としては、Drummond らが提唱した粒子間距離の多項式として記述されるカットオフ付き Jastrow 関数 [7] を用い、変分パラメーターは非重み付き分散最小化法 [8] により最適化した。

Diffusion Monte Carlo Method: 節固定近似下における多成分 (多粒子) 波動関数の数値的厳密解を求めるため、importance sampling を用いた DMC 法を実行した。ガイド関数 Ψ_{Guide} を用いて、次式で定義される分布関数 $f(\mathbf{R}, \tau = it)$ によって表現されたエネルギーオフセット付き虚時間依存 Schrödinger 方程式は、積分表示で以下のように表される：

$$f(\mathbf{R}, \tau) = \int G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \eta) f(\mathbf{R}', \tau') d\mathbf{R}', \quad \eta \equiv \tau - \tau', \quad f(\mathbf{R}, \tau) \equiv \Psi_{\text{Guide}}(\mathbf{R}) \Psi_{\text{DMC}}(\mathbf{R}, \tau) \quad (2)$$

ここで Ψ_{DMC} は DMC 波動関数であり、 $\Psi_{\text{DMC}}(\mathbf{R}, 0) = \Psi_{\text{Guide}}(\mathbf{R}) = \Psi_{\text{Trial}}^{\text{MC}}(\mathbf{R})$ である。また $G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \eta)$ は Green 関数であり、短時間近似の下でその寄与を拡散過程 G_D と分岐過程 G_B に分割し: $\lim_{\Delta\eta \rightarrow 0} G \simeq G_D \times G_B$ 、(2) 式に基づいて $f(\mathbf{R}, \tau = it)$ の時間発展を行った。

Program Code: MCQMC 法の開発は、第一原理 QMC コード CASINO を拡張する事で行った。

3. Results and Discussions

代表的な陽電子化合物である $[\text{H}^-; \text{e}^+]$ 系に対する、MCMO 法、変分モンテカルロ (VMC) 法、DMC 法による計算結果を表 1 に載せた。 $[\text{H}^-; \text{e}^+]$ 系では核 (プロトン) の電荷が小さいため、電子スレーター行列式の部分置換による局所エネルギーの分散値の改善はほとんど見られないが (表中「3.VMC」)、電子 Jastrow 因子 (電子-電子間、電子-核間、電子-電子-核間) や陽電子 Jastrow 因子 (電子-陽電子間、陽電子-核間) を考慮する事で、系統的に全エネルギーとその分散値が改善している事がわかる。またさらに DMC 法を適用する事で、全エネルギーは大幅に改善し、Y.K.Ho による Hylleraas 型波動関数による結果 [9] と非常に良い一致をして事がわかる。発表では、より詳細な解析結果を報告すると共に、 $[\text{LiH}; \text{e}^+]$ 等の解析結果についても報告を行う。

Table 1: Total energy of $[\text{H}^-; \text{e}^+]$

Method		Total Energy [a.u.]
1. MCMO(HF)	electron: 10s basis positron: 10s basis	-0.666950
2. VMC	no corrections	-0.667189 \pm 0.000317
3. VMC	with only cusp corr.	-0.667740 \pm 0.000313
4. VMC	no positron-jastrow	-0.696856 \pm 0.000186
5. VMC	with positron-jastrow	-0.755864 \pm 0.000147
6. DMC		<u>-0.788949 \pm 0.000082</u>
MCMO(Full-CI)[4]		-0.769167
Hylleraas[9]		<u>-0.788950</u>

Reference

[1] 日本アイソトープ協会、陽電子計測の科学 (1993)、立川仁典・季村峯生・L. Pichl 「陽電子と分子の結合と高精度 PET スキャン」現代化学 (東京化学同人), vol.414, 44-50 (2005). [2] P.E. Cade and A. Faradel, J. Chem. Phys. **66** 6(1977) [3] T. Saito, M. Tachikawa, C. Ohe and K. Iguchi; J. Phys. Chem. **100** 6057(1996) [4] M. Tachikawa; Chem. Phys. Lett. **350** 269(2001) [5] B.L. Hammond, W.A. Lester Jr. and P.J. Reynolds, “*Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*” (World Scientific, 1994) [6] J. Chem. Phys. **122**, 224322 (2005) [7] N.D.Drummond, M.D.Towler, and R.J.Needs, Phys. Rev. B, **70** 235119(2004) [8] N.D.Drummond, M.D.Towler, and R.J.Needs, Phys. Rev. B, **72** 085124(2005) [9] Y.K.Ho, Phys. Rev. A, **34**, 609(1986)