文部科学省科学研究費新学術領域研究
「コンピューティクスによる物質デザイン:複合相関と非平衡ダイナミクス」研究会
2012年3月16日, 17日@東京大学本郷キャンパス

量子モンテカルロ法によるアルカリ金属水素化物への陽電子吸着に関する理論的解析

Quantum Monte Carlo study of the binding of a positron to alkali-metal hydrides

公募研究A02「量子多成分系分子理論の深化と物質デザインへの展開 (代表: 立川仁典)」

横浜市立大学大学院
生命ナノシステム科学研究科
Graduate School of Nanobioscience,
Yokohama-city University

○北 幸海(連携)、立川 仁典(代表)
○Yukiumi Kita and Masanori Tachikawa

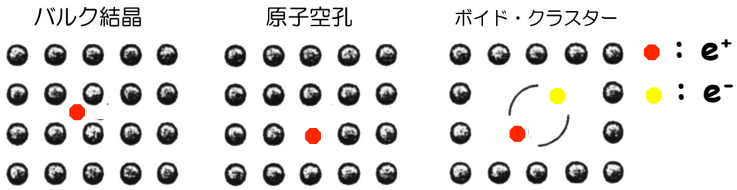
1.序論: 陽電子

陽電子 (positron, e^+)

- 陽電子の発見: C.D. Anderson (1932)
- 電子の反粒子
  →質量1, スピン1/2, 電荷+1

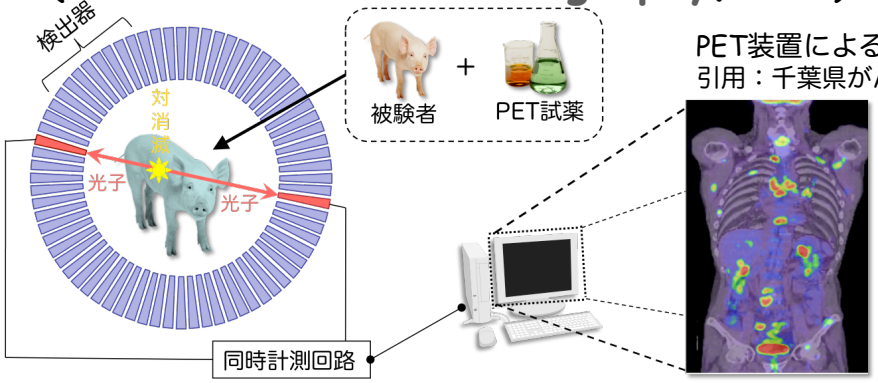
陽電子消滅法 (消滅寿命測定法、角相関測定法 etc.)

1. 金属、半導体等のバンド構造や格子欠陥の研究



引用: 陽電子計測の化学（日本アイソトープ協会）

2. 陽電子断層撮影法 (Positron Emission Tomography, PET)



PET装置による断層像（腫瘍）
引用：千葉県がんセンター

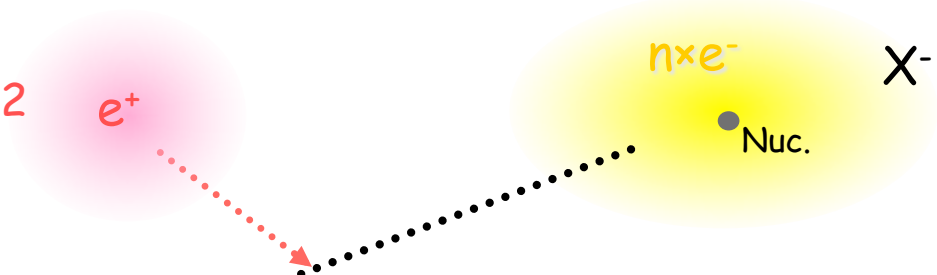
3. 陽電子・ポジトロニウム (Ps) によって生じる化学反応の研究

etc...

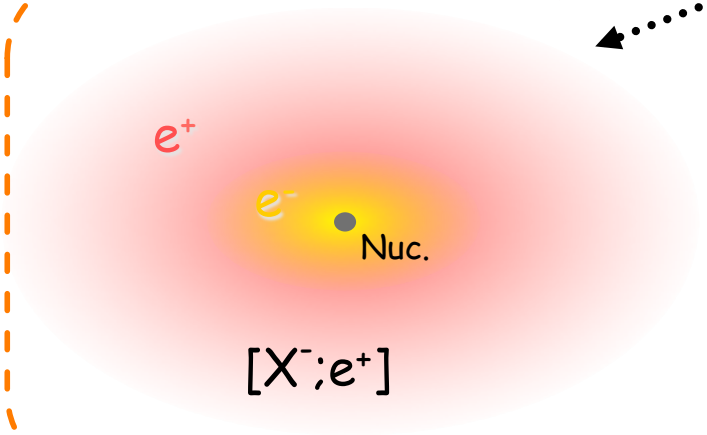
1.序論：陽電子化合物形成反応

陽電子化合物：陽電子(e^+)と原子・分子から成る一時的な複合体

・質量1
・スピン1/2
・電荷+1



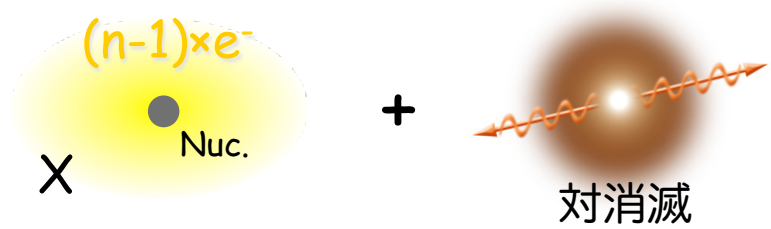
陽電子化合物



- 物質と陽電子の最小の相互作用系
- 寿命が短く実験的な解析は困難
- 電子&陽電子状態？安定構造 ??

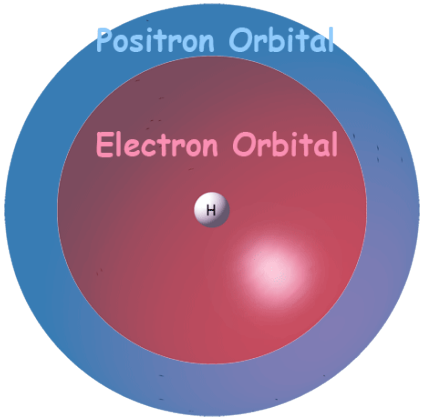
➡ 陽電子化合物の基礎的性質の解明には理論的解析が有効かつ必要不可欠

消滅寿命
psec. ~ nsec.



1.序論: 陽電子化合物における多体効果

[H^-;e^+]の基底状態の変分エネルギー



e^-/e^+ orbitals
in HF-level

-0.666950 a.u.

Hartree-Fock method

Correlation energy

-0.769167 a.u.

full-CI [1] [e^-/e^+= 6s3p2d1f/6s3p2d1f]
※ H-centered Gaussian basis

-0.789196 a.u.

numerical exact [2]
(Explicitly Correlated Gaussian calc.)

陽電子化合物に特有の多体効果（電子-陽電子相関）を取り込むためには、Full-CI (有限基底)でも不十分。

電子-陽電子相関の寄与

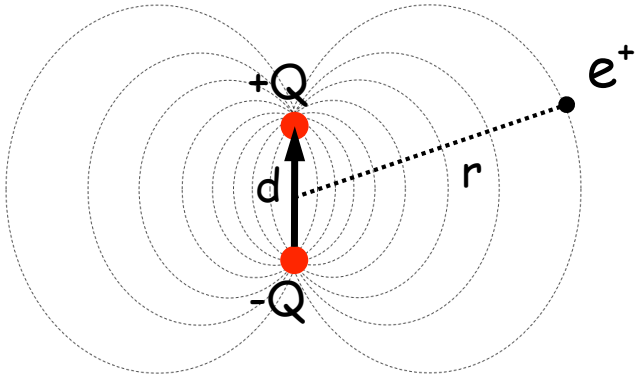
1. 電子-陽電子間のカスプ
2. 多配置性: $\Psi = C_1\Psi(\text{X-Ps}) + C_2\Psi(\text{X}^-\text{-e}^+)$
3. 二次的な電子相関

電子-陽電子相関の定量評価には、従来の第一原理法を超える高精度理論が必要不可欠

[1] M. Tachikawa; *Chem. Phys. Lett.* **350**, 269 (2001), [2] J. Mitroy, *Phys. Rev. A*, **73**, 054502 (2006).

1.序論: アルカリ金属水素化物への陽電子吸着

電気双極子場への陽電子吸着



Crawford[1]による理論的解析：

➡ 1.625 D以上の双極子モーメントを持つ分子は、e^+を１つ吸着可能

アルカリ金属水素化物 (LiH, NaH, KH)への陽電子吸着[2]

双極子モーメント[3]

$$\mu_{LiH}\ (6.019\ D) < \mu_{NaH}\ (7.004\ D) < \mu_{KH}\ (8.789\ D)$$

LiHを除き、陽電子吸着能 (陽電子親和力、消滅速度etc.)に関する精密な解析は報告されていない。

[1] O.H. Crawford, Proc. Phys. Soc. **91** 279 (1967). [2] R.J. Buenker et al. J. Phys. Chem. **109**, 5956 (2005).
[3] This work: CCSD/6-311++G(3d2f,3p2d)

2.研究目的

アルカリ金属水素化物 (LiH, NaH, KH) の
陽電子吸着能に関する精密な理論的予測

多成分分子軌道法[1]
→分子軌道の概念を
電子以外の粒子へ拡張

量子モンテカルロ法[2]
→原子や分子の多体効果を
精密に評価

多成分量子モンテカルロ (MC_QMC)法[3]
→電子相関だけでなく電子-陽電子相関も精密評価

1. 基底状態の全エネルギー
2. 陽電子親和力(陽電子の束縛エネルギー, PA)
3. 解離エネルギーの算定

[1] M. Tachikawa, H. Sainowo, K. Iguchi, and K. Suzuki; J. Chem. Phys. 101 5925 (1994). [2] B.L. Hammond, W.A. Lester Jr. and P.J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry* (World Scientific, 1994) [3] Y.K. et al, J. Chem. Phys. **131** 134310 (2009).

3.方法: 量子モンテカルロ法

量子モンテカルロ (quantum Monte Carlo, QMC) 法

- ✓ 最も高精度な第一原理法の１つ
- ✓ 高い汎用性（原子、分子、固体）
- ✓ 高並列化効率

➡ 電子状態（基底状態、励起状態）[1]、溶媒効果の導入（連続誘電体モデル）[2]

拡散モンテカルロ (diffusion Monte Carlo, DMC) 法

Schödinger方程式の虚時間発展により、試行波動関数を基底状態へ射影

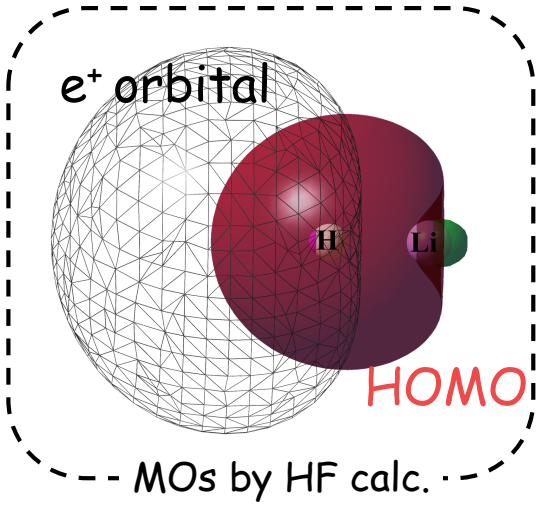
$$|\Psi_0\rangle = \lim_{\beta\to\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2}\hat{H}} |\Psi_\mathrm{T}\rangle \qquad |\Psi_\mathrm{T}\rangle\text{: 試行波動関数}$$

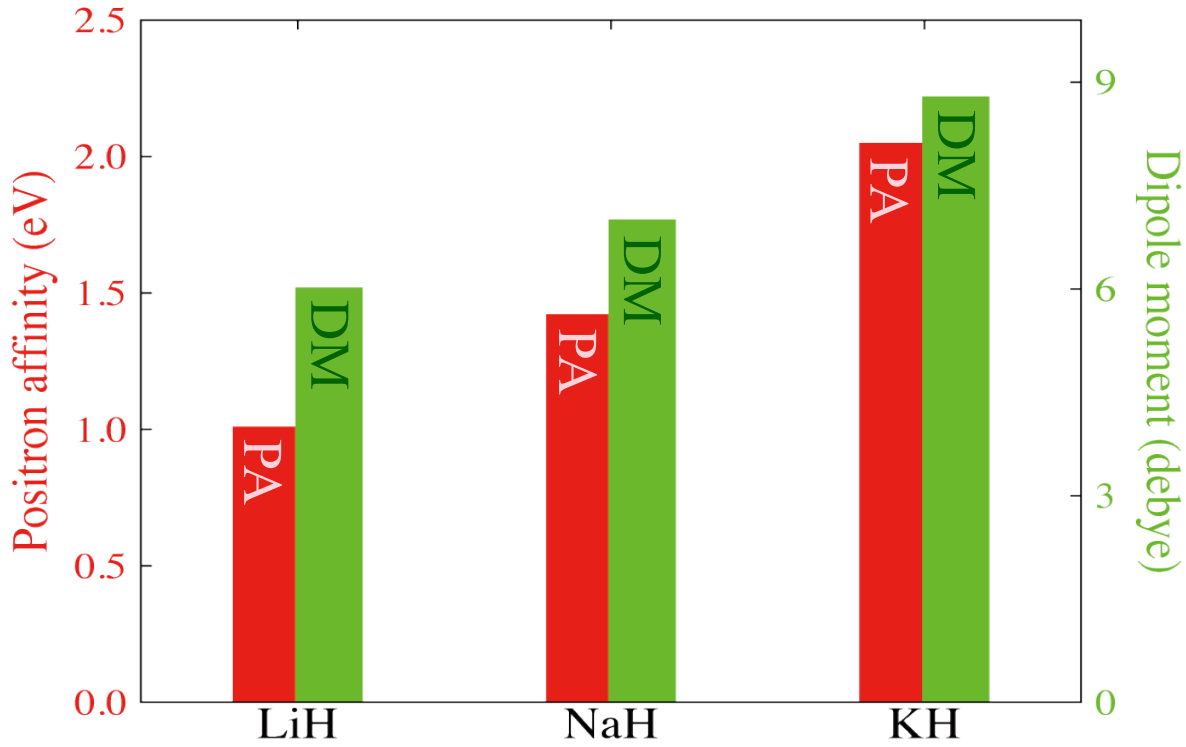
[1] W.A. Lester Jr. et al. CPL, **478**, 1 (2009). [2] C. Amovilli et al., JCP, **129** 244106 (2008).

4.結果：アルカリ金属水素化物の陽電子親和力

Positron affinity (PA) and dipole moment (DM) of alkali-metal hydrides

※ Dipole moments are calculated with CCSD/6-311++G(3d2f,3p2d)





The strong correlation between the positron affinity and dipole moment

→ a polar molecule with large dipole moment has a large positron affinity.

Y. Kita, R. Marzono, M. Tachikawa, M.D. Towler, R.J. Needs, JCP, **135**, 054108 (2011).