

公立大学法人 横浜市立大学

物質デザインへの展開のための
量子多成分系分子理論の高度化

2014年3月11日(火)
@東京大学 本郷キャンパス 工学部6号館
「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」

横浜市立大学
大学院生命ナノシステム科学研究科
立川仁典・北幸海

YOKOHAMA CITY UNIVERSITY

Overview

Multi-Component (MC) system

- Electron & Proton**
 - Hydrogen bonding
 - Proton transfer
- Electron & Positron**
 - Positronic compound
 - PET (Positron Emission Tomography) for Cancer diagnosis (<http://www.shinyokohama.jp/>)

However ... in the conventional first-principles calculation, nuclear quantum effect can not be taken into account directly.

How can we combine *quantum effect of both electrons and nuclei?*

Multi-Component (MC) theory

$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Phi(R, \tau = i\tau) \rightarrow \Psi_{\text{Exact}}(R)$

(A)MC-MO (B)MC-QMC (C) Ab initio PIMD (D)MC-DFT

GAMESS Gaussian

HFCC(MHz)
DFT: 479
PIMD: 374
Exptl.: 330

$$Z = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{\Omega} \ln \left[\prod_{\alpha} \frac{m_{\alpha} P_{\alpha}}{(2\pi m_{\alpha})^{3/2}} \int d\mathbf{r}^{(1)} \dots d\mathbf{r}^{(P)} \exp(-\beta V_{\text{eff}}) \right]$$

YOKOHAMA CITY UNIVERSITY

Overview

Multi-Component (MC) system

- Electron & Proton**
 - Hydrogen bonding
 - Proton transfer
- Electron & Positron**
 - Positronic compound
 - PET (Positron Emission Tomography) for Cancer diagnosis (<http://www.shinyokohama.jp/>)

M1: 緒方 勇大

PD: 小山田 隆行

ICMS2013@神戸
学生優秀発表賞
Yudai Ogata, Yukio Kawashima, Kaito Takahashi, and Masanori Tachikawa

8th General Meeting of ACCMS-VO
Best Poster Presenter Award
Takayuki Oyamada
Awarded on November 01, 2013 MYAGE, Agos
Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS)

公立大学法人 横浜市立大学

Outline

- Introduction**
 - 量子多成分系分子理論
- 多成分系手法による陽電子化合物への応用**
 - カルボニル(C=O)化合物への陽電子親和力(PA)
 - 平衡構造におけるPA (MC_QMC)
 - 分子振動を考慮したPA (MC_CI)
- Summary & 今後の展望**

M2: 山田 裕里佳

公立大学法人 横浜国立大学

2. Introduction: Positron

Positron (e^+):

- A positron was found by C.D. Anderson in 1932.
- A positron is an antiparticle of an electron (e^-) (charge= +1, mass= 1, spin= 1/2)

Application:

- Material science:**
Band structure and lattice defect of metal and semiconductor
- Medical science:**
Cancer diagnosis by PET (Positron Emission Tomography)

18F-FDG:
2-fluoro-2-deoxy-D-glucose ($C_6H_{11}O_5F$)

However, detailed information is still unclear...

SPring-8; the synchrotron radiation facility in Japan

cite: <http://www.shinyokohama.jp/>

YOKOHAMA CITY UNIVERSITY

2. Introduction: Positronic compound

When a positron interacts with atom/molecule, they can form a meta-stable "positronic compound" before pair annihilation.

Positronic compound:
→ Electronic & Positronic Structure ?
→ Stable Geometry ??

life-time : $10^{-7} \sim 10^{-10}$ sec.

Pair annihilation

公立大学法人 横浜国立大学

2. Experimental PA values !

Dipole enhancement of positron binding to molecules

J. R. Danielson, J. J. Gosselin, and C. M. Surko
Department of Physics, University of California at San Diego, La Jolla, CA 92093
(Dated: May 12, 2010)

Measurements of positron-molecule binding energies are made for molecules with large permanent dipole moments (> 2.7 debye), by studying vibrational-Feshbach-mediated annihilation resonances as a function of incident positron energy. The binding energies are relatively large (e.g., ≥ 90 meV) as compared to those for similar sized molecules studied previously and analogous weakly bound electron-molecule (negative ion) states. Comparisons with existing theoretical predictions are discussed.

TABLE I: Measured and predicted positron- and electron-molecule binding energies ϵ_b (meV), permanent dipole moments μ (D) and dipole polarizabilities α (\AA^3) for selected molecules. Data for μ and α taken from Ref. [26]. Data from Figs. 1-4 in bold.

Molecule	Formula	μ (D)	α (\AA^3)	positron		electron	
				meas.	pred.	meas.	pred.
carbon disulf.	CS_2	0	8.7	75	0.7		
butane	C_4H_{10}	0	8.2	40*			
methanol	CH_3OH	1.7	3.3	2*		2.6	1.6
meth. chloride	CH_2Cl	1.9	5.4	25*			
formaldehyde	H_2CO	2.3	2.8	19*	0.02		
acetaldehyde	$(CH_3)HCO$	2.8	4.6	90	0.8	0.95	
acetone	$(CH_3)_2CO$	2.9	6.4	173	4*	2.6	1.6
propenal	$(C_2H_5)HCO$	2.7	6.5		1.0	0.6	
hydr. cyanide	HCN	3.0	2.5	35*	4	3.3	
acetonitrile	CH_3CN	3.9	4.4	180	135*	19	15.5
liH hydride	LiH	5.9	3.8	1000*	319	320	

*Ref. [11], *Ref. [5], *Ref. [8], *Ref. [6, 7], *Ref. [15], *Ref. [9], *Meas. from Ref. [25, 27-29], pred. from Ref. [25, 30].

J.R. Danielson, J. J. Gosselin, and C.M. Surko, Phys. Rev. Lett. 104, 233201 (2010).

PA (Positron Affinity)
 $=E(X) - E([X; e^+])$

公立大学法人 横浜国立大学

□C=O基をもつ極性分子の陽電子親和力 (PA)

振動励起状態に対する値

	CH_3COH	$(CH_3)_2CO$
μ /debye	2.3	2.8
Exptl. /meV	—	90 [2]
Calc. (CISD) /meV	19 [3]	52 [4]

■ ホル 平衡構造における値 に対するPAの実験値なし
✓ 理論的解析による CH_2O のPAの精密な予測が期待されている

■ 従来の計算はPAを大きく過小評価
✓ 多体効果(特に、電子-陽電子相関)が十分に回収できていない
▶ 量子モンテカルロ(QMC)法により精密な評価可能

Positron affinity of LiH

	PA(LiH) [eV]
CISD [5]	0.463
QMC [6]	1.010(3)
ECG [7, a]	1.005

* the most accurate PA so far

[1] CRC Handbook of Chemistry and Physics, edited by David R. Lide, 89th ed. [2] J. R. Danielson, J. J. Gosselin, and C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. 104, 233201 (2010). [3] K. Strasburger, Struct. Chem. 15, 415 (2004). [4] M. Tachikawa, Y. Kita, and R. J. Buenker, New J. Phys. 14, 035004 (2012). [5] K. Strasburger, Chem. Phys. Lett. 253, 49 (1996). [6] Y. Kita et al., J. Chem. Phys. 131, 134310 (2009). [7] K. Strasburger, J. Chem. Phys. 114, 615 (2001).

2.2. 目的

9

ホルムアルデヒド分子の陽電子親和力(PA)を精密に予測

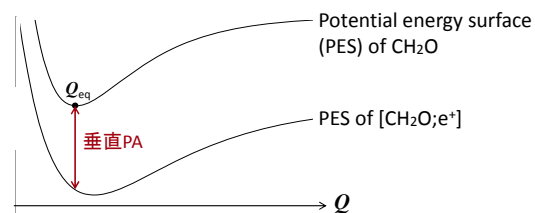
1. 平衡構造における**垂直PA**の算定
2. 分子振動の影響を考慮した**振動平均PA**の算定

2.2. 目的

10

ホルムアルデヒド分子の陽電子親和力(PA)を精密に予測

1. 平衡構造における**垂直PA**の算定



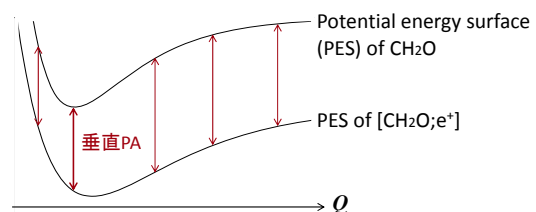
- ✓ 量子モンテカルロ(QMC)法を用い、平衡構造における**垂直PA**を精密に評価する

2.2. 目的

11

ホルムアルデヒド分子の陽電子親和力(PA)を精密に予測

2. 分子振動の影響を考慮した**振動平均PA**の算定



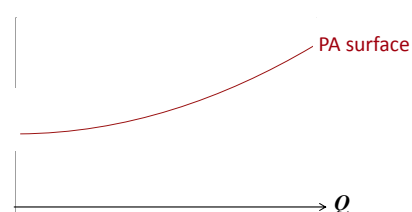
- ✓ QMC計算によるPA値を再現できる計算条件で**PA曲面**を作成

2.2. 目的

12

ホルムアルデヒド分子の陽電子親和力(PA)を精密に予測

2. 分子振動の影響を考慮した**振動平均PA**の算定

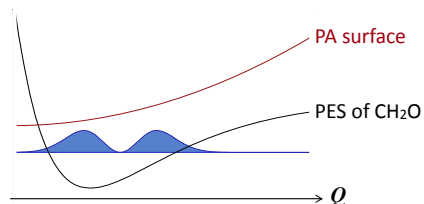


- ✓ QMC計算によるPA値を再現できる計算条件で**PA曲面**を作成

2.2. 目的

13

ホルムアルデヒド分子の陽電子親和力(PA)を精密に予測
2. 分子振動の影響を考慮した**振動平均PA**の算定

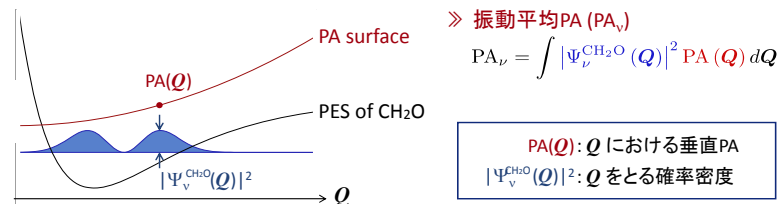


- ✓ QMC計算によるPA値を再現できる計算条件で**PA曲面**を作成
- ✓ ポテンシャルエネルギー曲面(PES)の非調和性・振動モード間カップリングを考慮して**振動の波動関数**を評価

2.2. 目的

14

ホルムアルデヒド分子の陽電子親和力(PA)を精密に予測
2. 分子振動の影響を考慮した**振動平均PA**の算定



- ✓ QMC計算によるPA値を再現できる計算条件で**PA曲面**を作成
- ✓ ポテンシャルエネルギー曲面(PES)の非調和性・振動モード間カップリングを考慮して**振動の波動関数**を評価
- ✓ 各構造におけるPAを振動の波動関数で重み付け、**振動平均PA**を評価

2.3. (1) 計算の詳細

15

□ 垂直PA

$$PA^{CH_2O}(Q_{eq.}) = E^{CH_2O}(Q_{eq.}) - E^{[CH_2O;e^+]}(Q_{eq.})$$

- ✓ CH₂O および [CH₂O;e⁺] の変分エネルギーを拡散モンテカルロ(DMC)法により算出

- 平衡構造 $Q_{eq.}$: CCSD/aug-cc-pVTZ
- ✓ CH₂Oに対して最適化
- ✓ [CH₂O;e⁺]に対しても同じ構造を使用

■ VMC calculation

- ✓ 試行波動関数: Slater-Jastrow type $\exp[J(R)] \Psi_{SL}$
- Slater part Ψ_{SL} : MC_HF/[aug-cc-pVTZ, 12s9p3d1f GTFs]

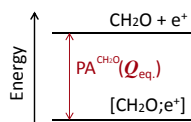
Jastrow factor $\exp[J(R)]$

- 二体項 ($e^- - e^-$, $e^- - nuc.$, $e^- - e^+$, $e^+ - nuc.$)
- 三体項 ($e^- - e^- - nuc.$)

分散最小化法により、
変分パラメータを最適化

■ DMC calculation

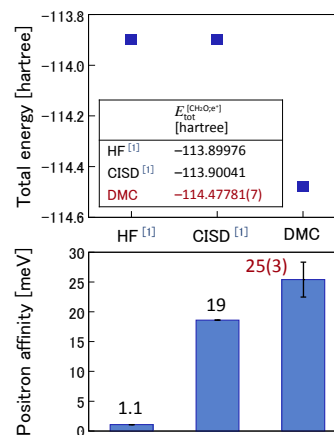
- ✓ 虚時間刻み幅 $\Delta\tau = 0.010, 0.007, 0.004, 0.003, 0.001$ a.u.



2.3. (2) 結果と考察

16

□ [CH₂O;e⁺]の全エネルギーおよびCH₂Oの陽電子親和力



■ $E(HF) > E(CISD) > E(DMC)$

- ✓ DMC計算が[CH₂O;e⁺]に対して最も精密な変分エネルギーを与える
- ✓ 電子相関・電子-陽電子相関の両方を精密に評価したため

■ PA(DMC) = 25(3) meV > 0

- ✓ CH₂Oは陽電子を束縛可能であると示唆
- ✓ 現在のところ**最も精密なPA値**

■ PA(DMC) > PA(CISD)

- ✓ 相関効果を精密に評価することでPAが増大

[1] K. Strasburger, Struct. Chem. 5, 415 (2004).

2.4. (1) 計算の詳細

17

□ 振動平均PA (PA_v) の算定

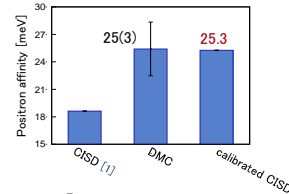
$$PA_v = \int |\Psi_v^{CH_2O}(Q)|^2 PA(Q) dQ$$

$\left\{ \begin{array}{l} PA(Q): \text{任意の配置 } Q \text{ における垂直PA: } PA(Q) = E^{CH_2O}(Q) - E^{[CH_2O]e^-}(Q) \\ \Psi_v^{CH_2O}(Q): \text{振動状態 } \nu \text{ に対する規格化された振動波動関数} \end{array} \right.$

■ 任意の配置 Q における垂直PA

✓ CISD/[6-31+G(3d2f), 12s8p6d2f GTFs]

DMC計算で得られたPAを再現するように構築



■ 振動波動関数 $\Psi_v^{CH_2O}(Q) = \prod_{i=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{n_i=0}^{\infty} c_n^{(i)} H_n^{(i)} \exp[-\alpha_n^{(i)}(Q - Q_{\text{eq}}^{(i)})/2]$

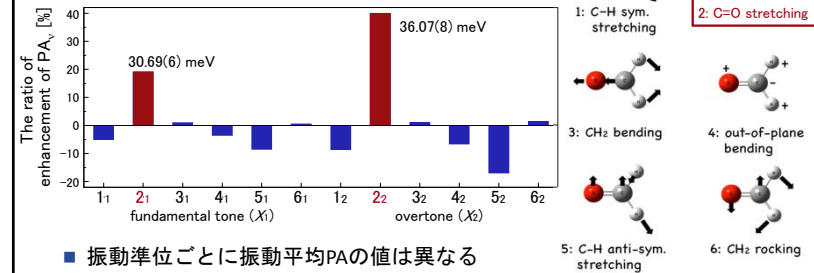
✓ ポテンシャルエネルギー曲面: CCSD/aug-cc-pVTZ (calculated at 33476 points)
 ✓ ポテンシャルの非調和性・振動モード間カップリングを考慮

2.4. (2) 結果と考察

18

□ 各振動準位における振動平均PA

(基底状態における振動平均PAからの増減率)



■ 振動準位ごとに振動平均PAの値は異なる

✓ C=O伸縮振動の励起が最も振動平均PAを増大させる

PA_{2₁} = 30.69(6) meV (2₁ state)

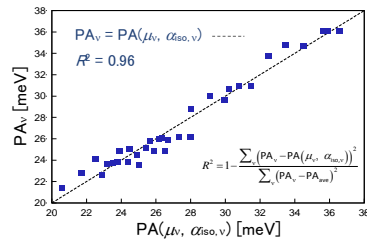
PA_{2₂} = 36.07(8) meV (2₂ state)

» これらの値がVFR対消滅実験で観測されると予測できる

2.4. (2) 結果と考察

19

□ 振動平均PAに対する双極子モーメントおよび分極率の影響



The coefficients of determination (R^2) for fitted functions

explanatory variables	R^2
$\mu_v, \alpha_{\text{iso}, \nu}$	0.96
μ_v	0.79
$\alpha_{\text{iso}, \nu}$	0.01

※ 双極子モーメントおよび分極率はHF/6-31+G(3d2f)レベルで計算し、PAと同様に各振動の波動関数で重み付けた

■ フィッティング関数:

$$PA(\mu_v, \alpha_{\text{iso}, \nu}) = 10.3 \mu_v + 0.4 \alpha_{\text{iso}, \nu} - 17.0$$

(in atomic unit)

● : 最小二乗法を用い最適化したパラメータ

決定係数 (R^2) = 0.96 \approx 1

✓ PA($\mu_v, \alpha_{\text{iso}, \nu}$)で振動平均PAが十分良く記述できている

✓ 振動平均PAは双極子モーメントおよび分極率の両者に依存する

✓ 主に双極子モーメントの増加が振動平均PAの増加に対して寄与する

2.5. 結論

20

ホルムアルデヒド分子の陽電子親和力(PA)を精密に予測

1. 平衡構造におけるPAをQMC法を用いて最高精度で算定
2. 非調和振動解析により、PAに対する分子振動の影響を解析

1. 平衡構造におけるPAの精密算定

- 拡散モンテカルロ法によるPAの予測値: +25(3) meV > 0
- ✓ ホルムアルデヒド分子は平衡構造において陽電子を束縛可能
- ✓ 現在のところ最も高精度な結果

2. PAに対する分子振動の影響の解析

- C=O伸縮振動の励起が最もPAの増加に寄与する
- ✓ 双極子モーメントが増大することに起因
- C=O伸縮振動の基音・倍音準位におけるPA
- ✓ 30.69(6) meV (基音), 36.07(8) meV (倍音)
- ✓ これらの値がVFR対消滅実験で観測されると予測できる