

経路積分分子動力学法を用いた ミュオニウム化分子の理論解析

(横浜市大院*) ○大場優生*, 河津励*, 立川仁典*

Path Integral Molecular Dynamics Study
on Muoniated Radical.

(Yokohama City Univ.*) ○Yuki Oba*, Tsutomu Kawatsu*,
Masanori Tachikawa*

【序論】正ミュオン(μ^+)の質量はプロトンの約1/9であり、その量子揺らぎはプロトンよりも大きい。また、ミュオニウム(Mu)は1個の μ^+ と1個の電子から成る原子様構造体[1]であり、分子と結合してミュオニウム化分子を形成することが知られている。このとき μ^+ が磁場に敏感である性質を利用することで、核磁気共鳴法や電子スピン共鳴法では測定できない短寿命化学種の測定やプロトンの追跡が可能であるが、それには実験から得られる超微細結合定数を計算によって帰属することが必要である。

Fig. 1にミュオニウム化分子のひとつである、Muがアセトンに結合したミュオニウム化アセトンラジカル(Mu-ACE)の分子構造、原子のラベルおよび後述される構造パラメータの定義を示した。D. Buttarらによって、Mu-ACEのMuに対する超微細結合定数のプロトン換算値 A_{μ}' は水溶媒中で300 Kにおいて8.56 MHzと報告されている[2]。また温度減少に伴って A_{μ}' が減少することも報告されている[2]。しかし、Mu-ACEの A_{μ}' を一般的な電子状態計算(0 K)で算出しても-5.18 MHz[3]となり実験値を帰属できない。そこで我々は熱揺らぎの効果や μ^+ の軽さによる量子効果を経路積分分子動力学 (PIMD) 法を用いることで取り入れてMu-ACEの A_{μ}' を計算し、実験値の A_{μ}' の起源を解明することを目的とした。

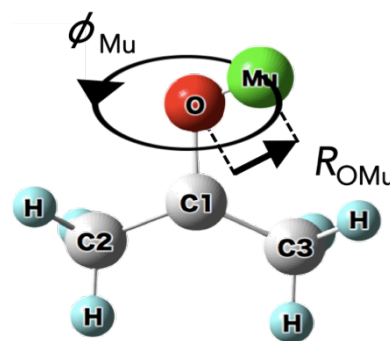


Fig. 1: The molecular structure of muoniated acetone radical.

【計算詳細】 Mu-ACEと水素化アセトンラジカル(H-ACE)のPIMD計算を行った。本計算ではMu化体およびH化体に対してビーズ数は64および16とした。粒子間ポテンシャルの計算レベルにはO3LYP/6-31+Gを用い、温度は150 Kおよび300 Kとした。step数および時間刻みはMu-ACE、H-ACEでそれぞれ95,000 steps (0.04 fs/step)、95,000 steps (0.1 fs/step)とした。

【結果と考察】 Table 1に本研究で得られた A_{μ}' の値を示した。Mu-ACEとH-ACEの A_{μ}' の大小関係および温度による A_{μ}' の減少を定性的に再現することができた。また結合長 R_{OMu} と、Mu上の電荷に相関が見られたことから、Muの大きな量子効果によってMuがアセトンの酸素原子から中性解離するような構造分布が増え、Muまわりの電子密度が増大したために一般的な電子状態計算と比べて A_{μ}' が大きくなったと考えられる。また、 ϕ_{Mu} に対するポテンシャルエネルギー計算の結果やPIMDで得られた構造分布と比較することで、温度が上昇に伴って A_{μ}' が増大するのは、 A_{μ}' に相関する ϕ_{Mu} の変化のしやすさが温度によって変わるためであることが分かった。一方で、PIMDによる計算値が実験値を上回っているのは、実験においては、Mu-ACEと溶媒の間でスピン交換が起きるためであることが示唆された。従って今後は溶媒とのスピン交換の寄与を取り込んで、 A_{μ}' の定量的な再現と溶媒の影響を解析していく予定である。以上の成果は論文として発表済みである [5]。

Table 1: Calculated A_{μ}' values for Mu-ACE in PIMD simulation (Mu-ACE^{PIMD}), H-ACE in PIMD simulation (H-ACE^{PIMD}), simple geometrical optimization for H-ACE (H-ACE^{EQ}), and corresponding experimental results (Mu-ACE^{Exptl.}, H-ACE^{Exptl.}).

Hyperfine Coupling Constant A_{μ}' [MHz]			
Method	300 K	150 K	Static
Mu-ACE ^{PIMD}	32.12	28.76	-
H-ACE ^{PIMD}	3.97	-1.40	-
H-ACE ^{EQ}	-	-	-5.76 ^[3]
Mu-ACE ^{Exptl.}	8.56 (300 K) ^[2]	3.64 (180 K) ^[2]	-
H-ACE ^{Exptl.}	0.9 (301 K) ^[4]	0.0 (251 K) ^[4]	-

References

- [1] P. W. Percival, *Radiochemica Acta*, **26** 1 (1979).
- [2] D. Buttar, R. M. Macrae, and B. C. Webster, *Hyperfine Interact.* **65** 927 (1990).
- [3] R. M. Macrae et al., *Physica B*, **326** 81 (2003).
- [4] R. Improta and V. Barone, *Chem. Rev.* **104** 1231 (2004).
- [5] Y. Oba, T. Kawatsu, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* (in press).