

3P092

ab initio 経路積分法を用いたミュオン超微細結合定数の評価：
エチルラジカルへの応用

(横浜市立大学) 山田 健太、川島 雪生、立川 仁典

Muon-Electron Hyperfine Coupling Constants of Muonium-Substituted Ethyl Radicals:
An *Ab Initio* Path Integral Simulations Study

(Yokohama City Univ.) Kenta Yamada, Yukio Kawashima, Masanori Tachikawa

E-mail: ykenta@yokohama-cu.ac.jp

序

ミュオンは、電子と同様に、フェルミ統計に従い、 -1 の電荷をもつ荷電レプトンである。さらに、電子(e^-)における陽電子(e^+)のように反粒子をもち、それぞれネガティブミュオン(μ^-)とポジティブミュオン(μ^+)と呼ぶことができる。ミュオンの質量は、電子に比べて200倍以上重く、プロトンに比べて9倍程度軽い。この性質から、ヘリウム原子核とネガティブミュオンおよび電子の束縛状態($\text{He}^{2+}\mu^-e^-$)はプロトンの最重量同位体 ^4H 、またポジティブミュオンと電子の束縛状態 ($\mu^+e^- \equiv \text{Mu}$ 、ミュオニウム)は、最軽量同位体 ^0H とみなすことができる。このようなミュオンの性質を利用することで、通常の電子やプロトンでは現れない新しい化学的な振る舞いが見いだされるものと期待されている。

プロトンの3.18倍の磁気モーメントをもち、磁気環境に敏感であるミュオンは、磁性に関する微視的なプローブとして適しており、また NMR (nuclear magnetic resonance)や ESR (electron spin resonance)のように熱平衡を考慮する必要なく、ほぼ100%スピン偏極させたままサンプルに当てることが可能である。このような性質を利用することで μSR (muon spin rotation/relaxation/resonance)が開発され、ミュオンの磁気双極子モーメントと電子スピンの相互作用に起因するスペクトル構造である hyperfine structure が、気相・液相・固相に関わらず観測されるようになった。そして、スペクトルの分割の大きさを表す hyperfine coupling constant (HFCC)から、不対電子の分布に関する情報を得ることができる。

ミュオンが関わる HFCC を理論的に評価する場合、ミュオン自身の軽い質量のために、点電荷では十分な記述ができないと考えられる。また HFCC は温度依存性があることから、本研究では、温度効果ならびに原子核とミュオンの量子揺らぎを考慮できる *ab initio* 経路積分分子動力学(PIMD)法[1]を用いて、気相における、メチル基の H 原子1つを Mu 置換したエチルラジカル[2-5]を適用例として、その HFCC の評価を行った。

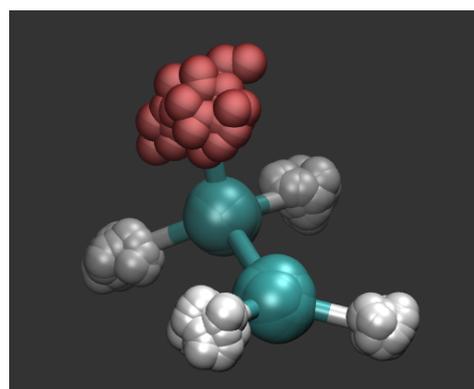
計算方法

PIMD 計算では、量子粒子 N 個をそれぞれ P 個の古典粒子 (ビーズ) として扱うことによ

り、粒子の量子揺らぎを表現する。本研究では Mu 置換エチルラジカルに対して、温度：300 K、ビーズ数：64、虚時間刻み：40 asec とし、50,000 ステップの PIMD 計算を行った。このときのポテンシャル計算には、高精度電子状態計算との比較から O3LYP/6-31G(d,p)レベルを採用した。また HFCC の計算には、PIMD 計算の結果から取り出した数千配置を用いた。一方、比較のためにエチルラジカルでも、温度：300 K、ビーズ数：16、虚時間刻み：100 asec で、50,000 ステップの PIMD 計算を行った。

結果と考察

ab initio PIMD 計算で得られた代表的な Mu 置換エチルラジカル構造のスナップショットを示す (図)。プロトンにおけるビーズの拡がり比べて、ポジティブミューオンにおけるビーズの拡がりが大きくなっていることが分かる。PIMD 計算結果の解析から、C-Mu 距離の期待値は C-H 距離の期待値より長いことが分かった。これは結合距離に対するポテンシャルがもつ非調和性のもとで、質量の大きさの違いによるものである。また、これまで実験と理論から言及されているように[2-5]、300 K では C-C 軸周りの回転は、ほぼ自由回転であるという結果が得られた。



図：PIMD 計算による Mu 置換エチルラジカルのスナップショット。ただし、ピンクがミューオン、白色がプロトン、シアンが C 原子核を表す。

この回転については、実験結果に基づいた解析から、Mu 置換によってエチルラジカルの回転障壁が 10 倍以上大きくなることが知られている[4, 5]。この C-Mu(C-H)距離と回転障壁に関する相関は、一見、直観に反するように思える。そこで現在、化学的な観点から解析を行い、定量的な説明の構築を試みている。また HFCC は、C-C 軸周りの回転によって生じる様々な配座で求められる値の平均によって評価する必要がある。

以上の解析結果の詳細は、当日報告する。

参考文献

- [1] K. Suzuki, M. Shiga, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 144310. [2] (a) B. C. Webster, R. Macrae, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 18. (b) P. W. Percival, J.-C. Brodovitch, S. K. Leung, D. Yu, R. F. Kifel, D. M. Garner, D. J. Arseneau, D. G. Fleming, A. Gonzalez, J. R. Kempton, M. Senba, K. Venkateswaran, S. F. J. Cox, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 241. [3] (a) R. Ramirez, J. Schulte, M. C. Böhm, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 346. (b) M. C. Böhm, R. Ramirez, J. Schulte, *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 2407. [4] (a) T. J. Sears, P. M. Johnson, S. Oates, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 781. (b) T. J. Sears, P. M. Johnson, J. Beebe-Wang, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9213. [5] M. J. Ramos, D. McKenna, B. C. Webster, E. Roduner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1984**, *80*, 255.