

1P098

経路積分分子動力学法を用いた  
ミュオニウム化アセトンの解析

(横浜市立大学\*, 分子研\*\*) ○大場優生\*, 河津励\*.,立川仁典\*

Path integral molecular dynamics study  
on muoniated acetone radical.

(Ykohama City Univ.\*, IMS\*\*) ○Yuki Oba\*, Tsutomu Kawatsu \*.,  
Masanori Tachikawa\*

【序】正ミュオン( $\mu^+$ )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 $\mu^+$ 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。ミュオニウム化分子の $\mu^+$ をプローブとして、不安定な化学種の分子内磁気構造を知ることができる。Percivalらによる測定では、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化体, 図1)の、Muに対する電子と原子核とのカップリングを表す超微細結合定数のプロトン換算値 $A\mu'$  は365 Kにおいて10.27 MHzと報告されている[2]。本研究では熱揺らぎの効果や $\mu^+$ の軽さによる量子効果を取り入れることができる経路積分分子動力学 (PIMD) 法を用いて、 $A\mu'$  を再現すること、そして実験では分かっているミュオニウム化アセトンの構造を決定することを目的とした。

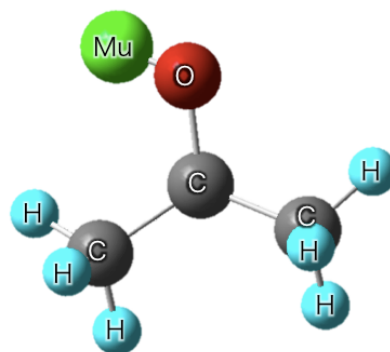


図 1: ミュオニウム化アセトンの分子構造

【計算詳細】 Mu化体とH化体の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300 Kとした。step数および時間刻みはMu化体、H化体でそれぞれ95,000 steps (0.04 fs/step)、95,000 steps (0.1 fs/step)とした。

【結果と考察】表1に本研究で得られた $A_{\mu}'$  の値を示した。先行の理論研究では-5.8 MHzと報告されている[3]が、この計算では熱揺らぎの効果や $\mu^+$ の軽さによる量子効果を考慮しておらず、Mu化体とH化体の区別をつけていない。一方で我々の結果はMu化体のMuおよびH化体のHに対する $A_{\mu}'$  の期待値がそれぞれ32.1 MHzおよび3.97 MHzとなり、実験値の大小関係を定性的に再現することができた。Mu化体の $A_{\mu}'$  がH化体の $A_{\mu}'$  よりも大きくなった理由を解明するために、Muの電荷分布とMuと酸素原子との結合長の相関関係を解析した。図2のような、縦軸を電荷の分布、横軸を結合長の分布としたグラフから、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部分的に中性解離し、Muまわりの電子密度が増大したためであることが分かった。

以上により、Muの超微細結合定数の再現には、 $\mu^+$ の量子効果と熱揺らぎの効果による構造の揺らぎの取り込みが必要な場合があることが分かった。

表 1: 本研究および実験で得られた  $A_{\mu}'$

	Mu化体	H化体
実験値	10.27 <sup>[2]</sup>	1.51 <sup>[4]</sup>
本研究	32.1	3.97

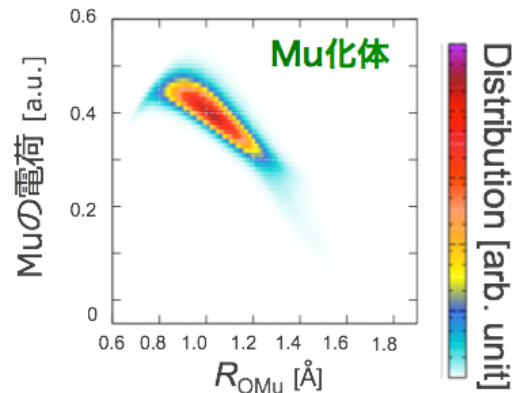


図 2: Mu の Mulliken 電荷および Mu と酸素原子の間の結合長に対する 2次元分布

- [1] P. W. Percival, *Radiochemica Acta*, 26 1 (1979). [2] P. W. Percival, J. Brodovitch, and K. Ghandi, B. M. McCollum, and I. McKenzie, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 13715 (2005). [3] R. M. Macrae, I. Carmichael, *Physica B*, 326 81 (2003). [4] H. Zeldes, and R. Livingston, *J. Chem. Phys.*, 45 1946 (1966).