

脱プロトン化水クラスター H_3O_2^- のMu置換による構造変化

¹埼玉大・理, ²日本原子力研究開発機構

○小座間瑛記¹, 関悠佑¹, 高柳敏幸¹, 志賀基之²

Structural change by Mu substitution deprotonated water cluster H_3O_2^-

○Eiki Ozama¹, Yusuke Seki¹, Toshiyuki Takayanagi¹, Motoyuki Shiga²

¹Department of Science, Saitama University, Japan

²Japan Atomic Energy Agency(JAEA), Japan

【Abstract】 Muonium (Mu) is an exotic atom consisting of a positive muon and an electron. The Bohr radius and ionization energy of Mu are close to those of hydrogen atom, so Mu can be regarded as an ultralight hydrogen isotope. Since the mass of Mu is about 1/9 of the that of hydrogen, the nuclear quantum effect of Mu should have a big influence. In this study, we used path integral molecular dynamics (PIMD) method and investigated the quantum structure of HO-X-OH^- ($X = \text{H, D, Mu}$) in which the hydrogen bonded-H is substituted into D or Mu. As a result, in the case of $X = \text{Mu}$, we found strong correlation between the O-O distance and the torsion angle between two OHs.

【序】 ミュオニウム(Mu)は、水素原子の原子核であるプロトンが素粒子の正ミューオン(μ^+)に置き換わった擬似原子であり、その質量は水素原子の約 1/9 である。 μ^+ の質量は電子の約 200 倍であるため Mu 中の電子の振る舞いは水素原子とほぼ同じになる。しかし、系の水素原子が Mu に置換されると、Mu の核の量子性が大きな影響を与える場合がある。本研究では、核の量子的な揺らぎと熱的な揺らぎを考慮できる PIMD 計算を用いて、脱プロトン化した水クラスター H_3O_2^- について、水素結合している H を D 及び Mu で置換した HO-X-OH^- ($X = \text{H, D, Mu}$)の構造を調べた。その結果、Mu の空間的な広がりクラスターの構造に大きく影響を与えることが示唆された。

【方法】 PIMD 計算は、有限温度において原子の量子統計的な揺らぎを取り入れたシミュレーション法の一つである。この手法では 1 つの量子粒子を、 P 個の古典粒子がバネで繋がれたリングで表す。 N 個の量子粒子系の場合には、古典的なリングから成る NP 粒子系を以下に示すような有効ポテンシャル V_{eff} 上でサンプリングすることで、量子系の統計平均を得ることができる[1]。

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_{1,1}, \dots, \mathbf{r}_{N,P}) = \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \left(\frac{mP}{\beta^2 \hbar^2} \right) (\mathbf{r}_{i,s} - \mathbf{r}_{i,s-1})^2 + \frac{1}{P} U(\mathbf{r}_{1,s}, \dots, \mathbf{r}_{N,s}) \right\} \quad (1)$$

ここで、 β は逆温度($\beta=1/kT$)、 $\mathbf{r}_{i,s}$ は原子 i の s 番目のビーズの位置である。また、ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ として、Huang らによって作成された CCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルのポテンシャルエネルギー曲面を用いた[2]。温度については 50、100、200、300、400、および 500K の場合をサンプリングした。

【結果・考察】 H_3O_2^- は Fig. 1 に示すように $\text{HO}-\text{H}\cdots\text{OH}$ のように水素結合した水素が片方の酸素原子に近い構造が最安定である。つまり、水素結合した H の移動にはエネルギー障壁が存在する。しかし、ゼロ点振動考慮すると H が移動するエネルギー障壁が小さくなる。その結果、H は 2 つの O 原子の間で非局在化し $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ というような構造をとる[3]。Fig.

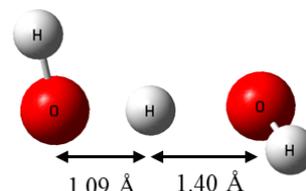


Fig. 1 The minimum structure of H_3O_2^-

2(a)および(b)にそれぞれ H_3O_2^- と $\text{HO}-\text{Mu}-\text{OH}^-$ の $T = 50\text{K}$ における各原子の分布を 3次元上にプロットしたものを示す。Fig. 2 から、 $\text{O}\cdots\text{X}\cdots\text{O}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Mu}$)の構造になっていることが分かる。 H_3O_2^- 、 $\text{HO}-\text{Mu}-\text{OH}^-$ の O-O 距離の平均は、それぞれ 2.49Å 、 2.53Å となった。これは、Mu が空間的に H よりも大きく広がることによって、両端の OH が押し広げられたためと考えられる。Fig. 3 に $T = 50\text{K}$ における $\text{HO}-\text{X}-\text{OH}^-$ の 2 つの OH が成すねじれ角の分布を示す。Classical MD の場合では Fig. 4 に示すポテンシャルの安定点付近に分布している。しかし、PIMD 結果についてはの $\theta = 180^\circ$ の分布が $\text{X} = \text{D}, \text{H}, \text{Mu}$ の順で大きくなる。

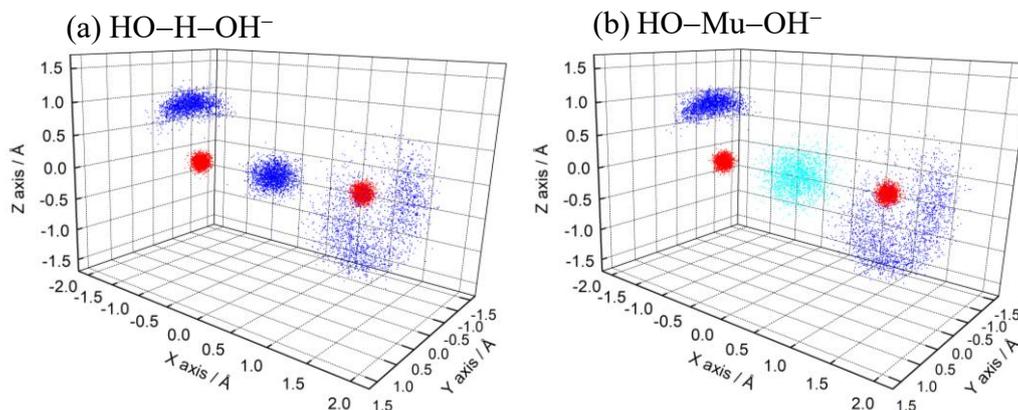


Fig. 2 (a) 3D plot of the probability distribution function of H_3O_2^- obtained from the $T=50\text{K}$ PIMD simulation. (b) 3D plot of the probability distribution function of $\text{HO}-\text{Mu}-\text{OH}^-$ obtained from the $T=50\text{K}$ PIMD simulation.

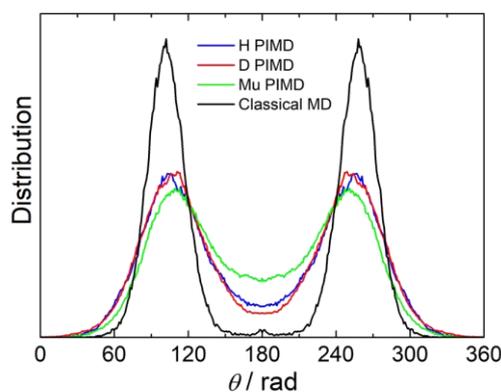


Fig. 3 Distribution of torsion angle $T=50\text{K}$.

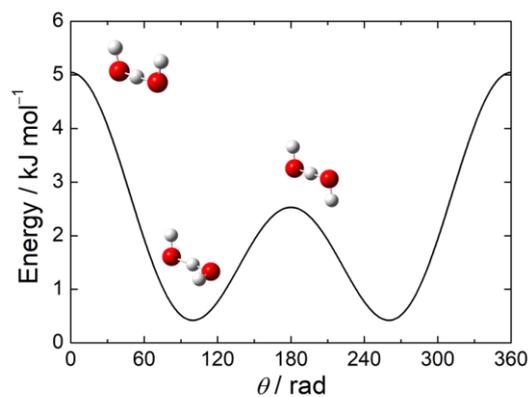


Fig. 4 Potential energy surface along the torsion coordinate.

【参考文献】

- [1] M. Shiga, *Mol. Sci.* **5**, A0038 (2011)
- [2] X. Huang, B. J. Braams, S. Carter, and J. M. Bowman, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5042 (2004)
- [3] K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **129**, 144310 (2008)