

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

¹横浜市大院・生命ナノ, ²理研, ³横浜市大DSセンター
○大場優生¹, 河津励², 立川仁典³

Theoretical analysis for muoniated radicals using path integral molecular dynamics method

○Yuki Oba¹, Tsutomu Kawatsu², Masanori Tachikawa³

¹ Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

² Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

³ Data Science Center, Yokohama City University, Japan

【Abstract】 The *on-the-fly ab initio* density functional path integral molecular dynamics (PIMD) simulations, which can account for both the nuclear quantum effect and thermal effect, were carried out to evaluate the structures and “reduced” isotropic hyperfine coupling constants (HFCCs) for muoniated acetone and thioacetone radicals *in vacuo*. The reduced HFCC value of the muoniated thioacetone radical by our PIMD simulation is 56.3 MHz, which is about 1.75 times larger than that for the muoniated acetone radical of 32.1 MHz with the same level of calculation. We have found that the HFCC values are highly correlated with the local molecular structures; especially, the Mu-S and Mu-O bond length in the muoniated thioacetone radical and muoniated acetone radical, respectively, are elongated due to the large nuclear quantum effect of the muon, which makes the expectation value of the HFCC larger.

【序論】

近年、正ミュオン(μ^+)やミュオニウム(Mu; μ^+ と電子から成る水素様原子)を利用した様々な検査手法が開発され、Muと分子が結合した「ミュオニウム化合物」が多く分野で注目されている[1, 2]。例えば、分子内構造変化に関わるプローブ法であるミュオンスピン回転(μ SR)法では、電子と(μ^+ を含む)原子核磁場とのカップリングに起因するスペクトル分裂が観測される[3]。そこから超微細結合定数(HFCC)が決定されるが、HFCCの値の起源を実験のみで説明することは困難である。

一方、理論計算においては、電子のみを量子論的に取り扱う従来の第一原理計算を用いるだけでは、定性的にも超微細結合定数の実験値の再現に至らない場合がある。Fig. 1 (a)に示した、 $\mu^+ \cdots \text{O}$ の超微細相互作用をもつミュオニウム化アセトン(Mu-ACE)はその一例である[4]。我々はこれまでに経路積分分子動力学(PIMD)法を用いて、Mu-ACE分子のHFCCを理論的に再現するためには、主に μ^+ の量子効果を計算に取り込むことが必要であることを見出し、ここ数十年の謎を紐解くことに成功した[5, 6]。しかしながら、ミュオニウム化合物のHFCCに関しては未だ系統的で詳細な解析がされておらず、同族体効果や置換基効果、同位体効果、溶媒効果がHFCCに及ぼす影響はほとんどわかっていない。酸素原子の同族体効果としては、チオアセト

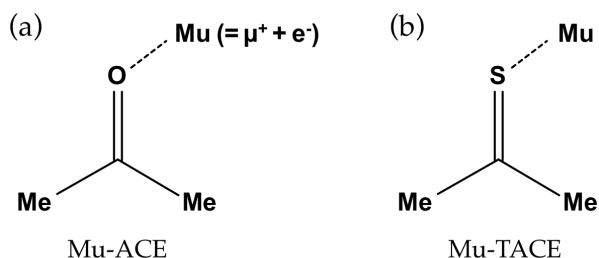


Fig. 1: Chemical structures of (a) muoniated acetone radical (Mu-ACE) and (b) muoniated thioacetone radical (Mu-TACE)

アミドのような硫黄化合物に対する μ SR 測定が行われている[7, 8]ものの、Fig. 2 (b) に示した、Mu-ACE の最も単純な同族置換体であるミューオニウム化チオアセトン (Mu-TACE) に対する実験的な報告はない。そこで本研究では、 μ^+ の量子効果を取り込める PIMD 法によって Mu-ACE および Mu-TACE の HFCC を計算し、ミューオニウム化合物の HFCC に対する O/S 同族体効果とその機構を解明することを目的とした。

【結果と考察】

Table 1 には、Mu-ACE および Mu-TACE の PIMD 計算によって得られた HFCC の期待値を示した。Mu-ACE の HFCC は 32.1 MHz であるのに対して、Mu-TACE は 56.3 MHz となった。従って酸素から硫黄へ同族置換することで HFCC が 1.75 倍となることから、HFCC に大きな同族体効果があることが分かった。

次に分子構造へ与える同族体効果を解析した。Fig. 2 に、 R_{OMu} (Mu-ACE の酸素原子と Mu の結合長) および R_{SMu} (Mu-TACE の硫黄原子と Mu の結合長) の確率分布を示した。この分布は面積が 1 となるように規格化されている。また Table 1 には R_{OMu} および R_{SMu} それぞれの期待値と標準偏差を示した。分布の形状や期待値から、Mu-TACE は Mu-ACE よりも長い結合長をもつ構造をより多くもつことがわかった。これは硫黄原子が酸素よりも大きな van der Waals 半径をもつためであると考えられる。また標準偏差から、Mu-TACE の分布の幅は Mu-ACE よりも大きいことがわかった。これは酸素-Mu 結合よりも硫黄-Mu 結合のほうが弱いため、Mu-TACE では大きな量子効果をもつ μ^+ がより広がった構造分布をもつためであると考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Nagamine, K. Shimomura, H. Miyadera, Y.-J. Kim, R. H. Scheicher, T. P. Das, and J. S. Schultz, Proc. Jpn. Acad. Ser B, 83, 120 (2007).
- [2] I. McKenzie, Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 10600 (2014).
- [3] P. W. Percival, Radiochemica Acta, 26, 1 (1979).
- [4] R. M. Macrae et al., Physica B, 326, 81 (2003).
- [5] Y. Oba, T. Kawatsu, and M. Tachikawa, J. Chem. Phys., 145, 064301 (2016).
- [6] Y. Oba, T. Kawatsu, and M. Tachikawa, AIP Conf. Proc., 1790, 020022 (2016).
- [7] C. J. Rhodes, M. C. R. Symons, E. Roduner, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 3 (1988).
- [8] C. J. Rhodes, T. C. Dintinger, C. S. Hinds, H. Morris, I. D. Reid, Mag. Res. Chem., 38, S49 (2000).

Table 1: Expectation values (\pm standard deviations) for HFCC and bondlength: R_{OMu} and R_{SMu} .

	Mu-ACE	Mu-TACE
HFCC (MHz)	32.1	56.3
$R_{\text{OMu}}, R_{\text{SMu}}$ (Å)	1.03 (\pm 0.13)	1.44 (\pm 0.15)

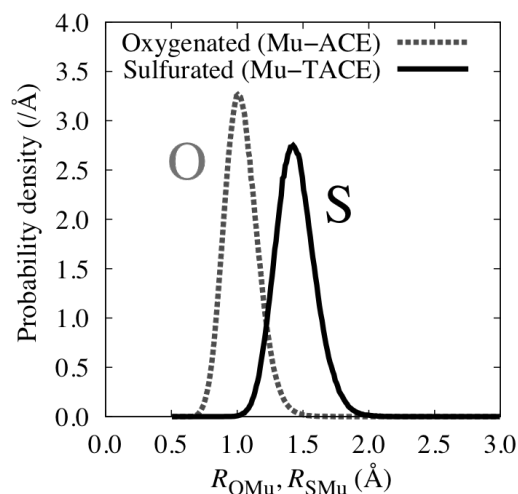


Fig. 2: One-dimensional distributions for R_{SMu} and R_{OMu} .