

受付 ID	15a-13
分野	化学

経路積分法を用いたミュオニウム化分子の高精度計算

High accurate calculation of muoniated molecules by path integral method

立川 仁典
横浜市立大学

1. 研究目的

近年、正ミュオン(μ^+)やミュオニウム(Mu; μ^+ と電子から成る原子)を利用した様々な測定手法が開発され、Mu と分子が結合した「Mu 化分子」が注目されている。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、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解明することは困難である。一方、理論計算においては、原子核の量子効果を取り込まない従来の第一原理計算を用いるだけでは、定性的な実験値の HFCC の再現にも至らない場合がある。これは、 μ^+ の質量がプロトンの 1/9 と小さく、その量子効果が無視できないためである。本研究では、原子核や μ^+ の量子効果を直接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、Mu 化アセトン分子の構造を決定し、プロトンの磁気モーメントに換算した Mu に対する HFCC(A_μ)を理論的に再現することを目的とする。また比較のために水素化アセトンも PIMD 法を用いて計算した。

2. 研究成果の内容

本プロジェクトにおいて 300 K の PIMD を実行したところ、 A_μ' および水素化アセトンの HFCC(A_p)はそれぞれ 32.1 MHz, 3.97 MHz となり、対応する実験値 10.3 MHz, 1.51 MHz に定性的に一致する結果を得た。また我々は 150 K の PIMD を実行し、 A_μ' , A_p それぞれに対し 28.8 MHz, -1.40 MHz を得、HFCC の温度効果も定性的に再現できた。構造との相関を解析することにより、 A_μ' が A_p より大きくなる原因が、 μ^+ の大きな量子効果によって O-Mu 結合長が伸び μ^+ 周りの電子密度が増大する寄与であることを明らかにした。計算値が実験値を過大評価した点は、得られた構造に水分子を配位させることで改善する可能性を示唆できた。具体的には 1009.4 MHz の大きな HFCC を持つようなレアな構造に水分子を 1 個配位させると HFCC は 114.6 MHz に減少する。そこで我々は水分子が配位した、より実験環境に近い系での PIMD を行いたいと考えている。以上の内容を、現在論文として投稿したところである。

3. 学際共同利用として実施した意義

本研究で用いる PIMD は、 N 自由度量子系を $N \times P$ 自由度古典系で表現して計算を行

う手法であり、通常の分子動力学計算の P 倍の計算時間を P 倍の計算資源を並列に用いることで解消し、ほぼ通常の分子動力学計算と同等の時間で計算を行うことが可能となる。つまり、 N 自由度系のポテンシャルを量子化学計算で Q 個の演算コアを用い行う場合、 $Q \times P$ 演算コアを用いることを前提としている。特に μ 化分子では μ^+ の量子性が強いため P の値を大きくとる必要があり、それに伴い大規模な計算資源が必須となる。本研究では、重点課題推進プログラムに基づく計算資源の集中配分により、大規模かつ長時間のサンプリングが可能になり前述の条件を満たすことができた。

4. 今後の展望

本年度(平成28年度)の本プロジェクトにおいては、水分子を考慮して長距離補正のある密度汎関数法および十分な基底関数を用いることで、HFCC のより定量的な再現が期待できる。さらに水分子のない従来の結果と比較することで溶媒の寄与を解析する。これにより μ SR 実験における溶媒の超微細構造に対する寄与の根本的な理解につながると期待される。以上により、今後の μ SR 等のミュオンプローブ法と計算科学の相補的關係を確立し、より詳細な反応動力学やそれらを用いた検査手法の発展に寄与していきたい。

5. 成果発表

(1) 学術論文

1. Y. Oba, T. Kawatsu, and M. Tachikawa, "A path integral molecular dynamics study of the hyperfine coupling constants of the muoniated and hydrogenated acetone radicals" submitted to be published (2016).

(2) 学会発表

1. International USMM &CMSI Workshop @Hongo Campus, TOKYO, (Japan), on 5-9 Jan., 2016 "Path integral simulation on muoniated acetone radical".
2. The Seventh Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC7) @Kaohsiung, Taiwan, on 25-28 Jan., 2016, "Path integral simulation on muoniated acetone radical".
3. 第9回 分子科学討論会@東工大 大岡山キャンパス 2015/9/16~19 "経路積分分子動力学法を用いたミュオンウム化アセトンの解析"

(3) その他

使用計算機	使用計算機に○	配分リソース*
HA-PACS		
HA-PACS/TCA		
COMA	○	2970
*配分リソースについては 32node 換算時間をご記入ください。		