

受付 ID	16a53
分野	化学

経路積分法を用いたミュオニウム分子の高精度計算

High accurate calculation of muoniated molecules by path integral simulation

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」が多くの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)

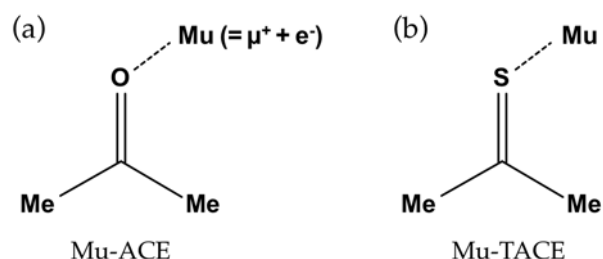


Fig. 1: Chemical structures of (a) muoniated acetone radical (Mu-ACE) and (b) muoniated thioacetone

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解明することは困難である。我々はこれまでに経路積分分子動力学(PIMD)法を用いて、Fig. 1 に示したミュオニウム化アセトン (Mu-ACE)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、ここ数十年来の謎を紐解くことに成功した[4, 5]。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[6, 7]ものの、Fig. 1 (b)に示した、Mu-ACE の最も単純な同族置換体であるミュ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。

2. 研究成果の内容

一昨年プロジェクトにおいて、Mu-ACE 体の PIMD を実行したところ、Mu-ACE の HFCC の期待値は 32.1 MHz であるのに対し、水素化物である H-ACE 体では 3.97 MHz

となることを見出した。本年度の前半は、この結果の原因を探るために、電子状態の多点計算によりポテンシャル超曲面を作成し、特に結合長や二面角の重要性を明らかにした。以上の内容を、論文として報告した。

また本年度中頃から、Mu-TACE 体の計算も実行した。Mu-ACE の HFCC の期待値は 32.1 MHz であるのに対し、Mu-TACE の HFCC の期待値は 56.3 MHz となった。HFCC に現れた顕著な同族体効果の起源を調べるために、結合長および電荷に着目した解析を行った。その結果、Mu-TACE では Mu-ACE に比べて μ^+ がラジカル電子とともに中性解離する分布がより多いことにより、O→S 置換で HFCC の期待値が増大することがわかった。即ち、同族体置換によるわずかな分子構造の違いが、 μ^+ 上の電子状態に大きな変化をもたらし、超微細相互作用に対する顕著な同族体効果を示すことが明らかになった。以上の内容を、現在論文としてまとめているところである。

- [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] Y. Oba, T. Kawatsu, and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, **145**, 064301 (2016).
- [5] Y. Oba, T. Kawatsu, and M. Tachikawa, *AIP Conf. Proc.*, **1790**, 020022 (2016).
- [6] C. J. Rhodes, M. C. R. Symons, E. Roduner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 3 (1988).
- [7] C. J. Rhodes, T. C. Dintinger, C. S. Hinds, H. Morris, I. D. Reid, *Mag. Res. Chem.*, **38**, S49 (2000).

3. 学際共同利用として実施した意義

本研究で用いる PIMD 法は、 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 Mu 化分子では μ^+ の量子性が強いいため 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。またミューオニウム化合物の HFCC 理論の構築には、数多くの系統的な計算が必要である。以上の理由により、本研究課題は豊富な計算資源を持つ COMA での大規模並列化計算に適していると考えている。

4. 今後の展望

分子種を変えた際の HFCC に及ぼす効果や Mu の吸着位置の違い、温度効果などといった系統的な計算を、大規模経路積分シミュレーションで行い、Mu 化分子の HFCC 理論を築く。また、溶媒効果の直接的な取り込み(溶媒とのスピン密度のやり取りなど)が HFCC の定量的な再現に重要であることが分かってきたが、それを表現できる手法はないため、新たな溶媒モデルを考案・実装する。

5. 成果発表

(1) 学術論文

・ 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 ", **J. Chem. Phys.**, 145, 064301 (15 pages) (2016). DOI:

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4960077>

・ Y. Oba, T. Kawatsu, and M. Tachikawa, "Thermal Dependence on Structures of Muoniated and Hydrogenated Acetone Radicals", **AIP Conf. Proc.**, 1790, 020022 (4pages) (2016). DOI: 10.1063/1.4968648

(2) 学会発表

・ Path integral simulation on muoniated acetone radical, The International Symposium of Quantum Beam Science @Ibaraki University, on 19 Nov., 2016

・ Path integral simulation on muoniated acetone radical, The 11th General Meeting of ACCMS-VO @Tohoku University, on 21 Dec. 2016

使用計算機	使用計算機に○	配分リソース*
HA-PACS		
HA-PACS/TCA		
COMA	○	2400
※配分リソースについては 32node 換算時間をご記入ください。		