

## エキゾチック分子系にむけた量子多成分系分子理論の開発

○立川仁典、小柳勝彦、北幸海、山田健太、川島雪生

横浜市大院 生命ナノシステム

tachi@yokohama-cu.ac.jp

【序】 我々は、原子・分子に陽電子( $e^+$ )や正ミューオン( $\mu^+$ )が束縛した、いわゆるエキゾチック系を理論化学の対象とするために、多成分系分子理論の開発を行っている[1-4]。陽電子は電子と質量は同じだが、電荷が電子と逆符号の正電荷を持つ反粒子である。電子と陽電子の対消滅を利用した材料評価や医療診断等、陽電子技術は幅広い分野で実用化されているが、分子レベルでの基盤情報は極めて少ない。最近 Danielson らは[5]、孤立分子の陽電子親和力(PA)を実験的に測定することに成功したものの、原子・分子への陽電子束縛機構は未だ十分に解明されていない。一方、正ミューオンは、質量は電子に比べ 200 倍以上重く(プロトンに比べ 9 倍程度軽く)、負ミューオン( $\mu^-$ )の反粒子である。そのため正ミューオンと電子の束縛状態( $\mu^+e^- \equiv \text{Mu}$ )は水素原子の最軽量同位体とみなすことができ、Mu を含む系ではミューオン自身の量子効果が大きな影響を与えると考えられる。そこで本講演では、このようなエキゾチック系分子に対する計算手法を紹介した後、①ニトリル化合物への陽電子親和力や②ミューオン化エチルラジカルの超微細結合定数(HFCC)といった、具体的計算結果を示したい。

【計算手法】 ①陽電子化合物を定量的に計算するには、異種粒子間の多体効果である陽電子-電子相関が本質的となる。そのため最も精密な第一原理手法の一つである多成分系量子モンテカルロ法[3]、および大規模 CI 計算による多成分系分子軌道法[1]を用いて、陽電子吸着能を計算した。②ミューオン化合物の計算には、電子とそれ以外の粒子間で断熱近似を採用し、量子効果および温度効果を考慮可能な *on-the-fly* 経路積分分子動力学(PIMD)法[4]を用いた。比較のため、温度効果のみを考慮した通常の *on-the-fly* MD 計算も行った。

【結果および考察】 ①拡散モンテカルロ法を用いて、最も単純なニトリル化合物である HCN 分子に対する陽電子親和力を計算したところ、38meV という値を得た[3]。この結果は平均場近似の 20 倍以上、さらには従来の小規模 CI 計算の 18.3meV[6]を大きく超えるものとなった。一方、 $\text{CH}_3\text{CN}$  分子に対して CI 計算 (6-31++G(2df,2pd)/[15s15p3d2f1g]) を実行したところ、陽電子親和力は 135meV となり、Danielson らの実験値 PA=180meV[5]の 75%を再現した。図 1 に、 $\text{CH}_3\text{CN}$  陽電子化合物の電子分布、陽電子分布を示す。電子分布が窒素側に偏るのに伴い、陽電子分布も窒素側に大きく偏っている。つまり陽電子の束縛機構として、親分子から生じる双極子場によって陽電子が捕獲される寄与が大きいことがわかった[7]。

②ミューオン化エチルラジカルに対し、O3LYP/6-31G(d,p)レベルでの *on-the-fly* PIMD 計算を行った。図 2 に PIMD 計算により得られたスナップショットを示す。Mu における超微細結合定数(HFCC)は 374.2 MHz となり、実験値 329.8 MHz[7]をわずかに過大評価したものの、最適化構造での 478.7 MHz よりも大きく改善された。これはミューオンの量子効果により、C-Mu 距離と CC 軸周りの二面角が大きく揺らぐためであることがわかった。

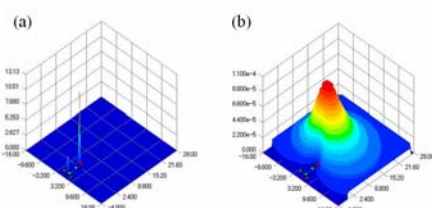


Figure 1. (a) Electronic and (b) positronic densities of  $[\text{CH}_3\text{CN}; e^+]$  species.

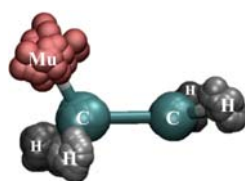


Figure 2. Schematic illustration of muonated ethyl radical.

[1] MT, et al, CPL290, 437 (1998), MT, CPL350, 269 (2001), CPL360, 494 (2002). [2] T. Udagawa MT, JCP125, 244105 (2006). [3] YK, MT, et al, JCP131, 134310 (2009). [4] M. Shiga, MT, S. Miura, CPL332, 396 (2000). KY, YK, MT, CJP, submitted (2013). [5] J. R. Danielson, et al, PRL104, 233201 (2010). [6] H. Chojnacki and K. Strasburger, MP104, 2273 (2006). [7] MT, YK, et al, PCCP13, 2701 (2011). [8] P. W. Percival, et al., CPL163 (1989).