

経路積分分子動力学法を用いたミュオニウム化キサテンチオンの同族元素効果

(横浜市大生命ナノ¹・東工大物質理工²) ○桑畑 和明¹・伊藤 繁和²・立川 仁典¹

Homologous element effects in muoniated xanthenethione using path integral molecular dynamics

(¹Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, ²Department of Materials Science and Engineering, Tokyo University of Technology) ○Kazuaki. Kuwahata¹, Shigekazu. Ito², and Masanori. Tachikawa¹,

The muonium (Mu) is composed of a positive muon (μ^+) and electron, is used to estimate the local magnetic field of radical organic molecules by measuring the hyperfine coupling constants (HFCC). We conducted μ SR experiments for muoniated xanthenethione (XT) and thioxanthene (TXT) and found that the HFCC value of XT is larger than that of TXT.

In this study, we performed path integral molecular dynamics (PIMD) simulation for muoniated XT and TXT to reveal the effect of oxygen to sulfur substitution. The HFCC value of XT in PIMD simulation is about 239 MHz, which is larger than that of Sul. (200 MHz). The activation energy for the dihedral of Mu-S-C-C angle rotation is 0.2 kcal/mol and 0.5 kcal/mol for XT and TXT, respectively. Therefore, the hyperconjugation between SOMO orbital and S-Mu σ bond is weak, resulting in low HFCC value in TXT.

Keywords : Quantum effect; Muon; Path integral molecular dynamics

正ミュオン (μ^+) と電子の複合体であるミュオニウム (Mu) は超微細結合定数 (HFCC) を測定することで、ラジカル有機物の局所的な磁場分析に利用されてきた^[1,2]。最近の我々の実験研究によりミュオニウム化キサテンチオンおよび酸素を硫黄に置換した分子 (酸素体および硫黄体、Fig.1 参照) の HFCC を測定したところ酸素体の方が硫黄体よりも HFCC が大きいことがわかった。

そこで本研究では量子効果を厳密に考慮できる経路積分分子動力学 (PIMD) 法を用いて、このような同族元素に置換による HFCC の変化の解明を目的とした。PIMD シミュレーションより酸素体、硫黄体の HFCC はそれぞれ 239MHz、200MHz となった。ミュオンのキサテンに対する回転障壁が酸素体の 0.2 kcal/mol に比べて硫黄体の方が 0.5 kcal/mol と大きくなっていた。そのため、Mu-S 結合と SOMO 軌道の超共役が硫黄体の方が小さいために、HFCC も小さくなったと考えられる。

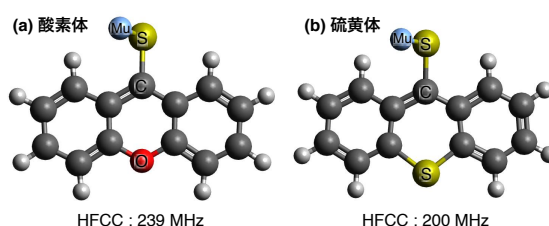


Figure 1. Structure of (a) muoniated xanthenethione and (b) thioxanthene

[1] Oba et al., *J. Chem. Phys.* **145**, 064301 (2016). [2] Bridges et al., *J. Phys. Chem. C* **111**, 9779 (2007).