

ONIOM 法を用いた固体 NMR に対する理論的アプローチ

(東大院工) ○中嶋隆人

目的

核磁気共鳴 (NMR) 法は、化学や生物学において物質の構造決定をする際にもっとも強力な実験法のひとつである。NMR では、核磁気モーメントをもつ原子を含む物質 (気相, 溶液, 固体) に静磁場と高周波磁場をかけて核ゼーマン準位間の遷移を起こさせ、その結果起こる共鳴吸収を測定する。原子核のまわりの電子状態を反映して、物質中の個々の原子の化学的環境の違いを特徴づけることができる。これは NMR 化学シフトとして現れてくる。

NMR はどのような状態においても測定することが原理的には可能であるが、従来は溶液 NMR がメインであって、固体 NMR の測定はそれほど盛んではなかった。この理由は、溶液中と比べ、固体中では原子の運動が非常に遅いため、本来あるべき相互作用 (化学シフト異方性, 双極子-双極子相互作用など) が強調された幅広いスペクトルが得られてしまうためである。しかしながら、最近の NMR 技術の進歩によって、溶液 NMR に近い分解能が得られるようになり、固体 NMR が注目されるようになってきた。固体 NMR の特徴は、(1) 試料を溶媒に溶かす必要がないので、試料の性質をありのままに測定することが可能で、(2) 固体であればどんな物質でも測定することが可能な点にある。

しかしながら、それでもなお、固体 NMR は幅広く複雑な形状のスペクトルをもつため、同定に曖昧さが残るのが現状である。実験では 5 ppm から 10 ppm 程度の化学シフトの測定誤差が報告されている。この実験に伴う曖昧さを補うためには、固体 NMR に対する理論的アプローチが必要となってくる。

固体 NMR の化学シフトに対する理論計算に対しては、従来は量子化学のアプローチがとられてきた。量子化学のアプローチでは波動関数理論を用いることにより系統的に NMR 計算の結果を改善させることができる。しかしながら、波動関数理論に由来して精度を上げれば上げるほど高い計算コストが必要になってくるので、大規模な固体・分子性結晶の NMR 計算は困難になる。また、固体を取り扱うために、固体から切り出してきたクラスターモデルを使う必要があるが、このクラスターモデル近似に由来する打ち切りや化学シフト値の収束性の問題も生じる。これに対し、最近では固体物理からのアプローチも行われるようになってきた。1996 年に Mauri らにより周期境界系のバンド計算に初めて適用され、以来いくつかのグループにより理論展開が図られている。このようなアプローチではクラスターモデルを使う必要がなく、打ち切りやサイズの問題がない。固体の NMR 計算に直接対応する結果が得られる。しかしながら、密度汎関数法に由来する精度の問題や擬ポテンシャルによる内

殻電子の取り扱いの問題がつきまとう。

そこで本研究では、量子化学のアプローチと固体物理のアプローチを融合させて、両者の欠点を補い長所を活かすことで、固体 NMR 化学シフトに対する信頼性の高い理論的なスキームを提案することを目的とする。そして、その精度を検証することで有用性を示す。

固体 NMR 計算に対する ONIOM 法の適用

量子化学と固体物理のアプローチを融合させるために、本研究では ONIOM 法を用いる。ONIOM 法では、ターゲットにするのは現実系 (R) に対する高レベル (H) の計算で、この計算は現実的には困難であると仮定する。それに対し、現実系に対する低レベル (L) の計算とモデル系 (M) に対する高レベルの計算は可能であるとする。これらの計算可能な結果を使ってターゲットの結果を外挿的に得るのが ONIOM 法である。ONIOM 法の長所は、現実系の高レベル計算のエネルギー微分を簡単に見積もることができる点にある。NMR 化学シフト計算に必要な核磁気遮蔽定数は核磁気モーメントと磁場に関するエネルギーの 2 階微分で定義されるが、ゆえに ONIOM 法を NMR 化学シフト計算に容易に適用することができる。

今、ターゲットは、量子化学計算による無限系の固体・分子性結晶の核磁気遮蔽定数 σ の計算である。これを ONIOM 法で計算するために、

$$\sigma^{\text{HR}} \cong \sigma^{\text{LR}} + \sigma^{\text{HM}} - \sigma^{\text{LM}}$$

のようにする。ここで、R: 無限系の固体・分子性結晶、M: そのクラスターモデル、H: Gauss 型関数を用いた量子化学計算 (MP2, CCSD, CASSCF, Hybrid GGA, ...), L: 平面波+擬ポテンシャルによるバンド計算 (LDA, GGA) である。

VOCl_3 結晶における ^{51}V 化学シフトの結果を下の表に示す。バンド計算による結果 (BLYP/PP/CM, BLYP/PP/PBC) は実験値と大きく異なっている。これは使った汎関数と擬ポテンシャルによる内殻電子の寄与の無視が原因である。それに対し、ONIOM 法により得られた異方値の計算結果は実験とよく一致している。その他の応用結果は当日発表するが、本アプローチの特徴をまとめておく。

- (1) 低レベルに使う擬ポテンシャルや汎関数の違いによる影響は小さい。平面波の数の影響も小さい。低レベルで荒い計算をすることが可能で効率的であるといえる。
- (2) 内殻電子の寄与も考慮することができ、重原子の NMR 計算が可能である。

	B3/GTO/ CM	BLYP/PP/ CM	BLYP/PP/ PBC	B3/GTO/ PBC	Exptl.
σ_{iso}	-2139	-2141	-2341	-2339	-----
σ_{aniso}	310	67	20	263	250±10