

2P108

多成分密度汎関数理論を用いた核磁気遮蔽定数に関する理論的解析

(横浜市大院・生命ナノ) ○日高 愛唯, 兼松 佑典, 北 幸海, 立川 仁典

Theoretical study of nuclear magnetic shielding constant with multi-component density functional theory

(Yokohama City Univ.)

○Ai Hidaka, Yusuke Kanematsu, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa

【序】

核磁気共鳴法で測定される核磁気遮蔽定数は、化合物の分子構造・組成の詳細な情報を与える重要な物性値であり、実験で得られたスペクトルの非経験的な帰属には第一原理計算による理論的解析が有効である。核磁気遮蔽定数の理論的解析に関して、Sundholm らは水素原子の量子揺らぎの効果の重要性を示唆している[1]。しかし原子核を点電荷で近似する従来の第一原理計算では、核の量子揺らぎを考慮した理論的解析は困難である。核の量子揺らぎをあらわに考慮できる計算手法の一つとして、宇田川らによって多成分密度汎関数理論 (MC_DFT) [2] が開発されている。MC_DFT は、質量の軽い水素や重水素などを含む系の幾何学的同位体効果等の解析に対する有用性が既の実証されており[3]、水素原子核の核磁気遮蔽定数値やその同位体シフトの解析に対してもその有用性が強く期待される。そこで本研究では、水素原子核の量子揺らぎが核磁気遮蔽定数に及ぼす影響を明らかにすることを目的に、MC_DFT を用いて同位体置換した水素分子 (H_2 , HD, D_2) やその他含水素小分子 (CH_4 , PH_3 , C_2H_2 等) に対する核磁気遮蔽定数を系統的に解析した。

【方法】

式(1)は電子 N 個、古典的に扱った原子核 M 個、量子的に扱った水素原子核 L 個からなる系の全ハミルトニアンである。右式の三項目までは通常の電子ハミルトニアンを、四項目から七項目までは量子的に取り扱った水素原子核のハミルトニアンを表している。

$$\hat{H}_{(e+p)} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{p=1}^L \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{p=1}^L \frac{1}{r_{ip}} + \sum_{p=1}^L \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{pA}} + \sum_{p=1}^L \sum_{q>p}^L \frac{1}{r_{pq}} \quad (1)$$

(1)式のハミルトニアンの下、MC_DFT では電子と水素原子核に対する KS (Kohn-Sham) 方程式 $f_{e,p}^{(KS)} \phi_i^{e,p} = \varepsilon_i^{e,p} \phi_i^{e,p}$ を解く。ここで、

$$f_e^{(KS)} = h_e + \sum_{j>i}^N J_j + V_{XC(e-e)} - \sum_{p=1}^L J_p \quad (2) \quad f_p^{(KS)} = h_p + \sum_{q>p}^L J_q - \sum_{i=1}^N J_i \quad (3)$$

である。MC_DFT では、通常の有効 1 電子演算子に量子的に扱った水素原子核に関する

Coulomb 相互作用項を含む(式(2))。また本研究では、電子に対する交換相関汎関数のみを考慮し、水素原子核と電子の相関汎関数および水素原子核間の交換相関汎関数を無視する近似を用いた。

【計算の詳細】

水素分子 (H_2 , HD, D_2) やその他含水素小分子に対する構造最適化計算、及び水素核磁気遮蔽定数を解析した。電子の相関交換汎関数には B3LYP を含むいくつかの汎関数を用いた。電子の基底関数には、水素分子に対しては aug-cc-pVTZ を、その他の分子に対しては 6-311++G(3df,3pd) を用いた。また水素原子核の基底関数には 1s1p1d GTF を用い、核磁気遮蔽定数は CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations) 法を用いて解析した。

【結果と考察】

Table1 に、水素分子とその同位体分子の水素核磁気遮蔽定数の計算値と実験値を示す。従来の DFT では全ての同位体で H/D 上の核磁気遮蔽定数を区別できず、実験で得られる同位体シフトを再現することができない。一方、MC_DFT では水素・重水素原子核の量子揺らぎの違いが反映し、全ての同位体に対して異なる核磁気遮蔽定数値が得られ、同位体シフトの実験値を定性的に再現していることがわかる。また、軽水素核の核磁気遮蔽定数は、重水素核の核磁気遮蔽定数よりも小さい値となった。これは軽水素核の量子揺らぎが重水素核よりも大きく、原子核近傍の電子密度が相対的に低下したためだと考えられる。汎関数依存性やその他の分子に対する解析結果については当日発表を行う。

Table 1: H_2 , HD, and D_2 における H/D 核磁気遮蔽定数とその同位体シフト [ppm]

	$\sigma(\text{H}_2)$	$\sigma(\text{HD})$	$\sigma(\text{HD})$	$\sigma(\text{D}_2)$
DFT	26.73	-	-	-
MC_DFT	25.17	25.22	25.55	25.59
同位体シフト	0.05	0.33	0.04	
実験値 [4]	26.293(5)	26.327(3)	26.339(3)	26.388(3)
同位体シフト	0.034	0.012	0.049	

【参考文献】

[1] D. Sundholm, J. Gauss, and A. Schafer, *J. Chem. Phys.* **105**, 11051 (1996). [2] T. Udagawa and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **125**, 244105 (2006). [3] Y. Kita and M. Tachikawa, *Comp. Theor. Chem.* **9**, 975 (2011). [4] P. Garbacz, K. Jackowski, W. Makulski and R. E. Wasylishen, *J. Phys. Chem. A* **116**, 11896 (2012).