

トリフルオロ酢酸の水素核磁気遮蔽定数に関する分子振動と 温度の寄与を含めた理論的研究

横浜市立大学大学・生命ナノ ○渡邊佳晶、北幸海、立川仁典

Theoretical analysis including thermal and vibrational effects for the nuclear magnetic shielding constant on hydrogen of trifluoroacetic acid molecule

(Yokohama City University)

○ Yoshiaki Watanabe, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa

【序論】

核磁気遮蔽定数(σ)は分子の構造や組成の詳細な情報を与える重要な物性値の一つである。通常、 σ の値は基準物質との差として測定されるが、近年Garbaczらは気相中において様々な小分子の水素核磁気遮蔽定数(σ_{H})の絶対値を測定することに成功した[1]。この測定値は第一原理計算によって直接算出される σ に対応し、従って σ_{H} に対する電子状態理論の精度評価において極めて有用な参照値となる。実際Gaussらは、実験的に σ_{H} の絶対値が報告されている幾つかの小分子に対する理論的解析を行い、Coupled-Cluster (CCSD(T)) レベルの第一原理計算によって、 σ_{H} を実験値から平均絶対誤差約0.5ppm (平均誤差約2%) で算出できることを報告している[2]。一方、我々が行った検証では、Gaussらが解析の対象に含めていないトリフルオロ酢酸(CF_3COOH)分子の σ_{H} に対しては、計算値と実験値の誤差は約6ppm (30%) にも達した。

そこで本研究では、この実験値と計算値の不一致の原因を明らかにすることを目的に、第一原理計算を用いた CF_3COOH 分子の理論的解析を行った。具体的には、カルボキシル基を持つ分子同士が相補的な2つの分子間水素結合によって会合しうることを考慮し、 CF_3COOH の単量体だけでなく、二量体 (Fig. 1) に対しても σ_{H} の理論的解析を行った。さらに、一般的に σ_{H} に対しては分子振動の量子揺らぎが大きく寄与することから、単量体と二量体の双方に対して分子振動の寄与を考慮した σ_{H} の理論的解析を行った。また、Garbaczらは σ_{H} を有限温度下(300K)で測定しているため、本研究では温度効果を考慮した σ_{H} の理論的解析も行った。

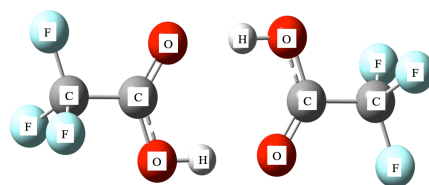


Fig. 1: CF_3COOH (二量体) の平衡構造

【計算方法】

分子振動の寄与を考慮するために、本研究では次式で定義される振動平均水素核磁気遮蔽定数 $\langle\sigma_{\text{H}}\rangle_{\text{v}}$ の解析を行った:

$$\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu} \equiv \frac{\int \sigma_{\text{H}}(\mathbf{Q}) |\Psi_{\nu}(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}{\int |\Psi_{\nu}(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}$$

ここで $\mathbf{Q} = (q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})$ は $3N-6$ 次元の基準振動座標 (N は原子数)、 $\Psi_{\nu} \equiv \prod_i \varphi_i(q_i)$ は振

動の全波動関数、 φ_i は i 番目の振動モードの波動関数 (modal 関数) を意味する。modal 関数には、各振動座標に沿って算出した 1 次元非調和ポテンシャルを用いて、Störmer-Levy 法により得られた 1 次元 Schrödinger 方程式の数値的精密解を用いた。この時の解析対象は振動基底状態である。ポテンシャルエネルギーと σ_{H} の算出には MP2/aug-cc-pVDZ レベルの第一原理計算を用いた。

また温度効果を考慮した σ_{H} ($\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_T$) の算出には次式を用いた：

$$\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_T = \sum_i \langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu,i} \frac{\exp(-\beta \varepsilon_i)}{Z_{\text{vib}}(T)}, \quad Z_{\text{vib}}(T) = \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

ここで、 $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu,i}$ は i 番目の固有状態における振動平均 σ_{H} 、 ε_i は i 番目の固有状態のエネルギー固有値、 $\beta = 1/k_{\text{B}}T$ である。本研究では、基底状態とともに、励起状態には全振動モードの基音・倍音準位、そして 2 つの振動モード間の結合音準位までを考慮した。

【結果と考察】

Table 1: CF₃COOH 単量体と二量体の σ_{H} (ppm): $\sigma_{\text{H}}^{\text{EQ}}$, $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu}$, $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{300\text{K}}$ は本文中で定義

	$\sigma_{\text{H}}^{\text{EQ}}$	$\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu}$	$\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{300\text{K}}$	実験値[1]
単量体	25.421	24.423	24.341	19.258(6)
二量体	18.660	18.021	18.061	

Table 1 に CF₃COOH 単量体と二量体に対して得られた水素核磁気遮蔽定数[ppm]を示す。表中において、 $\sigma_{\text{H}}^{\text{EQ}}$ は平衡構造一点における計算値、 $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu}$ は非調和振動波動関数を用いた基底状態における振動平均値、 $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{300\text{K}}$ は実験環境温度 (300K) での σ_{H} である。Table1 より、単量体と二量体ともに、 $\sigma_{\text{H}}^{\text{EQ}}$ の値から $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu}$ は減少した。つまり、分子の零点振動は σ_{H} を減少させることが明らかとなった。また、 $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu}$ から $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{300\text{K}}$ の変化は、単量体の場合は減少し、二量体は増加した。これにより、温度効果は単量体に対して減少させ、二量体に対しては増加させる寄与をもつことが明らかになった。二量体に対してのみ温度効果が σ_{H} を増大させる理由は、分子間振動に由来する低波数モードの振動励起状態が大きく寄与したためである。また Table 1 より、単量体の $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{300\text{K}}$ (24.341 ppm) と比較して、二量体の $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{300\text{K}}$ (18.061 ppm) は実験値 (19.258(6) ppm) をより定量的に再現していることがわかる。したがって、Garbacz らが報告している CF₃COOH の σ_{H} は少なくとも単量体に対応する値とは考え難い。本解析結果は実験環境下において CF₃COOH が二量体を形成している可能性を示唆するものである。

- [1] P.Garbacz, K. Jackowski, W.Makulski, R.E. Wasylishen, *J. Phys. Chem. A* **116**,11896 (2012).
 [2] A.M. Teale, O.B. Lutnaes, T. Helgaker, D.J. Tozer and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **138**, 024111 (2013).