

## 水の核磁気遮蔽定数に現れる水素原子核の量子効果

<sup>1</sup>広市大院情報, <sup>2</sup>横市大院生命ナノ  
○兼松佑典<sup>1,2</sup>, 立川仁典<sup>2</sup>, 鷹野優<sup>1</sup>

### Hydrogen nuclear quantum effect on the nuclear magnetic shielding tensors of the three phases of water

○Yusuke Kanematsu<sup>1,2</sup>, Masanori Tachikawa<sup>2</sup>, Yu Takano<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

**【Abstract】**Theoretical analysis by the multicomponent molecular orbital (MC\_MO) method was performed on the hydrogen nuclear shielding tensors of the solid, liquid and gas phases of water. By comparing the conventional MO calculation, the hydrogen nuclear quantum effect incorporated in MC\_MO calculation increased the isotropic magnetic shielding value for water vapor to yield a reasonable correspondence with the experimental value. MC\_MO also provided the isotropic and anisotropic magnetic shielding values for ice agreed better with the experimental values than MO. For liquid water, the polarized continuum model (PCM) and the cluster model were employed, but both were far apart from the correspondence with experimental shielding values. It was demonstrated that the combination of PCM, cluster model and MC\_MO might enable to calculate these values, and provide an insight into the temperature dependence of them.

**【序】** 水素の核磁気遮蔽定数は水素原子核自身の量子性を反映しており、特に水素結合系ではその影響が強く顕在化する。可観測量としては、重水素置換による変位である H/D 同位体シフトとして現れることが知られており、近年では蛋白質などの大規模分子における水素結合を介した水素移動や電子移動の詳細な機構を知る手がかりとして活用されている。我々は、分子サイズを選ばず効率的に水素原子核の量子効果を取り入れることのできる量子化学計算手法として多成分系分子軌道法 (MultiComponent Molecular Orbital method: MC\_MO) [1]を開発・拡張し、これまでに溶液中の有機小分子や蛋白質の分光物性値に現れる H/D 同位体効果やそれに対応する微細な構造変化の評価に有用であることを実証してきた。本発表では、MC\_MO法を氷、水、水蒸気の核磁気遮蔽定数の解析に適用した結果を報告する。

**【計算詳細】** 計算には MO 法と MC\_MO 法を用い、電子相関の取り込みのために MP2 法を採用した。電子の基底関数には 6-311++G(2d,2p)を、水素原子核には先行研究で軌道指数を最適化した 1s-GTF を採用した。核磁気遮蔽定数の計算には従来の MO 法と同様に GIAO 法を用いた。氷 (Ice Ih) は ONIOM 法を用いてモデル化し、結晶構造から切り出した部分構造のうち中心の 5 分子の電子状態を MP2/6-311++G (2d,2p)レベルで、その周囲を B3LYP/6-31+G(d,p)で取り扱った。液相の水分子の置かれている環境をモデル化する手段として、分極連続体モデル (PCM) および水素結合相手を明示的に扱うクラスターモデルをそれぞれ用いた。

**【結果・考察】** 水の水素の等方性遮蔽値 (isotropic shielding,  $\sigma_{\text{iso}}$ ) と異方性遮蔽値 (anisotropic shielding,  $\sigma_{\text{ani}}$ ) の計算値と実験値を Fig.1、および Table 1 に示す。気相の水分子については、先行研究[2]より、原子核の量子効果 (量子振動) を考慮することで  $\sigma_{\text{iso}}$  と  $\sigma_{\text{ani}}$  がいずれも減少ことが報告されている。MP2 の値と比較することで、MC\_MP2 ではそのような効果を取り入れ、実験値や高精度計算値とよく一致する値が得られていることが確認された。また、MC\_MP2 の計算値は  $C_{2v}$  対称な構造のみに立脚していることから、非対称化された構造のサンプリングを行わずとも実験値の再現は可能であることが示唆された。

氷について水素原子核に量子効果を考慮した遮蔽定数の計算は我々の知る限り本研究が初である。先と同様に MP2 と MC\_MP2 の計算値の比較を行うと、気相よりも大きな  $\sigma_{\text{iso}}$  の減少と、気相とは逆に  $\sigma_{\text{ani}}$  の増大が起きていることがわかる。このことは、固相内の水素結合形成と関連付けることができる。また、その結果として MC\_MP2 の方が実験値により近い値を与えることが確認された。

液相の水については、PCM とクラスターモデルのいずれも実験値と大きく異なる値を与えることがわかった。しかしながら、混合分布モデルの考え方に基づき、2つのモデルの値の線形結合によって実験値を近似することを考えると、やはり MC\_MP2 の方が実験値により近い値を与えうることがわかった (Fig.1)。また、温度が上がるにつれてクラスターモデルのフィッティング重みが減少していくことが明らかになった。このことは、高温では水素結合が減少し、水分子がお互いを分極する寄与のみが残る描像と対応する。今回用いたアプローチは、水溶液系の溶質の水和構造の解析に有用である可能性がある。

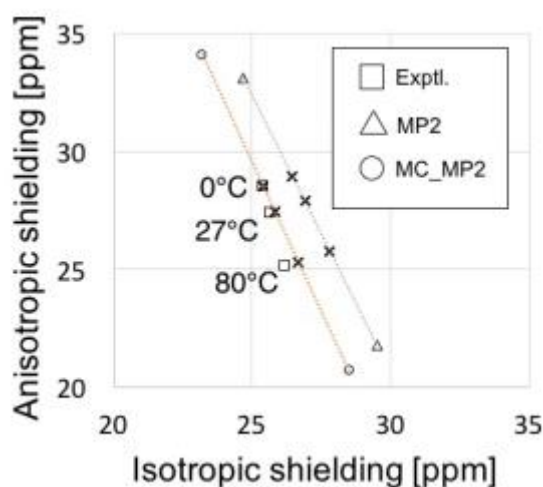
発表当日は、H/D 同位体効果の実験値と計算値の比較についても議論する予定である。

**Table 1.** Isotropic ( $\sigma_{\text{iso}}$ ) and anisotropic ( $\sigma_{\text{ani}}$ ) proton magnetic shielding values of water evaluated by computation (MP2 and MC\_MP2) and experiment [ppm]. High-level theoretical anisotropic value of gaseous water [2] is shown in parenthesis instead of the unavailable experimental value. For liquid water, computational values by PCM / cluster model are shown.

	Gas		Solid (Ice Ih)		Liquid (27°C)	
	$\sigma_{\text{iso}}$	$\sigma_{\text{ani}}$	$\sigma_{\text{iso}}$	$\sigma_{\text{ani}}$	$\sigma_{\text{iso}}$	$\sigma_{\text{ani}}$
MP2	31.0	20.3	25.0	31.9	29.5/24.7	21.8/33.1
MC_MP2	30.1	19.1	22.6	33.0	28.5/23.2	20.7/34.1
Exptl.[3]	30.1	(19.1)	21.1	34.2	25.7	27.4

### 【参考文献】

- [1] M. Tachikawa *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494 (2002).
- [2] J. Vaara, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **109**, 8388, (1998)
- [3] K. Modig, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12031 (2002).



**Fig. 1.** Isotropic and anisotropic proton magnetic shielding values of liquid water.