

## 多成分密度汎関数理論による核の量子揺らぎを考慮した 核磁気遮蔽定数の理論的解析

○日高 愛唯、北 幸海、立川 仁典  
横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科  
(〒236-0027 横浜市金沢区瀬戸 22-2)

### 【緒言】

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をより精密に帰属するためにしばしば第一原理計算による理論的解析が行われる。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が可能であり、その中でも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する有用性を期待できる。本研究において、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に対する核磁気遮蔽定数を系統的に解析した。

### 【方法】

構造最適化計算及び水素核磁気遮蔽定数を解析した。その際、電子相関のみを考慮した MC\_DFTを用い、電子汎関数には B3LYP を用いた。電子の基底関数には、水素分子に対して aug-cc-pVTZ を用いて、その他の分子に対して 6-311++G(3df,3pd)を用いた。水素原子核の基底関数には 1s1p1d GTFを用いた。また、核磁気遮蔽定数は、CSGT法を用いて解析した。

### 【結果】

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、全ての同位体に対して異なる核磁気遮蔽定数の値が得られ、その同位体の核磁気遮蔽定数は実験値の大小関係を定性的に再現した。よって MC\_DFT を用いることで、水素・重水素それぞれの核の量子揺らぎとそれに由来する脱遮蔽の効果適切に反映した核磁気遮蔽定数を得ることができたと考えられる。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。

Table1  $H_2$ , HD,  $D_2$  における H/D 核磁気遮蔽定数とその同位体シフト [ppm]

	$\sigma(H_2)$		$\sigma(HD)$		$\sigma(HD)$		$\sigma(D_2)$
DFT	26.733		-		-		-
MC_DFT	25.175	<	25.215	<	25.553	<	25.585
同位体シフト		0.040		0.338		0.032	
実験値 [3]	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, A. Schafer, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 11051. [2] T. Udagawa, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 244105. [3] P. Garbacz, K. Jackowski, W. Makulski and R. E. Wasylishen, *J. Phys. Chem. A*, 116 (2012) 11896-11904.