

## 数値基底を用いた磁気遮蔽テンソルの計算と NMR 化学シフトの評価

○中川克己

MO BASICS Research (〒223-0062 神奈川県横浜市港北区日吉本町 3-1-1-201)

### 【緒言】

NMR 法では磁場と原子核の磁気モーメントの相互作用による電磁場との共鳴の周波数を測定する。外部磁場により分子中に電子流が誘起され遮蔽磁場が生成されて共鳴周波数が変化するので、基準値からの差 (化学シフト =  $\delta$ ) を介して分子中の原子の配位や運動の様子が分かる。筆者は **DV-X $\alpha$**  法を一般的な外部磁場が存在する場合に拡張し、遮蔽磁場を計算するプログラム **DVNMR** を開発した。**DV-X $\alpha$**  法では基底関数として Hartree-Fock-Slater 方程式を数値的に解いて求めた自然な原子軌道を用いるため精度の高い結果が期待される。また磁場の存在下では MO は一般に複素数の値をとるが、**DV-X $\alpha$**  法では積分を数値的に行うため複素数の MO を含む積分も容易に実行できる。反面  $\delta$  の計算には数値誤差が伴い易い<sup>1)</sup> ので誤差を軽減する工夫がある。

**DVNMR** により第 1~3 周期の原子からなる一連の小分子に対して  $\delta$  と密接に関連する遮蔽定数  $\sigma$  を求め、実測値との比較を行った。

### 【方法】

原子の原子核が、空間的に一様な磁場  $\mathbf{H}_0$  に対応するベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  の原点  $\mathbf{O}$  に位置する場合、**DV-X $\alpha$**  法で用いる実数の原子軌道  $u_r$  は系の固有関数ではないものの、系を記述する適切な基底関数である。しかし原子核の位置が  $\mathbf{O}$  と一致しない場合、 $u_r$  をそのまま基底関数として用いると算出される物理量が原子の位置に対する依存性を持つ。これを防ぐには複素位相因子  $e^{i\alpha\theta}$  を掛けた  $\chi_r = e^{i\alpha\theta} u_r$  を基底関数としなくてはならない。<sup>2)</sup> ここで  $\alpha$  は微細構造定数であり、原子 B の原子核の座標を  $(X_B, Y_B, Z_B)$  とする時  $\theta = \frac{H_0}{2} (xY_B - yX_B)$  である。さらに  $\mathbf{H}_0$  の 1 次の近似の範囲で、Fock 行列の要素  $F_{rs}$  は、原子単位系で

$$F_{rs} = \int \chi_r^* F \chi_s dv = \int e^{i\alpha(\theta_A - \theta_B)} u_r \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv' + Ex - \frac{\alpha H_0}{2} L_B^z \right] u_s dv \quad (1)$$

となる。ここで  $\chi_r$  は原子 A に属する原子軌道、 $\chi_s$  は原子 B に属する原子軌道であり、 $Ex$  は電子の交換相互作用を表す項、 $L_B^z$  は原子 B の原子核の周りの軌道角運動量演算子の z 成分である。(1) の右辺の [ ] 内の第 1 項から第 4 項までは従来の **DV-X $\alpha$**  法で得た結果を利用できる。また第 5 項で  $L_B^z$  は座標に関する微分を含むが、実球面調和関数  $y_{l,m}$  ( $l$ : 角運動量子数、 $m$ : 磁気量子数) には  $L_B^z y_{l,m} = m i y_{l,-m}$  の関係が成り立つので、実際には微分は消えて数値微分に伴う誤差は発生しない。また (1) の被積分関数には複素数の項が含まれるものの数値計算上全く困難はない。(1) の固有値問題を解いて MO として  $\phi_i = \sum_r C_{ir} \chi_r$  が求められる。 $C_{ir}$  は一般に複素数である。厳密にはさらに SCF 計算をすべきであるが、 $\mathbf{H}_0$  の 1 次の近似では  $\rho(r')$  は変化しないので 1 回で計算を終了してよい。磁場が印加され  $\phi_i$  が複素数になると電子は流れ  $\mathbf{j}_i$  を持つ。

$$\mathbf{j}_i = \frac{1}{2i} (\phi_i^* \nabla \phi_i - \phi_i \nabla \phi_i^*) - \alpha \mathbf{A} \phi_i^* \phi_i \quad (2)$$

全占有軌道について (2) の和をとり、さらに Biot-Savart 則を使うと原子核の位置における遮蔽磁場が求められる。(2) の右辺に微分が見られるが、Legendre 陪関数の微分に関する漸化式<sup>2)</sup> を用いると角度成分については微分が回避出来る。本方法は一般に用いられている Ramsey の式<sup>2)</sup> より遠回りにはなるが、物理的な実体が見易く、また  $\mathbf{H}_0$  の 1 次の近似をとる以上の近似は行っていないので一般性のある方法と言える。

遮蔽磁場は一般には外部磁場と異なる方向を向くので両者の比 (遮蔽定数) はテンソル  $\sigma_{rs}$  ( $r, s = x, y, z$ ) となるが、 $\sigma_{rs}$  の対称成分を取り出して対角化した対角成分  $\sigma_{ii}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) によって特徴づけられる。但し液体や気体の試料で観測されるのは等方性成分  $\sigma_{iso} = \frac{1}{3} \sum_i \sigma_{ii}$  である。 $\delta$  は  $\sigma_{iso}$  と  $\delta = -(\sigma_{iso} - \sigma_{iso,ref})$  の様に関係づけられる。 $\sigma_{iso,ref}$  は TMS 等の基準物質の  $\sigma$  である。理論計算の精度評価には  $\delta$  より  $\sigma_{iso}$  の方が使い易いので以下では  $\sigma_{iso}$  を用いて議論を進める。

## 【結果】

計算対象として最近のベンチマーキングの論文<sup>4)</sup> 所載の分子を中心に若干の補充をした。まず DV-X $\alpha$  法によって対象分子の MO を計算した。計算の条件として  $\alpha$  値、well potential 等のパラメーターがあるが、極力正確な MO が得られると考えられる条件を設定した。またサンプル点はエネルギー勾配の計算のために開発した数値誤差の少ない方法<sup>5)</sup> で生成した。得られた MO を使って新たに開発した(1)や(2)式を実装したプログラム DVNMR で  $\sigma_{iso}$  を算出した。

Fig.1 と Fig2 に CH<sub>4</sub>, CFH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>CO の <sup>13</sup>C と <sup>1</sup>H の  $\sigma_{iso}$  の計算値( $\sigma_{iso\_calc}$ )と実測値( $\sigma_{iso\_exp}$ )の対応を示した。<sup>13</sup>C では 10ppm 程度、<sup>1</sup>H では 2ppm 以内の精度が得られた。

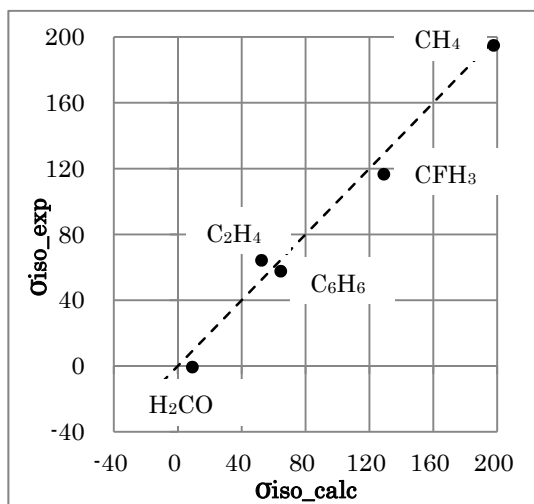


Fig. 1 Calculated  $\sigma_{iso}$  vs experimental  $\sigma_{iso}$  (ppm) of <sup>13</sup>C in small organic molecules.

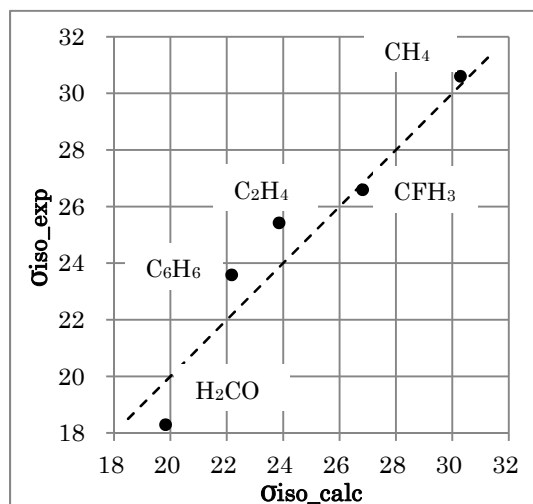


Fig. 2 Calculated  $\sigma_{iso}$  vs experimental  $\sigma_{iso}$  (ppm) of <sup>1</sup>H in small organic molecules.

Table 1 に第 2 周期、第 3 周期のその他の原子を含む分子の計算結果を示す。Basis の欄には使用した基底関数を示す。例えば <sup>17</sup>O では 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> の 5 個の基底関数が用いられている。また実測値( $\sigma_{iso\_exp}$ )の他に、RHF や CCSD(T) で注意深く計算されたベンチマークの値<sup>4)</sup> ( $\sigma_{iso\_RHF}$ ,

|                  |                 | Basis | $\sigma_{iso\_calc}$ | $\sigma_{iso\_RHF}$ | $\sigma_{iso\_CCSD(T)}$ | $\sigma_{iso\_exp}$ |
|------------------|-----------------|-------|----------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| N <sub>2</sub>   | <sup>15</sup> N | 1s-3p | -85.53               | -113.20             | -58.76                  | -61.6               |
| NH <sub>3</sub>  | <sup>15</sup> N | 1s-3p | 265.70               | ---                 | ---                     | 264.54              |
| H <sub>2</sub> O | <sup>17</sup> O | 1s-2p | 337.03               | 328.13              | 337.93                  | 323.6               |
| SO <sub>2</sub>  | <sup>17</sup> O | 1s-2p | -246.67              | -335.59             | -240.32                 | (-231.0)            |
| F <sub>2</sub>   | <sup>19</sup> F | 1s-3p | -222.92              | ---                 | ---                     | -204                |
| CFH <sub>3</sub> | <sup>19</sup> F | 1s-3p | 519.21               | 486.68              | 482.66                  | 470.6               |
| HF               | <sup>19</sup> F | 1s-3p | 427.53               | 414.68              | 420.17                  | 409.6               |
| PN               | <sup>31</sup> P | 1s-4p | 8.21                 | -108.45             | 55.65                   | 53                  |
| HCP              | <sup>31</sup> P | 1s-4p | 340.21               | 339.69              | 390.77                  | 353.05              |
| H <sub>2</sub> S | <sup>33</sup> S | 1s-3d | 742.36               | 711.31              | 739.98                  | (-707.1)            |
| SO <sub>2</sub>  | <sup>33</sup> S | 1s-4p | -233.65              | -395.22             | -195.38                 | (-152.5)            |

Table 1  $\sigma_{iso}$  s calculated by this method and by other methods (See text.) vs experimental  $\sigma_{iso}$  of hetero atoms.

## 参考文献

- 1) T.Helgaker et al, Chem.Rev., **99** (1999), 1, 293-352
- 2) C.P.Slichter, "Principles of Magnetic Resonance" 3<sup>rd</sup> ed., Springer, 1990
- 3) 森口繁一 他, 数学公式Ⅲ, 岩波書店, 1960, p127
- 4) A.M.Teale et al, J.Chem.Phys., **138** (2013), 024111
- 5) K.Nakagawa, Japan patent 2014-182419A (2014.9.29)

$\sigma_{iso\_CCSD(T)}$  も示した。実測値の ( ) 内に示した値は信頼性が低いと判断されている値である。興味深いのは、H<sub>2</sub>O や HCP の場合の様に、必ずしも CCSD(T) の結果が RHF の結果より実測値に近いとは限らない点である。

本方法による結果( $\sigma_{iso\_calc}$ )は、少なくとも RHF の結果と同等の精度を持つと判断されるが実用上十分とは思われない。今後 DV-X $\alpha$  法の MO の計算条件の改善を試みる予定である。さらに原子の配位の判定に有効な原子核のスピン間相互作用を取り込む事も検討している。