

1P108

H₂/HD@C₆₀ フラーレンにおける NMR 核磁気遮蔽定数の 計算

(分子研¹,横浜市大・生命ナノ²)○河津 励^{1,2},立川 仁典²

A computational study for the NMR magnetic shielding constant of H₂/HD@C₆₀ fullerene

(IMS¹, Yokohama City Univ.²) ○Tutomu Kawatsu^{1,2}, Masanori Tachikawa²

【序】

フルーレン内部は限られた体積を持つ疎水空間であり、そこに内包された中性分子は、ほぼフルーレンのみと相互作用すると考えられる。村田らによって合成された水素分子内包フルーレン(H₂@C₆₀)[1]では、水素の NMR 化学シフトやその同位体効果が報告されており、それを利用した実験から、フルーレン外部との相互作用が小さいことが報告されている[2]。本研究では、核の量子効果を含み、同位体効果についても導出可能である第一原理経路積分分子動力学法[3]を用いて、真空、フルーレン様レナード-ジョーンズ力場ケージ内、フルーレン内という三つのモデルに関して核磁気遮蔽定数の計算を行った。経路積分分子動力学法は、量子系のビーズ展開により生成した古典粒子系の分布関数と、本来の量子系の分布関数が等価になることを利用しており、量子系の物理量を従来の古典核近似を用いた手法とほぼ同様の手順により計算する手法である。ビーズ展開した H₂@C₆₀ のスナップショットを図 1 に示す。

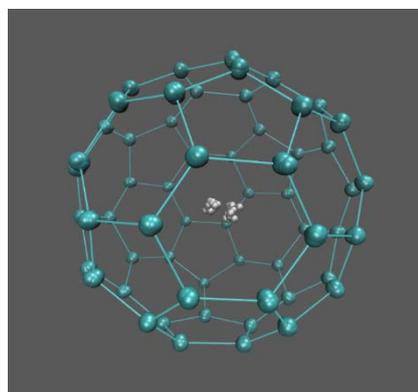


図 1 経路積分法に伴う H₂@C₆₀ のビーズ展開描像。

【計算】

個々の H₂@C₆₀ の経路積分分子動力学計算では、293 K の温度に対応する初期速度をランダムに与えたうえで、時間間隔 0.1 fs/step で 1 ps の平衡化シミュレーションを行ったのち、3 ps の構造サンプリングを行った。このとき温度制御に能勢フーバー鎖を用いることで、293K のカノニカルアンサンブルを生成している。その他の二つのモデルについても、同様の平衡化ののち、各 9 ps のサンプリングを行った。また、三つのモデル全てについて、同様の手順で通常分子動力学シミュレーションを行い、それぞれ、16 ps、72 ps、72 ps のサンプリングを行った。経路積分分子動力学法、お

よび通常の分子動力学法の計算にはこれまでも我々の研究室で使われてきたハウスコードを用いている[4]。シミュレーションで用いる原子間ポテンシャルの計算には Gaussian09 を用いており、計算レベルは B97D/3-21G(p)である。経路積分分子動力学法によるビーズ展開数は 32 個とした。核磁気遮蔽定数は wB97/6-311G(,2pd)(水素), 6-31G(炭素)で、1 fs ごとの構造を用いて計算した。

【結果と考察】

それぞれのモデルを用いて計算した核磁気遮蔽定数を表 1 に示した。計算された核磁気遮蔽定数は、それぞれのモデルに対して異なった値を示している。今回の計算では電子と原子核の間にボルン=オッペンハイマー近似を用いているため、二原子分子である水素分子単体における核磁気遮蔽定数は水素間の結合距離のみの構造分布に依存して決まる。表 1 で真空の水素分子の経路積分分子動力学法による結果(PI)が古典核近似(cia)と比べて、小さいのは、水素結合長が長い方に多く分布を持つことに対応する。これは電荷のない力場ケージ内の水素分子についても同様で、真空中の水素と力場ケージ内の水素の核磁気遮蔽定数の違いは力場に閉じ込められたことによつて、水素結合長の分布が

短い方へ移ったことに対応している。一方で、H₂@C₆₀ の水素の核磁気遮蔽定数は他の二つと比べて際立って大きい。これは、C₆₀ の電子状態の寄与である。その他、H/D 同位体効果の影響や、構造分布と核磁気遮蔽定数の関係についても報告を行う予定である。

Models	H2 (Cla)	H2 (PI)	H2 in VDW cage (Cla)	H2 in VDW cage (PI)	H2@C60 (Cla)	H2@C60 (PI)
NQE for H2	×	○	×	○	×	○
C ₆₀ static	×	×	○	○	○	○
C ₆₀ electronic	×	×	×	×	○	○

Models	H2 (Cla)	H2 (PI)	H2 in VDW cage (Cla)	H2 in VDW cage (PI)	H2@C60 (Cla)	H2@C60 (PI)
Sigma (ppm)	26.470	26.193	26.511	26.250	36.192	35.630
Upper error	0.003	0.005	0.003	0.003	0.010	0.009
Lower error	0.003	0.003	0.004	0.003	0.009	0.007

表 1 各種モデルにおける物理的効果の有無(上)とそれらを用いて計算した水素原子の核磁気遮蔽定数 σ (下)。

参考文献

- [1] K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science* 307, 238 (2005).
- [2] N. J. Turro, A. A. Marí, J. Y.-C. Chen, S. Jockusch, R. G. Lawler, M. Ruzzi, E. Sartori, S.-C. Chuang, K. Komatsu, Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 10506 (2008).
- [3] M. J. Gillan, *The Path-integral Simulation of Quantum Systems*, C. R. A. Catlow et al. (eds.), Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids, 155-188.
- [4] K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* 129, 144310 (2008).