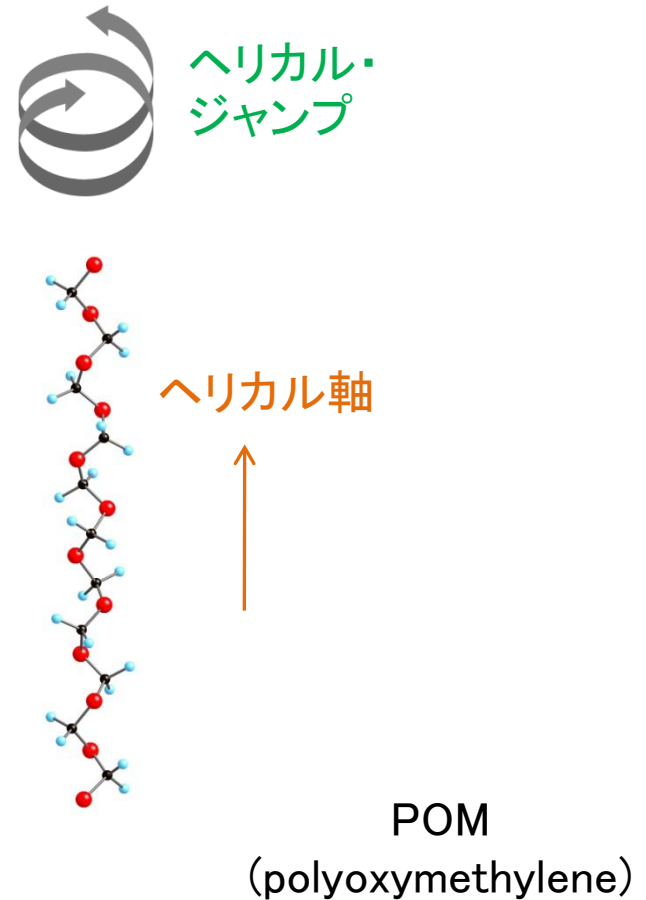


テーマ

固体NMRの計算機実験

固体NMRでは分子の局所的な構造を調べることができます。ここでは、高分子化合物POM (polyoxymethylene) を対象とし、計算機を使用して固体NMRスペクトルの線形解析や量子化学計算を行い、固体NMRで分子ダイナミクスを調べることを体験して頂きます。



体験内容 1

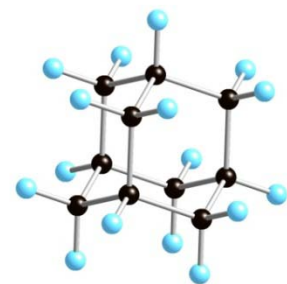
DFT計算

1. 基準物質アダマンタン(ADM)のDFT計算

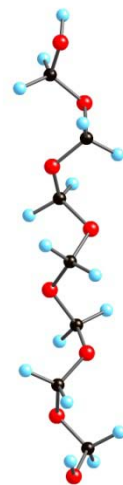
- ✓ ADM ($C_{10}H_{16}$)分子の作成
- ✓ MM(分子力場計算)による構造最適化
- ✓ DFTでの構造最適化(DZ, Large core, LDA)
- ✓ 最適化構造で一点計算(TZ2P, All electron, GGA-BP)
- ✓ NMR化学シフトの参照周波数の計算

2. オキシメチレン(OM(C7))のDFT計算

- ✓ X線による分子構造の読み込み
- ✓ 末端酸素へのH付加
- ✓ その構造で一点計算(TZ2P, All electron, GGA-BP)
- ✓ NMR化学シフトテンソルの算出
- ✓ $\pm 200^\circ$ ジャンプのEuler角の計算



アダマンタン
 $C_{10}H_{16}$



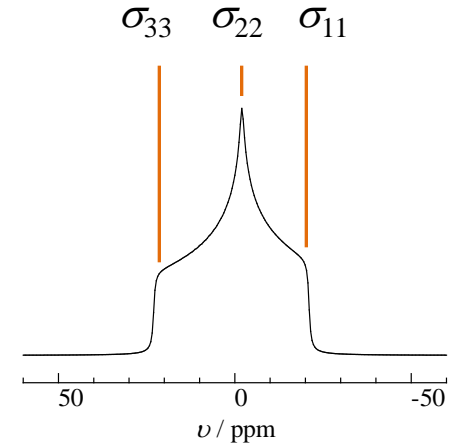
オキシメチレン
 $C_7H_{16}O_8$

体験内容 2

スペクトル・シミュレーション

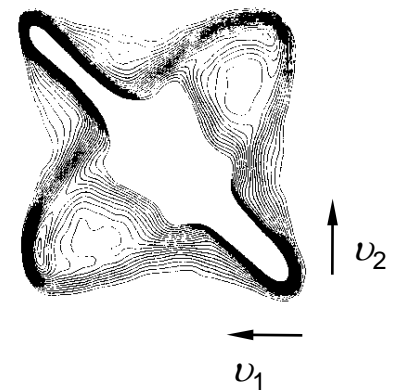
1. 一次元¹³C NMRスペクトル

- ✓ プログラムsim_csaで化学シフト異方性による粉末パターンのシミュレーション
- ✓ テンソル主値とスペクトル線形の関係、実測スペクトルとの比較



2. 二次元¹³C 交換NMRスペクトル

- ✓ プログラム2d_exchange_13cで二次元交換NMRのスペクトル・シミュレーション
- ✓ テンソル配向や交換速度とスペクトル線形の関係、実測スペクトルとの比較
- ✓ POMのヘリカル・ジャンプを確かめる



結果と考察

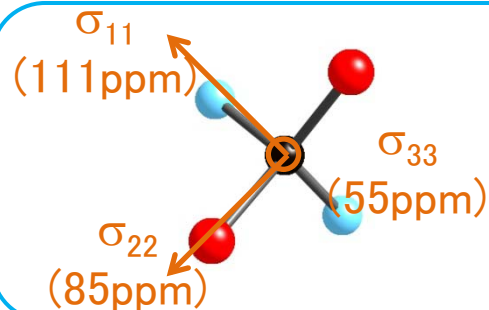


Fig: DFT計算で得られた化学シフトテンソル

実測

(Adv. Magn. Reson. 13, 85 (1989))



シミュレーション

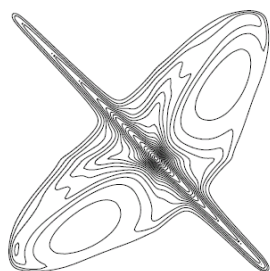


Fig: 二次元交換NMRのシミュレーション

二次元交換NMRのシミュレーションから、POMはHzオーダーの極めて遅いヘリカル・ジャンプをしていることが確かめられた。

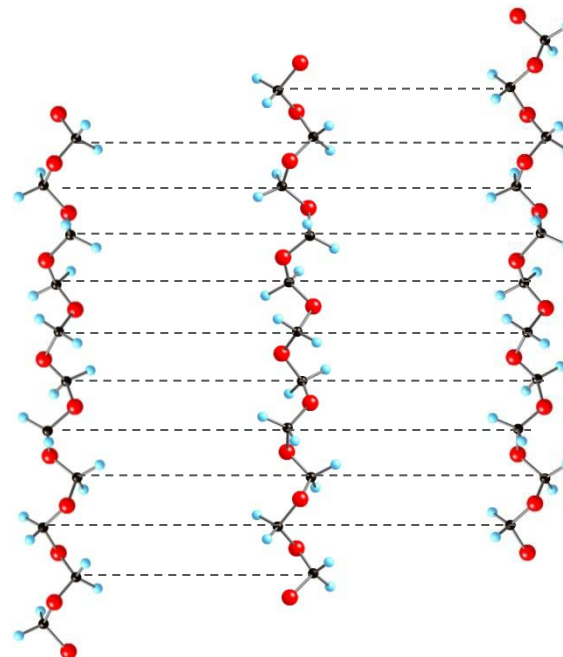
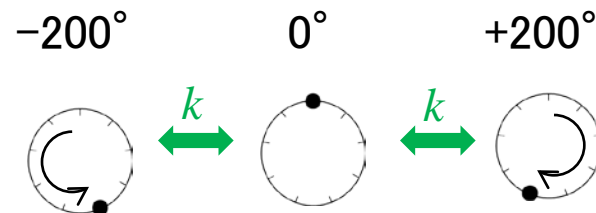


Fig: POMのヘリカル・ジャンプ