

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 19 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350010

研究課題名（和文） 相対論的 SAC-CI を中核とする磁気的分子物性と励起状態反応系に関する理論研究

研究課題名（英文） Quantum-Chemical Study on Magnetic Molecular Properties and Chemical Reactions in Excited States Based on the Relativistic SAC-CI Theory

研究代表者 波田 雅彦 (HADA MASAHIKO)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20228480

## 研究成果の概要（和文）：

本研究プロジェクトの主目的は、重原子を含む化合物において、電子励起状態が関与する化学現象を定量的に解析するための理論的方法として高次相対論を含めたSAC-CI法の開発を進め、例えば、光化学反応の解析、スピナー軌道(SO)相互作用や交換交差など考慮した定量的なエネルギー曲面の記述、など実施することであった。SO-CASSCF法では化学的精度の達成は困難であるため、本研究では、Generalized UHFを参照としたCCSD法からSAC-CI理論と同等の方法GUHF-CCSD-CIによって励起状態を計算する理論を提案し、その計算プログラムを作成した。幾つかの原子の励起エネルギーを計算することでこの理論・方法の精度を検討した。原子の一重項、三重項の最低励起エネルギーを、本方法と、RHFを参照するSAC-CI法と、CASPT2法で計算した。他の計算方法と比較して、本方法GUHF-CCSD-CIが、三重項励起に対する分裂の実験値を格段に良く再現していた。更に、相対論補正が重要となる幾つかの応用計算を実施した。

(i) 冷却分子を用いて新たな量子物性探査を支援するため、MgLi, CaLi, SrLi, BaLi分子における電子基底状態のPESとPDMをCCSD(T)法で求め、 $v=0$ における放射寿命は短いもので22秒であった。これは冷却分子実験の時間スケールに対して十分に長く、物性測定の可能性を示唆した。

(ii) 鉛原子を含んだ5員環化合物Plumboleに、THF、Py、NHCが配位した化合物の芳香族性や、C-NMR、Pb-NMRの特徴について研究した。NICSの観点からは対象分子が芳香属性をもつことを示した。通常は重原子に隣接する軽原子は高磁場シフトするのだが、Pbに隣接するC13-NMRはPbのSpin-Orbit相互作用の影響を受けて低磁場シフトすることを示した。

## 研究成果の概要（英文）：

The main purpose of this project is to make a new theoretical and computational development of the higher-order relativistic GUHF-CCSD-CI method for chemical reactions and chemical phenomena in the electronic excited states, for example, photochemical reactions and fine potential energy surface considering the spin-orbit interaction and the intersystem crossing. In the GUHF-CCSD-CI method, the GUHF orbitals are used as reference and the CCSD is used for the electronic ground state. We finished the computer code of the GUHF-CCSD-CI method, and we applied this code to calculations of the singlet and triplet excited states and checked the accuracy in comparison with the non-relativistic CCSD, SO-CASPT2. The GUHF-CCSD-CI is meaningfully more accurate than the other methods. The SO-CASPT2 is accurate in light elements but not in heavy elements. Further, we carried out some relativistic quantum-chemical calculations for compounds containing heavy-elements.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2010年度 | 4,900,000  | 1,470,000 | 6,370,000  |
| 2011年度 | 4,300,000  | 1,290,000 | 5,590,000  |
| 2012年度 | 3,700,000  | 1,110,000 | 4,810,000  |
| 総計     | 12,900,000 | 3,870,000 | 16,770,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学

キーワード：相対論補正、励起状態、電子相関、芳香族性、Plumbole、冷却分子

1. 研究開始当初の背景

10年ほど前の理論化学者の目標であった「原子周期律表のどの原子を含む化合物に対しても、均一な精度と信頼性を保った電子状態を与えること」は多くの研究者の努力によって概ね達成されたように思える。我々が提案した多電子系における無限次 Douglas-Kroll 法も、その努力のひとつであった。この方法は Rg(Z=111) などの超重原子においても Dirac 法と同等の精度を与える。残された問題は、高精度な相対論を電子相関の方法と結合させ、励起状態の計算を可能とし、磁気的物性と系間交差を含む化学反応へ展開すること、である。電子相関と励起状態に関しては申請者の過去の基盤研究(B)でも視野に入れ、両者を解決する方策として相対論的 SAC-CI 理論に基づく新規な計算コードを開発した。テスト計算が可能な状態まで完成したが応用計算にまでは手が届かず、論文発表には至っていない。本申請の理論面はこの研究の延長線上にある。

2. 研究の目的

まず、多電子系の無限次 Douglas-Kroll 法に基づく generalized UHF 計算をリファレンスにした相対論的 SAC-CI 法を整備する (GUHF-CCSD-CI)。これによって、Dirac 法と同等な精度のハミルトニアンで SAC-CI 理論による励起状態計算が可能となる。物性計算の計算部分を追加する。

磁気的な分子物性は相対論効果が極めて大きく作用するので、相対論レベル依存、基底関数依存が顕著である。重原子・超重原子において安定した計算結果を得るためには、磁場項について再検討する必要がある。基底関数を拡張して magnetic balance をとる方法などは中規模分子で破綻するであろう。Malkin が提示した核磁気モーメントに依存させた基底関数の方法も NMR 計算には重要であるが汎用性に欠ける。この部分に関する解決策を模索し、計算コストとバランスの取れた方策を研究する。少なくとも研究期間内に、NMR 計算と分子磁化率の計算を可能

にしたい。更に可能な範囲で、磁気円二色性 (MCD) スペクトルの計算を、相対論的 SAC-CI の理論枠組みで定式化し、計算コードを追加し、重原子化合物及び高スピン状態の化合物へ応用したい。

3. 研究の方法

相対論的 GUHF-CCSD-CI 法と称する方法は、4成分 Dirac-Coulomb/Breit 法、若しくは、無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 法 + generalized UHF 波動関数、の2種類を参照波動関数として、SAC-CI 理論の枠組を使った電子相関+励起状態理論+磁気物性の計算法である。2電子項積分の変換にやや困難性があるが、この積分変換が完成すれば、CCSD-CI 側は複素数積分と GUHF 参照関数を受け入れるように SAC-CI 理論を変更する。

相対論的 GUHF-CCSD-CI 法は、初めから予想される通り、SAC-CI 法の欠点をそのまま引き継いでいる。しかしながら、一方、SAC-CI 法の励起状態計算への信頼性は絶大である。このトレードがどれだけ旨いくのかテスト計算で確認してみる。ハロゲン化 Hg、Pb 化合物など、スペクトルの高精度な再現が困難であった化合物に適用する。

また、精密な励起状態理論において、SCF の段階からスピン軌道 (SO) 相互作用を含めている理論は私の調べた範囲では皆無である。古い教科書には SO 相互作用を SCF の段階で考慮すると変分的に不安定になるとも記述されているが、それは現在では十分に解決されている。それゆえ我々の方法で SO 分裂などがどの程度正確に表現できるのか、系間交差がどのように記述されるのか、にも注目し、SO-CAS-SCF などと精度比較したテスト計算も実施する。

重原子の NMR 計算には電子相関と相対論の両方が必須であることはよく知られている。電子相関と相対論を考慮した NMR 計算がルーチンワーク的に出来るように計算プログラムを整備したい。「電子相関+相対論」の計算は各所で実施しているのだが、エネルギー計算が主体であり、磁気物性の計算

を実施した報告例は多くない。

重原子や超重原子の2原子分子、例えば  $\text{Au}_2$  や  $\text{Rg}_2$ 、のポテンシャル曲線を計算する。半減期の短い原子の場合、分析化学や同位体化学の研究者も、それら2原子分子の生成メカニズムや電子状態に興味を抱いている。相対論的 SAC-CI 法が完成すれば格好の適用対象である。SO-CAS-SCF と詳細に精度比較する。

#### 4. 研究成果

##### 1. 相対論 GUHF-CCSD-CI の開発

重原子を含む化合物の、電子励起状態が関与する化学現象を定量的に解析するための理論的方法として高次相対論を含めた SAC-CI 法の開発を進めている。例えば、光化学反応の解析において、スピン-軌道 (SO) 相互作用や交換交差など考慮した定量的なエネルギー曲面を記述できる理論は極めて少ない。SO-CASSCF 法では化学的精度の達成は困難である。今年度は幾つかの原子の励起エネルギーを計算することで精度の検討を行った。

次表は各原子の一重項、三重項の最低励起エネルギーである。比較として、RHF を参照する SAC-CI 法と、摂動で SO 項を導入した CASPT2 法を載せた。本手法は実験値や他の計算方法と比較して三重項励起に対する分裂の実験値を良く再現できており、基底関数の検討などは不十分であるが、GUHF-SAC-CI 法が他の方法よりも優れていることを示している。核磁気共鳴スペクトルに関する研究も進めている。

表. 閉殻原子に対する各手法による励起エネルギー (eV)

| atom | $\Psi$<br>H | RHF-SAC-CI<br>DK2-C | CASPT2<br>DK2-AMFI | GUHF-SAC-CI<br>IODK/BP | exptl.  |
|------|-------------|---------------------|--------------------|------------------------|---------|
| Zn   | $^1P_0$     |                     | 3.75992            | 3.88937                | 4.00609 |
|      | $^1P_1$     | 3.93282             | 3.78375            | 3.91330                | 4.02966 |
|      | $^1P_2$     |                     | 3.83208            | 3.95880                | 4.07788 |
|      | $^3P_1$     | 5.86496             | 5.67874            | 5.85926                | 5.79569 |
| Cd   | $^1P_0$     |                     | 3.58881            | 3.63907                | 3.73738 |
|      | $^1P_1$     | 3.82628             | 3.65301            | 3.69981                | 3.80088 |
|      | $^1P_2$     |                     | 3.78699            | 3.83105                | 3.94604 |
|      | $^3P_1$     | 5.40146             | 5.21939            | 5.50217                | 5.41718 |
| Hg   | $^1P_0$     |                     | 4.64849            | 4.89905                | 4.66739 |
|      | $^1P_1$     | 5.14443             | 4.85197            | 5.06792                | 4.88650 |
|      | $^1P_2$     |                     | 5.34975            | 5.46484                | 5.46063 |
|      | $^3P_1$     | 6.71792             | 6.49101            | 6.97458                | 6.70367 |

##### 2. 鉛化合物の励起スペクトルと核磁気共鳴スペクトル

鉛原子を含んだ5員環化合物Plumboleに配位子が結合した化合物Plumbole+ $X_2$  ( $X = \text{THF}, \text{Py}, \text{NHC}$ )の分子物性について研究した。非共有電子対を有する配位子 $X$ が、鉛原子の空軌道  $6p \cdot$  に配位することによって、5員環  $\cdot$  電子が形式的に  $(4n+2)$  個となり芳香族性の発現が期待される。しかしながら、Plumbole+ $X_2$ には明瞭な結合交代が観測され、分子構造的観点から芳香属性は否定された。一方、Plumbole+ $X_2$ のNICS(0)値は、plumbole(13ppm)とplumbole $^{2-}$ (-5 ppm)の中間付近(5~2 ppm)に位置するこ

とから、NICS値の観点からは弱い芳香族性を持つことが示唆される。次に、 $^{207}\text{Pb}$ -と $^{13}\text{C}$ -NMR化学シフトを検討した。計算方法は相対論項を考慮したZORA-DFT法であり、比較の為に非相対論計算も示した。plumbole+ $X_2$  ( $X = \text{THF}, \text{NHC}$ )の化学シフトを下表に示す。

表.  $^{207}\text{Pb}$ -、 $^{13}\text{C}$ -NMR化学シフトの実験値と計算値(ppm)。基準物質はTMSiとTMPb。

|                        | plumbole+THF $_2$ |        |        | plumbole+NHC $_2$ |        |        |
|------------------------|-------------------|--------|--------|-------------------|--------|--------|
|                        | non-R.            | Rela.  | Exptl. | Non-R.            | Rela.  | Exptl. |
| $^{207}\text{Pb}$      | 652.1             | 2566.0 | 5193.5 | -97.6             | 1853.6 | 1793.1 |
| $^{13}\text{C}_\alpha$ | 170.1             | 225.6  | 223.1  | 178.2             | 214.6  | 201.9  |
| $^{13}\text{C}_\beta$  | 181.2             | 193.2  | 179.2  | 179.4             | 184.1  | 172.4  |

非相対論計算との比較から、Pb-NMR化学シフトの相対論効果は極めて大きい。C-NMRに於いても、 $\text{C} \cdot$  が低磁場シフトであるという実験的傾向を相対論計算だけが再現しており、軽原子においても相対論効果は必須であることが解る。重原子に隣接した原子が低磁場シフトする傾向は、重原子効果の一般的傾向と逆であり、注目すべき点である。核スピン-スピン結合定数の  $J(\text{Pb}-\text{C}_\alpha)$  の計算も実施し、実験値と適切に一致することを確認した。更に、励起スペクトルの計算を実施し、磁気許容な励起エネルギーと前述のC-NMR化学シフトに明瞭な相関があることを示した。

##### 3. アルカリ土類金属-Li 分子における永久双極子モーメントと放射寿命の評価

近年、冷却分子を用いて新たな量子物性を探査する研究に注目が集まっている。アルカリ土類金属とリチウム原子の結合した分子(AEM-Li)は、冷却分子形成に優れた特徴を持つ。測定感度を高めるためには、単一量子状態での滞在確率が高い方が望ましい。

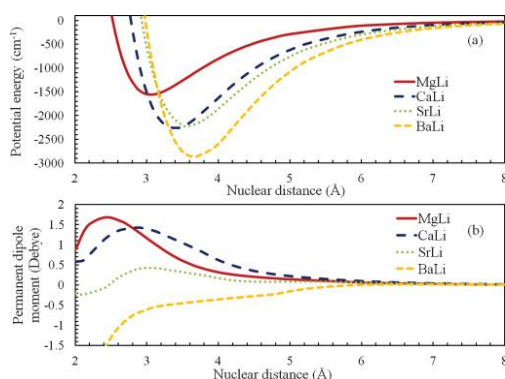


図.  $\text{XLi}$  ( $X = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )の基底状態エネルギー曲線と永久電子双極子モーメント

本研究では、MgLi, CaLi, SrLi, BaLi 分子における電子基底状態の永久双極子モーメント(PDM)とポテンシャル曲線をCCSD(T)法で求めた[3-6, 3-7, 3-8]。そして振動状態を求め放射寿命を計算した。電子基底状態での  $v=0$  における放射寿命は短いもので22秒と求

まった。これは典型的な冷却分子実験の時間スケールに対して十分に長く、これらの分子が測定に有利であることを示した。今後は、相対論的 SAC-CI を用いて精密な励起状態計算を実施して測定実験との共同研究を進める。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

1. Calculations and Electronic Analyses of  $^{55}\text{Mn}$  and  $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Shielding Constants for  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I},$  and  $\text{CH}_3$ ) and  $\text{M}(\text{CO})(\text{NH}_3)_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^+,$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ). H. Tanimura, A. Kitahori, C. Kuzuoka, Y. Honda, M. Hada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **83**, 514-519 (2010).
2. A Hybrid-Type Data Base: Quantum Chemistry Literature Data Base II- New Concept and New Methodology -. K. Takano, N. Koga, T. Matsushita, K. Hashimoto, H. Hosoya, H. Matsuzawa, U. Nagashima, T. Nishikawa, H. Wasada, S. Yamabe, M. Tachikawa, M. Hada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **83**(5), 514-519, 2010.
3. Expectation values in two-component relativistic theories. J. Seino, W. Uesugi, and M. Hada, *J. Chem. Phys.*, **132**(16), 164108(1-9) (2010).
4. Magnetic shielding constants calculated by the infinite-order Douglas-Kroll-Hess method with electron-electron relativistic corrections. J. Seino and M. Hada, *J. Chem. Phys.* **132**(17), 174105(1-8) (2010)
5. Excitation and Circular Dichroism Spectra of (+)-(S,S)-bis(2-methylbutyl) chalcogenides. Y. Honda, A. Kurihara, Y. Kenmochi, and M. Hada, *Molecules*, **15**, 2357-2373, 2010. doi:103390/molecules15042357
6. Ligand effect on uranium isotope fractionations caused by nuclear volume effects: an ab initio relativistic molecular orbital study. Minori Abe, Tatsuya Suzuki, Yasuhiko Fujii, Masahiko Hada, and Kimihiko Hirao, *J. Chem. Phys.*, **133**, 044309 (2010).
7. Relativistic calculations of ground and excited states of LiYb molecule for ultracold photo association spectroscopy studies. G. Gopakumar, M. Abe, B. P. Das, M. Hada, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **133**(12), 124317 (2010).
8. Unique properties and reactivity of high-valent manganese-oxo versus manganese-hydroxo in the salen platform. T. Kurahashi, A. Kikuchi, Y. Shiro, M. Hada, H. Fujii, *Inorg. Chem.*, **49**(14), 6664-6672 (2010).
9. Ab initio study on vibrational dipole moments of  $\text{XH}^+$  molecular ions:  $\text{X} = {}^{24}\text{Mg}, {}^{40}\text{Ca}, {}^{64}\text{Zn}, {}^{88}\text{Sr}, {}^{114}\text{Cd}, {}^{138}\text{Ba}, {}^{174}\text{Yb},$  and  ${}^{202}\text{Hg}$ . Minori Abe, Masatoshi Kajita, Masahiko Hada, and Yoshiki Moriwaki, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 245102 (11pp) (2010).
10. Nuclear Magnetic Shielding and Aromaticity of [18]Annulene and its Quasi-Möbius-Type Analogues Hirota Tanimura, Yasushi Honda, Ken-ichi Sugiura, and Masahiko Hada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **84**(8), 845-854 (2011). (DOI: 10.1246/bcsj.20100257)
11. An Equation-of-Motion Coupled-Cluster Method using Generalized Spin-Orbital Functions Including Spin-Orbit Interactions Takayuki Matsuoka, Shusuke Someno, and Masahiko Hada, *J. Comp. Chem. Japan*, **10** (1), 11-17 (2011) . (DOI: 10.2477/jccj.H2219)
12. Estimated accuracies of pure  $\text{XH}^+$  ( $\text{X}$ : even isotopes of group II atoms) vibrational transition frequencies: Toward the test of the variance in  $m_p/m_e$ , Masatoshi Kajita, Minori Abe, Masahiko Hada, and Yoshiki Moriwaki, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **44**(2), 025402 (7pp) (2011) (doi:10.1088/0953-4075/44/2/025402)
13. Relativistic Effect on  $^{77}\text{Se}$  NMR Chemical Shifts of Various Selenium Species in the Framework of Zeroth-Order Regular Approximation, W. Nakanishi, S. Hayashi, Y. Katsura, M. Hada, *J. Phys. Chem. A*, **115**(31), 8721-8730 (2011). (DOI: 10.1021/jp202278f)
14. Elimination of the Stark shift from the vibrational transition frequency of optically trapped  ${}^{174}\text{Yb}^6\text{Li}$  molecules, Masatoshi Kajita, Geetha Gopakumar, Minori Abe, and Masahiko Hada, *Phys. Rev. A* **84**, Issue2 022507 (6 pages) (2011). DOI: 10.1103/PhysRevA.84.022507
15. Ab initio study of permanent electric dipole moment and radiative lifetimes of alkali-earth-Li molecules, Geetha Gopakumar, Minori Abe, Masatoshi Kajita and Masahiko Hada, *Physical Review A*, **84**, Issue 6, 062514 (7 pages) (2011). DOI: 10.1103/PhysRevA.84.062514
16. Magnetic-field effects in transitions of  $\text{XLi}$  molecules ( $\text{X}$ : even isotopes of group

II atoms)

Geetha Gopakumar, Minori Abe, Masahiko Hada, and Masatoshi Kajita, *Phys. Rev. A* **84**, Issue 4, 045401 (2011). DOI:10.1103/PhysRevA.84.045401

17. Ab initio study on potential energy curves of electronic ground and excited states of  $^{40}\text{CaH}^+$  molecule, Minori Abe, Yoshiki Moriwaki, Masahiko Hada, Masatoshi Kajita, *Chem. Phys. Letters*, 521, pp31-35, (2012). 2011 DOI: 10.1016/j.cplett.2011.11.048

18. Effect of the Axial Ligand on the Reactivity of the Oxidized(IV) Porphyrin p-Cation Radical Complex: Higher Stabilization of the Product State Relative to the Reactant State, A. Takahashi, D. Yamaki, K. Ikemura, T. Kurahashi, T. Ogura, M. Hada, and H. Fujii, *Inorg. Chem.* 51(13), 7296-7305, 2012 (dxdoi.org/10.1021/ic3006597)

19. Accuracy estimations of overtone vibrational transition frequencies of optically trapped  $^{174}\text{Yb}^6\text{Li}$  molecules, Masatoshi Kajita, Geetha Gopakumar, Minori Abe, and Masahiko Hada, *Phys. Rev. A* 85, Issue 6, 062519, 2012 (DOI: 10.1103/PhysRevA.85.062519)

20. Nuclear Magnetic Shielding and Aromaticity of [18]Annulene and Its Quasi-Möbius-Type Analogues, Hirotaka Tanimura, Yasusi Honda, Ken-ichi Sugiura, and Masahiko Hada, *Bull. Chem. Soc. Jpn., Additions and Corrections*, 84(11), 1244-1244, 2012 (doi:10.1246/bcsj.20120271).

[学会発表] (計28件)

1. 阿部穰里、波田雅彦、「原子核体積は化学反応にどれだけ影響するか：同位体分別の量子化学的研究」日本コンピュータ化学会 2010年秋季年会、2010年10月22-23日、長岡技術科学大学
2. 本田康、清野淳司、染野秀介、波田雅彦、「磁気円二色性の相対論的取扱に関する研究」日本コンピュータ化学会 2010年秋季年会、2010年10月22-23日、長岡技術科学大学
3. 松岡登行、染野秀介、波田雅彦、「GUHF波動関数を参照するEOM-CC法によるスピン軌道分裂の計算」日本コンピュータ化学会 2010年秋季年会、2010年10月22-23日、長岡技術科学大学
4. 干場興志郎、山木大輔、藤井浩、波田雅彦、「銅(I)錯体の $^{63}\text{Cu}$ -NMR化学シフト線幅に関する量子化学的研究(2)」日本コンピュータ化学会 2010年秋季年会、2010年10月22-23

日、長岡技術科学大学

5. M. Hada 「Magnetic properties and excited states in the framework of the infinite-order Douglas-Kroll Method」, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), Dec.15-20, 2010, Honolulu, USA
6. Y. Honda, T. Matsuoka, S. Someno, M. Hada 「Calculations of CD/MCD spectra and their relativistic effects」, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), Dec. 15- 20, 2010, Honolulu, USA
7. D. Yamaki, M. Hada 「Paramagnetic  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of Fe-bound cyanide in heme proteins: Model-size dependency」, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), Dec.15-20, 2010, Honolulu, USA
8. M. Abe, Y. Fujii, T. Suzuki, M. Hada 「Ab initio molecular orbital analysis of nuclear volume effects in uranium isotope fractionations」, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), Dec.15-20, 2010, Honolulu, USA
9. M. Abe, M. Kajita, Y. Moriwaki, M. Hada, 「Ab initio study of ground and low-lying excited states of  $\text{CaH}^+$  molecule」, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), Dec.15-20, 2010, Honolulu, USA
10. 梶田雅稔、Geetha Gopakumar、阿部穰里、波田雅彦、「XLi分子の振動遷移周波数の精密計測(XはII族原子の偶数同位体)」日本物理学会第66回年次大会、2011年3月25-28日、新潟大学五十嵐キャンパス
11. M. Hada 「 $^{195}\text{Pt}$ -NMR chemical shifts of platinum porphyrins in the framework of the IODK Method」, Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2011), Jul. 17-22, 2011, Santiago de Compostela, Spain
12. D. Yamaki, K. Hoshiba, H. Fujii, M. Hada, 「Theoretical study of  $^{63}\text{Cu}$ -NMR chemical shift and line width of copper(I) complex」, Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists(WATOC2011), Jul. 17-22, 2011, Santiago de Compostela, Spain
13. S. Someno, J. Seino, T. Matsuoka, M. Hada, 「Excited States in the framework of the generalized UHF coupled-cluster wave function including higher-order spin dependent terms」, Ninth Triennial Congress of the World Association of

- Theoretical and Computational Chemists(WATOC2011), Jul. 17-22, 2011, Santiago de Compostela, Spain
14. 染野秀介、松岡登行、波田雅彦、「スピン依存高次相対論を含むGUHF-CC波動関数を参照とする励起状態計算(2)」第5回分子科学討論会、2011年9月20-23日、札幌コンベンションセンター
15. H. Tanimura, Y. Honda, K. Sugiura, and M. Hada, 「NMR chemical shifts and Aromaticity of Cyclic  $\pi$ -electron Systems」, 9th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE2011), Oct 2-7, 2011, Halkidiki, Greece
16. K. Sugiura, K. Yamashita, M. S. Asano, and M. Hada, 「Syntheses and Photochemistries of Shape Persistent Macrocycles Based on Porphyrin and Pyrene」, 9th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE2011), Oct 2-7, 2011, Halkidiki, Greece
17. 染野秀介、松岡登行、波田雅彦、「スピン依存高次相対論を含むGUHF-CC波動関数を参照とする励起状態計算(3)」日本コンピュータ化学会2011年秋季年会、2011年11月4-5日、福井商工会議所
18. M. Abe, G. Gopakumar, B. P. Das, M. Hada, D. Mukherjee, 「Relativistic molecular calculations for searches of the electron electric-dipole-moment」, 5th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC5), Dec. 9-13, 2011, Rotorua, New Zealand
19. G. Gopakumar, M. Abe, M. Kajita, M. Hada, 「Ab initio study of permanent electric dipole moment and radiative lifetimes of alkali-earth-Li molecules」, 5th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC5), Dec. 9-13, 2011, Rotorua, New Zealand
20. 阿部穰里, G. Gopakumar, B. P. Das, 波田雅彦, D. Mukherjee, 「電子の電気双極子モーメント(EDM)探査のための相対論的分子理論の開発」日本コンピュータ化学会2012春季年会、2012年5月17-18日、東京工業大学大岡山キャンパス
21. 河村俊秋, 阿部穰里, 斎藤雅一, 波田雅彦、「鉛原子を含む芳香族性化合物に関する量子化学的研究」日本コンピュータ化学会2012春季年会、2012年5月17-18日、東京工業大学大岡山キャンパス
22. 河村俊秋, 阿部穰里, 斎藤雅一, 波田雅彦、「鉛原子を含む5員環化合物のNMRスペクトルに関する量子化学的研究」第15回理論化学討論会、2012年5月24-26日、仙台市福祉プラザ
23. T. Kawamura, M. Abe, M. Saito, M. Hada, 「NMR and NICS Calculations of Novel  $\pi$ -Ring Framework Containing Heavy Group-14 Elements」, 14th International Congress of Quantum Chemistry(ICQC2012), June 25-30, 2012, Boulder, USA
24. 阿部穰里、根本佳介、今福裕史、波田雅彦 「同位体の核の体積効果 Born-Oppenheimer 近似補正を考慮する相対論的理論の構築」日本地球化学会年会、2012年9月11-13日、九州大学箱崎キャンパス文系地区
25. M. Abe, G. Gopakumar, B. P. Das, M. Hada, D. Mukherjee, 「Relativistic calculation of effective electric field for electron EDM in molecules」, 6th Fundamental Physics Using Atoms2012, Sep.28-30, 2012, Tohoku University, Japan
26. G. Gopakumar, M. Abe, M. Hada, M. Kajita, 「Ab initio study on ground and excited states of  ${}^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$  and  ${}^6\text{Li}^{88}\text{Sr}$ 」, 6th Fundamental Physics Using Atoms2012, Sep.28-30, 2012, Tohoku University, Japan
27. 豊田泰全、干場興志郎、阿部穰里、崎山博史、波田雅彦、「反強磁性二核コバルト(II)錯体の電子状態に関する理論的研究」日本コンピュータ化学会2012年秋季年会、2012年10月13-14日、山形大学
28. M. Hada, T. Kawamura, M. Abe 「Relativistic Quantum-Chemical Calculations of Heavy-Metal NMR Chemical Shifts and Nuclear Spin-Spin Coupling」, 1<sup>st</sup> International Congress on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN), Oct. 21-26, 2012, Brisbane, Australia

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

波田雅彦 (HADA MASAHIKO)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：20228480

### (2) 連携研究者

長谷川 淳也 (HASEGAWA JUNYA)

京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：30322168

### (3) 連携研究者

藤井 浩 (FUJII HIROSHI)

分子科学研究所・岡崎統合バイオサイエンスセンター・准教授  
研究者番号：80228957