

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620012

研究課題名(和文)1000テスラー級の磁場下における分子物性の量子化学的研究

研究課題名(英文)Quantum-chemical study on molecular properties in strong magnetic field of 1000T

研究代表者

波田 雅彦(Hada, Masahiko)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：20228480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：強力な磁石が作る磁場によって生じる物質の変化を計算できる理論とそのソフトウェアを作成することを目的として研究を進めた。化合物を観測する装置であるNMRなどへの応用を考えている。鉛やウランなどの重原子の電子状態を対象とした研究であるので、相対性理論と量子化学を使った理論・方法が必要である。強い磁場下の化合物を計算するソフトウェアは一部完成して利用できる状態となった。金属錯体や電子系のNMR計算に応用しつつある。また、強磁場下で発生する電子スピンの密度を正確に計算して図表示するソフトウェアも完成した。

研究成果の概要(英文)：We developed a theory and its software to analyze compounds under strong magnetic field. The quantum-chemical calculations of NMR chemical shifts are main objective in this research. We presented a gauge-independent relativistic quantum-chemical method, and higher-order relativistic magnetic term, and developed basis-functions for molecules in strong magnetic field. Further, we developed a software to calculate accurately and illustrate the electron spin density of diamagnetic molecules in strong magnetic field, incorporated with the generalized unrestricted Hartree-Fock method.

研究分野：量子化学

キーワード：磁場 量子化学 NMR 電子スピン密度

1. 研究開始当初の背景

核磁気共鳴装置の磁束密度は20T(テスラー)を超える。この程度の強磁場中で分子構造・分子物性・化学反応性は全く変化しないのであろうか。現在、実験室では100T級の磁場が安定に扱える。10⁵Tといった特殊な宇宙空間の磁場を考えなくても(Lange, Tellgren, Hoffmann, Helgaker, *Science*, **337**,327,2012)、近い将来には、1000T級の磁束密度中での観測や化学実験が実施され、その結果の予測・解析のための精密な量子化学計算が必ず必要になるであろう。

本研究の最初のモチベーションは、核磁気共鳴スペクトルで観測されるNMR化学シフトの磁場依存性(非線形性)である。磁場強度の異なるNMR装置(例えば60MHzと800MHzの装置)では、観測される化学シフトは僅かに異なるはずである。通常分子では観測の誤差範囲であるが(理論による推算: Gameson & Gutowsky, *JCP*, **40**,1714,1964)、装置の強磁場化が進んだとき、及び、スピンの軌道相互作用効果が大きい分子、又は、重原子核などにおいて、磁場強度依存性がどの程度になるかを予測しておく事は、学術的にもNMR観測技術上においても極めて重要である。また、環状電子系の磁気的物性については多くの研究がなされているが、強磁場効果についての研究は殆ど無い。角運動量が完全に消失していない環状分子は強磁場での物性変化が大きいと考えている。強磁場によってエンハンスされる現象、例えば、パリティ対称性破れによるR体とS体のNMR化学シフトの違いも興味ある問題である。それに伴い、電子スピン密度の空間分布を精密に計算することも必要となる。スピン-軌道相互作用によって、電子スピンは方向も含めて磁場下において複雑に分布する。

しかし、磁場下の電子状態理論は未発達である。有限磁場の中に存在する分子の電子状

態や分子物性を高精度に計算できる汎用の量子化学計算ソフトウェアは殆ど存在しない。Gaussian09など著名な量子化学計算ソフトによって計算される磁気的分子物性は、磁場ゼロの極限で摂動論的に計算されており、有限磁場中の分子の計算をしているのではない。磁場ゼロの極限では、Gauge-Including Atomic Orbital (GIAO)などでゲージ原点依存性は簡単に回避できるが、有限磁場では困難が伴う。更に、相対論補正を必要とする場合、波動関数理論ではDouglas-Kroll-Hess (DKH)理論を標準的に使うが、DKH理論へ磁場を導入するとゲージ原点依存性の回避が困難である。厳密に言えば、原子の計算しかできない。Gaussian09のDKH法はこの点を誤魔化している。これらの点を改善しなければ、精密な磁気的分子物性の研究を進めることはできない。

2. 研究の目的

本申請は、1000テスラー級の磁束密度を扱える量子化学的方法を開発し、強磁場下における分子物性や化学反応性の変化を予測することを目的とする。必要となる方法論的な準備は、

(a)有限磁場のゲージ原点依存性の解消、(b)磁場の高次項の導入、

(c)強磁場用基底関数の開発、

の3点である。更に、本研究では相対論補正が必須であるので、

(d)相対論的方法であるDouglas-Kroll-Hess(DKH)法に磁場項を含めるための理論的アイデアを試行する。また、強磁場下で発生する電子スピンの密度を正確に計算して図表示するソフトウェアを完成させる。

本方法の応用研究として、先ず最初に、従来から懸案であったNMR化学シフトの磁場強度依存性を検討する。その後、イオン化エネルギー、環状電子系の磁気的物性の変化について予測・検討を進める。

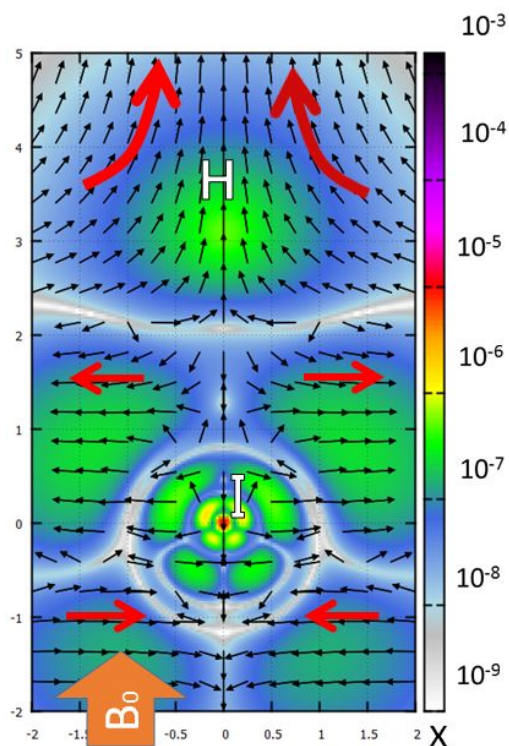
3. 研究の方法

重原子化合物と強磁場効果に多くの興味
が集中しているので、相対論に基づいた理論
と計算プログラムの作成は必須である。先ず、
 B^2 項の相対論化は Yoshizawa, Hada, JCC,
30, 2550, 2009 に於いて提案済みである。こ
の項と組み合わせるためのコーディングが
必要となるが容易であると考えられる。次は
ゲージ原点依存性の問題であるが、標準的な
相対論的ハミルトニアンを与える
Douglas-Kroll-Hess 法は、Resolution Identi-
tity (RI)を使っているので、GIAO によって
ゲージ原点依存性の問題を回避することが
できない。我々は、その解決方法を
CPL,580,145,2013 の中に与えている。

4. 研究成果

上述の計算プログラムを完成させテスト
Rh 錯体などにおいて計算を実施した。高磁
場効果については、計算精度(誤差)と高磁場
効果の両者の切り分けを検討中である。

別途に、高磁場下においてスピン - 軌道相
互作用を考慮した定量的なスピン密度分布
の検討を進めた。



上図はヨウ化水素分子の分子軸方向に磁場

を作用させたときの電子スピンの分布であ
る。スピン - 軌道相互作用を考慮しなければ
発生しないスピン密度が生じており、それら
のスピン相関を観察することができた。この
結果は種々のスピン非線形現象にも応用で
きる。

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 18 件)

1. Theoretical study of the infrared frequencies of crystalline methyl acetate under interstellar medium condition, Radhika Narayanan, Kensuke Inomata, Geetha Gopakumar, Bhalamurugan Sivaraman, Yasunari Zempo, and Masahiko Hada, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **153**, 415-421 (2016). 査読有り, doi:10.1016/j.saa.2015.08.049
2. The functional role of the structure of the dioxo-isobacteriochlorin in the catalytic site of cytochrome cd1 for the reduction of nitrite, Hiroshi Fujii, Daisuke Yamaki, Takashi Ogura and Masahiko Hada, *Chemical Science*, **7**, 2896-2906 (2016). 査読有り, DOI: 10.1039/c5sc04825g
3. The Origin of Relative Stability of Di- μ -oxo M-M Chiral Salen Complexes (M-M = Ti (IV)-Ti(IV), V(IV)-V(IV), Cr(IV)-Cr(IV) and Mn(IV)-Mn(IV)): A Quantum-Chemical Analysis, Radhika Narayanan, Archana Velloth, Takuya Kurahashi, Hiroshi Fujii, and Masahiko Hada, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **89**, 447-454, (2016).
4. Relativistic coupled-cluster calculation of the electron-nucleus scalar-pseudoscalar interaction constant W_s in YbF, A. Sunaga, M. Abe, M. Hada,

- B. P Das. *Physical Review A* (2016) in press. 査読有り
5. Correlating magnetic exchange in dinuclear bis(phenolate)-bridged complexes: A computational perspective, Archana Velloth, Yutaka Imamura, Hiroshi Sakiyama, Masahiko Hada, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, (2016) in press. 査読有り
6. Design of Spin-Forbidden Transitions for Polypyridyl Metal Complexes by Two-component Relativistic Time-dependent Density Functional Theory, Kanno Shouhei, Yutaka Imamura, and Masahiko Hada, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2016) in press. 査読有り
7. Heavy Element Effects in the Diagonal Born-Oppenheimer Correction within a Relativistic Spin-free Hamiltonian, Y. Imafuku, M. Abe, M. W. Schmidt, and M. Hada, *Journal of Physical Chemistry A* **120**, 2150 (2016). 査読有り
8. Ab Initio Study of Nuclear Volume Effects for Isotope Fractionations Using Two-Component Relativistic Methods. Keisuke Nemoto, Minoru Abe, Junji Seino, and Masahiko Hada, *J. Comput. Chem.* **36**(11), 816-820, 2015. 査読有り, (DOI: 10.1002/jcc23858)
9. Dipole polarizability of alkali-metal (Na, K, Rb)-alkaline-earth-metal (Ca, Sr) polar molecules: Prospects for alignment, G. Gopakumar, M. Abe, M. Hada, and M. Kajita, *J. Chem. Phys.* **140**, 224303 (2014). 査読有り, (DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4881396>)
10. Diagonal Born-Oppenheimer Correction Based on Spin-Free Relativistic Hamiltonians”, Y. Imafuku, M. Abe, M. W. Schmidt, and M. Hada, *J. Comp. Chem. Jpn.* **13**(4), 229-232, 2014. 査読有り, (DOI: <http://dx.doi.org/10.2477/jccj.2014-0007>)
11. Application of a Relativistic Coupled-Cluster Theory to the Effective Electric Field in YbF, M. Abe, G. Gopakumar, M. Hada, B. P. Das, H. Tatewaki, D. Mukherjee, *Phys. Rev. A*. **90**, 022501 (5 pages), (2014), 査読有り, (DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.90.022501>)
12. Gauge-origin dependence of NMR shielding constants in the Douglas-Kroll-Hess method, Terutaka Yoshizawa and Masahiko Hada, *Chemical Physics Letters*, **618**, 132-141 (2015). 査読有り,
13. An Ab Initio Study of Nuclear Volume Effects for Isotope Fractionations Using Two-Component Relativistic Methods, K. Nemoto, M. Abe, J. Seino, and M. Hada, *J. of Comp. Chem.* **36**, 816-820 (2015). 査読有り, DOI: 10.1002/jcc.23858.
14. Theoretical Study of Isotope Enrichment Caused by Nuclear Volume Effect, M. Abe, T. Suzuki, Y. Fujii, M. Hada, and K. Hirao, *J. Comp. Chem. Jpn.*, Vol.13, p92-104, **2014**, 査読有り, DOI: 10.2477/jccj.2013-0015
15. Di- μ -oxo Dimetal Core of MnIV and TiIV as a Linker Between Two Chiral Salen Complexes Leading to the Stereoselective Formation of Different M- and P-Helical Structures. Takuya Kurahashi, Masahiko Hada, and Hiroshi Fujii, *Inorg. Chem.* **53**, 1070-1079 (2014). 査読有り, dx.doi.org/10.1021/ic402572h
16. Quantum-Chemical Analyses of Aromaticity, UV Spectra, and NMR Chemical Shifts in Plumbacyclopentadienylidenes Stabilized by Lewis Bases. T. Kawamura, M. Abe, M. Saito,

M. Hada, *J. Comp. Chem.*, **2014**, Vol 35, Issue 11, p 847–853, 2014, 査読有り,

DOI:10.1002/jcc.23556

17. Characterizing the variation in the proton-to-electron mass ratio via precise measurement of molecular vibrational transition frequencies. Masatoshi Kajita, Geetha

Gopakumar, Minori Abe, Masahiko Hada, *J. Mol. Spectroscopy*, Volume 300, p. 99-107, 2014, 査読有り,

(DOI: 10.1016/j.jms.2014.03.009)

18. Test of m_p/m_e changes using vibrational transitions in N_2^+ . Masatoshi Kajita, Geetha Gopakumar, Minori Abe, Masahiko Hada, Matthias Keller *Phys. Rev. A* 89(3), 032509 (1-6)

2014. 査読有り,

(DOI: 10.1103/PhysRevA.89.032509)

〔学会発表〕(計4件)

1. Masahiko Hada (首都大学東京), “Relativistic Quantum-Chemical Calculations of Equilibrium Constants in Isotope Exchange Reaction of Metal Complexes”, 1st Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia (SPARCA 2015), Taipei, Taiwan, February 8–11, 2015.

2. 波田 雅彦 (首都大学東京), 「相対論的量子化学を基礎にした化学現象の精密解析」、第5回 CMSI 研究会、東北大学 片平キャンパス(宮城県仙台市)、2014年12月8日–10日

3. Masahiko Hada (首都大学東京), “Nuclear volume effect in equilibrium constant of isotope exchange reaction”, 2nd Working Group Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS), L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, June 5–7, 2014.

4. 阿部 穰里, G. Gopakumar, 波田 雅彦, B. P. Das, 舘脇 洋, D. Mukherjee (首都大学東京,

Indian Institute of Astrophysics, Indian Association for the Cultivation of Science), 「Application of a Relativistic Coupled-Cluster Theory to the Effective Electric Field in YbF」、第17回理論化学討論会、名古屋大学 東山キャンパス(愛知県名古屋市)、2014年5月22日–24日

〔図書〕(計1件)

1. 波田 雅彦, 「2章 量子化学の錯体化学への展開、3節 金属錯体の核磁気共鳴理論」、金属錯体の量子・計算化学 (錯体化学会選書)、三共出版、129(pp 160-177)、(2014) (ISBN : 978-4-7827-0709-8).

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.comp.tmu.ac.jp/qc/>

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) 研究分担者
(3) 連携研究者

阿部 穰里 (ABE MINORI)
首都大学東京・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：60534485