

平成 21年 5月 18日現在

研究種目：基盤研究（C）  
研究期間：平成 18 年～平成 21 年  
課題番号：18550003  
研究課題名（和文） 相対論的効果を考慮した核磁気共鳴スペクトルパラメーターの理論計算

研究課題名（英文） Relativistic calculation of NMR spectrum parameter

研究代表者

福井 洋之 (FUKUI HIROYUKI)  
北見工業大学・工学部・教授  
研究者番号：30002041

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・4601

キーワード：相対論的効果・NMR・化学シフト・Dirac 方程式・小成分消去法・2成分方程式

### 1. 研究計画の概要

NMR は、ある特定の原子核の共鳴線の位置（化学シフト）と分裂状態（スピン結合）を調べることによって、その原子核のまわりの電子構造を解明する分光装置である。今日、NMR の応用は、多岐にわたっており、使用される原子核も、従来の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  核の他に、種々の核種におよんでいる。しかし、とくに重い原子核を含む系では、実験スペクトルのみで化学シフトやスピン結合定数などの NMR 定数を決定することは容易ではない。このような系では、類似した化合物でも NMR 定数が大きく異なっており、経験則が適用できないからである。そこで、NMR 定数を量子力学に基づいて正確に計算し、測定したスペクトルと比較することが必要となる。原子番号が 30 以上の重い原子を含む分子では、化学シフトやスピン結合定数に相対論的効果が現れる。そこで、相対論的効果を含んだ NMR 定数の量子化学計算を行うことが必要になる。本研究の目的は、NMR 定数の相対論的効果を計算することである。

### 2. 研究の進捗状況

NMR の化学シフトに対する相対論的効果

を計算する方法として、当初 2 成分法を用いたが、発散的な項が生じ、2 成分法は適当な方法ではないことが分かった。現在、4 成分法で計算するためのプログラムを作成している。

### 3. 現在までの達成度

初期の目的である 1. 化学シフトの相対論的計算、2. スピン結合定数の相対論的計算のうち、2 のスピン結合定数の相対論的計算はまだ手を付けていない状態である。1 の化学シフトの相対論的計算は、約半分が終了している。

### 4. 今後の研究の推進方策

今までは、Dirac 方程式から小成分を消去する 2 成分法を用いて、化学シフトの相対論的計算を行ってきた。このとき、singular な演算子による発散的な積分が現れ、非現実的な計算結果になった。そこで、原子核を点電荷で近似する代わりに、原子核に広がりを持たせる有限核モデルを用いたところ、計算結果は著しく改善され、現実的な計算値になった。しかし、それでもなお計算結果には、発

散的な傾向が残っている。この計算値の発散的な傾向は、2成分法を用いることによってもたらされる困難であると考えられる。そこで、今後は、小成分を消去せず、4成分のままで計算することにした。その際、小成分を展開するための基底関数に kinetic balance だけではなく、外部磁場による magnetic balance の項も付け加えることにした。また、計算結果のゲージ依存性を除くために、大成分の基底関数にゲージ不変関数 (GIAO) を用いることにした。

#### 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 4 件)

S. Hamaya, H. Maeda, M. Funaki, and H. Fukui, "Relativistic calculation of nuclear magnetic shielding tensor using the regular approximation to the normalized elimination of the small component. III. Introduction of gauge-including atomic orbitals and a finite-size nuclear model", J. Chem. Phys., 査読有、129, 224103 1-10 (2008).

Y. Ootani, H. Maeda, and H. Fukui, "Decoupling of the Dirac equation correct to the third order for the magnetic perturbation", J. Chem. Phys., 査読有、127, 084117 1-7 (2007).

H. Maeda, Y. Ootani, and H. Fukui, "Relativistic calculation of nuclear magnetic shielding tensor using the regular approximation to the normalized elimination of the small component. II. Consideration of perturbations in the metric operator", J. Chem. Phys., 査読有、126, 174102 1-6 (2007).

Y. Ootani, H. Yamaguti, H. Maeda, and H. Fukui, "Relativistic calculation of

nuclear magnetic shielding tensor including two-electron spin-orbit interactions", J. Chem. Phys., 査読有、125, 164106 1-4 (2006).

[学会発表] (計 1 件)  
濱屋悟、福井洋之、"核磁気遮蔽テンソルの相対論的計算"、第2回分子科学討論会、2008年9月26日、福岡

[図書] (計 1 件)  
H. Fukui, Theoretical Aspects of Spin-Spin Couplings, Specialist Periodical Reports on Nuclear Magnetic Resonance, 37, 124-144 (2008)

[産業財産権]  
○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]  
なし