

氏 名	ふく だ りょう いち 福 田 良 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2244 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Relativistic quantum chemistry for the magnetic properties of Molecules including heavy elements (相対論的量子化学による重原子を含む分子の磁氣的性質に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 辻 博 教 授 榊 茂 好 教 授 北 川 進

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、重原子を含む分子の磁氣的性質を研究するための相対論的電子状態理論を開発し、その理論を様々な分子の NMR 磁気遮蔽定数と化学シフトに応用した研究をまとめたものであり、序章、第 1 部、第 2 部、第 3 部からなっている。

序章では、本論文の研究の背景や関連する研究等について触れ、第 1 部から第 3 部を要約している。

第 1 部は 1 章で構成されており、4 成分の相対論 Dirac-Fock 法により磁気遮蔽定数を研究する方法を提案し、 XH_2 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 分子のプロトンと重原子の遮蔽定数に応用している。相対論効果は Se および Te で各々全遮蔽定数の 10%, 21% に相当し、重原子の遮蔽定数に相対論的效果が不可欠であることが示された。また、重原子では 4 成分のうち小さい成分の寄与も重要であり、その寄与を十分に記述できることが擬相対論に必要な条件であることが示された。

第 2 部は 4 章で構成されており、幅広い分子の磁氣的性質の計算に応用可能な擬相対論的ハミルトニアンとそれに基づく分子軌道理論の開発について述べている。この理論が Dirac 方程式の良い近似であることを確認し、重原子を含む分子系に広く応用した研究をまとめている。

第 2 章では、電子の軌道、スピン核運動量に起因する磁氣的な相互作用を記述するために必要な相対論的分子軌道法について考察し、それが Generalized UHF 分子軌道法に等価であることを示している。また、NMR 化学シフトに対する相対論効果に関する研究成果をまとめている。

第 3 章では、Dirac 理論に対する良い近似である Douglas-Kroll-Hess (DKH) の擬相対論を磁場下に拡張し、磁氣的性質に対する擬相対論を導出している。また、核近傍の性質をより良く記述するための有限核モデルを導入している。この理論を原子系の磁気遮蔽定数に応用し、4 成分の Dirac-Fock 法の結果を精密に再現することを確認した。重原子の遮蔽定数が、この方法で導入した磁氣的相互作用における相対論的效果に起因することを示した。この方法が、軽い原子核から重い原子核に亘るすべての核種の NMR に対する重原子効果を精度良く記述できることを示した。

第 4 章では、第 3 章で開発した擬相対論を分子系の磁気遮蔽定数に応用している。有限基底関数による計算の場合には、ベクトルポテンシャルの原点依存性（ゲージ依存性）が問題となるが、Gauge-including atomic orbital (GIAO) を導入し、ゲージに依存しない相対論的な方法を開発した。この方法を、ハロゲン化水素や水銀を含む分子に応用した。 ^{199}Hg 化学シフトでは、非相対論では重ハロゲンの高磁場シフトが再現されないが、この方法により始めて擬相対論で再現することに成功した。

第 5 章では、様々なハロゲン化メチルの ^{13}C -NMR 化学シフトについてスピン軌道相互作用 (SO) を含む分子軌道法 SO-GUHF 法を用いて研究している。重ハロゲン置換による高磁場シフトの起源がスピン軌道相互作用であることを示した。

第 3 部は 3 章で構成されており、磁氣的性質に対する擬相対論的電子相関法の開発とその応用の研究がまとめられている。

第 6 章では、第 2 部で導入した擬相対論的分子軌道法を基に、二次の摂動論で電子相関の効果を考慮した方法を提案して

いる。この方法を ^{125}Te 磁気遮蔽定数に応用し、実験値を理論的に再現することに始めて成功し、実験値の信頼性と理論の精度を確認した。また、 ^{125}Te の NMR 化学シフトが 5p 軌道の正孔による常磁性項に支配される p-ホールメカニズムで説明され、配位子の電気陰性度が化学シフトを決めることを示した。

第7章では、スズとテルルのメチルハライドの ^{199}Sn -および ^{125}Te -NMR 化学シフトを第6章で提案した方法を用いて研究している。重ハロゲンの相対論的效果によって、スズ化合物では高磁場シフトが、テルル化合物では低磁場シフトが見られたが、この傾向の違いが分子の化学結合の性質によって説明できることを示した。

第8章では、 ^{199}Sn -および ^{209}Pb -NMR 化学シフトの相対論的效果について述べられている。スズと鉛のメチル化合物では、塩素の置換に対して U 字型の依存性が観測されるが、スズ化合物の U 字型依存性の起源は、価電子 5p 軌道の常磁性項に由来し、鉛化合物では、鉛の相対論的效果に由来することが示された。この鉛の相対論的效果は電子相関と強くカップリングする例であり、第6章で提案した方法が重原子の NMR 化学シフトの研究に広く有用であることが示されている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、重原子を含む分子の磁氣的性質を記述するために必要な相対論的量子化学の理論を開発し、その理論を様々な分子の NMR 磁気遮蔽定数と化学シフトの研究に応用したものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 分子の磁氣的性質には相対論効果が重要であり、そのため Dirac 方程式を正確に解くことが重要である。本論文ではまずその Dirac 方程式の良い近似として、幅広い分子の磁氣的性質の計算に応用可能な擬相対論的ハミルトニアンとそれに基づく分子軌道理論を開発した。この新たな擬相対論的分子軌道法の結果を、比較可能な系で Dirac 方程式の結果と直接比較し、この理論が Dirac 方程式の良い近似であることを確認した。

2. この理論を水銀核の NMR 化学シフトに応用し、水銀のような重原子には相対論効果が非常に重要であり、この理論によってこれまでの理論結果を大きく改善し、実験値を良く再現する結果が得られることを示した。この理論は GUHF 分子軌道法の形に書かれ、軽い原子核から重い原子核に亘るすべての核種の NMR に対する重原子効果を精度良く記述できることを示した。

3. この方法に基づいて、電子相関の効果を考慮した方法を開発し、 ^{125}Te , ^{119}Sn , ^{207}Pb NMR 化学シフトの研究に応用し、実験値を精度良く再現した。特にテルル化合物についてはその磁気遮蔽定数の絶対値を研究し、これまで理論的に提唱されていた値を大幅に改善し、実験的に提案されていた磁気遮蔽定数の値を良く再現することから、実験値の正確さを支持する結果となった。化学シフトの機構に関しても、相対論的電子構造理論より、新たな見地を提案した。重原子の化学シフトでは、常磁性項とフェルミコンタクト項が化学シフトを決定し、これらの項と置換基効果の関係を電子状態理論より明らかにした。

以上、本論文は、重原子を含む分子の磁氣的性質を研究するための相対論的電子状態理論を新たに提案し、その理論を様々な分子の NMR 磁気遮蔽定数と化学シフトの研究に応用することにより、分子の磁氣的性質における相対論的效果の知見を深めたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年1月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。