

# NMR 化学シフトの精密計算と電子 EDM 探査を目指した 相対論的量子化学計算

(東京都立大学) 波田 雅彦

hada@tmu.ac.jp

最近では、重原子を扱う標準的な量子化学計算に於いては何らかの相対論補正が加えられている。然し、分子物性の計算については相対論補正は未だ完成とは言い難く、特に、磁性のような相対論そのものを起源とする物性については高次の相対論項が必要となる場合がある。本発表では、相対論と密接に関連する化学現象である重原子の NMR 化学シフトと電子の電気双極子モーメントを観測する為に必須となる有効内部電場の計算について、その相対論効果に関する方法と解析結果について述べる。

## 1. NMR 化学シフト

重原子のスピン-軌道相互作用によって発生するスピン密度によって隣接する軽原子の NMR 化学シフトが変化することは古くから知られており、最近では HALA 効果として議論されている。一方、重原子 NMR 化学シフトは図 1 に示すように、非相対論では再現が困難であり、低次の相対論補正も破綻する。2 次の Douglas-Kroll (DK) 法 ● でようやく定性的な再現に成功した。無限次 Douglas-Kroll (IODK) 法では更にその定量性が改善できることが示された。原子核周辺の波動関数の記述が正確になったことにより、スピン軌道相互作用が改善されたことによる効果が大きい。

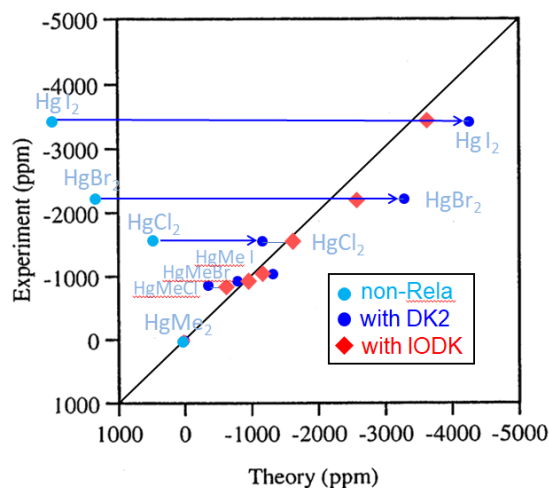


図 1. Hg-NMR 化学シフト-計算方法と精度の比較

## 2. 有効内部電場の計算

重原子を含む二原子分子を用いた Charge-Parity (CP) 対称性破れの探索実験が盛んに行われている。CP 対称性の破れに起因して電子の電気双極子モーメント (電子 EDM)、スカラー・擬スカラー (S-PS) 相互作用が、実験で観測可能なエネルギーオーダーで存在することが予言されている。これらの相互作用の増幅因子である有効電場 ( $E_{\text{eff}}$ )、S-PS 係数 ( $W_s$ ) は、相対論的量子化学計算でのみ求めることができ、これらの高精度計算が求められている。Dirac-CCSD 法などを用いた  $E_{\text{eff}}$  や  $W_s$  を計算し、これの値が単純に原子番号  $Z$  の順番に変化せず、電子状態によって増減することを示した。また、QED 効果が数%と小さいことも示した。