

## SAC/SAC-CI 法による円二色性スペクトルの理論的研究

(量子化学研究協会<sup>1</sup>, 京大院工<sup>2</sup>, 京大院理<sup>3</sup>)○宮原 友夫<sup>1, 2</sup>, 長谷川 淳也<sup>1, 2</sup>, 中辻 博<sup>1, 2</sup>, 杉山 弘<sup>3</sup>

**【序】** 円二色性(CD)スペクトルは光学活性分子の吸収帯の帰属に対し、有用な情報を与えてくれる。しかしそのスペクトルの形状は一般に複雑で、その解釈は難しく経験が必要である。DNA や RNA のような複雑な分子の構造決定にも CD スペクトルが用いられているが、その理論的考察はほとんどない。SAC/SAC-CI 法[1]は基底・励起状態を高精度で求めることができる信頼できる理論であり、多くの吸収スペクトルを解明してきた。最近 CD スペクトルの計算も可能となり、吸収帯の状態を解明できるようになった。本研究では SAC/SAC-CI 法を用いて、様々な光学活性分子の CD スペクトルを計算し、各吸収帯の励起状態を明らかにする。

**【理論】** CD の旋光強度は Rosenfeld[2]によって導かれた(1)式(length)または(1)式を展開した(2)式(velocity)によって求めることができる。

$$R_{0n}^l = \text{Im} \left\{ \langle 0 | \hat{r} | n \rangle \langle n | \hat{m} | 0 \rangle \right\} \dots (1) \quad R_{0n}^v = \text{Im} \left\{ \frac{\langle 0 | \nabla | n \rangle \langle n | \hat{m} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \right\} \dots (2)$$

(1)式の遷移双極子モーメント部分はゲージに依存しないが、磁気双極子モーメント部分はゲージに依存する。Hypervirial 定理を用いて、ゲージに依存する項を相殺すると、ゲージに依存しない(2)式に変換することができる。(詳細は参考文献[3]) 本研究では SAC/SAC-CI 法を用いて得られた基底、励起状態の波動関数を(2)式に代入することにより、CD の旋光強度を求めた。

**【結果】** Table 1 は(R)-methyloxirane でゲージ原点を分子の重心(Z=0.0Å)に置いたときと 100Å シフト(Z=100.0 Å)させたときの Length と Velocity の旋光強度の違いを示している。Length の計算では、絶対値だけでなく、符号も変わり、信頼できる結果が得られない。一方 Velocity ではゲージ原点とは無関係に同じ値になる。このように Velocity の計算ではゲージ原点の場所を気にする必要がなく、DNA のような複雑な生体分子への応用が容易になる。

Table 1 SAC-CI results of (R)-methyloxirane

	SAC-CI						Expt. <sup>a</sup>		
	EE <sup>b</sup>	Osc <sup>c</sup>	Rot <sup>d</sup> (Z=0.0Å)		Rot <sup>d</sup> (Z=100.0Å)		nature	EE <sup>b</sup>	Rot <sup>d</sup>
			Length	Verocity	Length	Verocity			
1	7.02	0.0087	-10.2528	-10.9735	3.8350	-10.9735	$\pi \rightarrow$ ryd-3s	7.08	-12.5
2	7.42	0.0100	-0.8958	-1.0157	-2.3484	-1.0157	$\pi \rightarrow$ ryd-3p		
3	7.48	0.0158	5.3549	5.2376	-32.0254	5.2376	$\pi \rightarrow$ ryd-3p		
4	7.67	0.0112	1.8980	2.1076	18.0443	2.1076	$\pi \rightarrow$ ryd-3p	7.7	5.9
5	7.85	0.0043	6.6438	7.7420	0.8239	7.7420	$\sigma \rightarrow$ ryd-3s		
6	8.39	0.0047	-0.8264	-1.8091	2.7451	-1.8091	$\sigma \rightarrow$ ryd-3p		
7	8.44	0.0293	-9.9709	-8.9756	56.5058	-8.9756	$\sigma \rightarrow$ ryd-3p	8.35	-4.1
8	8.52	0.0020	-4.6979	-4.9544	-23.3448	-4.9544	$\sigma \rightarrow$ ryd-3p		
9	8.64	0.0060	1.2102	1.3491	3.6837	1.3491	$\pi \rightarrow$ ryd-3d		

<sup>a</sup> See figure 1. <sup>b</sup> Excitation energy (eV) <sup>c</sup> Oscillator strength (au) <sup>d</sup> Rotational strength ( $10^{40}$  cgs)

Figure 1,2 は(R)-methyloxirane と(2S,3S)-dimethyloxirane の実験の UV, CD スペクトルを

SAC-CI 法による計算スペクトルと比較している。SAC-CI 法の結果は実験スペクトルをよく再現していることがわかる。(R)-methyloxirane のピークの主配置は Table 1 に載せてある。最初のピークは 3s rydberg への励起、次のピークは 3p rydberg への励起、最後のピークは 3p+3d rydberg への励起である。(2S,3S)-dimethyloxirane も同様の主配置になっている。当日はこのような有機分子に加えて、生体分子の一種である核酸の CD スペクトルの解析結果も報告する。

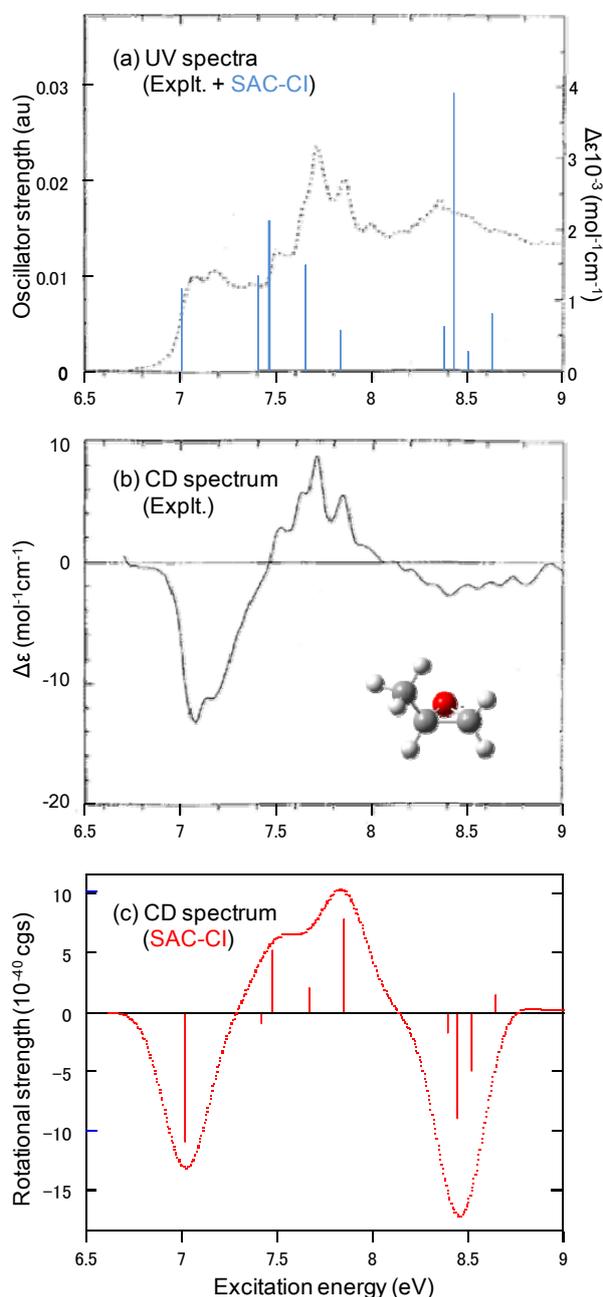


Figure 1 (a) Experimental and SAC-CI UV spectra, (b) experimental CD spectrum, and (c) SAC-CI CD spectrum of (R)-methyloxirane. (Experimental UV and CD spectra : A. Breest, et. al. Mol. Phys. 82, 539 (1994))

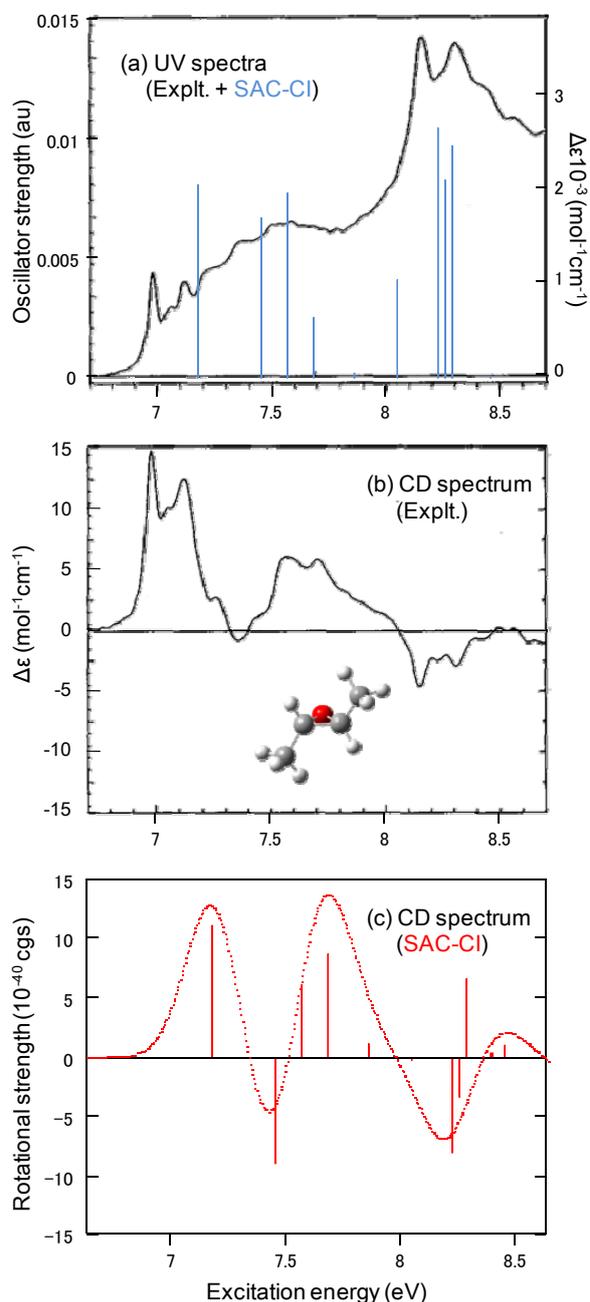


Figure 2 (a) Experimental and SAC-CI UV spectra, (b) experimental CD spectrum, and (c) SAC-CI CD spectrum of (2S,3S)-dimethyloxirane. (Experimental UV and CD spectra : M. Carnell, S. Gimme, S. D. Peyerimhoff, Chem. Phys. 179, 385 (1994))

## 【参考文献】

- [1] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 59, 362 (1978); 67, 329, 334 (1979) [2] L. Rosenfeld, Z. Phys. 52, 161. (1928) [3] M. Pericou-Cayere, M. Rerat, A. Dargelos, Chem. Phys. 226, 297, (1998).