

○本田 康、波田雅彦

首都大学東京理工学研究科 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

【はじめに】円二色性や旋光性などの旋光現象は、光学活性分子の重要な特性のひとつであり、スペクトルの解析や絶対配置の決定などに重要な役割を果たしている。旋光現象は一般に複雑な分子になるほど実験的解析が難しく、したがってその解析には理論的研究が必要不可欠といえる。また重原子を含む分子では、旋光現象において相対論的効果が大きくなると予想されるものの、そのような研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、相対論的GUHF/SECI法およびGUHF/MP2法を用いて、重原子を含む分子の円二色性と旋光角の計算を行い、非相対論的計算との比較や解析を行った。

【理論】円二色性スペクトル強度を表す旋光強度  $R_{ge}$  は次の式で表される。

$$R_{ge} = \text{Im} \langle \Psi_g | \hat{m} | \Psi_e \rangle \cdot \langle \Psi_e | \hat{\mu} | \Psi_g \rangle$$

ただし、 $\Psi_g, \Psi_e$  はそれぞれ基底、励起状態波動関数、 $m, \mu$  はそれぞれ電気、磁気モーメント演算子である。また旋光角  $\phi$  は zero-frequency limit 近似では

$$\phi = \frac{16\pi^3 N \nu^2}{c^2} \frac{hc}{3\pi} \text{Im} \left\langle \left( \frac{\partial \Psi_g}{\partial \mathbf{F}} \right)_0 \left| \left( \frac{\partial \Psi_g}{\partial \mathbf{B}} \right)_0 \right. \right\rangle$$

と表される。ただし、 $\mathbf{F}, \mathbf{B}$  は電場と磁場であり、 $N$  は分子数、 $\nu$  は光の振動数を表す。本研究では波動関数を相対論的に計算することにより旋光性の相対論的効果を取り込む。

【結果】非相対論的および相対論的 GUHF/SECI 法によるクロロフルオロヨードメタン (CHCIFI) の CD スペクトルの計算結果を右図に示す。相対論的計算には 2 次の Douglas-Kroll-Hess ハミルトニアンに Breit-Pauli 型 2 電子 SO 項を加えたものを採用し、基底関数に TZP を用いた。 $\sigma^*(\text{C-H,C-F})$  への励起に対応する  $95000 \text{ cm}^{-1}$  付近の 2 つの大きなピーク (a), (a') は相対論による影響が小さい一方、 $\sigma^*(\text{C-Cl,C-I})$  への励起に対応する  $110000 \text{ cm}^{-1}$  付近の大きなピーク (b) は相対論的効果により大きく変化し、あらわに対応するピークが消失していることがわかる。これは三重項状態への CD 強度の分散のためと考えられる。当日は、旋光角の計算結果とその相対論的効果についても議論する予定である。

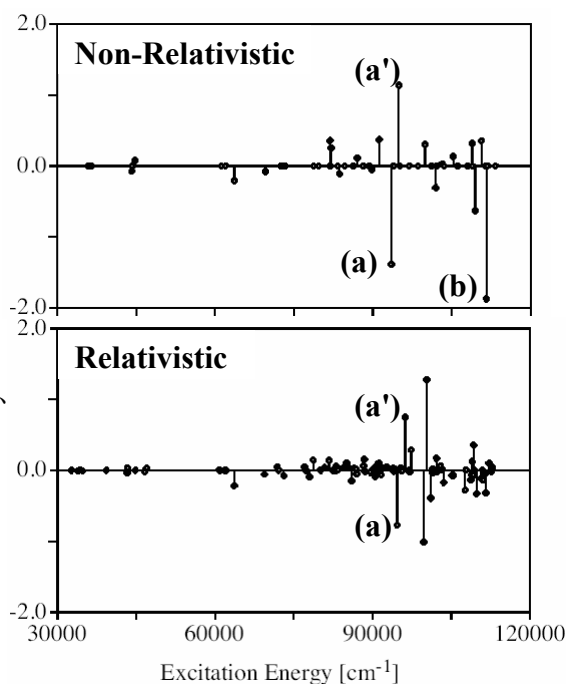


Figure. CD spectra calculated by the GUHF/SECI method for CHCIFI.