

# 密度汎関数法の振動分光学への応用

(広島大院理) ○吉田 弘・松浦博厚

1. 目的 密度汎関数法(DFT)は比較的短い計算時間において、分子の構造的・分光学的性質を極めて高い精度で与えることが知られており、我々はこれまでに数百種の化合物について、その精度の高さを示してきた<sup>1,2)</sup>。さらに、コンピュータの演算速度の向上や低価格化は、生体分子をはじめとする大きな化合物の計算を容易にしつつある。そこで本講演では、我々が提唱しているDFTを用いたWavenumber-linear Scaling (WLS)法<sup>2)</sup>の紹介と、それに基づいたカロテノイドや核酸塩基等の生体分子の振動スペクトルの解析について述べる。

2. 計算 WLS法によって用いられるスケール因子は、文献3に記載されている化合物のうち、第5周期以上の元素を含む化合物などを除く205種の化合物を対象として基準振動解析を行い決定した。さらに、得られたスケール因子を用い、文献4に掲載されている212種の化合物のうち、第5周期以上の元素を含む化合物などを除く164種類の化合物を対象として基準振動解析を行い、計算精度を検証した。また、DFTによる基準振動計算は、GAUSSIAN 98によりB3LYP/6-311+G\*\*レベルで行った。また、生体分子としてレチナール、アデニンおよびチミンについて振動計算を行った。

3. 結果と考察 文献3の205種の化合物について、実測波数値と計算波数値との比(スケール因子)を、計算波数値に対してプロットしたグラフを図1に示す。ただし文献3のデータのうち、我々の振動解析の結果、振動の帰属が間違っていることが明らかになったものは修正してある。このグラフから、スケール因子は次のように計算波数値に対して直線関係があることがわかった(括弧内の数値は最終桁の誤差)。

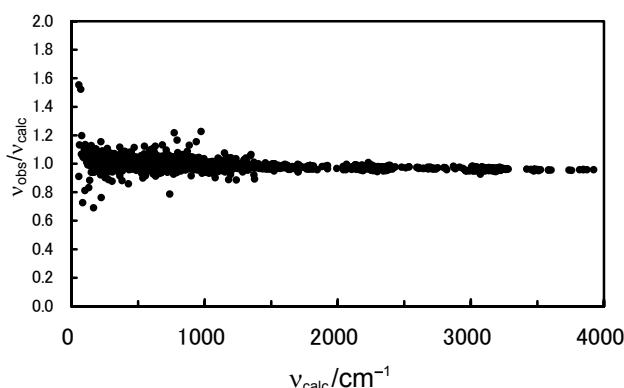


図1. スケール因子の計算波数値に対するプロット

$$v_{\text{obs}}/v_{\text{calc}} = 1.0087(9) - 0.0000163(6) v_{\text{calc}}$$

文献4の化合物にこの式を適用して計算された振動数は、実測振動数に対し、ハロゲンを含む化合物を除いて、一般的に5%以内のよい一致を示した。さらに、二原子分子の振動解析の結果から、波数値が高くなるほどスケール因子の値が1から減少していく原因は、振動の非調和性にあることがわかった。WLS法を用いたレチナールならびに核酸塩基の振動計算の結果については当日報告する。

- 1) 松浦, 吉田, Handbook of Vibrational Spectroscopy, Eds. J. Chalmers and P.R.Griffiths, Vol. 3, pp. 2012–2028, Wiley, Chichester (2002).
- 2) 吉田, 武田, 岡村, 江原, 松浦, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3580–3586 (2002).
- 3) 島内, Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Consolidated Volume I, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.) **39**, 1972.
- 4) 島内, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 993 (1977).

よしだ ひろし・まつうら ひろあつ