

### 3E08 第一原理計算に基づく有機分子結晶の誘電率計算

(京大化研、京大院理\*) ○堤潤也、吉田弘幸、佐藤直樹、加藤重樹\*

【序】有機分子結晶の誘電率は、その電氣的・光学的性質などを理解する上で不可欠なパラメーターである。静的誘電率の計算を、Reis ら [1,2] が分子軌道法に基づき孤立分子の分極率から求める方法で行っている。ポリアセンなどに対するその計算値は実験値と良く一致する。しかし、その方法では分極率を任意に構成原子へ割り振るため、軌道の混成や結合原子ごとの分極率の違いを正確に捉えているとはいえない。今回我々は、このような任意性を含まず、第一原理計算に基づいて有機分子結晶の静的誘電率を計算するプログラムを作成した。これを縮合多環芳香族炭化水素 (CPAH) などの結晶に適用し、得られた計算値を実験値と比較した。

【計算】分子を構成する原子  $a$  が静電ポテンシャル  $V_a$  のもとに置かれたときの Schrödinger 方程式は (1) 式で表せる。左辺第一項と第二項はそれぞれ非摂動ハミルトニアンと静電ポテンシャル  $V_a$  による摂動項である。(1) 式を解いて得られる波動関数から、原子  $a$  上の電荷  $q_a$  は (2) 式のようにになる。 $q_a$  を  $V_b$  について数値微分すれば、静電ポテンシャルにより分子の電荷分布がどのように変化するかを表す charge response kernel (CRK)  $K_{ab}$  が (3) 式のように求まる [3]。

$$\langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle + \sum_a^{\text{atom}} \langle \Psi | \hat{q}_a | \Psi \rangle V_a = E \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (1)$$

$$q_a = \langle \Psi | \hat{q}_a | \Psi \rangle \quad (2)$$

$$K_{ab} = \left( \frac{\partial q_a}{\partial V_b} \right) \quad (3)$$

$$q_{ia} = q_{ia}^{\text{iso}} + \sum_b^{\text{atom}} K_{iab} V_{ib} \quad (4)$$

$$V_{ia} = \sum_{j(\neq i)}^{\text{mol}} \sum_b^{\text{atom}} \frac{q_{jb}}{|\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb}|} + E_{\alpha}^{\text{ext}} r_{\alpha ia} \quad (5)$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{V_{\text{cell}}} \frac{\sum_{i \in \text{cell}} \sum_a^{\text{atom}} (q_{ia}(E_{\alpha}^{\text{ext}}) - q_{ia}(0)) r_{\beta ia}}{E_{\alpha}^{\text{ext}}} \quad (6)$$

結晶中にある分子  $i$  を構成する原子  $a$  上の電荷  $q_{ia}$  は、 $K_{iab}$  を用いて (4) 式で表せる。 $q_{ia}^{\text{iso}}$  は孤立分子中の原子上電荷であり、 $V_{ib}$  は結晶内の静電ポテンシャルである。 $V_{ia}$  は周囲の分子がつくる静電ポテンシャルと外部電場  $E_{\alpha}^{\text{ext}}$  によるポテンシャルの和として (5) 式のように表せる。 $\mathbf{r}_{ia}$  は原子の位置ベクトルであり、 $r_{\alpha ia}$  は Einstein の総和規約による位置ベクトルの任意の直交成分である。 $q_{ia}$  と  $V_{ia}$  は (4), (5) 式が self-consistent になるように求める。結晶への外部電場  $E_{\alpha}^{\text{ext}}$  の印加の有無に対する原子上電荷を (4) 式からそれぞれ  $q_{ia}(E_{\alpha}^{\text{ext}})$ ,  $q_{ia}(0)$  と求めれば、これらを用いて結晶の誘電テンソル  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  は (6) 式のように表せる。 $V_{\text{cell}}$  は単位格子の体積である。

以上の計算を行うために、分子軌道計算ソフト GAMESS のソースコードを書き換えた。このプログラムを使って、 $q_{ia}^{\text{iso}}$  と  $K_{iab}$  を Breneman charge fitting [4] 法により求めた。計算方法と基底関数にはそれぞれ B3LYP 法と 6-31+G(d) を用いた。求めた  $q_{ia}^{\text{iso}}$  と  $K_{iab}$  を使って、 $\varepsilon_{\alpha\beta}$  を Ewald 法に基づく自作の Fortran77 プログラムにより計算

した。

【結果と考察】比誘電率テンソルの計算値を実験値と比較して表 1 に示す。平均の誘電率 $\epsilon_{av}$ について、計算値と実験値の間により対応がみられる。また、誘電率テンソルの各成分間でもよい対応がみられることから、誘電率計算についての本プログラムの有用性が認められる。ただし、計算値は実験値に比べて系統的に 10% ほど小さな値を示している。この差は、計算には考慮されていない電子分極以外の寄与を実験値が含むためと考えられる。そのような寄与として原子分極が考えられるが、CPAH 等の誘電率に対する原子分極の寄与は電子分極の数%しかないことが知られており [5]、上述の違いは説明しきれない。Munn らは、結晶中でのフラーレン分子の分極率が孤立状態のそれに比べて 15% ほど大きいことを指摘している [6]。彼らは、結晶中での分極が分子内の電子分極だけでなく隣接分子間に及ぶ電荷移動の寄与を含むと考察している。今回得られた CPAH 等の実験値と計算値の違いは、このような分子間電荷移動の寄与を含んでいる可能性がある。

表 1. 有機分子結晶の比誘電率テンソルの計算値と実験値。 $\epsilon_{aa}$ ,  $\epsilon_{bb}$ ,  $\epsilon_{cc}$ ,  $\epsilon_{c^*c^*}$  は各結晶軸方向の誘電率、 $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{22}$ ,  $\epsilon_{33}$  は誘電率の主値、 $\epsilon_{av}$  は平均の誘電率を表す。ratio は実験値に対する計算値の比を示す。

compound		calc.	obs.	ratio	compound		calc.	obs.	ratio
benzene	$\epsilon_{aa}$	2.13	2.38	0.89	biphenyl	$\epsilon_{11}$	2.04	2.43	0.84
	$\epsilon_{bb}$	2.44	2.71	0.90		$\epsilon_{22}$	2.30	2.74	0.84
	$\epsilon_{cc}$	2.08	2.40	0.87		$\epsilon_{33}$	3.09	3.78	0.82
	$\epsilon_{av}$	2.21	2.50	0.88		$\epsilon_{av}$	2.48	2.98	0.83
naphthalene	$\epsilon_{aa}$	2.29	2.65	0.86	<i>p</i> -terphenyl	$\epsilon_{11}$	2.12	2.51	0.84
	$\epsilon_{bb}$	2.77	2.87	0.97		$\epsilon_{22}$	2.42	2.85	0.85
	$\epsilon_{c^*c^*}$	3.08	3.21	0.96		$\epsilon_{33}$	3.84	4.02	0.96
	$\epsilon_{av}$	2.71	2.91	0.93		$\epsilon_{av}$	2.79	3.12	0.89
anthracene	$\epsilon_{aa}$	2.42	2.90	0.83	chrysene	$\epsilon_{11}$	2.12	2.51	0.84
	$\epsilon_{bb}$	2.57	2.94	0.87		$\epsilon_{22}$	2.78	3.19	0.87
	$\epsilon_{c^*c^*}$	3.25	3.84	0.85		$\epsilon_{33}$	3.57	4.28	0.83
	$\epsilon_{av}$	2.75	3.23	0.85		$\epsilon_{av}$	2.82	3.33	0.85
pyrene	$\epsilon_{aa}$	2.68	2.83	0.95					
	$\epsilon_{bb}$	2.25	3.07	0.73					
	$\epsilon_{c^*c^*}$	3.56	3.66	0.97					
	$\epsilon_{av}$	2.83	3.19	0.89					

《参考文献》

- [1] H. Reis, S. Raptis, M. G. Papadopoulos, R. H. C. Janssen, D. N. Theodorou and R. W. Munn, *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 384.
- [2] H. Reis, M. G. Papadopoulos, P. Calaminici, K. Jug and A. M. Köster, *Chem. Phys.* 261 (2000) 359.
- [3] A. Morita and S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 4021.
- [4] C. Breneman and K. Wiberg, *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 361.
- [5] R. J. W. Le Fèvre and D. A. A. S. Narayana Rao, *Aust. J. Chem.* 8 (1955) 39.
- [6] R. W. Munn and P. Petelenz, *Chem. Phys. Lett.* 392 (2004) 7.