

周期的分子性結晶に対する QM/MM 法の開発 :

SCF 点電荷による結晶効果のモデル化

(京大福井謙一研究セ¹⁾ 青野 信治¹、榊 茂好^{1*}

Proposal of QM/MM method for Periodic Molecular Crystal :

Consideration of Crystal Effects by SCF point charge

(Fukui Institute, Kyoto Univ.¹⁾ Shinji Aono¹, Shigeyoshi Sakaki^{1*}

【序論】 理論化学における重要な課題の1つに、溶媒や結晶といった周囲の環境からの影響を考慮して注目する分子の構造や電子状態を検討する事が挙げられる。特に近年、分子デバイスの開発に対する要請を背景に、結晶およびアモルファスなど固体中での電子励起や発光、スピン状態などの分子の性質が実験、理論双方で研究対象として多くの興味を持たれている。

周期的分子性結晶を扱う際に有用な手法として、主に次の2つの理論的手法が挙げられる。1つは周期的密度汎関数理論であり、もう1つは QM/MM 法である。前者においては、注目する分子に周期的並進操作を施す事で無限サイズの結晶を直接計算する事ができ、特に注目する分子とその周囲からの集団的な影響を等価な計算レベルで記述できる点が長所に挙げられる。しかしながら密度汎関数理論に基づくため、多参照性が求められる電子励起状態などの記述において原理的に限界がある。一方、後者は周囲の分子集団を古典的モデルによって記述する点において、注目する分子に掛る結晶効果の記述精度に限界があるが、注目する分子の励起状態に対して高精度な電子状態計算を適用する事が原理的に可能である点が長所として挙げられる。

本研究では周期的分子性結晶中での励起状態の理論化学研究を目標として、今回まず QM/MM 法の枠組みにおいて、基底状態下での結晶分子の構造および格子ベクトルの最適化法を開発した¹⁾。この周期的分子性結晶の最適化を、水分子が O サイト向きで Pt 金属に配位した $\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁾ および水分子が H サイト向きで Pt 金属に水素結合した $\text{trans-PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{N-glycine}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³⁾ という2つの系へ適用し (図1)、また孤立したクラスター系での最適化構造と比較して、得られた構造と電子状態の違いについて検討した。

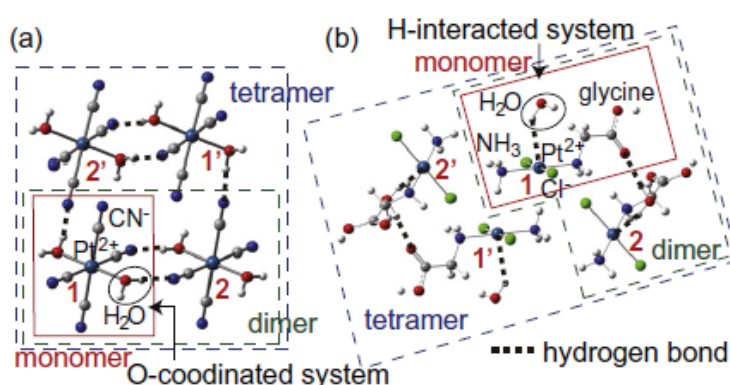


図1 基本単位格子内の分子構造 (a) $\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C_2 対称性)

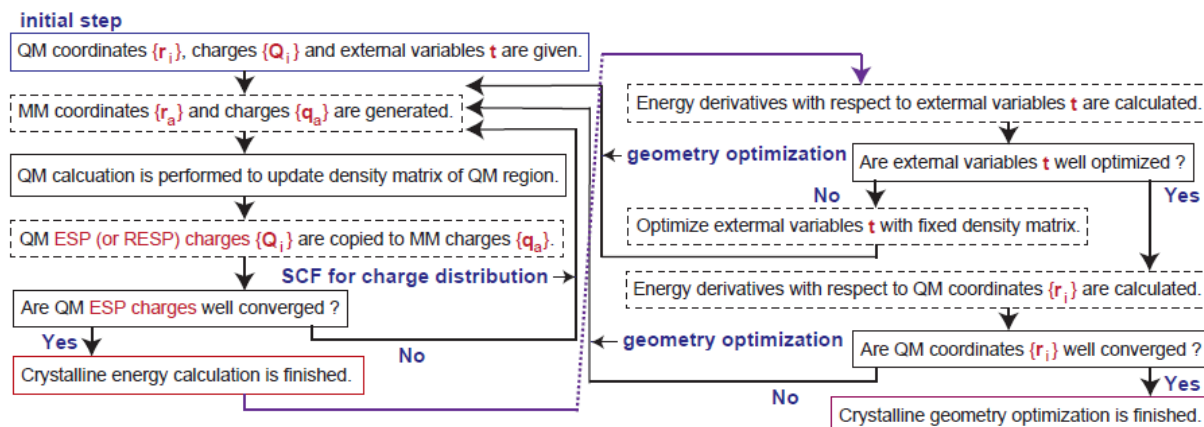
(b) $\text{trans-PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{N-glycine}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C_i 対称性)

【計算方法】 本研究における QM/MM 法は周期的分子性結晶の基本単位格子を QM 領域、あるいは基本単位格子内に対称性がある場合は対称操作を行う事で基本単位格子を再現できるような QM 領域を選ぶ事とした。これは注目する QM 領域に対して並進および対称操作を行う事で周期的分子性結晶全体を再構成できるからである。また QM 領域以外の結晶部分を MM 領域と見做し、QM エネルギー E_{QM} と QM/MM 相互作用エネルギー $E_{\text{QM/MM}}$ の 1/2 の和 (式(1)) を変分原理によって最小化するように、注目する QM 領域の電子波動関数 Φ_{QM} を決定する。

$$E_{\text{crystal}} \propto E_{\text{QM}} + \frac{1}{2} E_{\text{QM/MM}} = \langle \Phi_{\text{QM}} | \hat{H}^{\text{gas}} | \Phi_{\text{QM}} \rangle + \frac{1}{2} (E_{\text{ES}} + E_{\text{LI}}) \quad \text{式(1)}$$

本研究は式(1)において QM/MM 相互作用を静電項と Lennard-Jones 項の和で表現し、特に静電項に

含まれる MM 分子電荷に関しては QM 分子電荷（本研究では ESP 電荷）と並進および対称操作を介して等価になるように Fock 行列を定めた。QM および分子 MM 電荷を SCF 法で求め、更に解析的 gradient を用いて分子座標と格子ベクトルおよび対称操作に関する最適化を行った¹。(Scheme)



Scheme：周期的分子性結晶における分子電荷 Q 、分子座標 r 、格子および対称操作 t の決定

この基底状態下の結晶分子および格子の構造最適化法を B3PW91 汎関数による DFT レベルで上記の Pt 錯体へ適用した。Pt は 60 個の内殻電子を Hay-Wadt ECP に置き換えて (11111/11111/111/1) 基底を、その他の原子には 6-31++G**基底を用いた。Lennard-Jones 変数には AMBER および SPC モデルの値を用いた。

【結果】 テトラシアノ錯体、グリシン錯体での基本単位格子は 4 分子により構成されているものの、対称性を持つため独立な分子は、図 1 に示した 1、2 の 2 分子である。またテトラシアノ錯体の 1、2 間には水配位子の H サイトと CN 配位子の N サイトを介した水素結合が 2 つ、1、2' 間には 1 つ存在し (図 2)、グリシン錯体の分子間では水分子の H サイトとグリシンの COOH 基の O サイトおよび水分子の O サイトとグリシンの COOH 基の H サイトを介した水素結合が存在する (図 3)。孤立したテトラシアノ錯体の単量体では最適化構造は結晶構造中と一致するが、二量体、四量体では Ow(1A)-Hw 距離 (図 2) が伸び、プロトン移動性が現れる。一方、結晶を考慮した QM/MM 計算ではプロトン移動性は現れない。また、孤立したグリシン錯体の単量体では水分子が Cl 配位子と NH₃ 配位子の間で水素結合を作り、結晶構造中と大きく異なる。二量体、四量体となるに従って結晶構造に近づくが、水分子の相対位置や Pt(1)-Pt(1') 距離は依然として結晶構造中とは異なる。結晶を考慮した QM/MM 計算によって得られた最適化構造はこれら 2 つの錯体共に実験結果を再現し、本 QM/MM 法は周期的分子結晶中の基底状態をとる分子のモデル化に有用と考えられる。

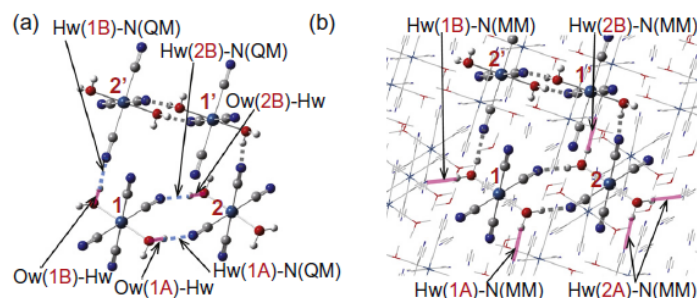


図 2：テトラシアノ錯体 (a) 基本セル内 (b) 基本セル間水素結合

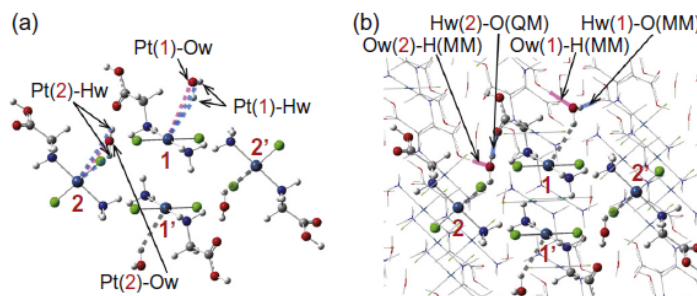


図 3：グリシン錯体 (a) 水分子の相対位置 (b) 分子間水素結合

[1] : S. Aono, S. Sakaki, Chem. Phys. Lett. **2012**, 544, 77

[2] : C. Mühle, J. Nuss, M. Jansen, Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. **2009**, 224, 9.

[3] : S. Rizzato, J. Berges, S. A. Mason, A. Albinati, J Kozelka, Angew. Chem. **2010**, 49, 7443.