

**分子間の引力への軌道間相互作用の寄与：
水素結合、カチオン/ π 相互作用、CH/ π 相互作用の解析**

(産総研) ○都築誠二, 内丸忠文

Contributions of orbital-orbital interactions to the attraction between molecules:

Analysis of hydrogen bond, cation/ π and CH/ π interactions

(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)○Seiji Tsuzuki, Tadafumi Uchimar

【序】

分子の間には種々の原因による分子間力（相互作用）が働く。分子間力は交換反発力や電荷移動力のような分子軌道の重なり（軌道間相互作用）が原因の短距離力（分子軌道の重なる短距離でしか働かない相互作用）とクーロン相互作用が原因であり、軌道の重なりが生じない遠距離でも働く遠距離力に分けることができる。分子が元々持っている電荷の間の相互作用である静電力、誘電分極による引力である誘起力、電子の相関運動を原因とする分散力は遠距離力に分類される。分子間相互作用へのそれぞれの分子間力の寄与を知ることは分子間相互作用の性質（相互作用の強さ、距離依存性、方向依存性）を理解する際に重要である。このため分子間相互作用への各分子間力の寄与の解析がこれまでも試みられてきた。軌道計算の際に拘束条件を用いるエネルギー分割法を用いた場合、かなり大きな電荷移動エネルギーが計算されることから水素結合などの分子の相互作用において、軌道間の相互作用が引力に大きな寄与をしているとしばしば主張されてきた。今回、超分子法で計算された相互作用エネルギーと distributed multiple を用いた解析などから得られた静電力、誘起力の寄与を比較することで軌道間の相互作用の分子間相互作用への寄与を検討したので、その結果を報告する。

【方法】

分子軌道法計算には Gaussian09 プログラムを使い、分子間距離を変えて相互作用エネルギーポテンシャルを計算した。全相互作用エネルギー (E_{MP2}) は MP2/aug-cc-pVTZ レベルで計算し、基底関数重ね合わせ誤差は counterpoise 法で補正した。MP2 法で計算したモノマーの電子状態から各原子の上に置く多極子 (distributed multipole) を計算し、distributed multipole の間の相互作用として静電力の寄与 (E_{es}) を計算した[1]。distributed multipole の作る電場と原子の分極率から誘起力の寄与 (E_{ind}) を計算した[2]。HF 法で計算される相互作用エネルギー (E_{HF}) は表 1 に示すように静電力、誘起力および軌道間の相互作用（交換反発力、電荷移動力）の寄与 (E_{short}) からなるので、軌道間の相互作用（短距離相互作用）の寄与は $E_{short} = E_{HF} - E_{es} - E_{ind}$ として計算した。MP2 法と

表1 超分子法で計算されるエネルギー

HF 法で計算されるエネルギー (E_{HF})

静電力の寄与 (E_{es})

誘起力(誘電分極)の寄与 (E_{ind})

軌道間の相互作用(短距離相互作用)の寄与 (E_{short})

(交換反発力、電荷移動力)

電子相関の寄与 (E_{corr})

分散力の寄与

電子相関が静電力、誘起力に与える影響

HF 法で計算されたエネルギーの差である電子相関の寄与 (E_{corr}) には、分散力の寄与と電子相関の補正が静電力、誘起力に与える影響が含まれる。中性分子の相互作用では電子相関が静電力、誘起力に与える影響は小さいので E_{corr} の大部分が分散力である。

【結果】

図1に計算された水二量体 ($\phi = 4.3^\circ$, $\theta = 116.7^\circ$) の全相互作用エネルギー、静電力、誘起力、電子相関、軌道間の相互作用の寄与を示す。水素結合の引力の大部分は静電力であり、誘起力、分散力も引力に寄与している。一方、軌道間の相互作用(交換反発力と電荷移動力の和)は全体としては常に反発になっている。

図2にリチウムイオンとベンゼンのカチオン/ π 相互作用の解析結果を示す。リチウムイオンとベンゼンの間には水素結合と比べて非常に強い引力が働いている。カチオン/ π 相互作用では引力の大部分は静電力と誘起力である。リチウムイオンが強い電場を持つため、誘起力は非常に大きい。HF 法は MP2 法と比べて静電力や誘起力を若干大きく計算するので、カチオン/ π 相互作用では E_{corr} が反発になっている。また、軌道間の相互作用は水素結合と同様に全体では反発になっている。

図3にはメタンとベンゼンの CH/ π 相互作用の解析結果を示す。CH/ π 相互作用の場合には静電力、誘起力の引力への寄与は小さく、引力の大部分は分散力である。軌道間の相互作用は CH/ π 相互作用の場合も斥力となっている。

水素結合、カチオン/ π 相互作用、CH/ π 相互作用のいずれの場合も、軌道間の相互作用が引力の重要な原因になっていると主張されることがしばしばある。しかし、今回の解析ではいずれの相互作用の場合も軌道間の相互作用は全体としては斥力となっており、軌道間の相互作用が引力に重要な寄与をしているとは考えにくい。

【文献】

- [1] A. J. Stone and M. Alderton, *Mol. Phys.*, **56**, 1047 (1985).
 [2] A. J. Stone, *Mol. Phys.*, **56**, 1065 (1985).

