

オリゴチエアノアセン等の含硫黄芳香族分子の分子間相互作用：
ab initio 分子軌道法による静電力、分散力、軌道間の相互作用の解析

(産総研・京大化研) ○都築誠二, 佐藤直樹

Intermolecular interactions of sulfur containing aromatic molecules:

Analysis of electrostatic, dispersion and orbital-orbital interactions by *ab initio* calculations

(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Institute for Chemical Research,
 Kyoto University) ○Seiji Tsuzuki, Naoki Sato

【序】

オリゴチエアノアセン等の含硫黄芳香族分子の結晶ではしばしば近距離での S⋯S 接触が見られる。このため、S⋯S 接触に伴う軌道間の相互作用による引力が結晶中の分子配列に影響を与えているとしばしば言われているが、相互作用の詳細は明らかではない。そこで *ab initio* 分子軌道法によるテトラチエアノアセン結晶中の分子間相互作用の解析を行った。また、静電力、分散力、軌道間の相互作用の寄与についても解析したのでその結果を報告する。

【方法】

分子軌道法計算には Gaussian 09 プログラムを用い、MP2/cc-pVTZ レベルで分子間相互作用エネルギー (E_{total}) を計算した。基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) は counterpoise 法で補正した。静電エネルギー (E_{es}) はモノマーの電子状態から計算した distributed multipole の相互作用として計算した [1]。誘電分極による引力の寄与である誘起エネルギー (E_{ind}) は distributed multipole の作る電場と原子の分極率から計算した [2]。HF 法で計算される相互作用エネルギー (E_{HF}) は大部分が静電力、誘起力と軌道間の相互作用なので、軌道間の相互作用の寄与 (E_{short}) は $E_{\text{short}} = E_{\text{HF}} - E_{\text{es}} - E_{\text{ind}}$ として計算した。また、電子相関の寄与 ($E_{\text{corr}} = E_{\text{total}} - E_{\text{HF}}$) は大部分が分散力である。

【結果と考察】

テトラチエアノアセンの結晶構造を図 1 に示す。テトラチエアノアセン分子 (A) は 4.0 Å 以下の原子間距離で図に示す 14 個の分子と接触している。結晶の対称性のため隣接分子との相互作用で非等価なものは表 1 に示す 5

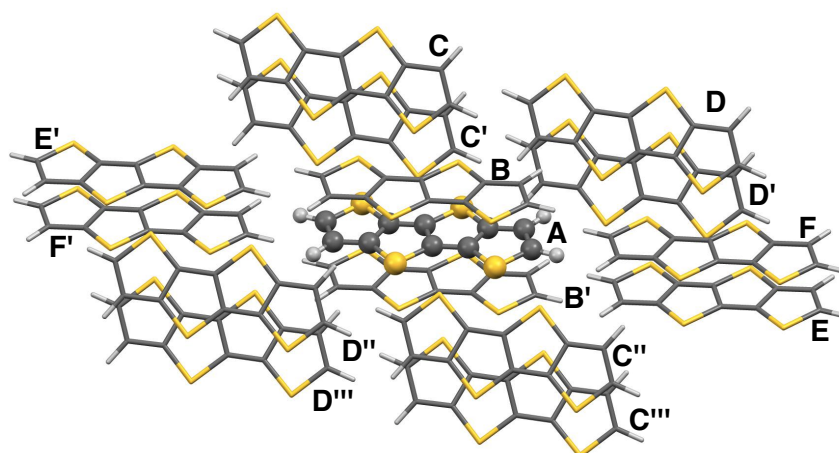


図1 テトラチアノアセンの結晶中の分子配列、アルファベットについては本文参照

種類である。相互作用が最も強いのは平行で重なっている **B** との相互作用である。相互作用エネルギーは -16.6 kcal/mol と計算されており、非常に強い引力が働いている。 $\text{S}\cdots\text{S}$ が接触している **C** との相互作用は **B** と比べるとかなり弱く、相互作用エネルギーは -5.3 kcal/mol と計算された。他の分子 (**C,D,E**) との相互作用はさらに弱い。相互作用エネルギーの内訳を表 1 に示す。静電力、誘起力の引力への寄与は小さい。一方、 E_{corr} の引力への寄与は極めて大きく、引力の大部分は分散力である。また、軌道間の相互作用は $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触を持つ **B** との相互作用も含め、全体では常に斥力となっており、引力としては働いていない。

また、トリチエアノアセン二量体の分子間距離を変えた場合の、分子間相互作用エネルギーとその内訳の変化を図 2 に示す。二つのトリチエアノアセンが同一平面上にあり $\text{S}\cdots\text{S}$ が接触している配置の場合も、2 分子が平行で重なる配置の場合も引力の大部分は分散力である。静電力、誘起力の引力への寄与は小さく、軌道間の相互作用は引力としては働いていない。これらの結果は、軌道間の相互作用による引力ではなく、分散力などの他の相互作用が、含硫黄芳香族分子の結晶中の分子配列に重要な役割を果たしていることを示唆する。

【文献】

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

[2] A. J. Stone, *Mol. Phys.*, **56**, 1065 (1985).

表 1 テトラチエアノアセンの相互作用エネルギーの内訳 (in kcal mol^{-1})

	E_{total}	E_{es}	E_{ind}	E_{short}	E_{corr}
A-B	-16.56	1.18	-0.34	7.30	-24.70
A-C	-5.25	-0.37	-0.12	4.02	-8.77
A-D	-3.71	-0.59	-0.16	2.09	-5.04
A-E	-1.61	-0.32	-0.10	1.81	-3.01
A-F	-0.95	0.14	-0.05	0.46	-1.50

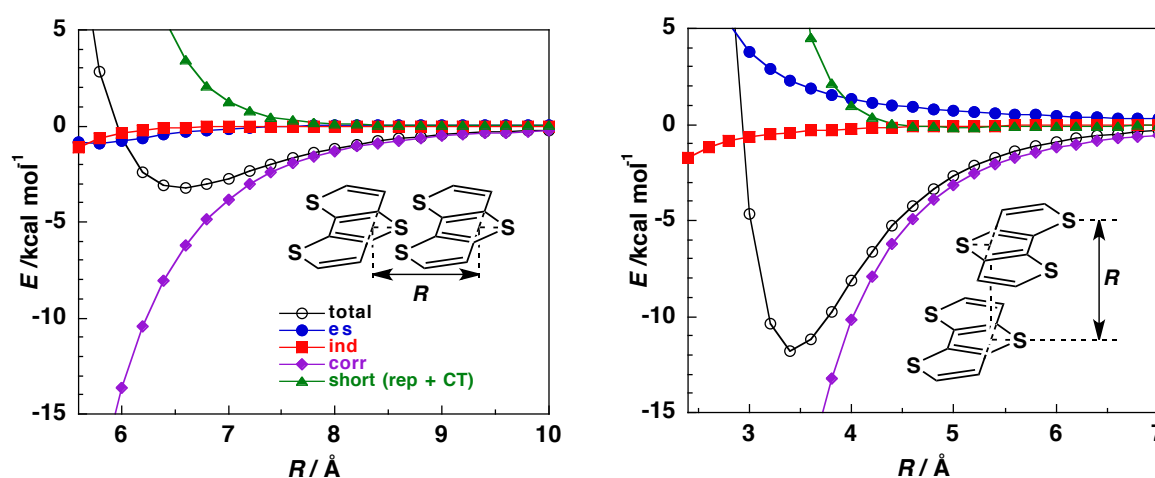


図 2 トリチエアノアセン二量体 2 種類の分子間相互作用エネルギーとその内訳の分子間距離依存性