

電荷移動錯体の引力の原因： ベンゼンと *p*-ベンゾキノンの分子間相互作用の解析

(産総研) ○都築誠二, 小野泰蔵

Origin of attraction in electron-donor-acceptor complex:
Analysis of intermolecular interactions of benzene-*p*-benzoquinone cluster
(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

○Seiji Tsuzuki, Taizo Ono

【序】

ベンゼンなどの電子供与体と *p*-ベンゾキノンの電子受容体の間には電荷移動が原因の引力が働き、電荷移動錯体を生成すると言われている。一方、最近の *ab initio* 分子軌道法を用いた芳香族分子の分子間相互作用の解析からは分散力が引力に大きく寄与しており、静電力も引力に寄与する場合のあることが報告されている。たとえばベンゼンやナフタレン二量体では引力の大部分は分散力である。ベンゼンとベンゾキノンのような芳香族分子からなる電荷移動錯体の場合も分散力や静電力が引力に寄与していると考えられる。しかし、電荷移動力などの軌道間の相互作用の引力への寄与と分散力、静電力などの引力への寄与のいずれが電荷移動錯体の引力の主な原因になっているか、その詳細は明らかではない。そこで、*ab initio* 分子軌道法によるベンゼンと *p*-ベンゾキノンの相互作用エネルギーの解析を行った。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】

ベンゼンと *p*-ベンゾキノンのクラスタの構造最適化を行ったところ、安定構造は図 1 に示すようなずれた平行配置となった。安定構造では 2 つの分子の重心を結んだ直線と芳香環のなす平面の角度 (θ) は 68° であった。 θ の値を固定し、2 つの分子の重心間の距離 (R) を変えて計算した分子間相互作用エネルギー (E_{total}) の変化を図 1 に示す。計算された分子間相互作用ポテンシャルは $R = 3.4 \text{ \AA}$ でポテンシャル極小点を持つ。ポテンシャル極小点で計算された分子間相互作用エネル

ギーは 6 kcal/mol を越えており、かなり強い引力が働いている。計算されたポテンシャルは分子間距離が長くなった場合に分子間に働く引力が徐々に減衰することを示している。軌道間の相互作用のような短距離力は軌道の重なりが原因であり、相互作用の強さは軌道の重なりの大きさにほぼ比例する。このため、短距離力の強さは距離が長くなると急激に減衰し、遠距離では働かない。一方、静電力や分散力のようなクーロン力が原因の長距離力の強さは分子間距離のべき乗に反比例し、徐々に減衰する。計算されたベンゼンと *p*-ベンゾキノンの分子間相互作用エネルギーの距離依存性は、分子間に働く引力の主要部分が軌道間の相互作用のような短距離力ではなく、静電力や分散力のような長距離力であることを示唆する。

計算された静電力 (E_{es})、誘起力 (E_{ind})、軌道間の相互作用の寄与 (E_{short}) と電子相関の寄与 (E_{corr}) を図 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全体では斥力となっており、引力としては働いていない。電荷移動錯体では吸収スペクトルの変化が軌道間の相互作用の存在を示唆することから、軌道間の相互作用が引力の原因であるとしばしば説明されてきた。だが、計算結果は、分散力がベンゼンと *p*-ベンゾキノンの間に働く引力の主な原因になっており、軌道間の相互作用は全体としては引力として働いていないことを示している。これらの結果は軌道間の相互作用が存在しても、必ずしも軌道間の相互作用が引力の主な原因になるとは限らないことを示している。

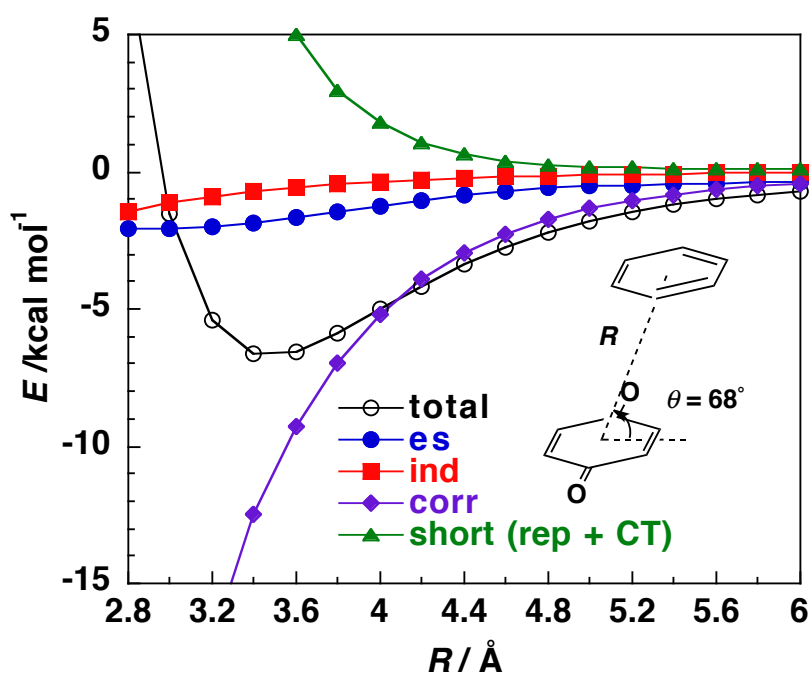


図1 ベンゼンと *p*-ベンゾキノンの相互作用エネルギー (E_{total})と静電力(E_{es})、誘起力(E_{ind})、分散力(E_{corr})、軌道間の相互作用(E_{short})の寄与

【文献】

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