

3C17 有機分子結晶の静電格子エネルギーへの電子分極の寄与

(京大化研、京大院理*) 堤 潤也、加藤重樹*、佐藤直樹

【序】有機分子結晶では、主に分散エネルギーと静電エネルギーなどの弱い格子エネルギーが有機分子の凝集力となっている。無極性分子の場合ほぼ分散エネルギーのみが格子エネルギーに寄与するが、極性の大きな分子では静電エネルギーが分散エネルギーに匹敵するほどの大きさになる。このような分子の結晶では、隣接分子が作る静電ポテンシャルによる電子分極の影響を考慮すべきであり、その結果、各分子の電荷分布が孤立分子とは異なる状況になると考えられる。そして、結晶中の静電エネルギーにもその寄与が認められよう。

分極効果を考慮した分子間相互作用の評価は、構成原子の分極率を用いた経験的な方法による計算例がこれまでに報告されている [1]。しかし、実際の分子内では軌道の混成や結合原子ごとの分極率の違いなどがあり、そのような計算が有機結晶中の分子の分極効果を正確に捉えているとはいえない。そこで本研究では、有機結晶中の分極効果をできるだけ正確に評価すべく、第一原理計算に基づいて分極の寄与を含む静電格子エネルギーが評価できるプログラムを作成した。そして特徴を異にする多くの分子についてこのプログラムを適用し、分極効果の格子エネルギーに対する寄与を評価・考察した。

【計算手法】次のような計算方法で本研究を行った。分子中の原子 a に静電ポテンシャル V_a がかったときの Schrödinger 方程式は (1) 式で表される。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) 式のようになる。 Q_a を V_b について数値微分すれば、分子にかかる静電ポテンシャルにより原子上の電荷がどのように変化するかを示す charge response kernel (CRK) K_{ab} が (3) 式のように求まる [2]。

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

$$\langle \Psi | \hat{Q}_a | \Psi \rangle = -e \sum_{p,q}^{\text{AO}} D_{pq} \langle p | \hat{n}_a | q \rangle + e Z_a = Q_a \quad (2)$$

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

$$Q_{ai} = Q_{ai}^0 + \sum_b^{\text{atom}} K_{abi} V_{bi} \quad (4)$$

$$V_{ai} = \sum_{j(\neq i)}^{\text{mol}} \sum_b^{\text{atom}} \frac{Q_{bj}}{|\mathbf{r}_{ai} - \mathbf{r}_{bj}|} \quad (5)$$

$$E_{\text{el,p}} = \sum_{i>j}^{\text{mol}} \sum_{a,b}^{\text{atom}} \frac{Q_{ai} Q_{bj}}{|\mathbf{r}_{ai} - \mathbf{r}_{bj}|} + \frac{1}{2} \sum_i^{\text{mol}} \sum_{a,b}^{\text{atom}} K_{abi} V_{ai} V_{bi} \quad (6)$$

結晶中の分子 i 中の原子 a 上の電荷 Q_{ai} は、この K_{ab} を用いて (4) 式で表される。 Q_{ai}^0 は孤立分子 i 中の原子 a 上の電荷である。 V_{bi} は結晶中で分子 i の原子 b 上に周囲の分子が作る静電ポテンシャルであり、電荷 Q_{ai} と原子の位置ベクトル \mathbf{r}_{ai} を用いて (5) 式のように表される。(4), (5) 式から Q_{ai} と V_{ai} を self-consistent に決めることができる。このようにして得られた Q_{ai} と V_{ai} を用いて、分極効果を含む静電格子エネルギー $E_{\text{el,p}}$ は (6) 式のように表される。(6) 式の右辺第二項は分極による分子の不安定化に基づくエネルギーを表している。

【計算内容】CRK を計算するために、分子軌道計算ソフト GAMESS のソースコードをまず書き換えた。このプログラムを使って、 Q_{ai}^0 と K_{ab} を B3LYP/6-31+G*、Breneman charge fitting

法 [3] により計算した。求めた Q_{ai}^0 と K_{ab} を使って、Ewald 法に基づく自作のプログラムにより、分極の寄与を含まない場合と含む場合の静電格子エネルギー $E_{el,n}$ と $E_{el,p}$ をそれぞれ計算した。

これらの計算に用いた原子座標 r は Cambridge Structural Database から引用した。計算対象は、結晶中に水素結合や van der Waals 距離より短い原子間接触をもたず、格子エネルギーが分散エネルギーと静電エネルギーのみで表せる 68 化合物 69 種類の分子結晶に限った。

【結果と考察】図 1 は、分極に基づく静電格子エネルギーの増大 ($E_{el,p} - E_{el,n}$) を分極の寄与を含まない静電格子エネルギー $E_{el,n}$ に対してプロットしたものである。図 1(a) は σ 系分子と π 系分子、図 1(b) は極性分子と無極性分子についての結果である。両図から、分子種に拘わらず静電格子エネルギーが分極によって約 30% 増大していることが分かった。また、分子双極子と分子四重極についても孤立分子よりそれぞれ約 30% と 20% 増大していることが分かった。しかし図 1 をよく見ると、分子種によらずほぼ一定の増大率にもある程度の分散がある。このような分散は、分子やその結晶構造の違いによると考えられる。後者については 3,5-dimethyl-4-nitropyridine 1-oxide が該当し、報告されている二つの多形、 $P4_12_12$ と $Pbca$ に対して分極に基づく静電格子エネルギーの増大率がそれぞれ 19% と 25% と異なっている。これは、結晶構造の違いが静電格子エネルギーの異なる分極効果を導く明らかな例となっている。

以上、今回の第一原理計算に基づく分極効果の評価から、分子結晶の静電格子エネルギーが分子種に拘わらず約 30% 増大することを見出した。また、その増大率は分子の特性や結晶構造にも依存することが分かった。

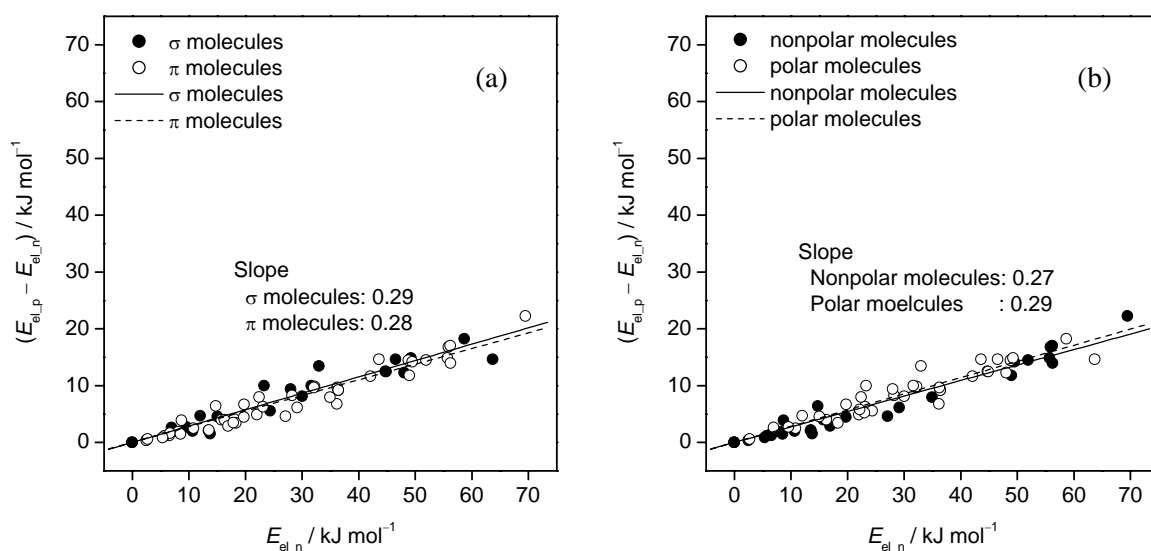


図 1. 分極による静電格子エネルギーの増大率：図中の回帰直線の傾きが増大率に相当する。

(a) σ 系分子と π 系分子の比較 (b) 無極性分子と極性分子の比較

- 【文献】 [1] P. Ahlström, A. Wallqvist, S. Engström, B. Jönsson, *Mol. Phys.* 68 (1989) 563.
 [2] A. Morita and S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 4021.
 [3] C. Breneman and K. Wiberg, *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 361.