

コロネンと炭化水素の分子間相互作用： 高精度 *ab initio* 分子軌道法計算による解析

(産総研・計算科学、産総研・計測フロンティア)

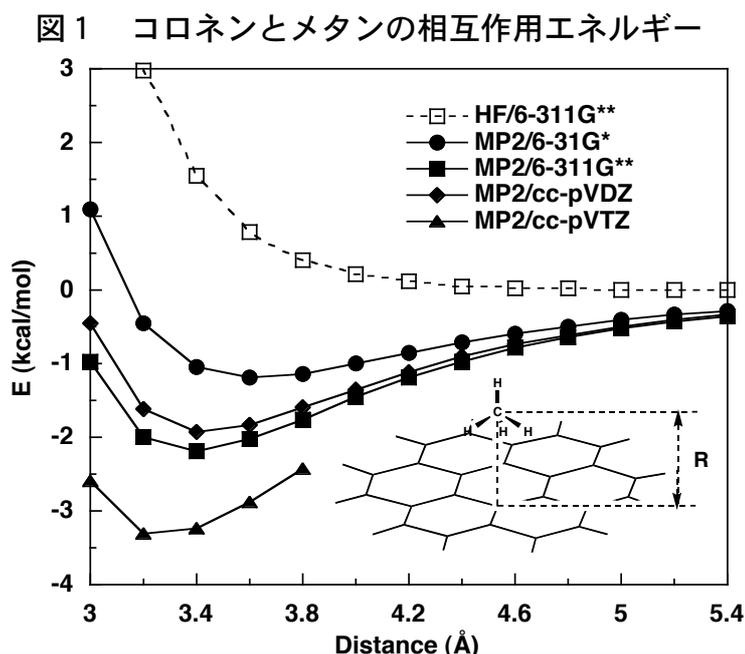
○都築誠二、本田一匡、内丸忠文、三上益弘

【序】有機分子の金属やグラファイトとの相互作用の詳細な情報（吸着構造、相互作用の強さ、引力の原因）は、吸着分子によるナノメータスケールの構造の構築や電極表面近傍での有機電解質の構造の理解にとってきわめて重要である。STM 等による吸着構造の解析は数多く報告されているが、吸着分子と基板の間の相互作用の詳細を実験だけで明らかにすることは難しい。金属表面への有機分子の化学吸着の密度汎関数法による解析は試みられているが、密度汎関数法では分散力が正確に評価できないため、有機分子の物理吸着の精密計算による解析はほとんど報告されていない。そこで、グラファイトへの炭化水素の吸着のモデルとして、コロネンと *n*-アルカン（メタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン）およびベンゼンの相互作用を高精度の *ab initio* 分子軌道法で解析した。

【方法】相互作用エネルギーの計算には Gaussian 03 プログラムを使った。クラスターの構造は MP2/cc-pVDZ レベルで最適化した。基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) は counterpoise 法で補正した。MP2 法で cc-pVDZ, cc-pVTZ 基底関数系を使って計算した相互作用エネルギーから Helgaker の方法を使い、MP2 法での basis set limit での相互作用エネルギーを推定し、これに CCSD(T) 補正項 [= $E_{\text{CCSD(T)}} - E_{\text{MP2}}$] を加え、CCSD(T) 法での basis set limit での相互作用エネルギーを推定した。[1,2]

【結果】種々の基底関数系を使って計算したコロネンとメタンの相互作用エネルギーを図 1 に示す。MP2 法で電子相関を補正するとポテンシャルミニマムが現れるが、分散力の評価されない HF 法では引力が計算されない。このことから引力の大部分が分散力であることが分かる。また、相互作用エネルギーの正確な評価には十分に大きな基底関数系が必要である。

コロネン-メタンクラスターの 2 つの平衡構造と相互作用エネルギーを図 2 に示す。C-H 結合がコロネン環を向いた構造 **A** よりも C-H 結合が反対を向いた構造 **B** の方が安定と計算された。構造 **B** では



構造 **A** よりもメタンとコロネン環の距離が短くなっており、分散力による安定化に有利である。このことが構造 **B** が安定な原因と考えられる。CH/ π 相互作用のモデルとして計算されたベンゼン-メタンクラスターでは弱い静電力によって C-H 結合がベンゼン環を向いた構造が安定化されていることが報告されている[3]。一方、コロネンではベンゼンと比べると分散力の寄与が非常に大きいので、C-H 結合が芳香環を向いた構造 **A** よりも、分散力による安定化に有利な構造 **B** の方が安定になると考えられる。

コロネン-エタン、プロパン、*n*-ブタンクラスターの安定構造と相互作用エネルギーを図3に示す。いずれの場合もアルカンの水素原子とコロネンの炭素原子間の反発を避けて分子間距離を短くし、分散力による安定化を大きくする構造になっている。また、CH₂ 一つあたり約 1.5 kcal/mol 相互作用エネルギーが増えている。コロネン-ベンゼンとの相互作用については当日発表する。

図2 コロネン-メタンの相互作用エネルギー

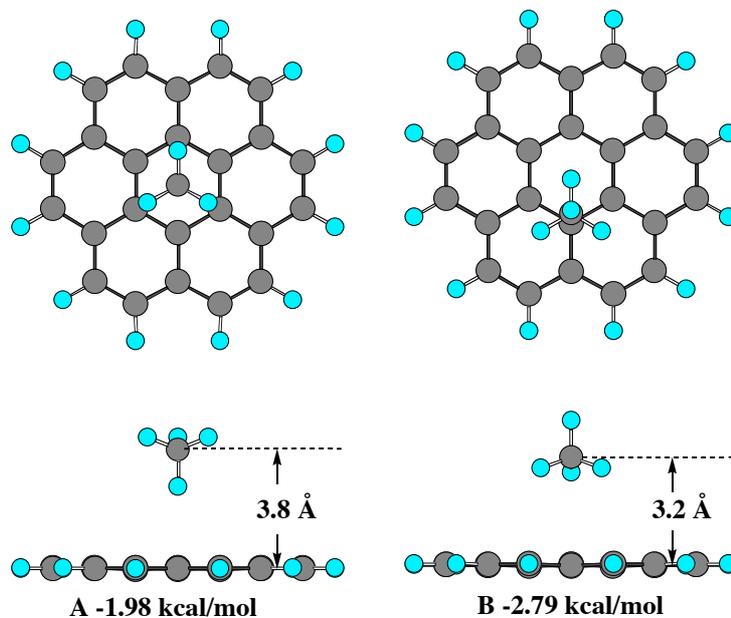
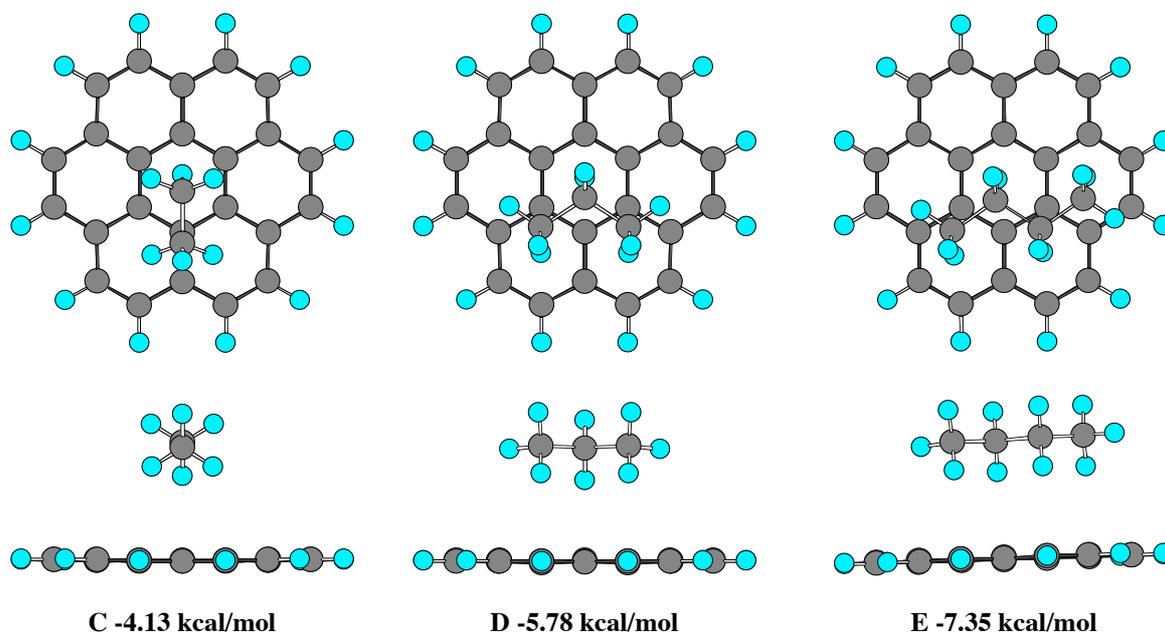


図3 コロネン-エタン、プロパン、*n*-ブタンの相互作用エネルギー



【文献】

- [1] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami and K. Tanabe, *J. Chem. Phys.*, 2004, 120, 647.
- [2] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami and K. Tanabe, *J. Chem. Phys.*, 2005, 122, 144323.
- [3] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami and K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 3746.