

量子化学計算から導かれる分子間静電相互作用の新たな描像と 計算機シミュレーションにおける意味

(静岡大教育) 鳥居 肇

現在、凝縮相の分子系を対象に行われている計算機シミュレーションの多くにおいて、分子間に働く静電相互作用は、原子上に配置された部分電荷によって表されている。場合によっては、これに追加して、各原子上に適当な分極率をあてはめることもある。経験的には、この方法で上手く表現できていると思われることが多く、原子サイトを作用点に選ぶ限りにおいて、原子上の部分電荷は最低次の項である。しかし、どのような場合にもこの方法で上手くいくという保証はどこにもなく、実際に上手くいかないと思われる例も以前から知られている。そのような例について、どの程度の一般性があるのかを検討することは、分子間相互作用を正しく理解するために重要であると考えられる。分子間静電相互作用について、特に検討すべき点は、(1) 実測可能な、比較的低次の分子多重極モーメント、および (2) 静電相互作用に特に敏感な現象、の2つであると考えられ、これらを定量的に再現するためにはどのようなファクターを考慮すべきであるかを検討することになる。

後者の例としては、双極子微分が大きな値をとる振動モードの振動数シフトを挙げることができる。この場合、振動数シフトは双極子微分 ($\partial\mu/\partial Q$) と電場 (E) の内積に比例している。多くの場合 E は、溶質の双極子に誘起された溶媒の反作用場として表される。しかし例えば、大きな双極子微分をもつ振動モードの代表例である、カルボニル化合物の C=O 伸縮振動モードの場合、四塩化炭素や二硫化炭素などを溶媒としたときに、このスキームから期待されるよりかなり大きい振動数シフトが実測されている [1]。

この点について理解を深めるために、アセトンと4分子の四塩化炭素から成るクラスターおよび孤立した四塩化炭素分子を対象とした *ab initio* MO 計算を行った結果、四塩化炭素分子の周辺に存在する非分極的 (polarizability-independent) な静電場が、四塩化炭素溶液中における振動数シフトに大きな役割を果たしていることがわかった [2]。四塩化炭素分子の周辺に存在する静電場は、C-Cl 結合の延長線上で分子の内側から外側へ向かう方向となっており、しかもその大きさはかなり大きい。そして、四塩化炭素には原子サイトが2種類しかなく、したがって「原子上部分電荷」モデルのパラメーターの自由度は1である。検討の結果、分子周辺の複数の方向の電場を「原子上部分電荷」モデルで fit することは不可能であるが、原子上の四重極子を導入することにより fit できることがわかった。

分子周辺の静電場と Cl 原子内の電子分布の関係を検討したところ、共有結合の形成による電子分布の異方性が、この四重極子の原因であることがわかった [3]。同様の四重極子の値は、HCl や Cl₂ の Cl 原子についても得られる。HCl については、「原子上部分電荷」モデルでは静電相互作用が上手く表現できないことが知られていた [4] が、これは共有結合を形成した Cl 原子共通の性質であることがわかる。

さらに、CX₄, HX, X₂ (X = F, Cl, Br) および CH₄, CO₂, CS₂ を対象に同様の解析を行った結果、同じ元素については類似した値の四重極子が得られること、周期表中において下側の原子ほど、四重極子の値が大きいことがわかった [3]。

以上のことから、共有結合を形成している第3周期 (および第4周期) 原子の周辺における分子間静電相互作用を的確に表すためには、原子上の四重極子の効果が重要であることがわかる。

[1] O. W. Kolling, *J. Phys. Chem.* **100**, 16087 (1996). [2] H. Torii, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 27 (2002).

[3] H. Torii, *J. Chem. Phys.* **119**, 2192 (2003). [4] I. R. McDonald et al., *J. Chem. Phys.* **72**, 5710 (1980).