

【序】n-アルカン鎖の間の相互作用はLB膜、脂質二重層、金属表面の自己組織化膜や液晶の構造や物性を理解する際に重要である。しかし、相互作用の大きさや鎖の向きによる相互作用の変化といった相互作用の詳細についてはよく分かっていない点も多い。そこで高精度の *ab initio* 分子軌道法で n-ブタン、n-ペンタン、n-ヘキサンの分子間相互作用を解析した。

【方法】分子軌道法計算には Gaussian98 プログラムを使った。モノマーの構造は MP2/6-31G* レベルで最適化し、この構造を二量体の計算に用いた。電子相関は MP2 法で補正した。基底関数重ね合わせ誤差は counterpoise 法で補正した。相互作用の計算には 6-311G** 基底関数に diffuse な分極関数を加えた aug(df,pd)-6-311G** 基底関数を使った。

【結果】以前に行ったメタン、エタン、プロパン二量体の相互作用の計算では MP2 法での計算値と CCSD(T) 法での計算値の差はごくわずかであった。また、プロパン二量体の計算では aug(df,pd)-6-311G** 基底関数で計算される相互作用エネルギーは basis set limit での推定値に近かった。そこで aug(df,pd)-6-311G** 基底関数を使い、MP2 法で電子相関を補正して相互作用エネルギーを計算した。図に計算された n-ヘキサンの5種類の二量体の相互作用エネルギーを示す。いずれの二量体の場合も分子の長軸は平行になっている。相互作用の大きさは鎖の向きによって大きく変わる。メチレン部位の向きが互い違いになる二量体 E の場合に相互作用(-4.58 kcal/mol)が最も大きく、最も小さい二量体の相互作用(-1.90 kcal/mol)のほぼ 2.4 倍であった。n-ブタン、n-ペンタンについてもそれぞれ同様の5種類の二量体の相互作用エネルギーの計算を行ったが、いずれの場合も n-ヘキサンと同じくメチレン部位が互い違いになる配置が最も安定であった。n-ブタン、n-ペンタンの最も安定な二量体の相互作用エネルギーはそれぞれ -2.80, -3.57 kcal/mol と計算された。

電子相関が補正されない HF 法で計算されたポテンシャルはミニマムを持たないことから主な引力の原因が分散力であることがわかる。ポテンシャルミニマムの位置を見ると、最も安定な二量体 E の場合に分子間距離が最も短く(3.8 Å)なっていることが分かる。この配置では水素間の反発が小さく、短い分子間距離をとることができるので、分散力による安定化の大きいことが相互作用エネルギーが最も大きくなる原因であると考えられる。

