

## 高精度 ab initio 分子軌道法計算によるニトロベンゼンの分子間相互作用の解析

○都築誠二、本田一匡、内丸忠文、三上益弘  
(産総研計算科学、産総研計測フロンティア)

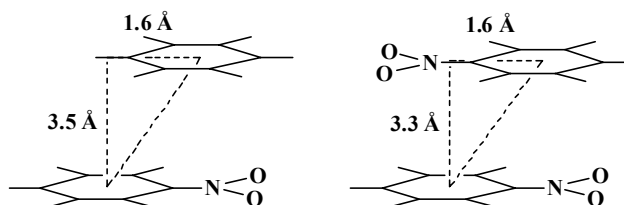
**【序】**ニトロ基を持つ芳香族化合物は分子デバイス材料への応用が期待されている。結晶中の分子のパッキングは材料の電子物性や光学特性に大きな影響を与えるので、結晶中の分子配列を支配している分子間相互作用の詳細を明らかにすることが、材料設計にとっては重要である。また、ニトロ化合物のパッキングは爆薬の特性にも大きな影響を与える。しかし、分子間相互作用の詳細を実験的な手法だけで明らかにすることは難しく、ニトロ基を持つ芳香族化合物の分子間相互作用の詳細はよく分かっていない。そこで高精度の ab initio 分子軌道法を使い、ベンゼン-ニトロベンゼンクラスターとニトロベンゼン二量体の分子間相互作用の解析を行った。

**【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 MP2/6-311G\*\* 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, CCSD(T) 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(d 軌道を水素以外の原子に)加えた aug(d)-6-311G\* 基底関数等を使った。

**【結果】**計算された相互作用エネルギーは基底関数によって大きく変化し、小さな基底関数は引力を過小評価した。また MP2 法は、ベンゼン等の芳香族分子の場合と同様に CCSD(T)法と比べると引力を過大評価した。そこで、以前に行ったベンゼンやナフタレン等の計算と同様に、大きな基底関数を使った MP2 計算と中程度の基底関数を使った CCSD(T) 計算の結果から CCSD(T) 法で計算した basis set limit での相互作用エネルギーの値を推定した[1,2]。

分子間距離を変えて、8種類の配置のベンゼン-ニトロベンゼンクラスターと10種類の配置のニトロベンゼン二量体の相互作用エネルギーを計算した。いずれの場合も2つのベンゼン環がずれて平行になる配置(図)が最も安定であった。CCSD(T) 法での basis set limit での相互作用エネルギーの推定値はそれぞれ -4.5, -6.7 kcal/mol と計算され、ベンゼン二量体の場合(-2.5 kcal/mol)よりかなり大きかった。また、電子相関が考慮されない HF 法では引力が著しく過小評価されるので、分散力が引力の主な原因である。

ベンゼン-ニトロベンゼンクラスターとニトロベンゼン二量体では、T字型配置の相互作用エネルギーはそれぞれ、-2.9, -2.1 kcal/mol と計算された。ベンゼン二量体では、ずれた平行配値と T字型配値のエネルギーはほぼ等しい(-2.5 kcal/mol)。一方、ニトロベンゼンでは分散力による安定化がベンゼンの場合よりも大きく、このため分散力による安定化にとって有利なずれた平行配値の方がより安定になるものと思われる。



[1] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami and K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 104.

[2] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru and M. Mikami, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 647.