

多環芳香族分子の分子間相互作用：
MP2 法による相互作用エネルギーの推定
○都築誠二¹、本田一匡²、内丸忠文¹、三上益弘¹

¹産業技術総合研究所計算科学研究部門（つくば市梅園 1-1-1）

²産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門（つくば市東 1-1-1）

【緒言】

芳香族分子の分子間相互作用（ π/π 相互作用）は結晶のパッキング、グラファイトへの芳香族分子の吸着、生体分子や合成分子による分子認識にとって重要な相互作用の一つである。 π/π 相互作用の詳細な情報（相互作用の強さ、方向依存性、引力の原因）は、これらの現象の理解や、分子集合体の設計に不可欠である。しかし、実験的な手法だけで π/π 相互作用の詳細を明らかにすることは容易ではない。一方、高精度の *ab initio* 分子軌道法を使えば分子クラスターの相互作用エネルギーを良く再現できることが報告されている[1]。たとえば十分に大きな基底関数系を使い MP2 法で電子相関を補正して計算した水素結合クラスターの結合エネルギーは気相での実験値をほぼ再現する[2]。一方、 π/π 相互作用の場合には MP2 法は誤差が大きく、結合エネルギーを再現するにはより精密な CCSD(T) 法による電子相関の補正の必要となる[3]。CCSD(T) 法の計算時間は基底関数系の 7 乗に比例して増大するので、大きな芳香族分子の相互作用を CCSD(T) 法で計算することは困難である。そこで計算時間の比較的短い MP2 法で計算された相互作用エネルギーから芳香族分子の相互作用エネルギーの大きさを推定する手法を検討したので報告する。

【方法】

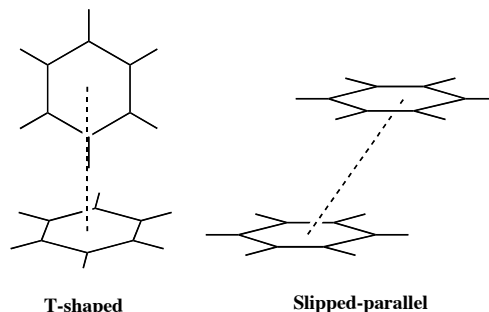
分子軌道法計算には Gaussian 03 を使い、基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) は counterpoise 法で補正した。

【結果と議論】

種々の基底関数系を使い、HF, MP2, CCSD(T) 法で計算した T-shaped, Slipped-parallel 配置のベンゼン二量体 (図) の相互作用エネルギー $[E_{\text{HF}}, E_{\text{MP2}}, E_{\text{CCSD(T)}}]$ を表に示す[3]。精密な CCSD(T) 法と比べると MP2 法はいずれの基底関数系を使った場合も引力を過大評価していることが分かる。 $E_{\text{corr(MP2)}} (= E_{\text{MP2}} - E_{\text{HF}})$, $E_{\text{corr(CCSD(T))}} (= E_{\text{CCSD(T)}} - E_{\text{HF}})$ はそれぞれ CCSD(T), MP2 法で計算された相互作用エネルギーへの電子相関の寄与に対応する。ベンゼン二量体の計算ではどちらの配置でも基底関数系の選択によらず $F_{\text{CCSD(T)}} = E_{\text{corr(CCSD(T))}}/E_{\text{corr(MP2)}}$ の値は常に 0.75 ~ 0.78 になっている。他の配置のベンゼン二量体 [3]、ナフタレン[4]、トルエン[5]、チオフェン[6] 二量体の相互作用エネルギーでも同様の結果が得られており、 $F_{\text{CCSD(T)}}$ の値は 0.70 ~ 0.80 となっている。これは CCSD(T) 法と比べた場合の MP2 法による引力の過大評価がほぼ一定の割合であり、以下の式 (1) のように E_{HF} と $E_{\text{corr(MP2)}}$ から $E_{\text{CCSD(T)}}$ を推定できることを示している。

$$\begin{aligned}
 E_{\text{CCSD(T)}} &= E_{\text{HF}} + E_{\text{corr}}(\text{CCSD(T)}) \\
 &= E_{\text{HF}} + E_{\text{corr}}(\text{MP2}) \times F_{\text{CCSD(T)}} \quad [F_{\text{CCSD(T)}} = 0.75 \pm 0.05] \quad (1)
 \end{aligned}$$

MP2 法での basis set limit での相互作用エネルギー $[E_{\text{MP2}}(\text{limit})]$ は Dunning の correlation consistent basis set (cc-pVXZ, aug-cc-pVXZ) で計算した相互作用エネルギーから推定できるので [3-6]、 $E_{\text{MP2}}(\text{limit})$ の推定値と式 (1) から CCSD(T) 法での basis set limit での相互作用エネルギー $[E_{\text{CCSD(T)}}(\text{limit})]$ を推定できる。 $F_{\text{CCSD(T)}}$ の誤差は 5% 以下なので、 $E_{\text{CCSD(T)}}(\text{limit})$ の推定値の誤差は $E_{\text{corr}}(\text{MP2})$ の 5% 以下である。T-shaped, Slipped-parallel ベンゼン二量体の basis set limit での $E_{\text{corr}}(\text{MP2})$ はそれぞれ -4.5, -8.2 kcal/mol なので [1]、 $E_{\text{CCSD(T)}}(\text{limit})$ の推定値の誤差は最大でも 0.2, 0.4 kcal/mol 程度である。ベンゼン二量体の相互作用エネルギーの推定値 $[E_{\text{CCSD(T)}}(\text{limit})]$ はそれぞれ -2.3, -2.5 kcal/mol なので、誤差の大きさは $E_{\text{CCSD(T)}}(\text{limit})$ のそれぞれ 9, 16% である。芳香族分子を構成する環の数、置換基やヘテロ原子の芳香環への導入は $F_{\text{CCSD(T)}}$ の値に大きな影響を与えないので、同じ手法で多環芳香族分子の $E_{\text{CCSD(T)}}(\text{limit})$ も精度良く推定できると考えられる。当日はアントラセン二量体などの相互作用エネルギーの推定についても報告する予定である。



HF, MP2, CCSD(T) 法で計算したベンゼン二量体の相互作用エネルギー (kcal/mol)

Basis set	E_{HF}	E_{MP2}	$E_{\text{CCSD(T)}}$	$E_{\text{corr}}(\text{MP2})$	$E_{\text{corr}}(\text{CCSD(T)})$	$E_{\text{corr}}(\text{CCSD(T)})/E_{\text{corr}}(\text{MP2})$
T-shaped						
6-31G*	0.94	-1.41	-0.85	-2.35	-1.78	0.76
6-311G*	0.90	-1.99	-1.31	-2.89	-2.21	0.76
6-311G**	0.93	-2.12	-1.40	-3.05	-2.33	0.76
cc-pVDZ	0.93	-1.94	-1.23	-2.87	-2.16	0.75
cc-pVTZ	0.93	-2.87	-2.04	-3.80	-2.97	0.78
Slipped-parallel						
6-31G*	4.20	-0.50	0.63	-4.70	-3.57	0.76
6-311G*	3.80	-1.87	-0.48	-5.67	-4.29	0.76
6-311G**	3.79	-2.19	-0.73	-5.99	-4.52	0.76
cc-pVDZ	3.81	-1.82	-0.39	-5.63	-4.20	0.75
cc-pVTZ	3.79	-3.41	-1.62	-7.19	-5.41	0.75

【文献】

- [1] T. H. Dunning, Jr., *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 9062. [2] S. Tsuzuki, et al., *J. Chem. Phys.*, 2001, 114, 3949. [3] S. Tsuzuki, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 104. [4] S. Tsuzuki, et al., *J. Chem. Phys.*, 2004, 120, 647. [5] S. Tsuzuki, et al., *J. Chem. Phys.*, 2005, 122, 647. [6] S. Tsuzuki, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 12200.