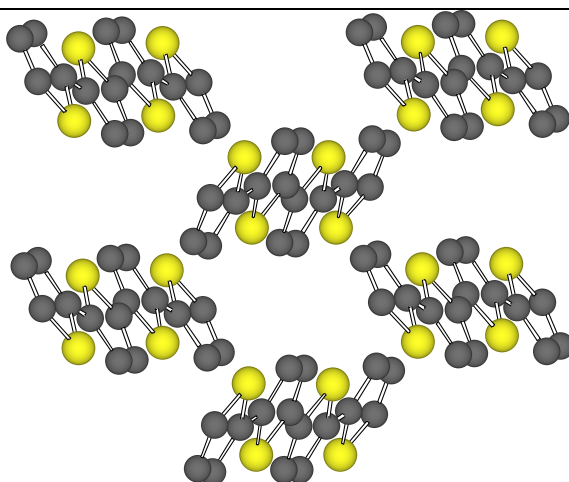


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	1. 構造
中項目	1-2. 構造情報
小項目	1-2-5. 格子エネルギー計算

#### 概要（200字以内）

格子エネルギーの計算は結晶中の分子配列の理解や結晶構造予測にとって重要である。格子エネルギー計算のための相互作用の異方性や誘電分極の効果を考慮できる精密な力場の開発が行われている。一方、分子軌道法計算による格子エネルギーの計算も試みられている。分子軌道法や密度汎関数法で分散力が精密かつ高速に計算できるようになり、格子エネルギーの計算から有機結晶の構造予測が可能になることが期待されている。



#### 現状と最前線

結晶中の分子間相互作用は結晶構造や基板上の分子配列の理解や、結晶構造の予測にとって重要である。これまで分子間に働く相互作用は結晶構造から議論されることが多かった。しかし、最近の *ab initio* 計算からは構造が似ていても相互作用の性質が異なる場合のあることが報告されている。たとえば CH/ $\pi$  相互作用の構造は水素結合とよく似ているが、前者の相互作用エネルギーは方向依存性が非常に小さいことが多く、強い方向依存性を持つ水素結合とは相互作用の性質が全く異なっている。有機結晶の構造の理解、結晶構造の制御にとって、相互作用エネルギーの計算は今後ますます重要になると考えられる。

以前は格子エネルギーの計算には計算負荷の小さい力場計算が主に使われてきた。力場計算では経験的なポテンシャルを使って分子間相互作用エネルギーを評価するので、計算結果はパラメータに依存する。力場計算の精度を向上するために *ab initio* 計算の結果を利用してパラメータを精密化することが試みられている。だが、通常のカ場で使われているポテンシャル関数系は、分子間相互作用エネルギーを表現するには簡単すぎる場合が多く、パラメータの調整だけでは力場の精度の向上には限界がある。例えば、通常のカ場では原子上に置いた点電荷間の相互作用（点電荷近似）として静電力を評価するが、分子が持つ電荷は原子のまわりの空間に分布しているので、点電荷近似は大きな誤差を伴う。原子上に電荷だけでなく、多極子を置く（distributed multipole）モデルを使えば静電力を精密に計算でき、水素結合クラスターの構造等をよく再現できることが報告されている。また、通常のカ場では考慮されない交換

反発相互作用の異方性や誘電分極の寄与（誘起力）を考慮することも重要である。誘電分極は多体力（共同効果）の主な原因であり、水素結合ネットワークが存在する場合のように多体力が大きき場合には、誘電分極の寄与を無視することは大きな誤差の原因となる。こうした効果を取り込んだ格子エネルギー計算のための精密な力場の開発も続けられているが、パラメータの整備は十分でない。パラメータの作成に時間のかかることは力場計算を利用する際の大きな問題である。最近では、分子軌道法で計算した単独分子の電荷分布の情報から、分子間に働く、静電力、誘起力、分散力、交換反発力をそれぞれ計算し、格子エネルギーを計算することも試みられている。この方法はパラメータの作成作業が不要なので、計算精度が向上すれば、格子エネルギーの計算の有力な手法になる可能性がある。

分子軌道法で格子エネルギーを直接計算することも原理的には可能である。分散力以外の分子間相互作用は、計算負荷の比較的小さい HF 法や密度汎関数法でもほぼ正確に計算できる。だが、有機結晶では分散力の寄与が大きき、分散力は無視できない。十分に大きな基底関数系を使い、MP2 法や CCSD(T) 法で電子相関を補正して分散力を評価すれば、分子間相互作用を正確に（数%程度の誤差で）計算できる。しかし、このような計算は計算負荷が非常に大きく、結晶セル全体の計算に適用することは現状では困難である。格子エネルギーを二分子間の相互作用エネルギーの和で近似（二体近似）できれば計算負荷を大幅に軽減できるので、小分子では、二体近似を使い、ab initio 分子軌道法で格子エネルギーを計算することが試みられている。この方法は多体力が小さい場合は有力な方法である。また、HF 法や密度汎関数法で結晶セルの計算を行い、他の方法で分散力の寄与を補正することも試みられている。今後、分散力を直接計算できる密度汎関数法や、MP2 法の高速計算手法の実現することが望まれる。分散力が精密かつ高速に計算できるようになることで、格子エネルギーの計算から結晶構造の予測が可能になることが期待されている。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

格子エネルギーの精密計算手法の開発、静電力と誘起力の寄与を精密計算できる力場の開発

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

結晶構造の予測手法の開発、分散力を精密かつ高速に計算する手法の開発

#### キーワード

分子間力、分子軌道法計算、力場計算、高速計算手法、結晶構造予測

(執筆者：都築誠二)