

有機結晶の熱膨張と分子間相互作用の理論的解析

森竹 将之、津江 広人

京都大学 大学院人間・環境学研究科 相関環境学専攻

1 緒言

有機分子は、分子の形状や官能基に応じて、周囲の分子とさまざまな相互作用を形成する。有機結晶の熱膨張は、分子の配列や分子間相互作用に左右されるため、それらの相関について研究が盛んに行われている。

有機結晶は、無機結晶に比べて熱膨張率の測定に適した結晶を調製することが難しいため、有機結晶の熱膨張の理論予測は有用である。ここで、熱膨張の理論計算手法の一つに、結晶の体積変化による格子振動の非調和性を考慮した擬調和振動子近似 (QHA) がある。QHA を用いることにより結晶の熱膨張を定量的に解析できるが、複数の結晶構造に対してフォノン計算を行うため膨大な計算コストが必要となる。そのため、有機結晶を対象とした QHA は、尿素、酢酸、ナフタレンなどの、ごく一部の低分子からなる対称性の高い結晶に対してのみ行われているのが現状である [1]。

そこで我々は、有機結晶の熱膨張を簡便に評価および予測するための指針を得ることを目指し、異方的な分子間相互作用ネットワークを形成する有機結晶に着目して、分子間相互作用と熱膨張の関係について研究を行なっている。

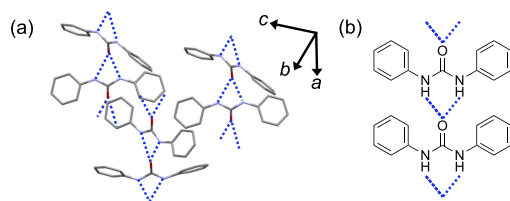


図 1: 尿素誘導体 1 の (a) 結晶構造と (b) 水素結合鎖。水素結合を青い点線で示す。

ここで、尿素誘導体 1 は図 1 に示す通り、結晶中

で a 軸方向に一次元の二股水素結合鎖を形成し、この水素結合鎖が b 軸方向に隣り合うものとは反平行に、 c 軸方向に隣り合うものとは平行に配列する。本研究では、異方的な水素結合ネットワークを形成する化合物 1 において、熱膨張と分子間相互作用の関係について検討を行った。

2 実験

化合物 1 の単結晶を調製し、123、173、223、および 273 K において X 線結晶構造解析を実施した。

次に、123 および 273 K で得られた 1 の結晶構造から分子間相互作用エネルギーを計算した。まず、DMol³ を用いて水素原子の最適化を行なった。最適化後の結晶構造から二分子を抽出し、Gaussian 16 を用いて B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで分子間相互作用エネルギーを算出した。この際、Grimme の D3 分散力補正を行った。また、基底関数重なり誤差を counterpoise 法により補正した。

本研究の Gaussian 16 を用いた計算は、京都大学スーパーコンピュータシステムを用いて実施した。

3 結果

4 つの温度での化合物 1 の結晶構造はいずれも同形であり、その空間群は $Pna2_1$ であった。図 2 に規格化した各結晶軸長 a 、 b 、 c の温度依存性を示す。化合物 1 の a 、 b 、 c の線膨張係数は $2.95 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、 $1.01 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 、 $2.11 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であり、 b 軸方向に他の二軸よりも大きな熱膨張を示した。

次に、123 K と 273 K における a 軸方向に隣接する分子 I、 b 軸方向に隣接する分子 II と III、 c 軸方向に隣接する分子 IV との間の分子間相互作用エネ

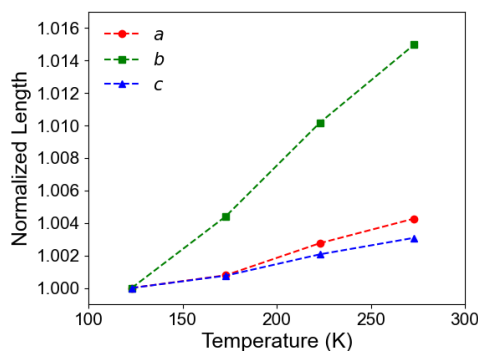


図 2: a 、 b 、 c の温度依存性

表 1: 123 および 273 K における中心分子 (symmetry code: x, y, z) が受ける分子間相互作用エネルギー

	E (123 K)	E (273 K)	percent change
	[kcal mol ⁻¹]	[kcal mol ⁻¹]	[%]
I ^a	-17.86	-17.95	+0.50
II ^b	-5.56	-5.46	-1.83
III ^c	-4.69	-4.64	-1.08
IV ^d	-2.03	-1.99	-2.01

symmetry code:^a $1+x, y, z$. ^b $-x, -1-y, 1/2+z$. ^c $-x, -y, 1/2+z$. ^d $x, y, 1+z$.

ルギーを表 1 に示す。123 K において、中心分子が I~IV から受ける分子間相互作用エネルギーはそれぞれ -17.86 kcal mol⁻¹、-5.56 kcal mol⁻¹、-4.69 kcal mol⁻¹、-2.03 kcal mol⁻¹ であった。この結果から、 a 軸方向の水素結合鎖内の分子間相互作用エネルギーは他の方向の相互作用に比べて 3 倍以上大きいことが明らかとなった。

4 考察

一般に、有機結晶では、強い分子間相互作用が形成されている方向ほど熱膨張率が小さくなる傾向が知られている。化合物 **1** においても、水素結合鎖が形成されている a 軸方向の熱膨張率は比較的小さい。しかしながら、分子間相互作用が最も弱い方向である c 軸方向の熱膨張率が a 軸方向の熱膨張率より小さかった。このように、化合物 **1** においては、分子間相互作用エネルギーの大小関係が熱膨張率の大小関係と一致しなかった。

水素結合が働いていない b 軸、 c 軸方向の熱膨張について検討するために、123 K と 273 K におけ

る分子間相互作用エネルギーの変化率を求めた (表 1)。その結果、II~IV の変化率がそれぞれ -1.83%、-1.08%、-2.01% と c 軸方向の変化率の絶対値が b 軸方向よりも大きかった。実際に、123 K から 273 K まで温度上昇する過程で、 b 軸と c 軸はそれぞれ 0.155 Å と 0.036 Å 伸長しており、 b 軸の方が伸長幅がおおよそ 5 倍大きいにもかかわらず、分子間相互作用エネルギーの変化率の絶対値は c 軸の方が大きかった。以上のことから、 c 軸方向は、 b 軸方向と比較して、熱膨張時の分子間相互作用エネルギーの相対的な変化量が大きい方向であることがわかり、そのため c 軸方向の熱膨張率が小さくなったと考えられる。

5 結言

化合物 **1** の結晶構造を複数温度で決定し、その熱膨張率と分子間相互作用の関係について検討を行った。水素結合鎖が形成されている a 軸方向は他の方向よりも 3 倍以上強い相互作用が働いており、比較的小さい熱膨張率を示した。水素結合鎖と直交する b 軸方向と c 軸方向を比較すると、 c 軸方向が軸長の変化に対して大きな分子間相互作用エネルギー変化を示し、そのため c 軸方向に小さな熱膨張率を示した。以上の結果から、化合物 **1** において、複数温度での結晶構造中の分子間相互作用エネルギーを解析することにより、熱膨張率の異方性を定性的に評価し得ることが示された。本研究は、有機結晶の分子間相互作用と熱膨張の関係を理解し、その予測手法を開発するための一助になるものと期待される。

6 謝辞

本研究は、日本科学協会の笹川科学研究助成、京都大学スーパーコンピュータ共同研究制度 (若手・女性研究者奨励枠) の支援を受けた。

参考文献

- [1] J. George, R. Wang, U. Englert and R. Dronskowski, *J. Chem. Phys.*, 2017, **147**, 074112.