

結晶内の静的乱れの利用による計算手法評価の試み

(和歌山大シス工) 住田 広大・○奥野 恒久

Evaluation of calculation methods by utilizing static disorder in crystal (*Faculty of Systems Engineering, Wakayama University*) Kodai Sumita, ○Tsunehisa Okuno

Although it is possible to calculate intermolecular interactions in crystals, it is necessary to compare and evaluate the results with actual physical quantities that can be observed. Focusing on crystals with static disorder, we evaluated what kind of calculation method afforded reasonable results by comparing occupancy with the energy difference between the disordered structures. When DFT calculation was performed for a phenothiazine derivative, B97D function gave reasonable occupancy.

Keywords : DFT Calculation; Static Disorder; Occupancy; Energy Difference

結晶内分子間相互作用の計算は既に可能であるが、結果を実測可能な物理量と比較・評価する必要がある。我々は静的な乱れをもつ化合物 1¹⁾に着目し、実測の占有率と計算から得られた乱れた構造間のエネルギー差を対比させ、どの計算手法が妥当な結果を与えるのか評価することを試みた。

化合物 1 ではエナミン部分が静的に乱れており、占有率は 65 %と 35 %であった。計算モデルとしては、単分子のみ場合と対称心で結ばれた二量体の両者を考えることとした。計算においては分子の SO₂ の部分のみを固定し、残る部分を最適化した。

まず単分子での配座間のエネルギー差を表にまとめた。65 %を占める主たる構造が最安定の配座であり、乱れた構造はやや不安定であるという結果が得られた。占有率からの単純な計算では、1.5 kJ mol⁻¹ 程度と見積もられるが、計算手法によってバラついていることがわかる。

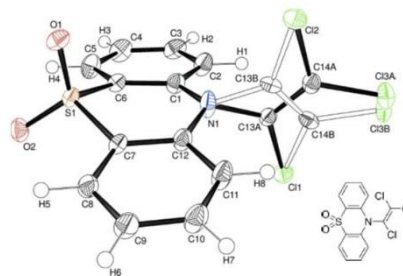


図 1 化合物 1 の乱れた結晶構造

表 1 種々の計算における構造間のエネルギー差(kJ mol⁻¹)

	B3LYP	B3LYP-D3	M06-2X	B97D
単分子	3.6	2.8	3.2	0.8
二量体(65%-65%)	0.0	0.0	0.0	0.0
二量体(65%-35%)	4.3	2.9	3.1	0.9
二量体(35%-35%)	8.7	5.9	6.2	1.9

^a 基底関数 6-311G(d)

次に組み合わせとして 3 種類存在する二量体を計算してみると、ここでも計算手法の違いにより結果は異なっていた。エネルギー差から占有率を計算したところ、B97D での計算結果が 62 : 38 と良好な結果を与えている。発表では、基底関数、モデリング、原子固定の方法を変化させた場合の結果についても合わせて報告する。

1) H. Tabata, T. Okuno, *Acta Cryst.* 2012, **E68**, o2519.