

分子性結晶のための電荷平衡法の開発

(豊橋技科大) 中山尚史、小畑繁昭、後藤仁志

【序論】

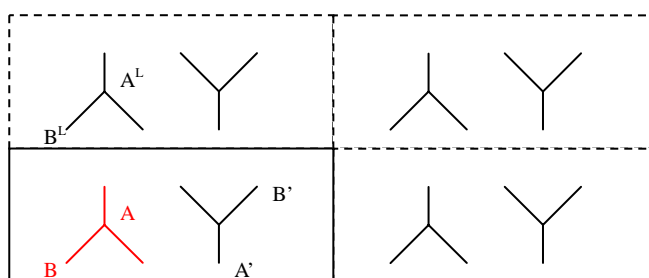
分子シミュレーションによる分子性結晶構造の予測においてその精度を高めることは、有機材料の設計や結晶多形の予測を行う上で極めて重要である。当研究室では、分子力場を用いて分子性結晶の安定構造を求める、CONFLEX/KESSHOU 法[1,2]を開発している。最近本手法を並列化しベンチマークを行ったところ、並列化効率が極めて高いことが明らかとなり[3]、したがって多くの試行構造の評価を必要とする結晶多形予測において、本手法が有用であることが期待される。

精度の高い結晶構造予測やエネルギー評価を実現するためには、近接する分子を互いに結びつける分子間力を精密に再現できる分子間ポテンシャルを開発する必要がある。分子力場では、分子間のポテンシャルは van der Waals (vdW) 相互作用と静電相互作用の和として表わされ、また静電相互作用は単分子での電子状態を再現するように決定された電荷分布などを元にして求めている。しかしながら、結晶中の分子の電子状態は孤立分子のそれとは大きく異なり、また同じ分子でも格子定数や対称性の異なる所謂パッキング多形を取る場合もあるため、静電相互作用の精度を上げるためにはこれらの相違に対応した電荷分布算出手法が必要となる。

我々は以前より、Rappé と Goddard により開発された電荷平衡法[4]を元に、クーロン相互作用計算を高速化しかつ各原子に割り当てるパラメータを改良することで、分子構造の変化による誘起分極を定量的に取り入れた新規電荷平衡法 (NQE_q 法) を開発している[5]。本研究ではこの NQE_q 法をベースとして、分子性結晶中における分子の電荷分布を算出するための新規手法を開発し、電荷分布およびエネルギー微分値の検証を行った。またこの手法により得られる静電相互作用エネルギーと、MMFF94s 力場[6]において vdW 相互作用関数として用いられる Buffered14-7 型関数との組み合わせにより、結晶構造を精度良く再現する分子間ポテンシャルの開発を行った。

【計算手法】

CONFLEX/KESSHOU 法では、結晶の持つ対称性をあらかじめ指定し、非対称単位中の分子 (右図で、赤線で示している分子。以下「オリジナル分子」と呼ぶ) と周囲に展開した分子 (右図で、黒線で示している分子。以下「レプリカ分子」と呼ぶ) の構造変化とを



同期させることで、対称性を維持したまま構造最適化および格子定数の最適化を行う。このとき求めるエネルギーは、オリジナル分子そのもののエネルギーと、オリジナル分子とレプリカ分子の間に働く相互作用の和であり、後者を求める際には、オリジナル分子との最近接原子間距離があらかじめ指定した原子間距離 (D_{max}) 内にあるレプリカ分子との相互作用を取り入れている。

結晶計算用 NQE_q 法も、この枠組みを利用して計算式を導出する。まず静電相互作用エネルギーを、

$$E^{crystal}(Q_1 \cdots Q_N) = E^{intra}(Q_1 \cdots Q_N) + E^{lattice}(Q_1 \cdots Q_N) \quad (1)$$

と定義する。ここで E^{intra} はオリジナル分子の静電相互作用エネルギーであり、従来の NQE_q 法で用い

るエネルギー式と同じである (式 2)

$$E^{int\ ra}(Q_1 \cdots Q_N) = \sum_i \left(E_{i0} + \chi_i^0 Q_i + \frac{1}{2} J_{ii}^0 Q_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} Q_i Q_j J_{ij} \quad (2)$$

ここで Q_i は原子 i の電荷、 J_{ij} は原子 i - j 間のクーロン相互作用、 χ_i^0 および J_{ii}^0 は各原子タイプ固有のパラメータである。また $E^{lattice}$ は、オリジナル分子とレプリカ分子とのクーロン相互作用であり、次式で表わされる。

$$E^{inter}(Q_1 \cdots Q_N) = \sum_i \sum_L \sum_{L \neq k} Q_i Q_k^L J_{ik^L} \quad (3)$$

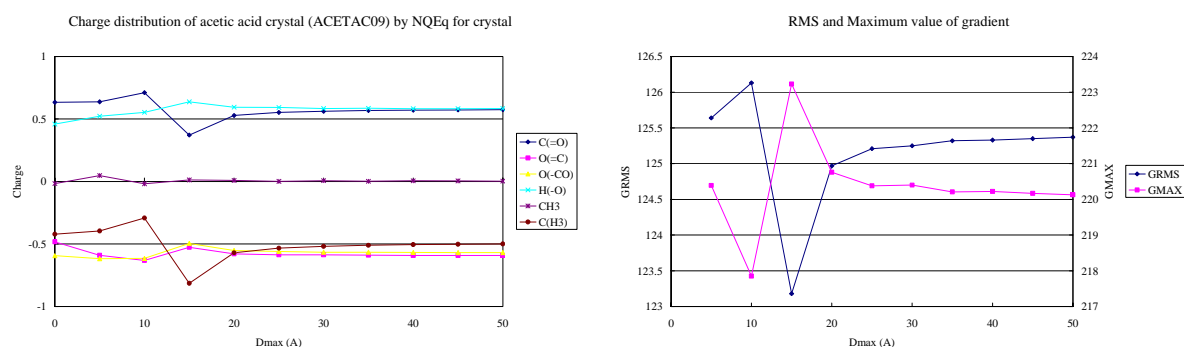
ここで L は計算に取り入れるレプリカ分子の番号である。オリジナル分子とレプリカ分子の電荷分布は同じである ($Q_i = Q_i^L$) として、式 1 を電荷 Q_A で微分すると、

$$\chi_A^{crystal}(Q_1 \cdots Q_N) = \frac{\partial E^{crystal}}{\partial Q_A} = \chi_A^0 + \sum_B Q_B \left\{ J_{AB} + \sum_L (J_{AB^L} + J_{BA^L}) \right\} \quad (4)$$

式 4 で得られる電気陰性度を、オリジナル分子内の全ての原子上で等しくすることで、結晶中での分子の電荷分布が得られる。

【結果】

酢酸分子結晶 (CSD ID:ACETAC09) について、Dmax を変えた時の電荷分布 (左図) および核座標微分 (vdW 相互作用を含む) の最大値および RMS 値 (右図) をそれぞれ以下に示す。電荷分布および微分値ともに、15Å 近辺で特異な振舞いをしていること、また 25Å 以降で収束していることがわかる。



修正した vdW パラメータを用いた格子定数の計算値と実験値の比較については、当日報告する。

【謝辞】

本研究の一部は、科学研究費補助金 (基盤研究 (B): 課題番号 17300094) の支援を受けて行われた。

【参考文献】

- [1] 大澤、後藤、“結晶多形の予測アルゴリズム”、*結晶多形の最新技術と応用展開*、シーエムシー出版、2005.
- [2] K. Ohta, H. Goto, *Mol. Sci.*, 2007, **1**, NP001.
- [3] 小畑、中山、鎌倉、後藤、“結晶多形解析のための並列結晶計算法の開発”、3E09.
- [4] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 3358.
- [5] N. Nakayama, H. Goto, In *Proceedings of 234th ACS National Meetings*, Boston, 2007.
- [6] T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, 1996, **17**, 490; 520; 553; 587; 615; T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 720; 730.