

## 高精度分子間ポテンシャルによる分子性結晶の構造予測

(コンフレックス株式会社\*、豊橋技科大\*\*) 中山尚史\*、小畑繁昭\*\*、大田一男\*、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。当研究グループでは、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[1-3]を開発しており、並列分散処理技術を適用することで構造最適化の効率化や大規模な結晶モデルの計算を可能にしている[3]。

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るのが一般的であり、また静電相互作用は通常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。我々は以前より、電荷平衡法[4]をベースとした、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、これと MMFF94s 力場[5]において vdW 相互作用関数として用いられる Buffered14-7 型関数と組み合わせることで、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ている[6]。前回の報告では、分子内および分子間のクーロン相互作用に同一の式を用いていたが、この場合電荷分布や格子定数の収束性に一部不具合が見られることがわかった。そこで本研究では、分子間エネルギーの算出に近距離の補正を加えた式を新たに導入し、電荷分布や格子定数の収束性の検討を行った。

## 【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(オリジナル分子)と周囲に展開した分子(レプリカ分子)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[3]。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。

結晶計算用電荷平衡法も、この枠組みを利用して計算式を導出する。まず、系の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、従来の電荷平衡法で用いるエネルギー式と同じである(式2)。

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

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、 $\chi_i^0$  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。

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

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。

式 3 の  $J_{ik^L}^{inter}$  には、Piquemal ら [7] によって導出された、近距離静電貫入効果を取り入れた以下の式を採用する。

$$J_{ik^L}^{inter} = \frac{1}{r_{ik^L}} \left( 1 - \exp(-\beta_i r_{ik^L}) \right) \left( 1 - \exp(-\beta_k r_{ik^L}) \right) \quad (5)$$

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。 $\beta_i$  は、本研究では全原子に 1.0 を適用した。

### 【結果】

酢酸分子結晶 (CSD ID: ACETAC07、図 1) について、最適化した格子定数および式 3 の  $E^{lattice}$  の値と  $D_{max}$  との関係を図 2 に示す。格子定数およびエネルギー値ともに、 $D_{max}=50\text{\AA}$  以降でほぼ収束していることがわかる。当日は、他の分子性結晶についての格子定数の計算結果と実験値との比較も行う。

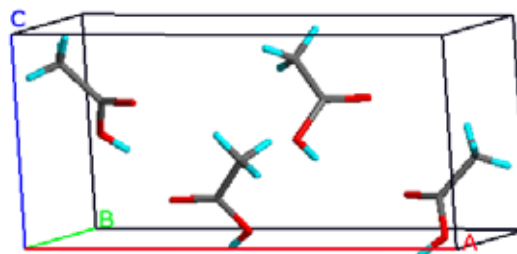


図 1 : ACETAC07 の結晶構造

### 【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] S. Obata, H. Goto, *J. Comp. Aided Chem.*, 2008, **9**, 8.
- [4] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 3358.
- [5] T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, 1996, **17**, 490; 520; 553; 587; 615; T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 720; 730.
- [6] 中山、小畑、後藤、“分子性結晶のための電荷平衡法の開発”、第 1 回分子科学討論会、2007, 3P040.
- [7] J.-P. Piquemal, N. Gresh, C. Giessner-Prettre, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 10353.

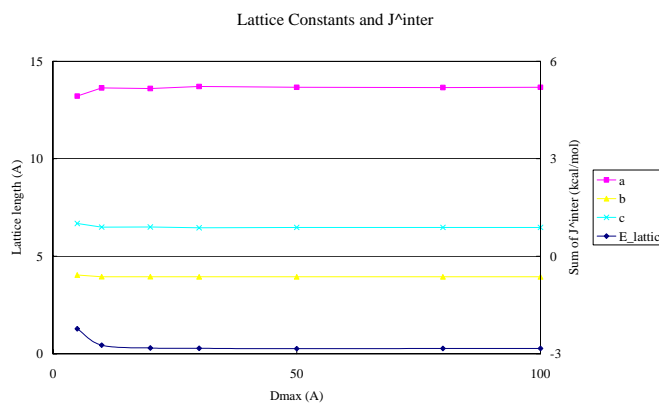


図 2 : 格子定数および  $E^{lattice}$  の  $D_{max}$  による推移