

3P122

バッキングラムポテンシャルを用いた多環芳香族炭化水素の結晶構造探索

(電通大院情理工) ○伊藤遼、山北佳宏

Buckingham potential imposed crystal structure search of polycyclic aromatic hydrocarbons

(University of Electro-Communications)

○Ryo Ito and Yoshihiro Yamakita

【序】

多環芳香族炭化水素(PAH)には高い電子の移動度があることが報告されており、有機デバイスへの利用や基礎研究がなされている。優れた導電性はペンタセン、テトラセン、ペリレン、ルブレレンなどの PAH で確認されている。結晶構造は物性に大きく影響を及ぼすため、実験で得られた結晶構造を理論的に裏付けることが必要不可欠である。しかし、計算対象とする原子数が多いため第一原理計算では長い計算時間が必要となる。また、格子定数だけでなく分子配向の自由度も考慮する必要がある、無機結晶と比較して複雑な計算を要する。このような問題があり、結晶構造を自動探索できるアルゴリズムは未開発である。これまで我々は、原子間距離のみに依存した経験的なポテンシャルであるバッキングラムポテンシャルを用い、格子定数と空間群を実験値に固定してモンテカルロ法による分子配向の最適化計算を行い、実験を良好に再現することを示してきた。この様な結果から、バッキングラムポテンシャルを用いて PAH 分子の結晶多形を得られると考えられる。しかし、格子定数の自由度は 6、分子配向の自由度は 1 分子につき 3 であるので、配向を最適化する分子数が N のとき、最適化する自由度は全部で $3N+6$ となり、モンテカルロ法よりも効率的な計算を行う必要がある。そこで本研究では、モンテカルロ法で分子配向を最適化した後に最急勾配法を用いて結晶構造全体の最適化計算を行った。モンテカルロ法では最安定な分子配向しか探索できなかったが、これにより格子定数の最適化が実行可能になったことに加え、準安定構造も得られるようになった。

【計算】

分子間相互作用の計算は、式(1)で与えられるバッキングラムポテンシャルで行った。 A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} の組は CC, CH, HH 間についてとった定数で、文献[1]のIVを用いた。最急勾配法の計算は、格子エネルギー U の解析的一次導関数 $\partial U/\partial a \sim \partial U/\partial c$, $\partial U/\partial \alpha \sim \partial U/\partial \gamma$, $\partial U/\partial \theta_{A1} \sim \partial U/\partial \theta_{CN}$ (N は単位格子中の分子数)を用い、分子の重心の Wyckoff position を固定して実施した。ここで、 $a \sim \gamma$ は格子定数、 $\theta_A \sim \theta_C$ は慣性主軸周りの回転角である。分子骨格は予め Gaussian 03 で構造最適化した構造に固定して用い、第 3 近接格子までの相互作用を計算した。これ以上範囲を大きくしても、計算時間は大幅に増えるが、 U の変化は 3 %未満であることを確認した。モンテカルロ計算では、X 線結晶構造解析により決定されている格子定数[2]に固定したまま分子配向のみ安定構造探索を行い、そこから最急勾配法で格子定数と分子配向を一度に最適化した。

$$E_{ij}(r) = A_{ij} r^{-6} + B_{ij} \exp(-C_{ij} r); \quad i, j = C, H \quad (1)$$

【結果と考察】

図1に最急勾配法により最適化されたペンタセンの結晶多形を示した。構造②は実験的に確認されている構造[3]を良好に再現している。ペンタセンの格子エネルギー U は -158.1 kJ/molと実測されており[4]、誤差3 kJ/mol以内の精度で再現することができた。表1は最急勾配法で最適化後の格子エネルギー U および最急勾配法でのモンテカルロ法からの U と格子定数の変化量を示している。分子配向はあらかじめモンテカルロ法で安定構造探索を行ったため、 ΔU は主に格子定数の変化による寄与であると考えられる。 $|\Delta U|$ は構造②で最小となり、格子定数の変化は、大きくても格子軸に関して約 0.2 Å、軸角に関して約 0.01° であった。これは、最急勾配法による計算の前後で結晶構造がほとんど変化せず、実験的に得られた格子定数を良好に再現していることを示している。つまりモンテカルロ法と最急勾配法を組み合わせると、格子定数をこの程度の精度で実験を再現できると考えられる。

本研究の計算では構造①が最安定で、実験を再現している構造②は2番目に安定と計算された。構造①は構造②の分子の重心間距離を比較するとその差は 0.85 Åである。構造②と他の構造を比較すると、この差は $1.52\sim 4.35$ Åで、構造②と分子の重心間距離に近い値のときに安定になる傾向が確認された。

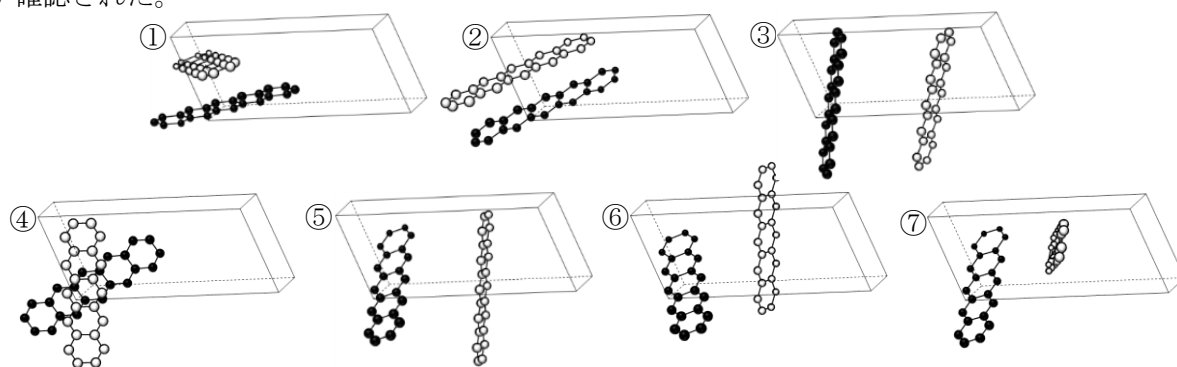


図1. 本研究で計算されたペンタセンの結晶多形

表1. 最急勾配法による格子エネルギーと格子定数の変化

	U / kJmol^{-1}	$\Delta U / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta a / \text{Å}$	$\Delta b / \text{Å}$	$\Delta c / \text{Å}$	$\Delta\alpha / \text{deg}$	$\Delta\beta / \text{deg}$	$\Delta\gamma / \text{deg}$	Wyckoff position
①	-164.6	-9.3	-0.176	-1.016	0.085	0.021	0.010	0.021	c
②	-161.5	-0.5	-0.225	-0.216	-0.157	0.008	-0.001	-0.001	e
③	-155.3	-5.7	-0.175	-0.483	-0.391	0.059	0.003	0.016	b
④	-154.6	-31.5	0.596	-0.981	-0.699	0.040	0.040	0.090	d
⑤	-149.6	-3.1	-0.330	-0.247	-0.170	0.005	-0.011	0.002	f
⑥	-147.4	-2.4	-0.239	-0.348	-0.091	0.011	-0.012	0.000	g
⑦	-145.6	-4.0	-0.320	-0.333	-0.192	0.007	-0.011	0.000	h

【引用】

- [1] D. E. Williams, J. Chem. Phys., **45**, 3770 (1966).
- [2] R. B. Campbell, J. M. Robertson, and J. Trotter, Acta Cryst., **15**, 289 (1962).
- [3] H. Yoshida and N. Sato, Phys. Rev. B, **77**, 235205 (2008).
- [4] N. Wakayama and H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **40**, 2267 (1967).