

1P116

一般化した超球面探索法を用いた芳香族炭化水素の結晶構造予測

(和歌山大院・システム工¹,和歌山大・システム工²,量子化学探索研究所³,東北大院理⁴)

○高田谷 吉智¹,山門 英雄²,大野 公一^{3,4}

Crystal structure prediction of aromatic hydrocarbons by using the Generalized Scaled Hypersphere Search Method

(Graduate school of systems engineering, Wakayama Univ.¹, Faculty of systems engineering, Wakayama Univ.², Institute for Quantum Chemical Exploration³, Graduate school of Science,

Tohoku Univ.⁴) ○Yoshitomo Kodaya¹, Hideo Yamakado², Koichi Ohno^{3,4}

[序] 結晶構造の予測は、製薬・医薬など多くの分野で必要とされている。結晶多形を探索する方法は数多く試みられているが、完全な方法はまだ確立されてはいない。我々は、結晶多形の探索を量子化学計算で可能にすることを目的に研究を進めている。今回は、分子形状を固定し、一般化した超球面探索法を用いてベンゼン・アントラセンの結晶構造の探索を試みた。

[方法] 一般化した超球面探索法[1]は、多変数関数についてのヘシアン行列の固有値の平方根で固有ベクトルをスケールすることにより、調和ポテンシャルと実ポテンシャルの差の大きい経路を優先的に追うことで、極小値を芋づる式に探索することが可能な方法である。今回、空間群 P1 を仮定し、変数は、ベンゼン・アントラセン結晶の格子ベクトル(a, b, c)、(α , β , γ)、分子の配向を示すオイラー角 (ϕ , θ , ϕ) とし、ユニットセル内の原点に重心がある分子以外の分子配置は、現実の X 線構造と同様に、ベンゼンについてはそれぞれ ab, bc, ca 面の中心に、アントラセンについては ab 面の中心に配置した。この場合、ベンゼンが 18 変数、アントラセンが 12 変数となる。また、重心がユニットセルの原点にある分子以外の分子について重心を移動させる計算も現在進めており、変数は(x, y, z)とし、この場合、ベンゼンが 27 変数、アントラセンが 15 変数となる。初期構造は、ベンゼン・アントラセン結晶ともに、全ての探索において格子軸長は 10.0 Å、格子角度は全て 90.0° とし、分子配向を示すオイラー角は任意の値とした。格子エネルギーは、原子間距離 r_{ij} と経験的なパラメーター A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} で表現されるバッキンガムポテンシャルを用い、次式(1)で計算した。パラメーター値は文献[2]のセット IV を用いた。探索途中はユニットセルの第一近接まで相互作用を考慮し、最終的に C-C 間は 6.0 Å、C-H 間は 5.5 Å、H-H 間は 5.0 Å で打ち切り、格子エネルギーの値とした。

$$E = \sum (A_{ij}r_{ij}^{-6} + B_{ij}e^{-C_{ij}r_{ij}}) \quad (i,j=C,H) \quad \dots (1)$$

[結果] まず、ベンゼン結晶について構造最適化を行ったところ、得

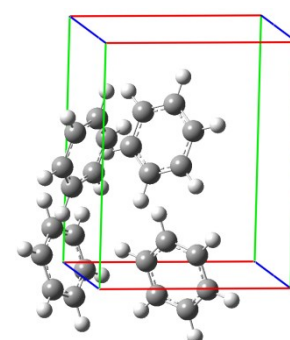


図 1 実験的に知られているベンゼン結晶(正方晶系)
7.39 Å × 9.42 Å × 6.81 Å [3]
E = -17.01 kcal/mol [2]

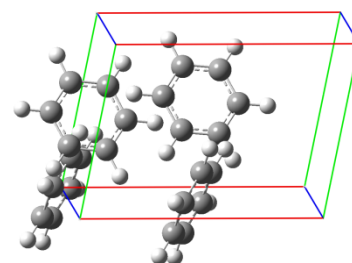


図 2 構造最適化で得られたベンゼンの結晶構造
8.79 Å × 6.42 Å × 8.77 Å
101.3° , 80.7° , 78.7°
E = -16.68 kcal/mol

られた結晶構造は図2に示すように、実験的に知られている格子の軸長や角度[3]とは大きく異なる結果となった。得られた構造をもとに全面探索を行った結果、構造最適化で得られた構造を含み独立な結晶構造が現在までに3つ得られている。図3にユニットセルの体積に対するベンゼン結晶の格子エネルギーを示す。アントラセン結晶についても分子の重心を固定した探索を行い、構造最適化で得られた結果を図4に示す。実験的に知られているアントラセンの結晶学的データは(a, b, c)=8.44 Å × 6.00 Å × 11.12 Å、(α, β, γ)=90.0° , 125.6° , 90.0°、V=458.4 Å³[4]、E=-37.79 kcal/mol [2]であり、得られた構造と比較すると、概ね一致する結果となった。この構造をもとに全面探索を行った結果、今のところ、独立した5つの構造が得られた。また、構造最適化で得られた構造であるEQ0のエネルギー値より実験的に知られている構造のエネルギー値に近い構造であるEQ1・5, EQ2・3の2つが得られている。格子定数を比較すると、EQ0の方がより現実の結晶構造に近い結果となった。エネルギー値が図5にユニットセルの体積に対するアントラセン結晶の格子エネルギーを示した。また、ベンゼン・アントラセンについて、分子の重心を移動させた探索についても計算が進んでいる。

[結論] 今回、ベンゼン・アントラセン結晶についてバッキングラムポテンシャルを用い、一般化した超球面探索法で変数を格子ベクトル、分子の配向を示すオイラー角とし、分子の重心を固定した探索を行い、ベンゼン・アントラセンの結晶構造について芽づる式に探索が行うことが可能であることを示した。ベンゼン結晶については、実験的に知られている結晶構造とは大きく異なる結晶構造が得られ、独立な構造が現在までに3つ得られている。アントラセン結晶については、構造最適化で得られた結晶構造について実験的に知られている結晶構造に近い構造を再現でき、その構造をもとに全面探索を行った結果、独立な構造が現在までに5つ得られている。

[引用文献]

- [1] 大野公一、長田有人、前田理 分子科学討論会 2010、1E15
- [2] D. E. Williams, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3770 (1966)
- [3] G. E. Bacon, N. A. Curry, and S. A. Wilson, *Proc. Roy. Soc. (London)* **279**, 98(1964)
- [4] R. Mason, *Acta Cryst.* **17**, 547 (1964)

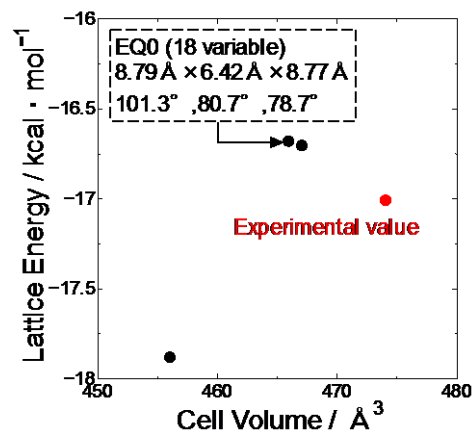


図3 ベンゼン結晶の格子体積に対する格子エネルギー

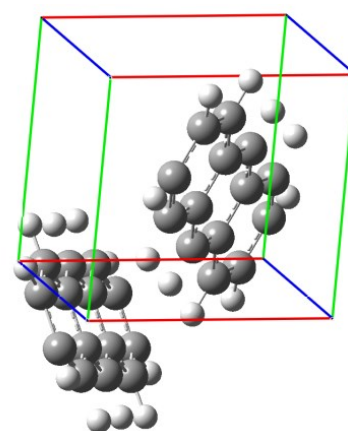


図4 構造最適化で得られたアントラセンの結晶構造

8.22 Å × 6.04 Å × 11.02 Å
91.9° , 55.7° , 91.6°
E = -36.83 kcal/mol V = 455.1 Å³

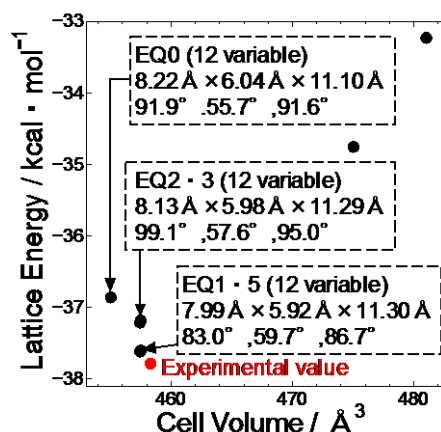


図5 アントラセン結晶の格子体積に対する格子エネルギー