

1P107

一般化した超球面探索法による MMFF94 力場を用いてのベンゼンの結晶構造の探索
(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 exploration of benzene by Generalized Scaled Hypersphere Search method using MMFF94 force field

(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] 結晶構造予測は、新規物質の物性の検討をする上で重要である。当研究室はこれまでに、一般化した超球面探索法[1]を用い、ポテンシャルをバッキングムポテンシャルとし、分子性結晶であるベンゼンの多形を含めた結晶構造の探索を試みてきた[2-3]。バッキングムポテンシャルで用いたパラメータセットIV[4]は、9種類の芳香族炭化水素の格子エネルギーを再現するために設定されたパラメータである。今回、芳香族炭化水素に限らず、その他の芳香族化合物について結晶多形の探索を行うため、ポテンシャルを MMFF94[5]とし、分子回転にオイラー角を用い、ベンゼンの分子形状を固定し、一般化した超球面探索法を用いベンゼンの結晶構造の探索を行った。

[方法] 一般化した超球面探索法は、多変数関数のヘッ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、数多くの平衡構造や遷移構造を見つけ出すことができる方法である。今回は、分子回転にオイラー角を用い、結晶構造の探索を行った。オイラー角は、まず、X軸を中心に分子を回転させ、その次に、Y軸、Z軸に沿って回転するX-Y-Z系を用いた。初期構造は、X線結晶構造解析で知られている構造とし、1分子は原点に、残りの3分子は、ab、bc、ca面の中心に分子の中心を固定した(図1)。一般化した超球面探索法に適用した変数は、格子ベクトルに対応する変数(a, b, c)、 (α, β, γ) と、4分子のオイラー角の回転 (ϕ, θ, ϕ) を変数とし、計18変数となる。なお、ベンゼン分子の形状は、単独の分子について MMFF94で最適化したものを用いた。

格子和は、ユニットセルの第一近接までとった。MMFF94のエネルギー値は、以下の式(1)で表される。

$$E_{\text{MMFF94}} = \sum EB_{ij}(\text{結合伸縮}) + \sum EA_{ijk}(\text{曲がり角}) + \sum EBA_{ijk}(\text{曲がり伸縮}) + \sum E\text{OOP}_{ijk;l}(\text{三配位の中心での面外の曲がり}) + \sum ET_{ijkl}(\text{ねじれ相互作用}) + \sum E\text{vdW}_{ij}(\text{ファンデルワールス力}) + \sum EQ_{ij}(\text{静電相互作用}) \dots (1)$$

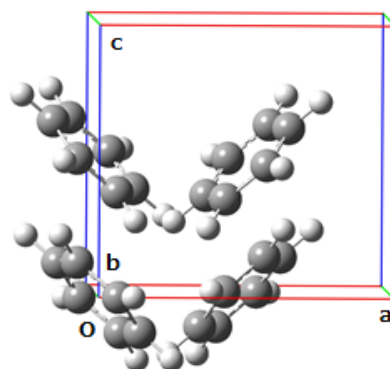


図1 ベンゼン結晶の初期構造(斜方晶系) (a, b, c) = 7.39 Å, 9.42 Å, 6.81 Å

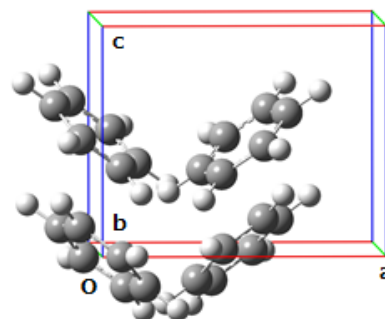


図2 構造最適化で得られたベンゼンの結晶構造 (a, b, c) = 7.47 Å × 8.85 Å × 6.07 Å、 $(\alpha, \beta, \gamma) = 89.9^\circ, 90.0^\circ, 89.6^\circ$

[計算結果] 構造最適化を行った結果を図 2 に示す。実験で知られているベンゼンの X 線構造は斜方晶系であり、格子定数(a, b, c)は $7.39 \text{ \AA} \times 9.42 \text{ \AA} \times 6.81 \text{ \AA}$ [6] であるのに対し、オイラー角を用いた探索では $(a, b, c) = 7.47 \text{ \AA} \times 8.85 \text{ \AA} \times 6.07 \text{ \AA}$ 、 $(\alpha, \beta, \gamma) = 89.9^\circ, 90.0^\circ, 89.6^\circ$ となった。現在は全面探索を継続中で、今のところ上記の安定構造のみが得られている。

[考察] ベンゼン結晶の X 線構造及び、初期構造を X 線構造とし、同様の探索方法でバッキンガムポテンシャル (BP) を用いた全面探索で得られたベンゼンの結晶構造と、MMFF94 力場での探索で得られた結晶構造の結晶学的データを表 1 に示した。バッキンガムポテンシャルを用いた探索では格子定数が異なる構造が多数得られているが、そのうち最も X 線構造に格子定数が近いものを記載した。格子定数(a, b, c)について、実験値とバッキンガムポテンシャル及び、MMFF94 力場を用いた探索で得られた結果を比較すると、バッキンガムポテンシャルでは、a 軸は 0.97 倍、b 軸は 1.03 倍、c 軸は 1.01 倍、MMFF94 力場では、a 軸は 1.01 倍、b 軸は 0.94 倍、c 軸は 0.89 倍となる。MMFF94 力場での探索は、バッキンガムポテンシャルでの探索と比較して、実験値の c 軸との差は大きいですが、格子角度は、良く再現できている。

次に、結晶格子内の分子配向についての比較を表 2 に示した。分子回転についての数値を比較した際、ユニットセル内の全てのベンゼンの分子配向(ϕ, θ, ϕ)について、MMFF94 力場を用いた探索の方が、X 線構造の値に近く、X 線構造の分子配列を再現できていると考えられる。

[結論] 一般化した超球面探索法を用い、ポテンシャルを MMFF94 とし、X 線構造からベンゼン結晶の構造最適化を行った結果、おおむね X 線構造に近い格子定数が得られ、また分子配列も再現できている。図 2 を初期構造とした全面探索が、現在進行している。一般化した超球面探索法に対してポテンシャルに分子力場である MMFF94 を適用しての、ベンゼンなどの分子性結晶の自動探索をすることが可能であると考えられる。

[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] 高田谷吉智、澤田裕、山門英雄、大野公一 化学反応経路探索のニューフロンティア 2013.
- [3] 高田谷吉智、山門英雄、大野公一 分子科学討論会 2014、1P117.
- [4] D. E. Williams, *J. Phys. Chem.*, **45**, 3770 (1966).
- [5] T. A. Halgren, *J. Comp. Chem.*, **17**, 490 (1996).
- [6] G. E. Bacon, N. A. Curry, and S. A. Wilson, *Proc. Roy. Soc. (London)* **297**, 98, (1964).

表 1 ベンゼン結晶の結晶学的データ

	実験値	BP	MMFF94
a(Å)	7.39	7.19	7.47
b(Å)	9.42	9.69	8.85
c(Å)	6.81	6.70	6.07
α (°)	90.0	90.0	89.9
β (°)	90.0	90.2	90.0
γ (°)	90.0	96.9	89.7
空間群	P_{bca}	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$

表 2 結晶格子内のベンゼンの分子配向

	実験値	BP	MMFF94
ϕ (原点)	0.00	0.07	-0.01
θ	0.00	-0.12	0.09
ϕ	0.00	0.30	0.00
ϕ (ab 面)	3.14	3.23	3.13
θ	0.00	-0.11	0.08
ϕ	0.00	0.29	0.01
ϕ (bc 面)	0.00	0.12	0.01
θ	3.14	3.04	3.22
ϕ	0.00	0.30	-0.01
ϕ (ca 面)	3.14	3.26	3.16
θ	3.14	3.02	3.24
ϕ	0.00	0.32	-0.01