

バッキングラムポテンシャルを用いたモンテカルロ計算による 含窒素多環芳香族化合物の結晶構造予測

¹電通大情報理工, ²電通大院情報理工

○片岡竜馬¹, 伊藤遼², 山北佳宏²

Crystal Structure Prediction of Nitrogen-Contained Polycyclic Aromatic Compounds using Monte-Carlo Calculations Based on Buckingham Potentials

○Ryoma Kataoka¹, Ryo Ito², Yoshihiro Yamakita²

¹ School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications, Japan

² Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications, Japan

【Abstract】 Crystal structures and lattice energy of nitrogen-contained polycyclic aromatic compounds (PAC) were calculated using the Monte-Carlo method. The PACs studied are pyrazine, *s*-triazine, *s*-tetrazine, and phenazine. Intermolecular interaction energy was approximated by a Buckingham potential of the exp-6-1 type, in which electrostatic potential energy is included in addition to the repulsive (exponential) and attractive ($-r^{-6}$) non-bonded atom-atom interactions. The third nearest neighbor interactions of the unit cell were taken into account. The orientations of independent molecules in the unit cell were randomly sampled on assumption of given experimental lattice parameters and a space group. Monte-Carlo sampling of 10^6 times and refinement lead to reproduction of the experimental lattice energy satisfactorily for pyrazine and phenazine. The exp-6-1 function shows good reproducibility for the PACs whereas does not for the PAHs studied. That is, the contribution of the electrostatic term is essential for the PACs. It is possible that the fact is connected with the different types of the crystal structures of the PAHs (herring bone) and PACs (hydrogen bonded).

【序】 多環芳香族化合物 (PAH) および多環芳香族化合物 (PAC) は、有機エレクトロニクス材料として重要である。PAH, PAC には結晶多形の存在が知られており、これらは有機結晶の物性に大きく影響を及ぼす。そのため、結晶構造の予測計算は、未知の特性を持つ結晶構造の探索につながる。しかし、これらの結晶構造を予測する非経験的計算手法は発展途上である。特に分子結晶の場合、格子定数に加えて分子配向の自由度を考慮する必要があるため、簡便な計算手法の開発が望まれる。

これまでわれわれは、ベンゼンおよびアセン類 PAH であるナフタレン、アントラセンの格子エネルギーを、exp-6 型 Buckingham ポテンシャルを用いたモンテカルロ計算によって約 10% の誤差で再現できることを報告した[1]。exp-6 型関数は、指数関数を含む項と r^{-6} に比例する項の和からなる。本研究では、ヘテロ原子の窒素を含む PAC としてピラジン、*s*-トリアジン、*s*-テトラジン、フェナジンを対象として研究を行った。

【計算】 分子間相互作用の計算には、式(1)の第3項のような静電ポテンシャルを含む exp-6-1 型の Buckingham ポテンシャルを採用し、第3近接格子までを考慮した。exp-6 型関数は、炭化水素の PAH には実測再現性が高いが、ヘテロ原子を含む場合は適さないためである。

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

ここで、 A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} にはそれぞれ文献[2-4]の値を用いた。また、 q_i , q_j および分子構造には、Gaussian 03 によって計算された自然電荷と構造パラメーターをそれぞれ用いた。計算対象の分子結晶について、格子定数および空間群を実験値[5-8]に固定し、単一格子中の独立な分子の配向を無作為に変化させ、その中から最安定な構造を求めた。サンプリング回数は 10^6 回程

度とした。このサンプリングで広い分子配向の範囲で粗く極小点を見つけたあとで、分子配向の探索範囲を徐々に狭くして構造最適化を行った。

【結果・考察】 図1に本研究で得られた結晶構造を示す。(1) ピラジン、(2) *s*-トリアジンは実験で決定された構造[5,6]を良好に再現したが、(3) *s*-テトラジンおよび(4) フェナジンは実測構造[7,8]を再現しなかった。表1に、本計算により得られた格子エネルギーの計算値 U_{calc} および実測値 U_{exp} を示す。ピラジンおよび図1(4)の構造におけるフェナジン結晶は、 U_{calc} がそれぞれ -61.3 kJ/mol , -101.9 kJ/mol と計算され、それぞれ実験値[9,11]を有効数字3桁の精度で再現した。一方、*s*-トリアジンでは U_{calc} が -33.6 kJ/mol と計算され、実験値[10]に対して約30%小さな絶対値が得られた。フェナジンについては、初期構造として実測の分子配向[8]を選ぶと、 $U_{\text{calc}} = -81.8 \text{ kJ/mol}$ となる構造(5)が得られた。計算された二つの構造は、結晶多形に関連していると考えられる。

アセン類 PAH であるナフタレン、アントラセンの格子エネルギーでは、exp-6 型関数による計算は実測値[12]を良好に再現したが、exp-6-1 型関数による計算は38%以上過剰な安定化を示した。一方、PAC の場合、exp-6-1 型関数は *s*-トリアジンを除き格子エネルギーの実験値を良好に再現し、*s*-トリアジンでは実測値より小さな絶対値として計算された。したがって、本研究で対象とした含窒素 PAC 結晶では静電的相互作用による寄与を考慮する必要があるといえる。

われわれの以前の研究[1]および本研究で、アセン類 PAH では2分子積層構造、PAC では水素結合的な相互作用で形成された平面シートを含む結晶構造が安定となる。この構造の違いが exp-6、exp-6-1 型関数の結晶構造の再現性に関係していると考えられる。

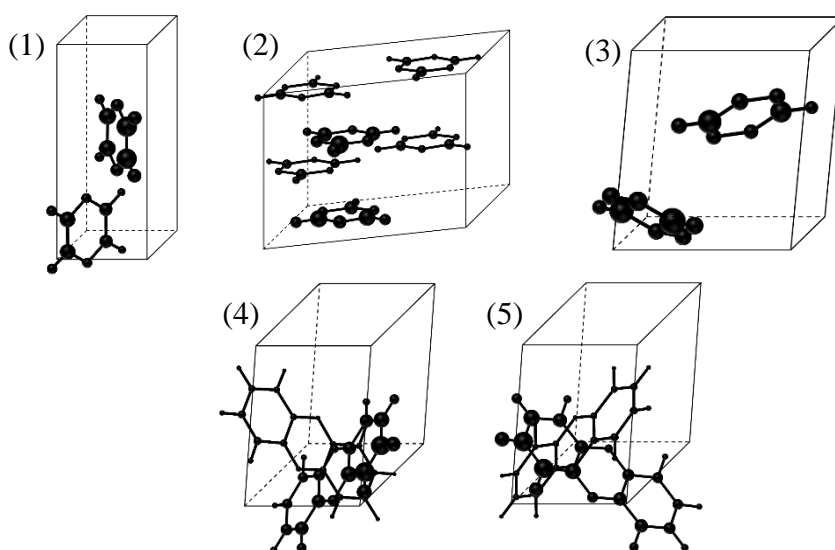


Fig. 1. Calculated crystal structures of (1) pyrazine, (2) *s*-triazine, (3) *s*-tetrazine, (4) (5) phenazine polymorphs.

Table 1. Lattice energy of nitrogen-contained polycyclic aromatic compounds (PAC)

PAC	計算回数	$U_{\text{calc}}/\text{kJmol}^{-1}$	$U_{\text{exp}}/\text{kJmol}^{-1}$	空間群	構造	文献
ピラジン	10^6	-61.3	-61.3	$Pm\bar{m}n$	(1)	9
<i>s</i> -トリアジン	10^6	-33.6	-47.3	$R\bar{3}C$	(2)	10
<i>s</i> -テトラジン	10^6	-52.9	—	$P2_1/c$	(3)	—
フェナジン	10^6	-101.9	-101.9	$P2_1/a$	(4)	11
	10^6	-81.8			(5)	

【参考文献】 [1] 伊藤, 山北, 日本化学会第93回春季年会, 4G3-19 (2013). [2] D. E. Williams and S. R. Cox, *Acta Cryst.*, **B40**, 404 (1984). [3] S. R. Cox *et al.* *Acta Cryst.*, **A37**, 293 (1981). [4] D. E. Williams and D. J. Houpt, *Acta Cryst.*, **B42**, 286 (1986). [5] P. J. Wheatley, *Acta Cryst.*, **10**, 182 (1957). [6] P. J. Wheatley, *Acta Cryst.*, **8**, 224 (1955). [7] F. Bertinotti *et al.* *Acta Cryst.*, **9**, 510 (1956). [8] F. H. Herbstein and G. M. J. Schmidt, *Acta Cryst.*, **8**, 399 (1955). [9] J. Tjebbes, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 916 (1962). [10] H. G. De Wit *et al.*, *J. Chem. Thermodyn.*, **15**, 651 (1983). [11] R. Sabbah and El Watik, *Thermochim. Acta*, **176**, 163 (1991). [12] M. V. Roux *et al.* *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **37**, 1855 (2008).