

多環芳香族炭化水素の結晶構造に関する 空間群を適用したモンテカルロ計算

(電通大院情理工) ○伊藤遼・山北佳宏

【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、特にペンタセンに関する研究が活発に行われている。一方、優れた導電性はペンタセンのみならずテトラセン、ペリレン、ルブレンなどにも確認されており、今後も導電性が高い PAH が発見される可能性を無視できない。したがって、多種の PAH に共通なプログラムで結晶構造の予測を行えることが望まれる。また、有機結晶、無機結晶の理論計算を比較すると、前者は分子配向を考慮する必要があるため、一般に計算時間が膨大になるという欠点がある。しかし有機結晶の空間群に注目すると、半数近くが $P2_1/c$ であることが経験的に知られており、実際にナフタレンやアントラセン、ピレンなどの PAH は $P2_1/a$ の空間群で結晶を形成している。空間群の対称性を計算に取り入れれば分子配向に関して自由度を減らせるため、効率的に安定構造を探索できると考えられる。そこで我々は、格子定数に対応する晶系から考え得る各空間群の対称性を適用したうえでモンテカルロ計算を行い、安定な分子配向を探索した。

【計算】全ての PAH は炭素と水素のみからなるので、共通して適用可能な式(1)で表されるバッキングラムポテンシャルを用いた。ここで r は非結合性の原子間距離、 A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} の組は CC, CH, HH 間についてとった定数である。

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

各 PAH の分子構造を Gaussian 03 によって最適化し、分子構造は結晶構造によらず不変であるとした。格子定数には報告されている実験値を用いて固定した。単位格子中で独立な配向を持つ分子それぞれをランダムかつ一様に配向させ、他の分子の配向と位置を等価点の分率座標から決定した[1]。 2×10^4 回だけ分子配向をサンプリングし、その中で最安定な構造の周りで、分子配向のサンプリングする範囲を徐々に狭くしてエネルギー変化を収束させた。単位格子間の相互作用は第 3 近接格子までを考慮した。上述の空間群でこの計算を繰り返し、各空間群に属する結晶の安定な分子配向を決定した。

【結果と考察】ナフタレンは最も簡単な PAH である。実験で測定された格子定数と空間群[2]を適用して計算を行ったところ、計算時間は Total CPU time が 137 s であり、以前[3]と比較して約 1/70 の計算時間となった。得られた構造は Fig. 1 のようになり、分子配向に関して実験を良好に再現することができた。

ペンタセンには結晶多形があることが既に知られている。Campbell ら[4], Holmes ら[5]が報告した格子定数と空間群を適用して計算を行ったところ、いずれも Total CPU time が 550 s 程度で分子配向に関して実験結果を良好に再現することができた。

上記のようにナフタレンとペンタセンの分子配向の最適化計算に関して、数分の計算時間で実験結果と同様の計算結果が得られた。バッキングラムポテンシャルでは π 電子の影響が考慮されていないため量子化学計算と比べると計算精度は劣るであろうが、短時間で実験と同様の結果を得られることが確認された。発表ではナフタレン、ペンタセンに関して同じ格子定数を用い、考え得る全ての空間群に関する計算で得られた結果を報告する。

【参考文献】

- [1] T. Hahn, International Tables for Crystallography Vol. A, 4th ed., Kluwer Academic (1995).
- [2] 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 第4版, II-706, 丸善 (1993).
- [3] 伊藤遼, 山北佳宏, 日本化学会第 92 春季年会 (2012).
- [4] R. B. Campbell, J. M. Robertson, and J. Trotter, Acta Cryst. **15**, 289 (1962).
- [5] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, and K. P. C. Vollhardt, Chem. Eur. J. **5**, 3399 (1999).

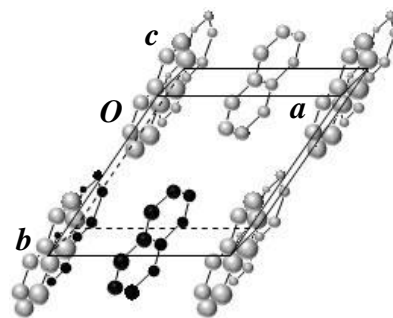


Fig.1. Calculated crystal structure of naphthalene. Lattice parameters are $a = 8.652 \text{ \AA}$, $b = 5.652 \text{ \AA}$, $c = 8.098 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 124.40^\circ$, $Z = 2$ and space group is $P2_1/a$ [2].