

モンテカルロ法を用いた多環芳香族炭化水素の分子結晶構造の予測

(電通大情理工¹, 電通大院情理工²) ○東井悠恵¹・伊藤遼²・山北佳宏²

【序】近年の計算化学では有機分子の結晶構造の予測やたんぱく質の折りたたみ構造の予測が盛んに行われている。しかし有機分子の結晶構造の予測を行う方法は開発途上であり、正しい予測が行われた例は限られている [1]。2003年に Valle らは多環芳香族炭化水素(polycyclic aromatic hydrocarbon, 以下 PAH)であるペンタセンの結晶構造の予測を成功させている [2]。我々はペンタセン以外の PAH でも結晶構造が予測できるような計算プログラムの開発を行っている。

【計算】粉末 X 線結晶解析により得られた各分子結晶の格子定数や空間群 [3] を仮定して分子結晶の格子エネルギーの計算を行った。対象としたのは、Anthracene (C₁₄H₁₀)、Chrysene (C₁₈H₁₂)、Perylene (C₂₀H₁₂)の3種類の PAH の分子配向である。分子間のエネルギーの計算にはバッキンガムポテンシャルを用いた。すべての原子 *i,j* 間の組についての相互作用エネルギー E_{ij} の総和は、(1) 式のようにあらわされる。

$$E(\text{lattice}) = \sum A_{ij} r_{ij}^{-6} + B_{ij} \exp(-C_{ij} r_{ij}) \quad (1)$$

ここで *r* は原子間距離、 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 [4]。各 PAH の分子構造の最適化計算は Gaussian 03 で行った。

格子内にある独立な自由度を持つ分子を乱数を発生させて配置し、空間群に従ってすべての r_{ij} を決定する。Anthracene と Chrysene の場合、自由度は1分子として重心を分率座標の原点に置き、Perylene では1分子について配向と重心位置に自由度を持つとしてサンプリングを行った。

(1)式の分子間相互作用の計算では第3近接格子内にある分子までを考慮した。この計算を 10^6 回繰り返し、最もエネルギーの総和が小さかったものを最安定化構造とした。

【結果と考察】計算で得られる格子エネルギーの値は、各分子の昇華エンタルピー $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ と近似的に等しくなるべき物理量である。Anthracene の計算を行った結果、格子エネルギーは 93.3 kJ/mol であり、実験値の $\Delta_{\text{sub}}H^\circ=98.7$ kJ/mol [5] と近い値が得られた。また、計算による分子配向を図示したものが Fig. 1 である。これは、実験から知られている Naphthalene の分子配向に近い Anthracene の実験結果によく対応する。以上のことから、計算によって Anthracene の結晶構造は良好に再現できたといえる。しかし、Chrysene については 69.0 kJ/mol と計算され、実験の $\Delta_{\text{sub}}H^\circ=121.4$ kJ/mol [5] と異なる結果となった。

一方、Perylene の格子エネルギーは 131 kJ/mol であり、実験値 $\Delta_{\text{sub}}H^\circ=145.2$ kJ/mol [5] と近く、計算結果として良好であることが分かった。Fig. 2 に図示した Chrysene の分子配向を見ると、実験でよく知られている herring bone 構造が得られた。つまり分子配向について比較的良好に予測できていると考えられる。

【参考文献】

- [1] W. D. S. Motherwell et al, *Acta Cryst B* **58**, 647 (2001).
- [2] R. G. D. Valle, E. Venuti, A. Brillante, and A. Girlando, *J. Chem. Phys.* **118**, 807 (2003).
- [3] J. D. H Donnay and H. M. Ondik, *Crystal data determinative tables, Organic compounds: (1) 3rd Edition* (1972).
- [4] D. E. Williams, *J. Chem. Phys.* **45**, 3770 (1966).
- [5] NIST webbook
- [6] 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 第4版, II-706, 丸善(1993).

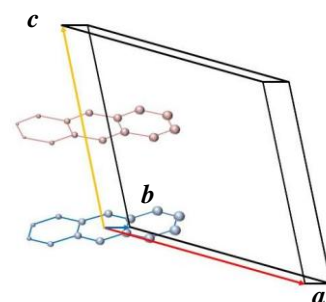


Fig. 1. Anthracene の分子配向の計算結果。 $a=9.439$ Å, $b=6.036$ Å, $c=8.561$ Å, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=103.30^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $Z=2$ and space group is $P2_1/c$ [3].

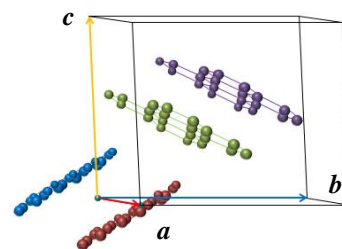


Fig. 2. Perylene の分子配向の計算結果。 $a=11.2$ Å, $b=10.8$ Å, $c=10.3$ Å, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=101.26^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $Z=4$ and space group is $P2_1/c$ [3].