

一般化した超球面探索法による芳香族炭化水素の結晶構造の探索  
(和歌山大院システム工<sup>1</sup>,和歌山大システム工<sup>2</sup>,量子化学探索研究所<sup>3</sup>,東北大院理<sup>4</sup>)

高田谷 吉智<sup>1</sup>,澤田 裕<sup>1</sup>,山門 英雄<sup>2</sup>,大野 公一<sup>3,4</sup>

**[序]** 我々は、量子化学計算によって結晶多形を探索することを可能にすることを目指して研究を行っている。結晶構造の予測は、新規物質の物性の検討や、医薬品の分野でも必要とされている。今日、結晶多形を探索する方法は数多く提案されているが、一般的方法は確立されていない。今回、一般化した超球面探索法[1]を用い、ベンゼンの構造を固定し、結晶構造の探索を行った。

**[方法]** 一般化した超球面探索法では、多変数関数の変数を最適化し、多くの極小点を芋蔓式に探索することができる。今回、対称中心性を持つベンゼン 1 分子の重心をユニットセルの原点に固定し、その配向を示すオイラー角( $\alpha, \beta, \gamma$ )と並進ベクトルサイズ( $a, b, c$ )の計 6 変数でユニットセルの大きさと分子の位置を決定した。ユニットセル内の 3 分子については、X線結晶構造解析で知られているベンゼン結晶の空間群である  $P_{bca}$  を用いてその座標を発生させた。格子エネルギーの計算には、計算時間の短縮のため、経験的なパラメーターにより原子間距離のみから計算できるバッキンガムポテンシャル[2]を用いた。なお、パラメーターについては文献[2]のIVを使用した。

**[結果]** 初期構造は、格子の軸長を  $8.0 \text{ \AA} \times 8.0 \text{ \AA} \times 8.0 \text{ \AA}$ 、オイラー角は任意の値とし、構造最適化を行った。図 1 にエネルギー値が収束した結晶構造を示す。実験的に知られている結晶構造の格子の軸長は  $7.39 \text{ \AA} \times 9.42 \text{ \AA} \times 6.81 \text{ \AA}$  [3] であり、今回の計算では  $9.76 \text{ \AA} \times 7.09 \text{ \AA} \times 6.73 \text{ \AA}$  となった。また文献[2]に記載されている格子エネルギーの値である  $-68.4 \text{ kcal/Unit}$  に対して、得られた結晶構造の格子エネルギーは  $-65.5 \text{ kcal/Unit}$  となった。

全面探索は、上記で得られた構造を初期構造として探索した。まだ計算の途中であるが、既に独立な 4 種類の多形が得られている。図 2 に格子体積に対する格子エネルギーを示した。

**[結論]** バッキンガムポテンシャルを用いた一般化した超球面探索法でのベンゼンの結晶構造の探索で、実験的に知られている結晶構造が再現できるのみならず、多形の芋蔓探索が可能であることを示した。

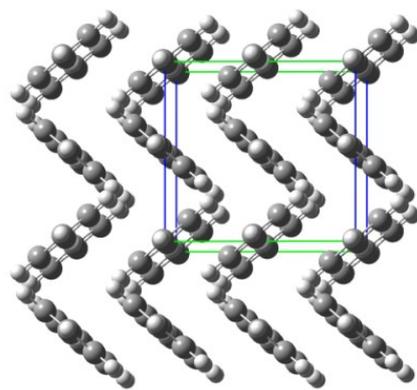


図 1. 構造最適化を行ったベンゼンの結晶構造

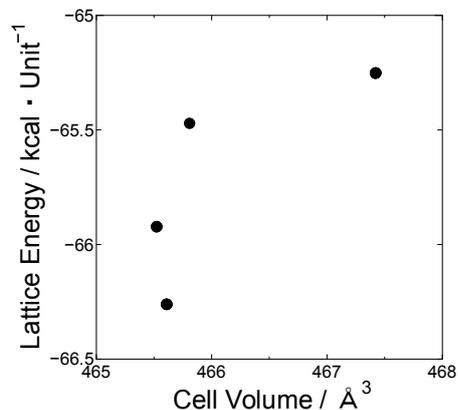


図 2. 探索された 4 種類のベンゼン結晶のユニットセル当たりの格子エネルギー

[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)