

一般化した超球面探索法を用いた芳香族炭化水素の結晶構造の探索

○高田谷 吉智¹、山門 英雄²、大野 公一^{3,4}

(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)

[序] 結晶構造を予測する方法は数多く提案されているが、完全な方法はまだ確立されていない。我々の研究室では、量子化学計算で結晶構造予測を可能にすることを目的に研究を行っている。今回、一般化した超球面探索法[1]を用い、分子の構造は固定した状態でアントラセンの結晶構造の探索を試みた。

[方法] 一般化した超球面探索法は、多変数関数についてのヘシアン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、極小値を芋づる式に探索することが出来る方法である。今回、空間群 P1 を仮定し、変数を結晶の格子ベクトルである (a, b, c), (α , β , γ)、分子の配向を示すオイラー角 (ϕ , θ , ϕ) を変数とし、ユニットセルの原点にある分子以外の分子配置は、X線構造と同様に、ab面の中心に固定した。このとき変数は12変数となる。また、原点にある分子以外の重心を移動させる探索も行い、変数を (x, y, z) とした。このとき変数は15変数となる。初期構造は、格子の軸長を 10.0 Å、格子角度を 90.0° とした。格子エネルギーは、経験的なパラメーターである A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} と原子間距離 r_{ij} で表現されるバッキンガムポテンシャルを用い、式を(1)に示す。パラメーターは文献[2]のセットIVを用いた。

$$E = \sum (A_{ij} r_{ij}^{-6} + B_{ij} e^{-C_{ij} r_{ij}}) \quad (i, j = C, H) \dots (1)$$

格子和は、ユニットセルの第一近接までの範囲で打ち切った。

[結果] まず、12変数で構造最適化を行い、得られた構造と結晶学的データを図1に示す。実験的に知られているアントラセンの結晶学的データは、(a, b, c) = 8.44 Å × 6.00 Å × 11.22 Å、(α, β, γ) = 90.0°, 125.6°, 90.0°、V = 458.4 Å³[3]、E = -37.79 kcal/mol[2]であり、得られた構造 EQ0 と概ね一致する結果となった。この構造をもとに全面探索を行った結果、現在では8個の独立な構造が得られている。図2にユニットセルの体積に対する格子エネルギーを示した。また、15変数での探索も試みており、結果については現在検討中である。

[結論] アントラセン結晶について12変数で結晶構造の探索を行った結果、実験的に知られている構造を概ね再現することができ、また芋づる探索が可能であることを示した。

[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] R. Mason, *Acta Cryst.* **17**, 547 (1964)

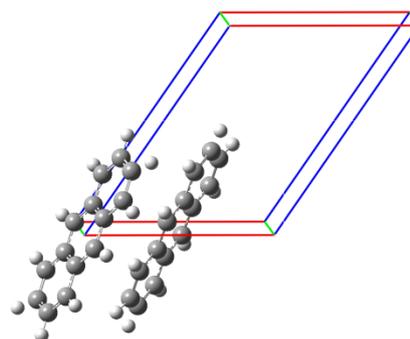


図1 構造最適化で得られたアントラセン結晶の構造(12変数)
(a, b, c) = 8.22 Å × 6.04 Å × 11.10 Å
(ϕ, θ, ϕ) = 91.9°, 55.7°, 91.6°
V = 455.1 Å³, E = -36.87 kcal/mol

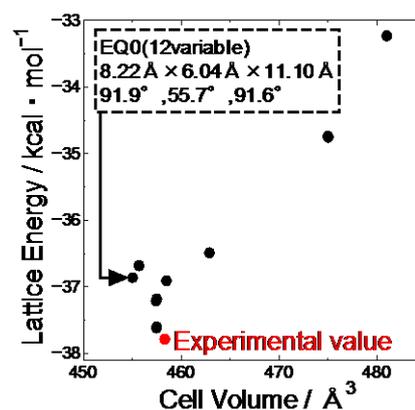


図2 ユニットセルの体積に対するアントラセン結晶の格子エネルギー