

AFIR法による分子性結晶系の相転移経路ネットワークの構築： ベンゼン結晶への応用

¹北大院総合化学, ²北大院理, ³WPI-ICReDD, ⁴JST-ERATO, ⁵NIMS

○近藤 翔哉¹, 長谷川 太祐², 前田 理^{2, 3, 4, 5}

【序】 分子性結晶は、医薬品、半導体、フォトクロミック材料をはじめ、多様な用途により活用されている。中でもソフトクリスタルと呼ばれる物質群は、熱や光、機械的刺激、蒸気の吸脱着など弱い外部刺激に応答して結晶構造を変化させ、その物性を変えることから、これまでにない機能を実現する新奇物質群として注目されている[1]。これらの特長は、結晶構造の相転移過程に支配されている。そこで、相転移過程を辿りつつ結晶構造を探索し、機能発現の機構について理論的に解明することで、当該分野を大きく発展させることが期待できる。

当研究室で開発が進められている人工力誘起反応 (AFIR) 法[2]は、化学反応経路を系統的に探索する手法として実績を挙げており、最近では周期系の反応経路探索や結晶構造探索にまで拡張されている[3]。全系に対して電子状態計算を行って探索を実施する場合、比較的多くの原子を含む分子性結晶系への適用は実用的ではない。そこで本研究では、電子状態計算部分を計算コストが軽い手法で置き換えたモデルを用いて分子性結晶系における相転移経路の探索を行う。

【方法】 開発の初期段階として、分子力学 (MM) 法を用いた分子性結晶系における相転移経路探索法の実装を試みた。結晶構造のユニットセルには周期境界条件を適用し、反応経路探索には GRRM プログラム開発者版を、内部エネルギーとエネルギー勾配の計算には Amber の sander モジュールを使用した。ベンチマークとして、分子性結晶系の結晶構造探索で広く関心が持たれているベンゼンの結晶構造を探索した。ベンゼンのモデルリングについて、力場は GAFF を適用した。準安定構造の一つとして確認されている benzene III の構造情報[4]を取得し、探索を開始する初期構造とした。結晶構造の空間群の判定には、Findsym[5]を用いた。

【結果】 ユニットセルに 4 分子のベンゼンを配置した系での探索結果を Fig. 1 に示す。割り当てられている結晶構造は、Basin-hopping 法を用いた探索結果[6]との比較および、結晶構造が有する空間群から識別された。本探索では、実験的に確認されている結晶構造 benzene I、benzene III、benzene III' すべてをサンプリングすることに成功している。また本探索により、相転移経路ネットワークも得られていることを強調したい (Fig. 2)。本発表では、ユニットセルをさらに拡張した系での探索結果や、RCMC 法[7]による相転移経路ネットワークの速度論解析についても、報告を予定している。

【参考文献】

- [1] M. Kato *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 3183 (2002).
- [2] S. Maeda and Y. Harabuchi, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **11**, e1538 (2021).
- [3] M. Takagi *et al.*, *Phys. Rec. B*, **95**, 184110 (2017).
- [4] A. Katrusiak *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 3461 (2010).
- [5] H. T. Stokes and D. M. Hatch, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 237 (2005).
- [6] A. Banerjee *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **125**, 3776, (2021).
- [7] Y. Sumiya and S. Maeda, *Chem. Lett.*, **49**, 553 (2020).

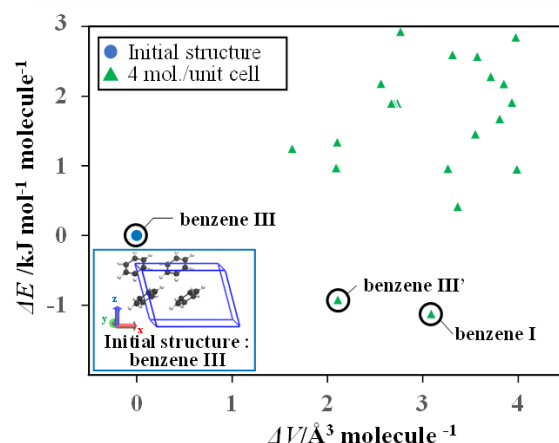


Fig. 1 The plot of energies and volumes of benzene crystals. Each internal energies (ΔE) and volumes (ΔV) are plotted relative to the initial structure.

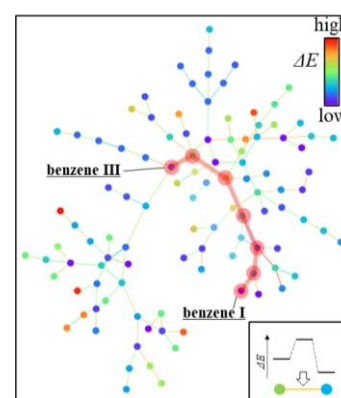


Fig. 2 Structure transition path network of benzene crystals.