

依頼総説

ソフトクリスタルのための計算機シミュレーション技法と応用事例

中山 尚史*, 小畑 繁昭*, 後藤 仁志**

(2020.5.8 受理)

Computer Simulation Techniques and Applications for Soft Crystals

Naofumi NAKAYAMA*, Shigeaki OBATA*, and Hitoshi GOTO**

Our computer simulation techniques and their applications for analyzing the phase transition process of “Soft Crystals” are introduced. Potential energy that depends on the crystal structure parameters (molecular structure in asymmetric unit, space group, lattice constants) is evaluated by a thermodynamic state quantity called “crystal energy”, which is calculated from the sum of intra and intermolecular interaction energies described by the functions of a crystal force field based on molecular mechanics. When an organometallic complex exhibiting a soft crystal phenomenon is calculated using a crystal force field, it is often necessary to develop new force field parameters. Here, we introduce some cases in which we have developed new parameters and succeeded in reproducing the crystal structures. We also introduce a new method that succeeded in predicting an unknown crystal structure and its physical properties by implementing the diffraction pattern similarity as an evaluation index in the crystal structure prediction method. It is expected to contribute to elucidation of the soft crystal phenomena by finding many crystal polymorphs on the potential energy surface and reproducing their kinetics and thermodynamics.

Keywords: Molecular crystals, Computer simulation, Molecular force field, Crystal structure prediction, X-ray powder diffraction

穏やかな外部刺激に応答し、その形状、色、発光等の物性が変化する「ソフトクリスタル」の相転移過程を解析するための計算機シミュレーション技法とその応用事例を紹介する。結晶の構造パラメーター（非対称単位内分子構造、空間群、格子定数）に依存するポテンシャルエネルギーは、分子内と分子間に働く相互作用を分子力学に基づく結晶力場で定義される結晶エネルギーという熱力学的な状態で評価される。有機金属錯体等を結晶力場で扱う場合、新しい力場パラメーターの開発が必要なが多い。ここでは、新しいパラメーターを開発し、結晶構造の再現に成功した事例を示した。また、結晶構造予測手法に回折パターン類似度を評価指標として実装することにより、未知の結晶構造とその物性を予測することに成功した新しい手法を紹介する。ポテンシャルエネルギー面上にある結晶多形を明らかにすることで、ソフトクリスタル現象の解明に貢献することが期待されている。

キーワード: 分子性結晶、計算機シミュレーション、分子力場、結晶構造予測、粉末 X 線回折

1. はじめに

結晶を形成する固体物質の目に見える特性が、外部からの刺激によって変化するのであれば、それは結晶内の原子・分子レベルの規則性が変化していると考えられる。特に、分子性結晶の場合、分子の立体構造（配座）も結晶中で変化していると考えて良いだろう。興味深いことに、擦る、回す、蒸気にさらすなどの比較的穏やかな外部刺激によって、発光などの光物性が変化するという数奇な現象が、様々な分子性結晶で報告されている。そのような物質を総称して「ソフトクリスタル」と呼ぶ¹⁾。それら数奇現象が起こるメカニズムを原子・分

* コンフレックス株式会社

〒108-0074 東京都港区高輪 3-23-17

* CONFLEX Corporation

3-23-17 Takanawa, Minato-ku, Tokyo 108-0074, Japan

** 豊橋技術科学大学 情報メディア基盤センター

〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町 1-1

** Information Media Center, Toyohashi University of Technology,

1-1 Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan

子レベルで説明できるようになれば、より実用的な特性を示す物質を創造するための新しい設計理論を構築できるかもしれない。しかも、観測される現象は緩やかな外部刺激によってもたらされることから、共有結合の切断と形成という大きなエネルギー変化ではなく、例えば、分子間相互作用や金属原子間の配位結合などの組み換えといった、比較的弱いエネルギーによる結晶構造の転移が誘起されることになる。そこに、金属・無機結晶材料とは異なる応用展開が、「ソフトクリスタル」に期待される。

本稿では、ソフトクリスタル現象を示す分子性結晶の相転移に着目し、そのメカニズムを解明するための計算機シミュレーションについて簡潔に説明するとともに、いくつかの適用事例を紹介する。

2. 分子性結晶の計算手法

結晶とは、単位格子が並進対称性により周期的に配列した固体である。その単位格子は、ユニークな最小構成単位である非対称単位と単位格子内の対称要素を表す空間群、および単位格子の形状や大きさを定義する格子定数によって定まる。また、分子性結晶とは、有機化合物等の分子で構成されている結晶であり、その多くは、強い共有結合と弱い非結合相互作用によって、分子が長周期規則性を保ちながら配列している固体である。また、分子性結晶で広く観察される現象として、単一の化合物が複数の異なる結晶構造を形成する結晶多形現象がある。結晶多形の結晶相は、通常、温度や圧力などの環境の変化に伴って出現するか、あるいは、結晶成長の過程で準安定な結晶相として現れ、時間経過に伴って熱力学的により安定な結晶相に遷移する。

計算機シミュレーションで結晶構造の評価、とりわけ結晶多形の安定性を比較するためには、ポテンシャルエネルギー（結晶エネルギー）を精緻に計算する必要がある。そのため、分子の立体構造や格子定数を未知変数とした様々な相互作用エネルギー関数を定義し、そのエネルギーの総和が極小になる構造が、実験構造と同一になるように定数パラメータを設定する。こうして、任意の結晶構造に対する結晶エネルギーを評価できる結晶力場があれば、観察される結晶多形構造やその振る舞いを計算機シミュレーションで再現し、評価することが可能になる。ここでは、計算化学プログラム CONFLEX²⁾に実装されている結晶計算手法³⁻⁶⁾における結晶エネルギーと、その基礎となる分子力場、およびこれらを用いた結晶構造予測について概説する。

2.1 結晶エネルギー

非対称単位内の分子構造と空間群、および格子定数が与えられれば、計算機上に結晶構造を構築することができ、その熱力学状態量のエンタルピーに相当する結晶エネルギー E_{crystal} を、非対称単位あたりのエネルギーとして式(1)で定義することができる³⁻⁶⁾。

$$E_{\text{crystal}} = E_{\text{intra}} + E_{\text{lattice}} \quad (1)$$

ここで、 E_{intra} は非対称単位内の分子内相互作用エネルギーの和であり、 E_{lattice} は次式で定義される。

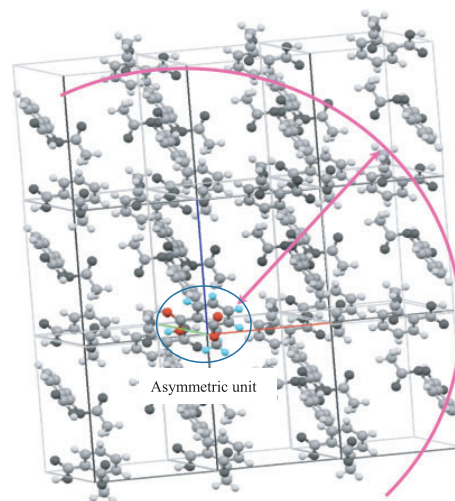


Fig. 1 Molecular crystal calculation model by CONFLEX.

$$E_{\text{lattice}} = E_{\text{inter}}^{\text{AU}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{s=1}^M E_{\text{inter}}(i; S, J) \quad (2)$$

式(2)において、第1項の $E_{\text{inter}}^{\text{AU}}$ は、非対称単位内の分子間相互作用エネルギーの和であり、非対称単位内に1分子しかなければゼロになる。第2項は、非対称単位内の分子と、対称操作によって複製される分子との間の分子間相互作用エネルギーの和である。CONFLEXの結晶計算モデルでは、この和を求める範囲を、非対称単位内の分子と複製された分子との間の最近接原子間距離であらかじめ指定する (Fig. 1)。

X線結晶構造解析で決定した結晶構造、つまり、非対称単位内の分子構造と空間群、および格子定数を入力すれば、CONFLEXによって評価された結晶エネルギーを求めることができる。また、同様にして、結晶構造のうち非対称単位内の分子構造と格子定数のどちらか、または両方を最適化することもできる。ただし、空間群だけは最適化の途中で変更されることはない。最適化によって得られた結晶エネルギー極小の結晶構造は、X線結晶構造解析で決定した結晶構造と完全に一致することはないが、概ね一致していれば、その後の解析には問題ないだろう。大きくずれてしまう場合は、結晶力場を見直す必要があるかもしれない。

2.2 結晶力場：結晶構造のポテンシャルエネルギー

CONFLEXでは、式(1)で定義したエネルギーを、古典力学に基づく分子力場を用いて算出する。CONFLEXにおいて通常利用されている分子力場はMMFF94sであり、そのポテンシャルエネルギー関数は式(3)のように構成される⁷⁻¹³⁾。

$$E_{\text{FF}} = E_{\text{str}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{oop}} + E_{\text{str-bend}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{el}} \quad (3)$$

ここで、 E_{str} は結合伸縮、 E_{bend} は変角、 E_{tors} はねじれ、 E_{oop} は面外変角、 $E_{\text{str-bend}}$ は伸縮一変角、 E_{vdW} は van der Waals (vdW)、 E_{el} は静電相互作用エネルギーにそれぞれ対応する。これらは主に単分子構造のポテンシャルエネルギーを評価するために開発されてきた。このため、結晶エネルギー式(1)の第1項 E_{intra} はこの式(3)で評価される。式(3)の最後2つの項 E_{vdW} と E_{el} は分子内非結合相互作用に適用されるが、同時に、分子間相互作用エネルギー E_{lattice} (式(2)) の評価にも適用さ

れる。

MMFF94s は有機化合物のポテンシャルエネルギーを計算するために開発されてきた。このため、金属・無機材料を構成する元素に対する力場パラメーターはほとんど用意されていない。ソフトクリスタル現象を示す多くの有機金属化合物の結晶計算を行うためには、様々な力場パラメーターを開発する必要がある。そのことについては、3章で触れる。

2.3 結晶構造の予測

計算機シミュレーションによって、分子の構造式からその分子の結晶構造を予測することは、結晶構造予測として知られている^{14,15)}。結晶構造予測では、非対称単位内の分子構造と空間群、そして格子定数等が、結晶多形を探索するための変数パラメーターになる。結晶中で安定な分子の立体配座の推定や、類縁化合物の既知の結晶構造に基づいて、空間群を絞り込むことができれば、探索すべき変数パラメーターの範囲を減らすことができる。しかし、結晶多形探索のアルゴリズムはそれほど簡単ではない：1) それら変数パラメーターを適切に変化させ、2) 様々な組み合わせで多様な試行構造を生成し、3) 構造最適化によって結晶のポテンシャルエネルギー面上の極小構造 (= 結晶多形) を求め、4) 結晶エネルギーなどによって評価することによって、ようやく対象分子が形成するであろう可能性の高い結晶構造を網羅的に予測することができる。

これまで我々は、結晶構造予測に関する計算手法を開発し³⁻⁶⁾、その手法を医薬品候補分子や有機半導体分子に適用してその有用性を示してきた^{3,5,6,16,17)}。この計算手法では、紙に書いた二次元の分子構造を三次元の立体構造データに変換し、それと空間群を入力パラメーターとして、前述の探索アルゴリズムに従って網羅的に結晶構造を求めることができる。つまり、結晶力場によって結晶エネルギーを計算できる系であれば、用いた結晶力場の精度と指定した空間群の範囲内で、存在する可能性の高い結晶構造を提案することができる。

様々な結晶構造、結晶多形を網羅的に見つけることができるようになると、結晶多形現象の解析や構造決定などにも応用することができる^{18,19)}。したがって、結晶構造予測技術をソフトクリスタルに適用すれば、相転移過程で短時間だけ現れるような結晶相を特定することも可能になり、そこから相転移に伴う特性変化を予測することも期待することができる。

3. ソフトクリスタルのための結晶力場の開発

ここでは、ソフトクリスタルに属する金イソシアニド錯体、ランタニド錯体、およびジシラン架橋マクロサイクルについて、

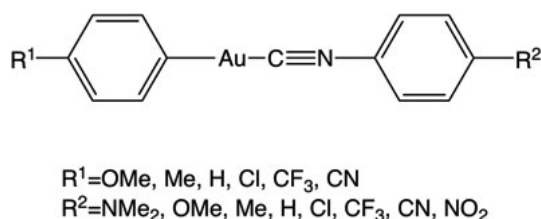


Fig. 2 Phenyl (phenylisocyanide) gold (I) ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) and its derivatives.

て、上述した手法を適用した計算例を紹介する。金イソシアニド錯体とランタニド錯体計算については、必要な結晶力場を新たに開発しているので、その内容も簡単に紹介する。

3.1 金イソシアニド錯体

北海道大学の伊藤等によって合成された Phenyl (phenyl isocyanide) gold (I) (Fig. 2, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) のソフトクリスタル現象はとても興味深い²⁰⁾。この金イソシアニド錯体の結晶構造は、2種類の結晶多形としてそれぞれ単結晶 Ib (空間群 $P\bar{1}$) と IIy (空間群 $I\bar{4}2d$) を形成する (Fig. 3) が、軽微な物理的刺激、例えば、二つの多形を触れさせるだけで、単結晶—単結晶相転移が誘起される。この時、UV 照射によって、青色 Ib 相が徐々に黄色の IIy 相に変化していく様子も観察できる²⁰⁾。二つの結晶構造の違いを詳しく観察すると、Ib から IIy に転移する際、Au-Au 間に緩い結合が形成され、かつ 2 つの Ph 環同士の二面角が変化していることに気づく。さらに興味深いことに、この分子の 2 箇所のオルト位に置換基を導入することで、結晶を擦る前後で、様々な組み合わせの発光色が観察できることも報告されている²¹⁾。

この現象を計算機シミュレーションで明らかにするためには、まず、有機金錯体の結晶計算を可能にする必要があった。まず、Au の原子タイプを新たに定義し、式(3)を計算するための Au に関する力場パラメーター (結合伸縮、変角、伸縮—変角、静電、vdW) を開発した²²⁾。こうしてできた結晶力場を用いて結晶構造を最適化し、得られた格子定数を実測値と比

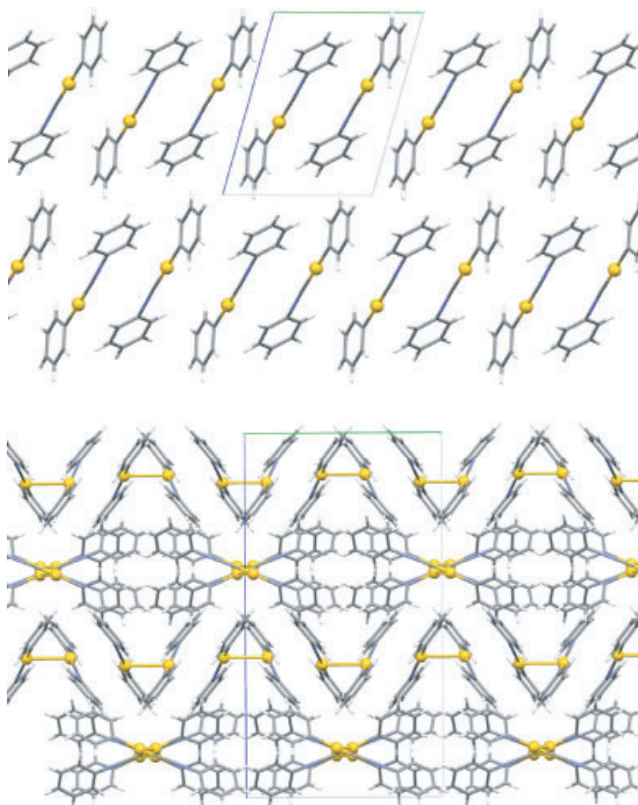
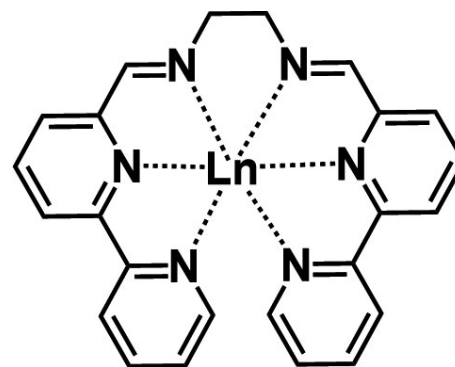
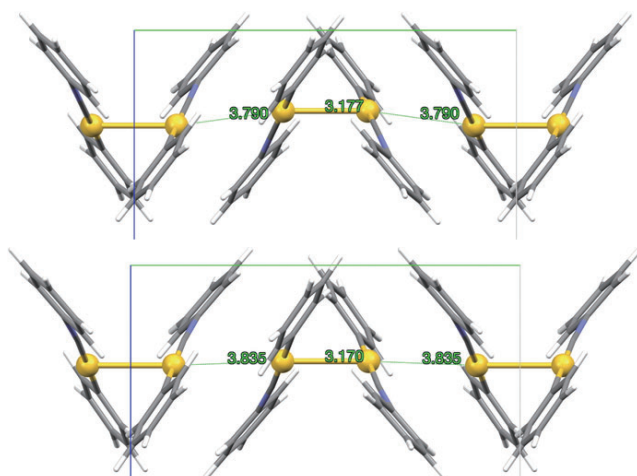


Fig. 3 Polymorphs of Phenyl (phenylisocyanide) gold (I) exhibiting blue (upper, Ib) and yellow (lower, IIy) emissions.

Table 1 Experimental and computational lattice constants for aryl gold isocyanide complexes (Units are Å for a, b, and c, and are degrees for α , β , and γ).

Form	Lattice constant	Exptl.	Calcd.
Ib	a	6.021	5.823
	b	9.073	9.934
	c	11.450	11.644
	α	102.2	103.4
	β	101.5	101.4
	γ	102.4	102.0
IIy	a	13.478	13.734
	c	24.808	27.638

**Fig. 5** LnL complex.**Fig. 4** Au...Au distances (Å) in experimental (upper) and computational (lower) crystal structures of IIy.

較した結果を **Table 1** に示す. 実験構造との差異を $\text{RMSD}_{20}^{23,24)}$ という指標で求めると, それぞれ Ib は 0.468 Å , IIy は 0.595 Å であった. IIy の Au...Au 間距離 (**Fig. 4**) も比較的良く再現することができている.

オルト位に置換基を導入した 27 種 (Ib と IIy 含む) の結晶構造について, 格子定数の実験値との根平均二乗偏差を求めたところ, 格子長 a, b, c は 0.70 Å , 格子角 α , β , γ は 3.3° であった. このことから, 新たに開発した結晶力場によって, 金イソシアニド錯体の結晶構造を再現することができた. 現在, 全く異なる結晶構造を持つ Ib 相から IIy 相への構造相転移過程を追跡し, そのメカニズムについて調べている. その過程において, その二つとは異なる多形構造も見出されている.

3.2 ランタニド錯体

希土類元素の中でもランタニド系列元素は, 原子番号が大きくなるとイオン半径が小さくなるランタニド収縮という特異な現象で知られている. 青山学院大学の長谷川等が合成した発光特性を持つ 6 配位ランタニド (Ln) 錯体 (**Fig. 5**, 以下 LnL 錯体)²⁵⁾ は, 5 つの Ln (Nd, Eu, Gd, Tb, Ho) が類似の配位構造を取る結晶 (空間群 $P\bar{1}$) を持つ. これらの結晶構造では, リガンドであるエチレンジアミン誘導体の N 原子と中心

金属 Ln との間の距離が規則的に変化することが分かっており, ランタニド収縮の影響が表れた事例の一つと言える. また, 配位するリガンドが形成するキラルならせん構造も Ln によって変化することも, この物質の応用性が期待されるとても興味深い点である.

LnL 錯体を結晶力場で扱うためには, まず, Ln-N 間の配位結合を考慮しないで, Ln を遊離したイオン種としてモデル化する. そうすると, Ln とリガンドの間の相互作用は, 非結合相互作用のみになる. このうち静電相互作用については, Ln の形式電荷 +3 を用いるとすれば, 新たに必要になるパラメーターは vdW 相互作用のみである. 前述の金イソシアニド錯体の事例では, Au-C 間の結合に関して, 共有結合性と配位結合性の両方からアプローチする必要があったが, この LnL 錯体はもっとシンプルに考えても良い系である.

力場パラメーターの開発についてももう少し説明しておこう. 結晶力場に用いられる MMFF94s の vdW 相互作用は,

$$E_{vdWij} = \epsilon_{ij} \left(\frac{1.07 R_{ij}^*}{R_{ij} + 0.07 R_{ij}^*} \right)^7 \left(\frac{1.12 R_{ij}^{*7}}{R_{ij}^7 + 0.12 R_{ij}^{*7}} - 2 \right) \quad (4)$$

から求められる. ここで R_{ij} は結晶中の原子 i-j 間距離, R_{ij}^* は原子タイプ I-J の組み合わせにより決まるパラメーターで, 以下の式で求める.

$$R_{ij}^* = 0.5(R_{ii}^* + R_{jj}^*)(1 + 0.2(1 - \exp(-12\gamma_{ij}^*))) \quad (5)$$

$$R_{ii}^* = A_i \alpha_i^{1/4} \quad (6)$$

式 (6) の R_{ii}^* が vdW 半径に相当する. ランタニド収縮を反映するように, この vdW パラメーターを設定すればよい. 新しい力場パラメーターを使って構造最適化した結晶構造と, 実験構造の比較を **Table 2** に示す²⁶⁾. RMSD_{20} は $0.4 \sim 0.55 \text{ Å}$ 程度で, 結晶構造を良く再現していることが分かる. EuL の最適化構造と実験構造を重ね合わせた図を **Fig. 6** に示す.

3.3 ジシラン架橋マクロサイクル²⁷⁾

温度変化によって結晶片が飛び跳ねるようにしてその外形が変化する現象は, サーマサリエント効果と呼ばれる. この瞬発的な現象は, 結晶中の分子の構造変化によって引き起こされる. 計算機シミュレーションでこの前後の様子を解析することは, 相転移のメカニズムを明らかにする上で重要な知見となる. 奈良先端科学技術大学院大学の尾本等は, 4 つの p-フェニレンをジシランで架橋した環状分子 (**Fig. 7**) を合成し, その結晶が低温条件下で相転移によるサーモサリエント現象を起

Table 2 Experimental and computational lattice constants and RMSD₂₀ for LnL
(Units are Å for a, b, c, and RMSD, and are degrees for α , β , and γ).

Ln		Lattice constants						RMSD ₂₀
		a	b	c	α	β	γ	
Nd	Exptl.	8.949	12.231	16.394	112.2	104.1	92.4	0.406
	Calcd.	9.258	12.217	17.066	112.7	102.1	95.2	
Eu	Exptl.	9.000	12.153	16.253	112.3	104.4	91.8	0.431
	Calcd.	9.329	12.228	16.875	112.4	102.4	95.2	
Gd	Exptl.	9.015	12.214	16.184	112.0	104.3	91.8	0.428
	Calcd.	9.274	12.228	16.928	112.6	102.2	94.8	
Tb	Exptl.	9.017	12.239	16.133	112.1	104.3	91.6	0.515
	Calcd.	9.549	12.028	16.726	112.0	101.5	94.9	
Ho	Exptl.	9.961	13.593	13.751	68.3	86.0	87.4	0.539
	Calcd.	10.692	13.364	13.198	69.8	87.4	91.9	

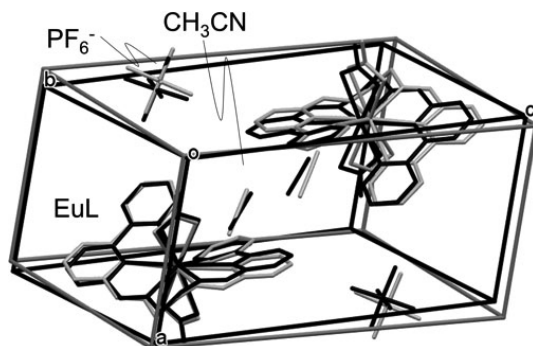


Fig. 6 Comparison between optimized structure (gray) and observed (black) of EuL in the unit cell.

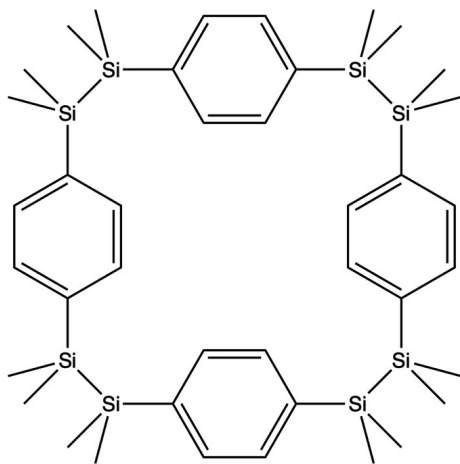


Fig. 7 Disilanyl macrocycle composed of four disilane (Si-Si) bonds and four *p*-phenylene.

こすことを見つけた。また、転移前後の結晶構造も決定されている。

転移前後の結晶構造が分かっていることから、それぞれの結晶構造を、その格子定数を保ったまま構造最適化を行ったところ、結晶中の分子の立体構造を良く再現することができ、二つ

の結晶構造のエネルギー差が分子間相互作用に起因していることが明らかになった。さらに、格子長 a , b , c をそれぞれ個別に伸ばしながら結晶構造を最適化し、結晶エネルギーを比較したところ、格子長 b と c の伸びることによるエネルギー上昇が、 a のそれよりも緩やかであることが分かった。これは、結晶が (001) 面、または (010) 面に沿って裂けることによってサーモサリেন্ট現象が引き起こされる観測に対応している。

但し、既存の結晶力場を用いて格子定数を含めて構造最適化を行うと、2つの結晶構造は同じ構造に収束してしまうことが分かっている。これは実験観測と異なる。それらの結晶構造をより正確に再現するためには、力場パラメーターを改良する必要があるが、特に、Si 原子周りの力場パラメーターの改良が鍵となっており、現在、その開発を進めている。

4. 未知の結晶構造を特定する計算手法

X 線結晶構造解析では、X 線を結晶に照射することで得られる回折データから原子位置や格子定数を求める。これに対して、計算機シミュレーションによる結晶構造予測では、創出した多数の結晶多形構造中で、結晶力場や固体 DFT 計算に基づく結晶エネルギーがより低い構造が、熱力学的に優位な結晶構造であると考えられる。実際、最安定から数十番目の多形構造まで精査することで、観測された結晶構造と一致する構造を特定することができる。一方、結晶構造予測で見出された結晶多形構造の回折データは容易に計算することができる。そこで、通常の解析法では決定できない場合でも、実測の回折データがあれば、予測された多形構造の回折データと比較してよく一致していれば、観測された結晶構造を特定することができたといえるだろう。

CONFLEX では、例えば、粉末 X 線回折 (PXRD) データ (Fig. 8) の類似度を、Gelder らの方法²⁸⁾を用いて求めることができる。この方法では、関数 $f(x)$ と $g(x)$ の類似度を、式 (7) から求める。

$$S_{fg} = \int w_{fg}(r) c_{fg}(r) dr / \left(\int w_{ff}(r) c_{ff}(r) dr \int w_{gg}(r) c_{gg}(r) dr \right)^{1/2} \quad (7)$$

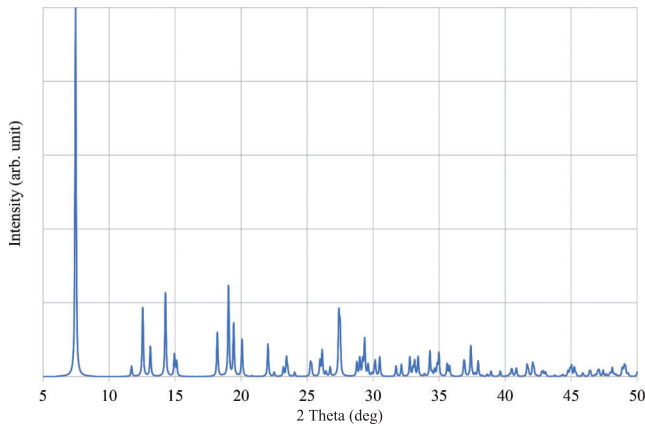


Fig. 8 Example of powder X-ray diffraction data of a crystal.

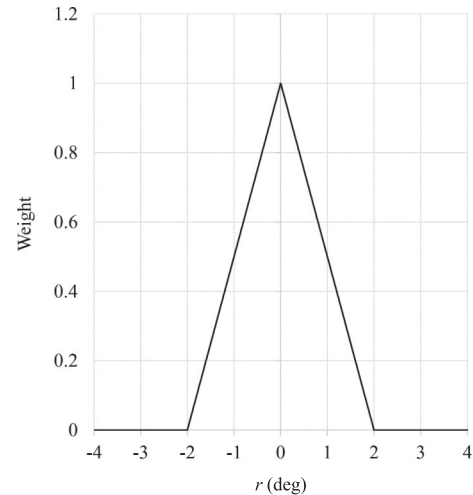


Fig. 10 Triangle weighting function with $l=2.0$.

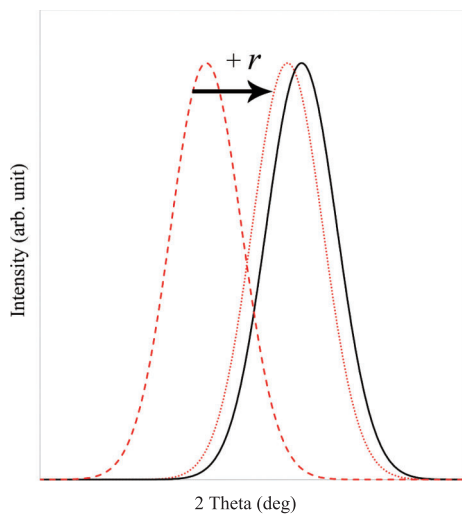


Fig. 9 Functions of $f(x)$ (solid line), $g(x)$ (dashed line), and $g(x+r)$ (dotted line).

$f(x)$ と $g(x)$ が全く同じである場合、 S_{fg} は 1 である。式 (7) の $c_{ff}(r)$ と $c_{gg}(r)$ は自己相関関数、 $c_{fg}(r)$ は相互相関関数で、式 (8) で表される。

$$c_{fg}(r) = \int f(x)g(x+r)dx \quad (8)$$

また $w_{fg}(r)$ は重み付け関数として式 (9) から求めることができ、2つの関数を相対的にずらした量 r (Fig. 9) に依存して、2つの関数の相関値を減少させる (Fig. 10)。

$$w_{fg}(r) = w_{ff}(r) = w_{gg}(r) = \begin{cases} 1 - |r|/l, & |r| < l \\ 0, & |r| \geq l \end{cases} \quad (9)$$

PXRD データは結晶構造を反映したものであり、2つの PXRD データを相対的にずらしてお互いが一致したとしても、実測と計算の結晶構造は一致しない。式 (9) のパラメータ l は、2つの関数の相対的な違いの許容範囲を定めている。CONFLEX の標準設定では 2.0 度を採用しており、変更することも可能である。

式 (7) で求めた回折データの類似度が高く、かつ結晶エネルギーが低い結晶構造があれば、それが観測された結晶構造の最

有力候補になる。つまり、CONFLEX による結晶構造予測は、X 線回折装置に付属している解析システムの一部の機能に代わって適用することができる。ただし、そのためには、結晶構造予測という比較的計算負荷の大きな計算機シミュレーションを行う必要があり、適切な計算機設備も用意する必要がある。しかし、複数の多形構造が実際に存在している（が、うまく観測できない）可能性が考えられる場合や、どうしても適切な単結晶を得ることができず、粉末結晶しか得られない場合には、CONFLEX は救世主となるかもしれない。

最近我々は、高性能な有機半導体材料の効率的な開発を目的に、分子の構造式と実測の PXRD データから結晶構造と材料特性（キャリア移動度など）を予測する新しいシミュレーション手法を報告した⁶⁾。そこでは、PXRD データの類似度 S_{PXRD} と最安定構造からの結晶エネルギー差 $\Delta E_{\text{crystal}}$ から算出する新たな予測構造の評価値 A_{crystal} (式 (10)) を導入した結晶構造予測法により、有意であると評価された予測構造に対して、筑波大学の石井、小林等が開発する大規模量子伝導シミュレーション法²⁹⁾を適用することによって、分子の構造式からその材料特性を高精度に予測することができた。

$$A_{\text{crystal}} = \Delta E_{\text{crystal}} + \alpha(1 - S_{\text{PXRD}}) \quad (10)$$

実際、本手法を東京大学の岡本、竹谷等が開発した高性能有機半導体分子 C₁₀-DNBDT³⁰⁾に適用したところ、結晶構造、およびトランジスタ移動度を高精度に予測できることを実証した⁶⁾。式 (10) の α は、実測の PXRD データと予測構造のそれを比較して得られた類似度から、結晶エネルギーに対するペナルティを算出するためのスケーリング係数である。この事例では、 $\alpha = 25$ kcal/mol とし、実測と予測構造の PXRD データの類似度 $S_{\text{PXRD}} \approx 0.8$ 、つまり二つの構造の違い 0.2 は、結晶エネルギーで 5 kcal/mol に相当するペナルティとして評価されたことになる。これまでの研究では、実験構造の多くは、最安定結晶構造から 5 kcal/mol 以内にある結晶多形の中から見つかることが分かっている^{16, 17)}。

通常の X 線結晶構造解析では、実測の回折データと解析で得られたモデル構造から求めた回折データとの一致の程度を表

す指標として R 因子が用いられる。低分子化合物の場合、 R 因子 0.05 以下とするのがほとんど問題の無い構造とされている³¹⁾。また、タンパク質などの生体高分子では、 R 因子の代わりに R_{free} 値が用いられることが多く、0.2 以下であれば、両者の構造が概ね一致しているとする目安とされている³¹⁾。X 線結晶構造解析で得られるモデル構造は、相互作用の評価精度や温度効果などの問題から実験構造と比較すると必ず違いが生じ、その影響は回折データにも表れる。したがって、回折データ間の違いをどこまで信用するのかは一概に決めることは難しく、むしろ、研究者の経験に基づく信頼の目安として示される類の値である。前述の研究では、PXRD データの違い 0.2 を結晶エネルギー相当で 5 kcal/mol 以内と評価し、これを許容範囲とした⁶⁾。

多形間の結晶エネルギー差は、用いる結晶力場に依存するため、異なる力場を利用する際は、係数 α の値も変更する必要があるかもしれない。 A_{crystal} による評価手法は、実測の PXRD データに対応する多形構造を見つけ出すことに関して、実に有効である。また、この方法で見つけ出される結晶多形は、相転移による結晶構造の変位に関係している可能性があり、結晶多形現象の解析だけでなく、結晶多形間の相転移現象を解析する際にも役立つと考えられる。

5. おわりに

結晶力場を用いた分子性結晶の計算手法を開発したことによって、金属錯体の結晶構造を計算機シミュレーションで再現できることを示した。また結晶構造予測の手法を用いた結晶多形の解析に加え、実測の PXRD データを組み合わせることによって、実験構造を予測し材料設計に有用な情報を得ることができた。

今後は、これらの手法を土台として、より汎用的かつ精度の高い結晶力場の開発を目指すとともに、ソフトクリスタル現象を示す分子性結晶を標的にして、相転移過程のポテンシャルエネルギー面を明らかにし、動力学解析を進めていく。

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金 (JP17H06373) より支援されました。

参考文献

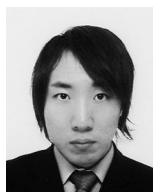
- 1) M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, and K. Ishii, "Soft Crystals: Flexible Response Systems with High Structural Order," *Chemistry-A European Journal*, **25**, pp. 5105-5112 (2019).
- 2) H. Goto, S. Obata, N. Nakayama, and K. Ohta, CONFLEX 8, CONFLEX Corporation, Tokyo, Japan (2017).
- 3) S. Obata and H. Goto, "Conformational Polymorphism Analysis of Aspirin Crystal with a Crystal Calculation Method," *Journal of Computer Chemistry, Japan*, **7**, pp. 151-164 (2008) [in Japanese].
- 4) S. Obata and H. Goto, "Parallelization of Crystal Calculation for Large-Scale Molecular Crystal Structure Analysis," *Journal of Computer Aided Chemistry*, **9**, pp. 8-16 (2008) [in Japanese].
- 5) S. Obata and H. Goto, "High-speed prediction of crystal structures for organic molecules," *AIP Conference Proceedings*, **1649**, pp. 130-134 (2015).
- 6) H. Ishii, S. Obata, N. Niitsu, S. Watanabe, H. Goto, K. Hirose, N. Kobayashi, T. Okamoto, and J. Takeya, "Charge mobility calculation of organic semiconductors without use of experimental single-crystal data," *Scientific Reports*, **10**, 2524, pp. 1-10 (2020).
- 7) T.A. Halgren, "Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94," *Journal of Computer Chemistry*, **17**, pp. 490-519 (1996).
- 8) T.A. Halgren, "Merck molecular force field. II. MMFF94 van der Waals and electrostatic parameters for intermolecular interactions," *Journal of Computer Chemistry*, **17**, pp. 520-552 (1996).
- 9) T.A. Halgren, "Merck molecular force field. III. Molecular geometries and vibrational frequencies for MMFF94," *Journal of Computer Chemistry*, **17**, pp. 553-586 (1996).
- 10) T.A. Halgren and R.B. Nachbar, "Merck molecular force field. IV. conformational energies and geometries for MMFF94," *Journal of Computer Chemistry*, **17**, pp. 587-615 (1996).
- 11) T.A. Halgren, "Merck molecular force field. V. Conformational energies and geometries for MMFF94," *Journal of Computer Chemistry*, **17**, pp. 616-641 (1996).
- 12) T.A. Halgren, "MMFF VI. MMFF94s option for energy minimization studies," *Journal of Computer Chemistry*, **20**, pp. 720-729 (1999).
- 13) T.A. Halgren, "MMFF VII. Characterization of MMFF94, MMFF94s, and other widely available force fields for conformational energies and for intermolecular-interaction energies and geometries," *Journal of Computer Chemistry*, **20**, pp. 730-748 (1999).
- 14) J.P.M. Lommerse, W.D.S. Motherwell, H.L. Ammon, J.D. Dunitz, A. Gavezzotti, D.W.M. Hofmann, F.J.J. Leusen, W.T.M. Mooij, S.L. Price, B. Schweizer, M.U. Schmidt, B.P. van Eijck, P. Verwer and D.E. Williams, "A test of crystal structure prediction of small organic molecules," *Acta Crystallographica Section B*, **56**, pp. 697-714 (2000).
- 15) Edited by H. Nakanishi, "Yuuki kesshou zairyou no Saishin gijutu," CMC Publishing (2005), pp. 45-60 [in Japanese].
- 16) S. Obata, T. Miura, and Y. Shimoi, "Theoretical prediction of crystal structures of rubrene," *Japanese Journal of Applied Physics*, **53**, 01AD02, pp. 1-3 (2014).
- 17) A.M. Reilly, R.I. Cooper, C.S. Adjiman, S. Bhattacharya, A.D. Boese, J.G. Brandenburg, P.J. Bygrave, R. Bylsma, J.E. Campbell, R. Car, D.H. Case, R. Chadha, J.C. Cole, K. Cosburn, H.M. Cuppen, F. Curtis, G.M. Day, R.A. DiStasio Jr., A. Dzyabchenko, B.P. van Eijck, D.M. Elking, J.A. van den Ende, J.C. Facelli, M.B. Ferraro, L. Fusti-Molnar, C. -A. Gatsiou, T.S. Gee, R. de Gelder, L.M. Ghiringhelli, H. Goto, S. Grimme, R. Guo, D.W.M. Hofmann, J. Hoja, R.K. Hylton, L. Iuzzolino, W. Jankiewicz, D.T. de Jong, J. Kendrick, N.J.J. de Klerk, H. -Y. Ko, L.N. Kuleshova, X. Li, S. Lohani, F.J.J. Leusen, A.M. Lund, J. Lv, Y. Ma, N. Marom, A.E. Masunov, P. McCabe, D.P. McMahon, H. Meekes, M.P. Metz, A.J. Misquitta, S. Mohamed, B. Monserrat, R.J. Needs, M.A. Neumann, J. Nyman, S. Obata, H. Oberhofer, A.R. Oganov, A.M. Orendt, G.I. Pagola, C.C. Pantelides, C.J. Pickard, R. Podeszwa, L.S. Price, S.L. Price, A. Pulido, M.G. Read, K. Reuter, E. Schneider, C. Schober, G.P. Shields, P. Singh, I.J. Sugden, K. Szalewicz, C.R. Taylor, A. Tkatchenko, M.E. Tuckerman, F. Vacarro, M. Vasileiadis, A. Vazquez-Mayagoitia, L. Vogt, Y. Wang, R.E. Watson, G.A. de Wijs, J. Yang, Q. Zhu and C.R. Groom, "Report on the sixth blind test of organic crystal structure prediction methods," *Acta Crystallographica Section B*, **72**, pp. 439-459 (2016).
- 18) C. Ouvrard and S.L. Price, "Toward Crystal Structure

- Prediction for Conformationally Flexible Molecules: The Headaches Illustrated by Aspirin," *Crystal Growth & Design*, **4**, pp. 1119-1127 (2004).
- 19) J. Nyman, L. Yu, and S.M. Reutzel-Edens, "Accuracy and reproducibility in crystal structure prediction: The curious case of ROY," *CrystEngComm*, **21**, pp. 2080-2088 (2019).
 - 20) H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, T. Seki, "Mechanical stimulation and solid seeding trigger single-crystal-to-single-crystal molecular domino transformations," *Nature Communications*, **4**, 2009, pp. 1-5 (2013).
 - 21) T. Seki, Y. Takamatsu, H. Ito, "A Screening Approach for the Discovery of Mechanochromic Gold (I) Isocyanide Complexes with Crystal-to-Crystal Phase Transitions," *Journal of the American Chemical Society*, **138**, pp. 6252-6260 (2016).
 - 22) N. Nakayama, S. Obata, Y. Hori, H. Goto, T. Seki, H. Ito, "Soft Crystal Force Field for Reproducing the Crystal Structures of Aryl Gold Isocyanide Complexes," *Journal of Computer Chemistry, Japan*, **17**, pp. 155-157 (2018).
 - 23) J.A. Chisholm, S. Motherwell, "COMPACT: A program for identifying crystal structure similarity using distances," *Journal of Applied Crystallography*, **38**, pp. 228-231 (2005).
 - 24) C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood, "Mercury CSD 2.0-new features for the visualization and investigation of crystal structures," *Journal of Applied Crystallography*, **41**, pp. 466-470 (2008).
 - 25) M. Hasegawa, H. Ohtsu, D. Kodama, T. Kasai, S. Sakurai, A. Ishii, K. Suzuki, "Luminescence behaviour in acetonitrile and in the solid state of a series of lanthanide complexes with a single helical ligand," *New Journal of Chemistry*, **38**, pp. 1225-1234 (2014).
 - 26) N. Nakayama, S. Obata, H. Goto, M. Hasegawa, "Force field parameters for modeling the soft crystals of lanthanides (Nd, Eu, Gd, Tb, and Ho) complexes," 256th ACS National Meeting (2018), INOR-164.
 - 27) K. Omoto, T. Nakae, M. Nishio, Y. Yamanoi, H. Kasai, E. Nishibori, T. Mashimo, T. Seki, H. Ito, K. Nakamura, N. Kobayashi, N. Nakayama, H. Goto, and H. Nishihara, "Thermosaliency in macrocycle-based soft crystals via anisotropic deformation of disilanyl architecture," to be published.
 - 28) R. de Gelder, R. Wehrens, J.A. Hageman, "A generalized expression for the similarity of spectra: Application to powder diffraction pattern classification," *Journal of Computational Chemistry*, **22**, pp. 273-289 (2001).
 - 29) H. Ishii, J. Inoue, N. Kobayashi, and K. Hirose, "Quantitative mobility evaluation of organic semiconductors using quantum dynamics based on density functional theory," *Physical review B*, **98**, 235422, pp. 1-8 (2018).
 - 30) C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Tsurumi, K. Yoshimoto, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, and J. Takeya, "High-Performance Solution-Processable N-Shaped Organic Semiconducting Materials with Stabilized Crystal Phase," *Advanced Materials*, **26**, pp. 4546-4551 (2014).
 - 31) R. Hirayama, "Kesshoukaiseki no kekka wo jyouzu ni katsuyou surutameni", *SAR News* **11** (2006), pp. 2-6 [in Japanese].



中山 尚史

2001 年筑波大学大学院化学研究科を修了。2001 年株式会社ベストシステムズに入社。2003 年科学技術振興機構研究員。2004 年豊橋技術科学大学研究員。2008 年コンフレックス株式会社に入社。現在に至る。



小畑 繁昭

2008 年豊橋技術科学大学工学研究科を修了。2008 年産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門産総研特別研究員。2010 年産業技術総合研究所安全科学研究部門産総研特別研究員。2011 年産業技術総合研究所ナノシステム研究部門産総研特別研究員。2012 年豊橋技術科学大学次世代シミュレーション技術者教育推進室特任助教。2017 年コンフレックス株式会社に入社。現在に至る。



後藤 仁志

1993 年北海道大学大学院理学研究科を修了。1993 年豊橋技術科学大学日本学術振興会特別研究員。1996 年東北大学反応科学研究所助手。1998 年豊橋技術科学大学大学院工学研究科助教授。2020 年豊橋技術科学大学情報メディア基盤センター教授現在に至る。