

## ノルマルアルカンの遺伝的アルゴリズムシミュレーション\*

宮崎 康次\*<sup>1</sup>, 大城 博行\*<sup>2</sup>  
北原 道隆\*<sup>3</sup>, 塚本 寛\*<sup>1</sup>Genetic Algorithm Simulations of *n*-AlkanesKoji MIYAZAKI\*<sup>4</sup>, Hiroyuki OOSHIRO,  
Michitaka KITAHARA and Hiroshi TSUKAMOTO\*<sup>4</sup> Department of Biological functions and Engineering, Kyushu Institute of Technology,  
2-4 Hibikino, Wakamatsu-ku, Kitakyushu, Fukuoka, 808-0196 Japan

In this paper we demonstrated genetic algorithm simulations of *n*-alkanes as the simplest organic materials by using AMBER potential. The calculated structures of one molecule of *n*-alkanes were agreed with well-known structures. We also calculated the stable structures of crystallized *n*-alkanes to predict statically both the densities and the melting latent heats. Numerical simulations of crystallization are rather time consuming process, but the present simulation can calculate the stable structure of a crystallized material in short time. Densities were calculated directly from the stable structures, and those were agreed with reported values quantitatively. Melting latent heats were estimated from the energy of one molecule for rotating in the crystal. The melting latent heats were over-estimated by about 10 percent. Densities and melting latent heats were predicted only by using the present simple numerical simulations.

**Key Words:** Thermophysical Property, Solidification, Genetic Algorithm, *n*-alkane, Molecular Simulation

## 1. 結 論

近年の理論計算手法の進展に伴い、新規化学物質の物性を時間も費用も膨大に消費する実験に先駆けてシミュレーション予測することが試みられるようになってきた<sup>(1)~(3)</sup>。有機非線形光学結晶、有機超伝導体、固定ロケット燃料といった高分子の性質は、空間対称性、分子間距離、密度といった結晶のパッキングの様式に大きく依存しているため<sup>(2)</sup>、結晶構造を予測する<sup>(4)</sup>ことで新規物質の物性を予測できることが多い。本研究では結晶格子や単位格子中に入る分子の数を仮定することなく原子間ポテンシャルの情報を用いるだけで、遺伝的アルゴリズム<sup>(5)(6)</sup>を利用して最小のエネルギーを与える構造を求める手法<sup>(7)</sup>を炭化水素系の物質に応用した。この手法は動力学法ではないため、迅速な結晶構造の探索が期待できるだけでなく、結晶に関連する仮定を必要としないため、原子間ポテンシャル

さえ与えることができれば、新規物質にも対応できる可能性がある。シミュレーションの可能性を探るため、比較的構造が単純なノルマルアルカンを対象に計算し、結果を実験によって得られた文献値と比較、双方との間に生じる誤差についても検討した。はじめにアルカン1分子の安定構造を求め、続けてその安定構造を用いて結晶構造の探索を行った。結晶構造から密度を求め、実験で報告されている値<sup>(8)(9)</sup>と比較することでアルゴリズムの検証を行った。さらに本シミュレーションの具体的な物性予測として、融解潜熱の見積りを試みた。

## 2. おもな記号

*A* : ポテンシャルパラメーター [ $\text{J}\cdot\text{m}^{12}$ ]  
*B* : ポテンシャルパラメーター [ $\text{J}\cdot\text{m}^9$ ]  
*E* : エネルギー [ $\text{J/kg}$ ]  
*G* : ギブスの自由エネルギー [ $\text{J/kg}$ ]  
*H* : エンタルピー [ $\text{J/kg}$ ]  
*K<sub>r</sub>* : ポテンシャルパラメーター [ $\text{J/m}^2$ ]  
*K<sub>θ</sub>* : ポテンシャルパラメーター [ $\text{J/rad}^2$ ]

\* 原稿受付 2004年5月19日。

\*<sup>1</sup> 正員, 九州工業大学生命体工学研究科 (〒808-0196 北九州市若松区ひびきの2-4)。\*<sup>2</sup> 九州工業大学大学院工学研究科。\*<sup>3</sup> 九州工業大学大学院生命体工学研究科 [現: キヤノン(株) (〒410-1196 裾野市深良4202)]。

E-mail: miyazaki@life.kyutech.ac.jp

L	: 潜熱 [J/kg]
n	: ポテンシャルパラメーター
P	: 圧力 [Pa]
q	: 電荷 [C]
r	: 原子間結合距離 [m]
R	: 非結合原子間距離 [m]
S	: エントロピー [J/kg·K]
T	: 温度 [K]
U	: ポテンシャルエネルギー [J]
V	: 体積 [m <sup>3</sup> ]
V <sub>n</sub>	: ひずみエネルギーポテンシャル [J]
x,y,z	: 座標 [m]
α,β	: 球座標系 [rad]
ε	: ポテンシャル井戸深さ [J]
ε <sub>q</sub>	: 誘電率 [C <sup>2</sup> /Nm <sup>2</sup> ]
φ	: ポテンシャルパラメーター [rad]
γ	: ポテンシャルパラメーター [rad]
θ	: 原子間結合角度 [rad]
ρ	: 密度 [kg/m <sup>3</sup> ]
ξ,ψ,ζ	: 回転角度 [rad]

## 上付き添字

\* : 平衡状態

## 下付き添字

cal	: 計算値
eq	: 平衡状態
ij	: 原子番号
k	: 運動エネルギー
p	: ポテンシャルエネルギー
ref	: 文献値

## 3. 遺伝的アルゴリズムシミュレーション

遺伝的アルゴリズム<sup>(5)(6)</sup>とは最適化・探索アルゴリズムの一種で、異なった遺伝子情報をもつ仮想的な生物集団を計算機内に設定し、あらかじめ定めた環境に対して適応度の高い個体が多くの子孫を残すように世代交代を繰り返し、遺伝子および生物集団を進化させることによって最適解を求める手法である。我々研究グループは、この最適化探索アルゴリズムを用いて、原子の集合体の安定構造を求めてきた<sup>(7)</sup>。原子の座標を遺伝子で表し、原子のポテンシャルエネルギーを適応度に対応させてシミュレーションを行ない、安定構造を探索する。この手法を本研究では炭化水素の中でもメチレン基(-CH<sub>2</sub>)が鎖状につながり末端がメチル基(-

Table 1 Bond parameters

Bond, r	K <sub>r</sub> [kcal/Å <sup>2</sup> ]	r <sub>eq</sub> [Å]
C-C	310.0	1.526
C-H	340.0	1.090

Table 2 Angle parameters

angle, θ	K <sub>θ</sub> [kcal/(rad <sup>2</sup> )]	θ <sub>eq</sub> [deg]
C-C-C	40.0	109.50
C-C-H	50.0	109.50
H-C-H	35.0	109.50

Table 3 Torsion parameters

torsion, φ	No. of path	V <sub>n</sub> /2 [kcal]	γ [deg]	n
X-C-C-X	9	1.40	0.0	3.0

Table 4 Van der Waals parameters

atom	R* [Å]	ε [kcal]
C	1.9080	0.1094
H	1.4870	0.0157

CH<sub>3</sub>)となる単純構造を持つノルマルアルカンに適用した。

## 4. 分子間ポテンシャル

有機化合物の安定な分子構造を正確に求めることができる分子力学法 (MM法) では、各粒子間に作用するポテンシャルエネルギーを最小とする方法がとられている。このような分子レベルでのシミュレーションにおいて結果が正しく求められるかどうかは、採用したポテンシャルおよびパラメータが大きく影響を及ぼしている。現状において、全ての物質を様々な状態の下で正確に評価するポテンシャルは存在しないため、計算を行う対象、系の温度、圧力、計算精度などの条件により、最も適するポテンシャルが試行錯誤的に選択されている。

本研究の計算には、比較的高い評価を受けている分子動力学シミュレーション AMBER プログラムで使用されるポテンシャル<sup>(10)</sup>を採用した。他に CHARMM ポテンシャル<sup>(11)</sup>も用いて計算した<sup>(12)</sup>が AMBER を用いた結果のほうがよく実験結果を説明できた。AMBER ポテンシャルは、X線回折から得られた分子構造をよく再現するように経験的に係数が再調整されている半経験的ポテンシャルである。その関数系を次式(1)~(3)に示す。

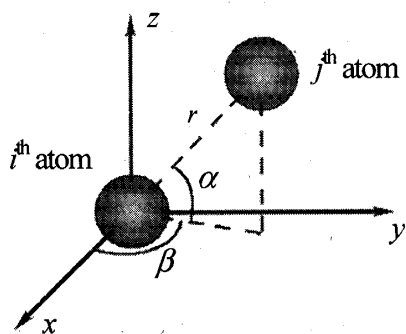


Fig. 1 The coordinate system for the simulations

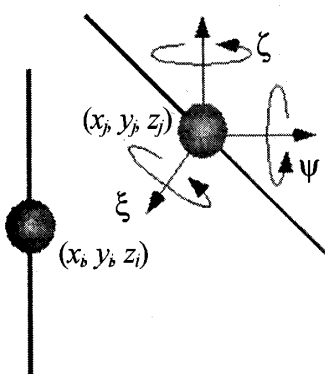


Fig. 2 The coordinate system for calculations of stable structure of n-alkane crystals

$$U = \sum K_r (r - r_{eq})^2 + \sum K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left( \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon_q R_{ij}} \right) \quad \dots (1)$$

$$A_{ij} = \epsilon_{ij} (R_{ij}^*)^{12}, B_{ij} = 2\epsilon_{ij} (R_{ij}^*)^6 \quad \dots (2)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j}, R_{ij}^* = R_i^* + R_j^* \quad \dots (3)$$

それぞれのパラメータは、結合する原子の数や種類の違いによって細かく定められているが、本研究で必要となるパラメータはその一部であり、それらを表1-4に示す。ここで式(1)の第1項は、分子内の原子間結合エネルギー、第2項は分子内の原子間の結合角度を与える角度エネルギー項、第3項は分子内原子間のねじれ角を与えるねじれエネルギー項、第4項はファンデルワールスポテンシャル項で非結合原子間の相互作用を表す式である。表3中のXは任意の原子を、No. of pathは対象原子の結合数を表し、ねじれエネルギーを計算する際は、 $V_n/2$ の値をNo. of pathで割った均等な値を用いて計算する。 $\epsilon_q$ の値は通常1が用いられ、本手法でもそのように設定した。

## 5. 計算手法

**5.1 分子構造計算** 分子の安定構造を計算するにあたり極座標系を用いた。はじめに、計算対象とするアルカンの構成原子(炭素: C)を原点に置き、次に分子を構成する原子の相対的な位置( $r, \alpha, \beta$ )を定め(図1)、15ビットの2進数にそれぞれ $r, \alpha, \beta$ を変換、45ビットの遺伝子で相対位置を表現した。 $r$ は2nm、 $\alpha, \beta$ は360degを最大として探索したため、本研究における $r$ の探索幅(1ビット)は $6.1 \times 10^{-4}$ nm、 $\alpha$ と $\beta$ の探索幅は0.011degであった。原子のポテンシャルエネルギーを先の式(1)~(3)を用いて計算し、その値を適応度として遺伝的アルゴリズムを適用した。アルゴリズムでは300遺伝子を用いて50世代の探索を行なった。対象とするアルカンの構成炭素数を満たすまで炭素を結合し、その後水素の結合位置を探索した。

**5.2 結晶構造計算** 本手法では、1分子の安定構造計算結果を利用して、さらに結晶構造を求めた。分子を構成する各原子から分子の重心を求め、分子の重心位置( $x, y, z$ )と分子の傾き角度( $\xi, \psi, \zeta$ )を遺伝子(15×6=90ビット)とし、結晶全体のポテンシャルエネルギーを適応度として計算した。計算は2分子から開始し、密度計算ができる程度の分子数まで系を拡張して計算した。このことは結晶構造を求める際に1分子を剛体として扱うことに相当する。用いたAMBERポテンシャルでは、式(1)の $K_r, K_\theta$ が大きいいため第1,2項は、第4項の分子間原子間に働くポテンシャルと比較して100倍以上、第3項のねじれエネルギーですら第4項と比較して10倍以上と極めて大きいため、原子間距離、原子間の角度といった基本的な分子の構造はほとんど変化せず、本ポテンシャルを用いる限り計算手順に問題がないと考えた。このような分子の内部構造の緩和を小さくしているAMBERポテンシャルは、実験で得られる高分子の剛性を表現するのに適していないことが知られ、分子の内部構造が緩和できるように改良が試みられている<sup>(13)</sup>。このような改良型ポテンシャルを用いた場合には、1分子を剛体として扱うと誤差が大きくなるため、計算対象によるポテンシャルの選択、計算手順に関しては注意が必要である。

**5.3 密度計算** 求められた安定な結晶構造を用いて分子の密度を計算した。結晶の重心を原点とする球状の検査領域を設定し、その領域内にある原子の総質量を検査体積で除算することによって求めた。検査体積が小さすぎると、系の中でカウントされる原子の

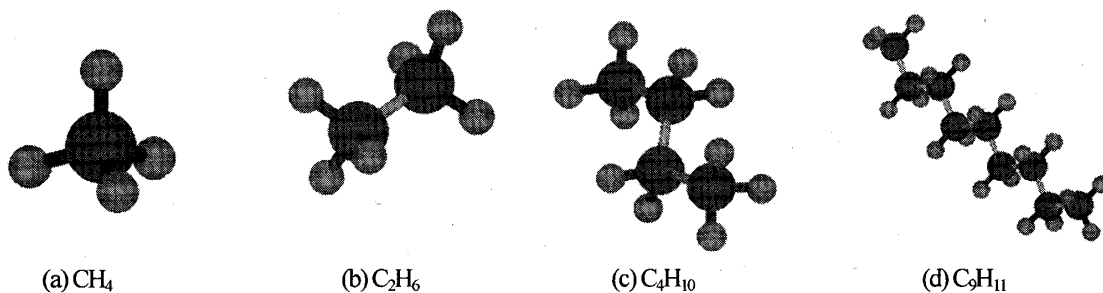


Fig. 3 Stable structures of alkane

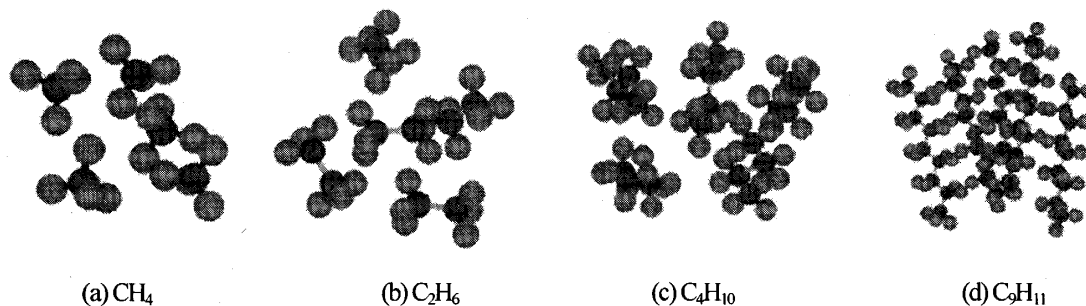


Fig. 4 Stable structures of crystals of alkane

数の違いによって、得られる密度のばらつきが大きくなるため、徐々に検査体積を大きくし、密度が一定値として計算できるまで計算を行ない、一定値として得られた値を結果として用いた。

**5・4 融解潜熱計算** 固相と液相の違いは分子の回転自由度にあり<sup>(4)</sup>、一定温度の下でエントロピーを増大させるのに必要なエネルギー ( $T\Delta S$ ) が物質の融解潜熱に相当する<sup>(5)</sup>。圧力・温度一定の下では、ギブスの自由エネルギーが

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad \dots (4)$$

において相変化が起こるため

$$T\Delta S = \Delta H \quad \dots (5)$$

となり、潜熱はエンタルピー差から計算できる。エンタルピーは系の全エネルギー変化分 (ポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの和) と体積膨張によって外にした仕事の総量で

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta(E_p + E_k) + P\Delta V \quad \dots (6)$$

と表される。融解の過程における体積膨張は 5%程度であり<sup>(4)</sup>、ここでは体積膨張による仕事 (0.1MPa 下で 10J/kg 程度) を無視してエンタルピー変化を近似した。

$$\Delta H \cong \Delta(E_p + E_k) \quad \dots (7)$$

温度一定の条件で式(7)の右辺変化分は、5%程度の体積膨張によって増加する  $\Delta E_p$  と回転自由度を増やすための仕事  $\Delta E_k$  となる。この  $\Delta E_k$  を求めるため安定な結

晶構造の中で最も低いエネルギーで回転できる軸周り (図 2 中  $\zeta$  軸まわり) に分子を回転させ、ポテンシャルエネルギーの山を計算した。本手法では膨張分を計算することが不可能なことから、 $\Delta E_k$  に相当するポテンシャルの山の高さを近似的に式(7)の融解潜熱とした。5%程度の膨張で  $\Delta E_p$  は 1%程度変化するが、この変化を無視することは融解潜熱をそのまま 1%ほど小さく見積もることに相当する。

## 6. 結果と考察

**6・1 安定構造** 代表的な計算結果例 (密度が文献<sup>(8)</sup>に報告されている例) として、炭素数 1, 2, 4, 9 個のアルカン 1 分子の計算結果 (図 3) およびそれらの分子数 5 個での結晶構造の計算結果 (図 4) を示す。1 分子の計算では、分子内の各炭素が同一平面上に規則正しく折れ線状に配置され、水素同士も一定のねじれを有した構造が得られ、よく知られた構造<sup>(1)</sup>を求めることができた。結晶構造に関しては、分子を構成する炭素数の少ないうちは、各分子が周りの分子とほとんど同じ方向を向かない構造をしているが、炭素数が増えるに従って次第に各分子同士の炭素鎖が平行に並んで配列するようになり、それらを上から見た場合、三角格子状にパッキングされた構造が得られた。平行に並んで結晶をつくる結果は、実験結果<sup>(1)</sup>だけでなく

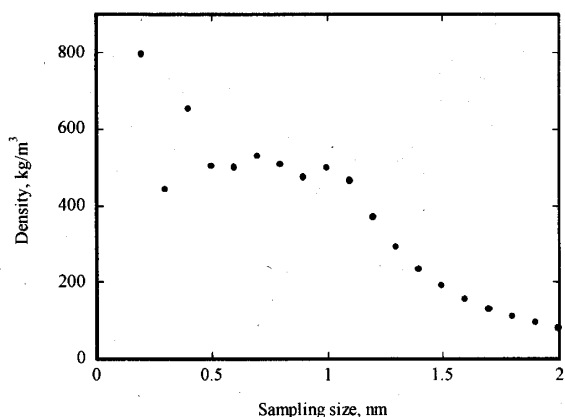
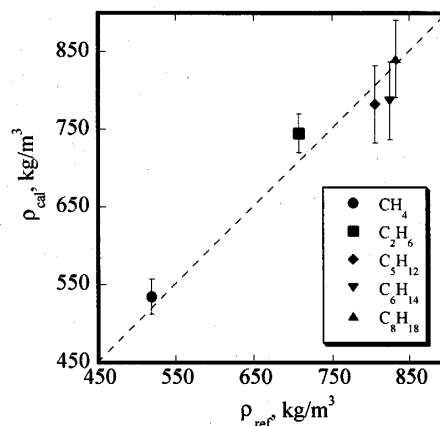
Fig. 5 Calculated densities of CH<sub>4</sub> in different sampling sizes

Fig. 6 Densities of n-alkanes

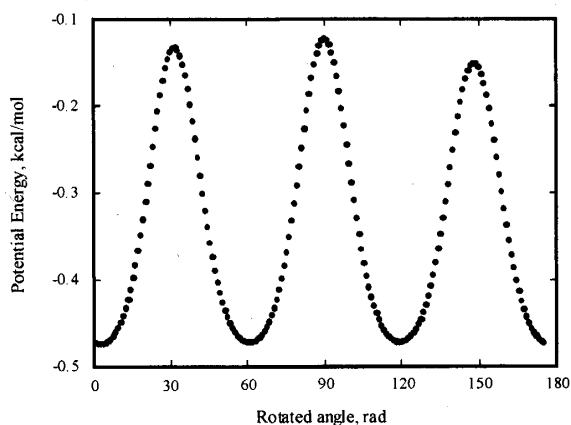
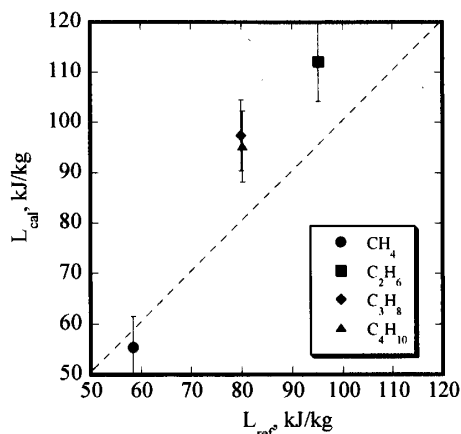
Fig. 7 Potential energy for rotating (CH<sub>4</sub>)

Fig. 8 Latent heats of melting of n-alkenes

分子動力学法によっても得られており<sup>(4)</sup>, 簡便な本手法でも十分にアルカンの結晶の安定構造を計算できた。

**6・2 密度** 結晶構造を構成する分子数を増やすことで確実に密度を計算することが可能であるが, それに伴い計算量も膨大になるため, 本計算では分子100個の系を使用して, そこから密度の値が一定になるような検査体積の大きさを選び, 結晶密度を求めた。図5に計算の一例としてCH<sub>4</sub>の密度を求めたときの計算結果を示す。横軸に検査体積の半径, 縦軸に計算された密度を示しているが, 適当な検査体積の半径はおよそ0.5nm~1nmであることがわかる。この一定値を平均した530kg/m<sup>3</sup>を本シミュレーションから求めたCH<sub>4</sub>の密度とした。図6は計算結果より求めたアルカンの密度とX線結晶構造解析から推算した密度<sup>(8)</sup>を比較したものである。横軸は実験による結晶の密度 $\rho_{ref}$ , 縦軸に計算結果 $\rho_{cal}$ を示している。図6に示した誤差は, 一定と見なした範囲での計算結果の振れ幅であり, 他

のアルカン密度も同様に計算した。本手法は, 分子動力学法やモンテカルロシミュレーションと比較するとかなり簡便化しているにも関わらず, 十分に密度が予測できることが確かめられた。

**6・3 融解潜熱** 安定構造をとるメタンの系において回転によるポテンシャルエネルギー変化をプロットした結果を図7に示す。横軸に分子の回転角度を, 縦軸にポテンシャルエネルギーを示している。ポテンシャルの山の高さが回転の自由度を増やすために必要なエネルギー $\Delta E_k$ に相当する。そのため図7中のポテンシャルの山の高さを計算することで, 式(7)による融解潜熱を見積れることとなる。ただし炭素鎖が長いものに対しては, 安定構造をとる $\zeta$ 軸から少しでも分子が傾いていると,  $\zeta$ 軸まわりに回転させた際に他の原子と重なってしまうため, 回転に必要なエネルギーの見積りが難しく, 結果のばらつきも大きかったため, 本研究では炭素数が4までのものを計算した。結晶内部

での分子の回転に必要なエネルギーから求めた融解潜熱 $L_{cal}$ と文献値 $L_{ref}$ を図8に示す。図中の誤差は、計算の過程で生じた値のばらつきで示している。本手法では、絶対0度における安定構造を利用して融解潜熱を計算しているが、融解終了時では、アルカンの安定構造は絶対0度の体積に対して2割程度膨張することが分子動力学シミュレーションで示されている<sup>(4)</sup>。この膨張分を考慮すると融解が終了する時点では、式(1)第4項のファンデルワールス結合力は絶対0度のものと比較して1割程度弱まっていることが計算でき、すなわち図7中のポテンシャルの山が1割程度低いことが予測できる。本手法では、この1割程度の過剰見積り分と $\Delta E_p$ を無視してエネルギーを低く見積もった分とあわせて、実際の融解潜熱に対して1割程度多めに融解潜熱を見積っていることが予測され、図8の結果でもそのことが示されている。

## 7. 結 論

遺伝的アルゴリズムを用いて、有機化合物として最も単純な構造であるアルカン1分子とその結晶の安定構造を求めた。その結果、1分子について炭素鎖のジグザグ構造や水素基のねじれなど、その構造の詳細を結合角度の定量性も含めて、よく再現することができた。結晶構造についても、炭素鎖が長くなるに従い、分子同士が三角格子状に平行に並ぶ構造が求められ、報告されているX線回折結果や分子動力学法によるシミュレーション結果と類似した構造が得られた。求めた結晶の安定構造から密度を計算したところ、報告されている文献値と同等の値をとり、さらに分子が安定構造をとる結晶内で回転するのに必要な最小のエネルギーを計算することで融解潜熱を見積もったところ、短い炭素鎖をもつアルカンについて、実験値に対して1割程度の範囲で値を予測することができた。通常、計算負荷が大きくなる結晶成長・融解の分子シミュレーションに対し、本研究を通して計算負荷が小さい本手法の有用性が示された。

## 謝 辞

本研究を始めるにあたり、潜熱蓄熱物質探索という興味深いテーマを提案していただいた(財)電力中央研究所の岩坪哲四郎氏、ポテンシャルの選定など研究のアド

バイスを頂いた同研究所の土屋陽子氏、吉井範行氏には、記して謝意を表する。

## 参考文献

- (1) James K. Whitesell, Organised molecular Assemblies in the Solid State, (1999), 240, Wiley.
- (2) 平野恒夫, 田島暢夫, 古庄勝, 分子性結晶の構造予測, 化学総説, No.46, (2000), pp. 167-177
- (3) 土屋陽子, 潜熱蓄熱物質探索に向けたコンピューターシミュレーションによる物性予測, 電中研報告, 99-005, (1999).
- (4) Esselink, K., Hilbers, P.A.J., and van Beest, B.W.H., Nucleation and melting of n-alkanes, Journal of Chemical Physics, Vol. 101, No.10, (1994), pp. 9033-9041.
- (5) 安居院猛, 長尾智晴, ジェネティックアルゴリズム, (1993), 昭晃堂.
- (6) Goldberg, D.E., Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning, (1989), Addison-Wesley.
- (7) Miyazaki, K. and Inoue, T., Genetic algorithm simulation for deposited structure of atoms, Surface Science, Vol. 501 (2002), pp.93-101.
- (8) Donnay, J.D.H., Crystal Data 2nd ed., (1963), American Crystallographic Association.
- (9) Weast, R.C., CRC Handbook of Chemistry and Physics 1<sup>st</sup> Student Edition, (1988), CRC Press.
- (10) Cornell W. D., Cieplak, P., Bayly, C.I., Gould I.R., Merz K.M., Ferguson, M. D., Spellmeyer, D.C., Fox, T., Caldwell, J.W., Kollman, P.A., A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules, Journal of American Chemical Society, No.117, (1995), pp. 5179-5197.
- (11) Brooks, B.R., Bruccoleri, R.E., Olafson, B. D., States D.J., Swaminathan, S., and Karplus M., CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations, J. Computational Chemistry, Vol. 4, No.2, (1983), pp. 187-217.
- (12) 北原道隆, 宮崎康次, 塚本寛, 遺伝的アルゴリズムを用いたアルカンの安定構造計算, 日本機械学会第15回計算力学講演会, (2002), pp. 603-604.
- (13) 志賀智行, 川野聡恭, 外力によるDNA伸長の分子動力学シミュレーション, 日本機械学会2004年度年次大会講演論文集 Vol.2, (2004), pp. 49-50.
- (14) 小竹進, 分子熱流体, (1990), 丸善
- (15) 森康夫, 一色尚次, 河田治男, 熱力学概論, (1968), 養賢堂