

超球面探索法に SCC-DFTB 法を用いた異性体の探索

— 炭素原子クラスター及び炭化水素 —

(和歌山大院・システム工¹, 和歌山大・システム工², 北大院・理³, 豊田理研⁴)

時子山 宏明¹, 山門 英雄², 前田 理³, 大野 公一⁴

筆者らは非調和下方歪(ADD)を辿ることで固有反応座標(IRC)上の平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)を自動的に探索する超球面探索法(SHS 法)¹と、分子軌道法を結晶構造の予測に適用してきた。SHS 法を用いた異性体探索において、半経験的方法である Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding(SCC-DFTB)法²を用いている。以前、ランダムに配置した炭素原子 20 個を初期構造とした C₂₀ 異性体の自動探索を行った。Ab initio 法の代わりに SCC-DFTB 法を用いる事で高速に計算が可能となり、最安定構造であると予想されるコラヌレン様構造を含む約 2000 個の異性体が自動的に得られ、エネルギー順に並べると滑らかな曲線が得られた。今回、炭素クラスター(C_x)及びベンゼン(C₆H₆)を含む炭化水素 C_xH_y (y=x, 2x, 2x+2) について報告する。

ランダムに配置した炭素原子及び炭化水素を初期構造とし、各異性体の自動探索を行った。SHS 計算では全面探索(fADD)と ADD の大きい経路を優先して探索する l-ADDf(large-ADD-following)法(LADD=5)を用い、SCC-DFTB 計算は dftb+プログラム³を用いてそれぞれ行った。

ランダムな初期構造から探索を開始し、炭素クラスターC_x、炭化水素 C_xH_y の各々の見つかった異性体の数を(縦軸を指数表示にして)図 1 に示す。C_x を含む C_xH_{2x} 等で LADD=5 の場合と同様に fADD でも炭素原子の増加に伴い指数関数的に増加している。超球面探索に非常に多くの勾配計算を行うため、ab initio 計算と組み合わせた場合は莫大な計算時間がかかってしまうが、ab initio 法の代わりに SCC-DFTB 法を用いると大幅に高速化され、C₄H₄ の場合約 12 時間で計算が終了した。また、C_xH_x 系の C₆H₆ では最安定構造と予想されるベンゼンやデューワーベンゼン、フルベン及び 4 員環を有する分子等を含む TS との反応経路を得た。C₂₀ の場合と同様に連続的な曲線が得られた。C_xH_{2x} 系の C₄H₈ では fADD で得られた EQ の数は LADD=5 で得られた EQ の数の 10 倍程度であった。また、300kJ/mol より下に存在する EQ の数は探索された全体の 7% 程度であることが分かった。

謝辞：本計算で、自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センターの電子計算機を利用してあり、感謝する。

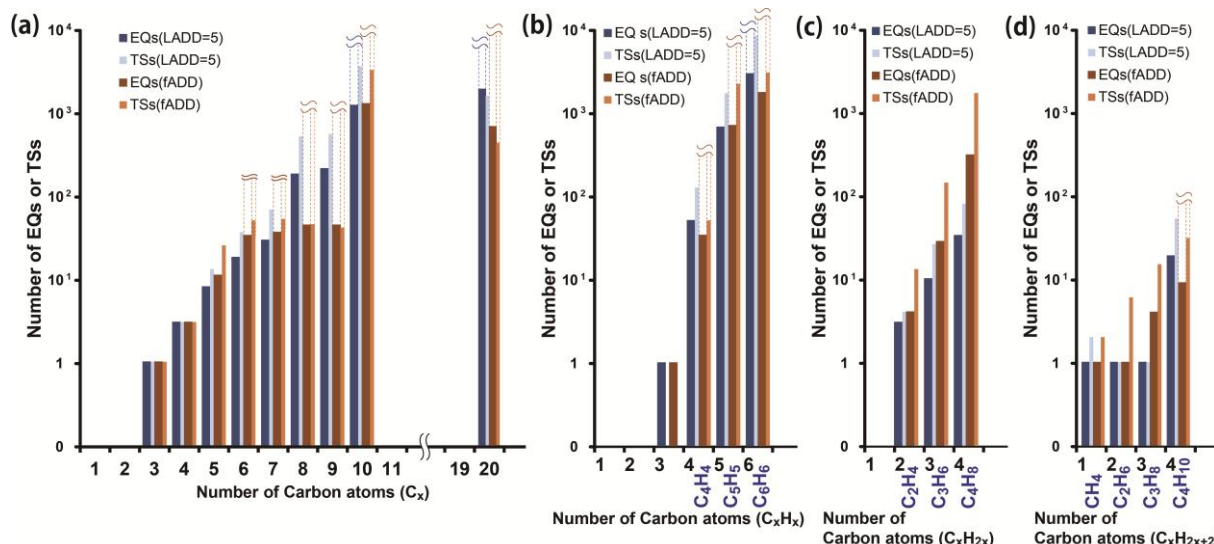


図 1 炭素クラスター、炭化水素の異性体数 (横軸:分子内炭素原子数、縦軸:異性体数の指数表示)
(a) C_x(x=3~10, 20)の異性体数 (b) C_xH_x(x=4~6)の異性体数 (c) C_xH_{2x}(x=2~4)の異性体数 (d) C_xH_{2x+2}(x=1~4)の異性体数

参考文献:

- 1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 277; S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5742; K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 89334
- 2) M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7260
- 3) B. Aradi, B. Hourahine and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(26), 5678