

GRRM - SCC-DFTB 法による X_6H_6 ($X = C, Si$) の異性化経路探索

(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)

○時子山 宏明¹, 山門 英雄², 大野 公一^{3,4}

超球面探索法(SHS 法)¹は大野・前田により開発され、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方法である。筆者らは電子状態計算に対して半経験的方法である Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding (SCC-DFTB) 法²を SHS 法と併せて実行するために GRRM - SCC-DFTB プログラムの開発を行ってきた。

以前、初期構造としてランダム構造から出発して C_6H_6 異性体の自動探索を行った。その SHS 計算では ADD の大きい経路を優先して探索する *l*-ADD(*l*=large-ADD-following)法 (LADD=5) を用い、限定探索を行った。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、限定探索において、最安定構造であるベンゼンを含む約 4000 種の異性体が約 1 か月で自動的に得られ、エネルギー順に並べるとほぼ滑らかな分布曲線が得られた。ヘキサシラベンゼン (Si_6H_6) については GRRM プログラム (SHS 法と Gaussian03) を用いた異性化経路探索が 2009 年に茂木、前田、大野により報告されている。³

今回、ランダムに配置した C_6H_6 及び Si_6H_6 を初期構造とし、各異性体の自動全面探索を行った。 C_6H_6 では飛びぬけて安定なベンゼン(EQ ^{C_6H_6} 58)やフルベン(EQ ^{C_6H_6} 16)等の異性体が見られ、 C_6H_6 及び Si_6H_6 共に連続的な分布曲線が得られた。(図 1(a)参照) C_6H_6 及び Si_6H_6 の最安定構造から 50 番目までの部分を拡大した図を図 1(b)に示す。その領域では C_6H_6 では直鎖状の構造が多く得られるのに対して、 Si_6H_6 の異性体は複数の環からなる構造が多く見つかる傾向がある。なお、探索は現在も継続中であり、エネルギーの高い領域に更に多数の構造が得られると予想される。

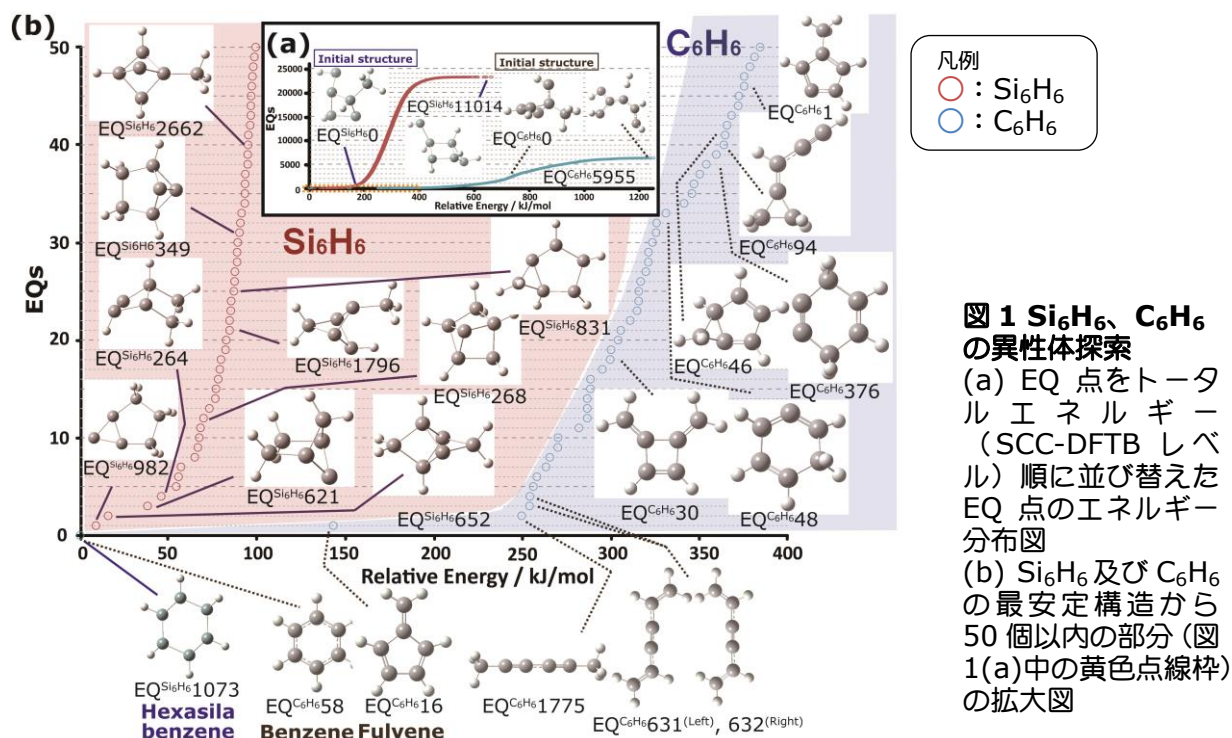


図 1 Si_6H_6 、 C_6H_6 の異性体探索
(a) EQ 点をトータルエネルギー (SCC-DFTB レベル) 順に並び替えた EQ 点のエネルギー分布図
(b) Si_6H_6 及び C_6H_6 の最安定構造から 50 個以内の部分 (図 1(a)中の黄色点線枠) の拡大図

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おり、感謝する。

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) M. Moteki, S. Maeda and K. Ohno, *Organometallics*, **2009**, 28(7), 2218