

GRRM を用いたホルムアルデヒド分子の異性化経路探索

- 16 種類の計算レベルによる比較 -

(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た。³ホルムアルデヒド分子 (EQ0) を初期構造として、AM1, PM3, DFT, HF, LC-DFT, MO6, LSDA, SCC-DFTB 等 16 種類の計算レベル (計算方法及び基底関数を各々変化) で H₂CO の異性化経路探索を進め、SCC-DFTB 法の異性化経路と自動探索された他の計算レベルでの異性化経路との違いを比較検討した。(図 1) その結果、450kJ/mol 以下の安定な異性体である 3 個の異性体はどの計算レベルでも得る事が出来、SCC-DFTB 法ではそれ以外に 2 個の不安定な異性体⁴ が得られた。得られた異性体数が最大の計算レベルは UB3LYP/6-311G(d, p) と MP2/6-311G(d, p) であり、6 個の異性体⁵ が得られた。一方、最も少ない計算レベルは PM6 の 3 個であった。SCC-DFTB 法では結果的に Isomer0, 1, 2, 3, 5 の 5 個の異性体⁶ が得られ、MP2/6-311G(d, p) で得られる Isomer4 を除く全ての異性体⁷ が得られている。Isomer3 以外は O-H 間距離が等しい異性体であり、Isomer3 は O-H 間距離が異なる構造を有している。また、RB3LYP/6-311G(d, p) では H₂O+C である Isomer5 は得られていないが、SCC-DFTB 法では Isomer5 が得られており、その構造は O-H 間距離が異なる Isomer4 とほぼ同一の構造である。SCC-DFTB 法では MP2/6-311G(d, p) レベルと比べて計算時間が 1/310 になり、異性体の探索結果において高い計算レベルと概ね似た結果を示した。

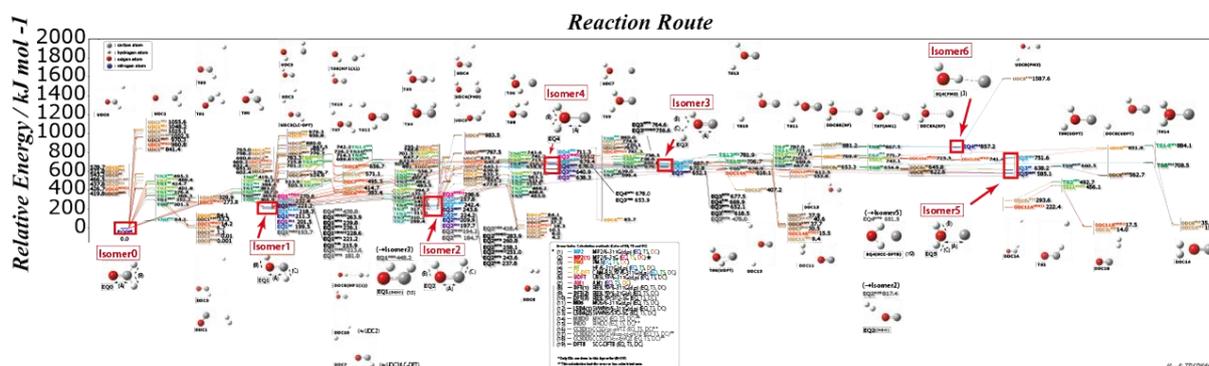


図 1 ホルムアルデヒドの異性化経路

16 種類に加え、計算途中の 3 種類を加えた 19 種類の異性化経路を含む。太い赤枠が EQ (平衡構造)、緑色系が TS (遷移構造)、黄色系が DC (解離構造) に対応する。

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。

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) H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda and K. Ohno, *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 702