

超球面探索法に SCC-DFTB 法を用いた 炭素原子クラスター及び炭化水素の異性体の探索

(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

Searching for isomers of carbon atom clusters and hydrocarbons by SCC-DFTB Method
with the Scaled Hypersphere Search Method

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.¹; Faculty of Systems
Engineering, Wakayama Univ.²; Faculty of Science, Hokkaido Univ.³; Toyota Physical &
Chemical Research Institute⁴)

Hiroaki Tokoyama¹; Hideo Yamakado²; Satoshi Maeda³; Koichi Ohno⁴

【序】

筆者らは 2004 年に大野・前田により開発された超球面探索法(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。SHS 法とは、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。

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)について報告する。

【方法】

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。DFTB 計算では Self Consistent Charge (SCC) オプションを使用した(SCC-DFTB)。SHS 計算では 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。

【結果と考察】

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 (y=x, 2x, 2x+2) 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 では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。

C₆H₆ では最安定構造と予想されるベンゼン(EQ139)やデュワーベンゼン(EQ276)、フルベン(EQ11)及び 4 員環を有する分子等を含む TS との反応経路について図 2 (c)に示す。C₂₀ の場合同様に連続的な曲線が得られ(図 2 (a)参照)、急に EQ 数が増加している 400kJ/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。

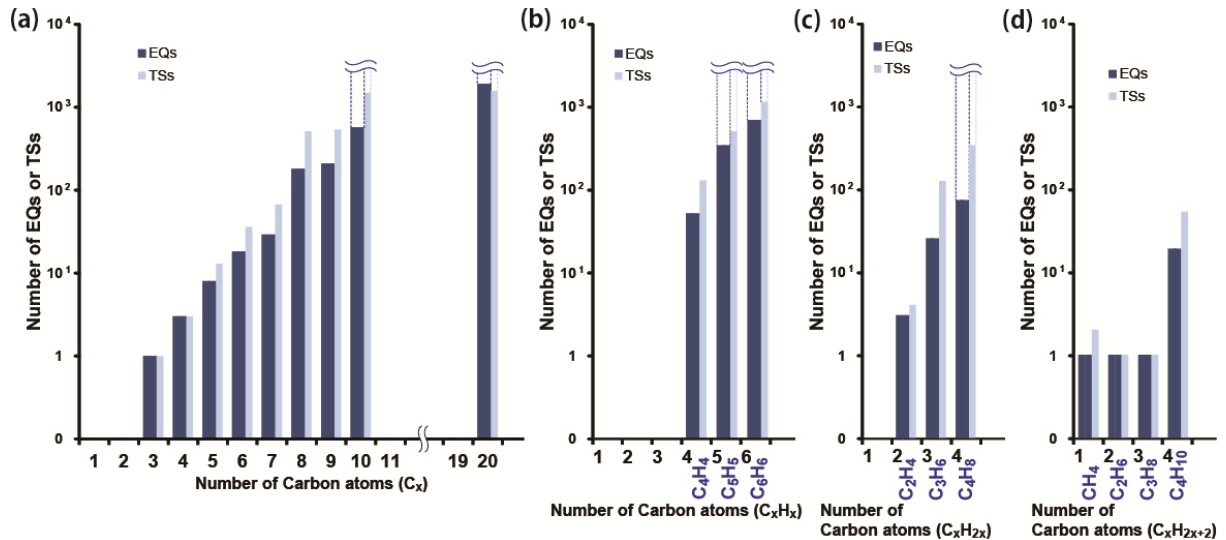


図1 炭素クラスター、炭化水素の異性体数 (横軸: 分子内炭素原子数、縦軸: 異性体数の指数表示)
 (a) C_x ($x=3\sim 10, 20$) の異性体数、(b) C_xH_x ($x=4\sim 6$) の異性体数、
 (c) C_xH_{2x} ($x=2\sim 4$) の異性体数、(d) C_xH_{2x+2} ($x=1\sim 4$) の異性体数

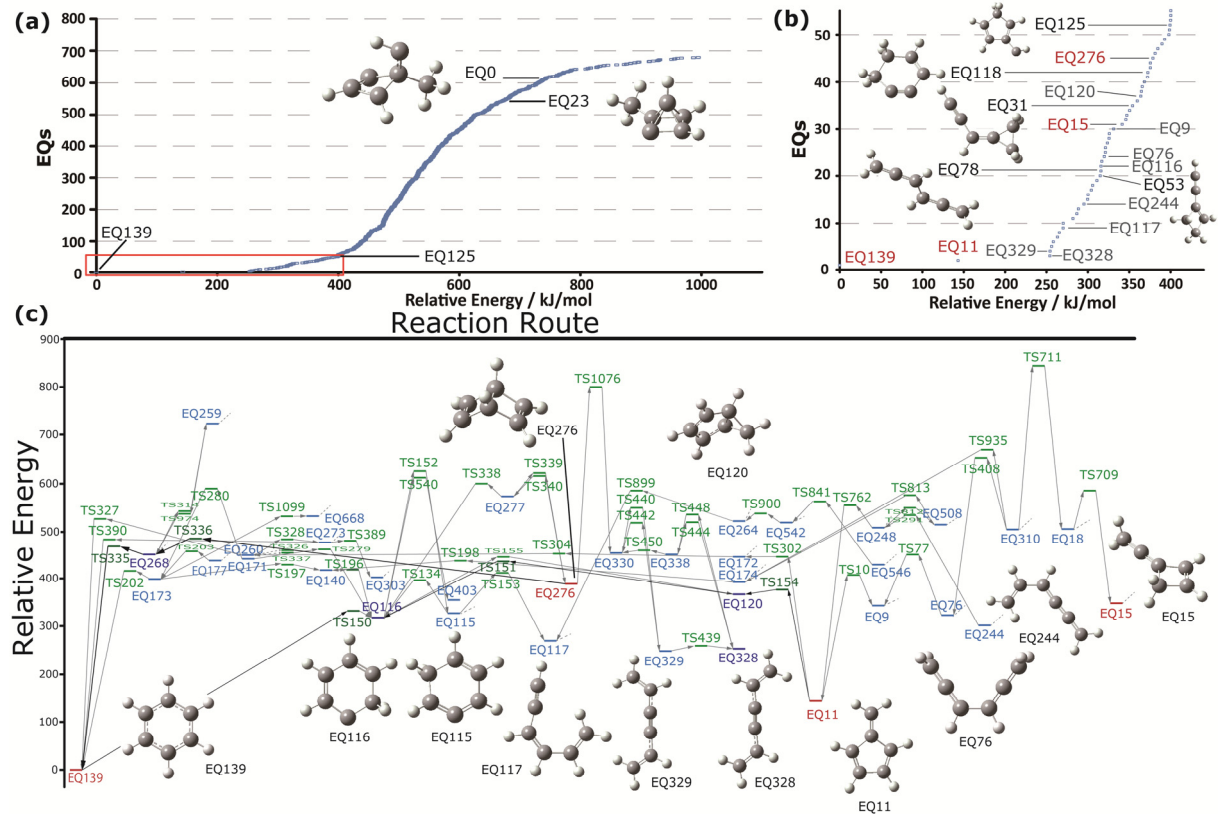


図2 C_6H_6 の異性体探索

(a) EQ 点をトータルエネルギー順に並び替えた EQ (b) 左上図の 400kJ/mol 以下の部分 (赤色枠) の拡大図 (c) 最安定構造(EQ139: ベンゼン)の周囲の反応経路

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