

1P114

GRRM - SCC-DFTB 法による Si_6H_6 及び C_6H_6 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}

Searching for isomerization pathways of Si_6H_6 and C_6H_6 by using GRRM - SCC-DFTB method

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.¹; Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.²; Institute for quantum chemical exploration³; Graduate School of Science, Tohoku Univ.⁴)

○Hiroaki Tokoyama¹; Hideo Yamakado²; Koichi Ohno^{3,4}

【序】2004年に大野・前田により開発された超球面探索法(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てきた。

以前、ランダムに配置した炭素原子6個及び水素原子6個の炭化水素を初期構造とした 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*-ADDf(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個の異性体が約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) を初期構造とした 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、ベンゼンを含む炭化水素(C_6H_6)及びヘキサシラベンゼンを含む Si_6H_6 について全面探索を行い、SCC-DFTB レベルで C_6H_6 について数千、 Si_6H_6 について数万の安定構造が見つかった事を報告する。

【方法】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。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⁴を用いてそれぞれ行った。

【結果と考察】 C_6H_6 では飛びぬけて安定なベンゼン(EQ^{C₆H₆}58)やフルベン(EQ^{C₆H₆}16)等の異性体が得られており、 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個の部分拡大した図を図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。

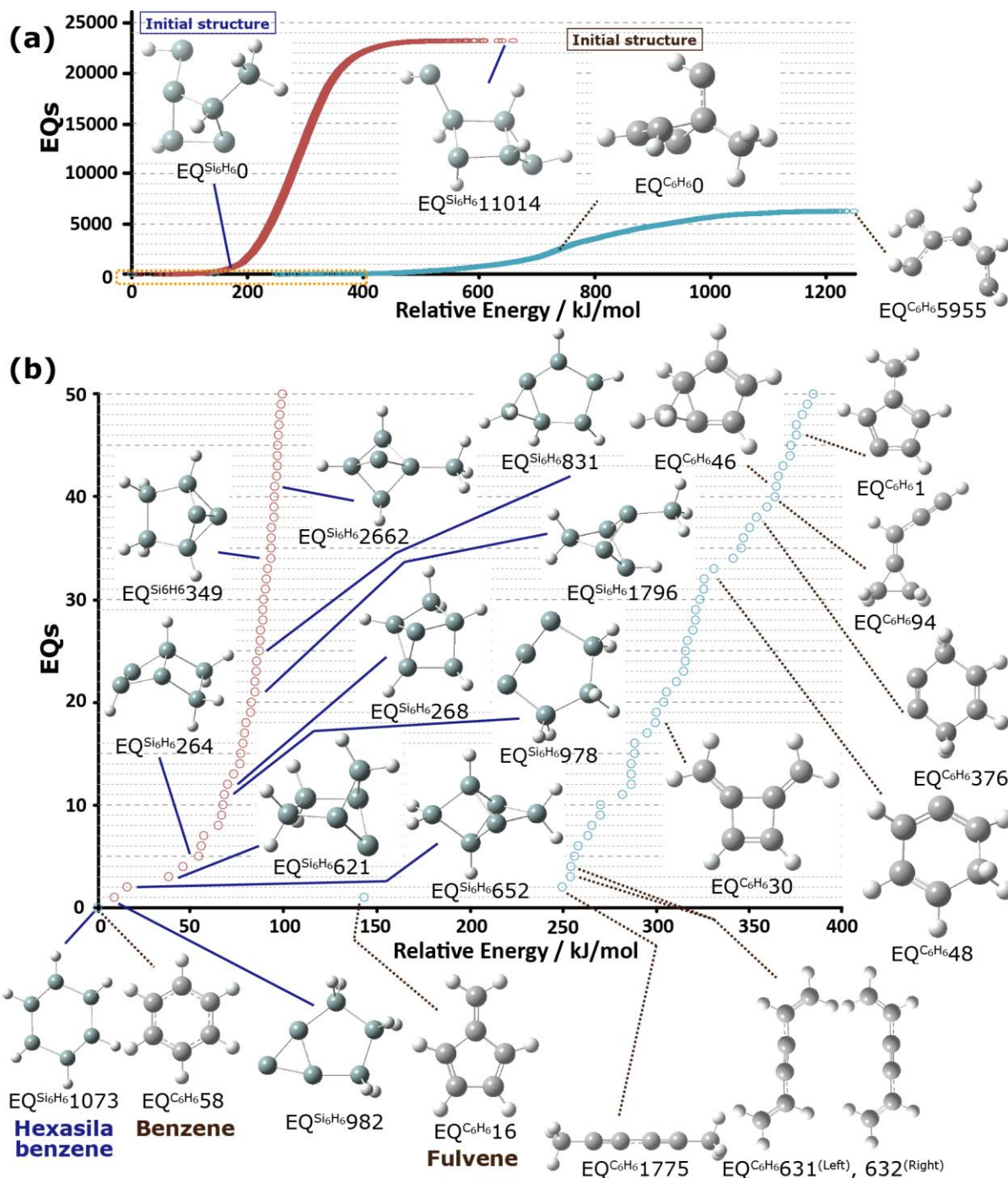


図 1 Si_6H_6 、 C_6H_6 の異性体探索

(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

(b) Si_6H_6 及び C_6H_6 の最安定構造から 50 個の部分 (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あり、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
- 4) B. Aradi, B. Hourahine and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(26), 5678