

2P101

GRRM/SCC-DFTB 法による C_6H_6 の異性化経路探索と その平衡構造の構造最適化

(和歌山大院システム工¹, 量子化学探索研究所特別研究員², 和歌山大システム工³,
量子化学探索研究所⁴, 東北大院理⁵)

○時子山 宏明^{1, 2}, 山門 英雄³, 大野 公一^{4, 5}

Searching for isomerization pathways of C_6H_6 by using the GRRM/SCC-DFTB method
and these equilibrium structures optimized by higher calculation level

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.¹; Research Fellow of Institute for
Quantum Chemical Exploration²; Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.³;
Institute for quantum chemical exploration⁴; Graduate School of Science, Tohoku Univ.⁵)

○Hiroaki Tokoyama^{1, 2}; Hideo Yamakado³; Koichi Ohno^{4, 5}

【序】2004年に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。

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GRRM/SCC-DFTBプログラムを用いて行った事を報告した²。このプログラム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³をSHS法と併せて実行するためのプログラムを筆者らは開発した。

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)である限定探索及び全面探索する*f*-ADDF(full-ADD-following)法を行った。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、全面探索において、最安定構造であるベンゼンを含む約7000個のEQが約1年と数ヶ月で自動的に得られ、異性体数をエネルギーに対してプロットするとほぼ滑らかな曲線が得られた。

【方法】ランダムに配置した C_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)。SCC-DFTB計算はdftb+プログラム⁴を用いてそれぞれ行った。SHS計算では全面探索である*f*-ADDF(full-ADD-following)法を用い探索を行った結果を基にGRRMのオプションであるReStruct計算を行った。このReStruct計算では探索で得られた全EQ, TS, DC構造に対してB3LYP/6-311G(d,p)レベルでの計算レベルを上げての構造最適化を行っている。

【結果と考察】 C_6H_6 で連続的な曲線が得られ(図1参照)、 C_6H_6 では飛びぬけて安定なベンゼンやフルベン等の異性体得られており(図2参照)、それらを繋ぐ異性化経路なども見つかっており当日報告する。7000個のEQを構造最適化(GRRMのオプションであるReStruct)を行うことで、現時点で、212個の異性体を含みいくつかの分子または原子団に分かれて弱く束縛された weakly bounded fragments(wbf)を含む2004個のEQが得られた。なお、探索は現在も継続中であり、更に不安定な異性体を含むEQが増えると考えられる。

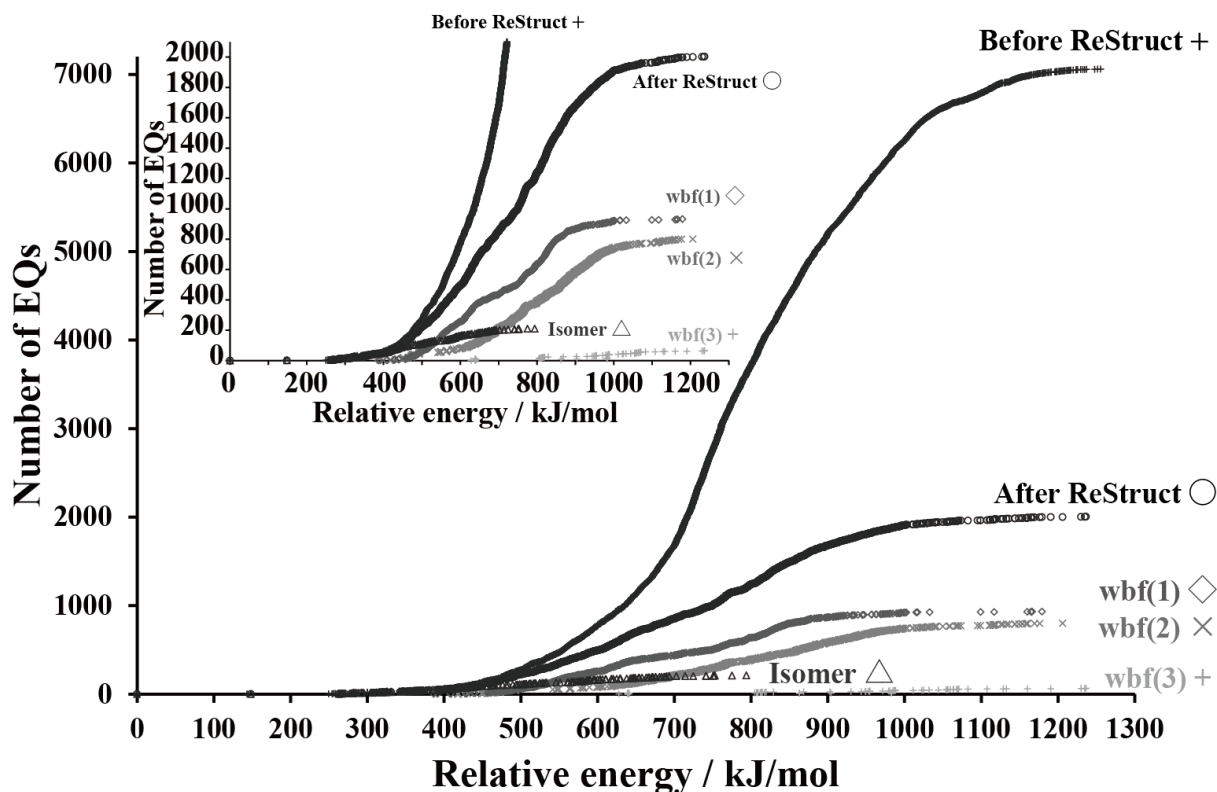


図1 C_6H_6 異性体 (EQ) 数曲線

エネルギー (Before ReStruct は SCC-DFTB レベル、After ReStruct は DFT レベル) の順に EQ の数を積算して得た曲線である。また、wbf(N) (N = 1, 2, 3) は各々 weakly bounded one fragments (◇)、weakly bounded two fragments (×)、weakly bounded three fragments (+) に対応している。(挿入図) EQ 数 0-2000 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) H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, 43, 702
- 3) M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7260
- 4) B. Aradi, B. Hourahine and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(26), 5678

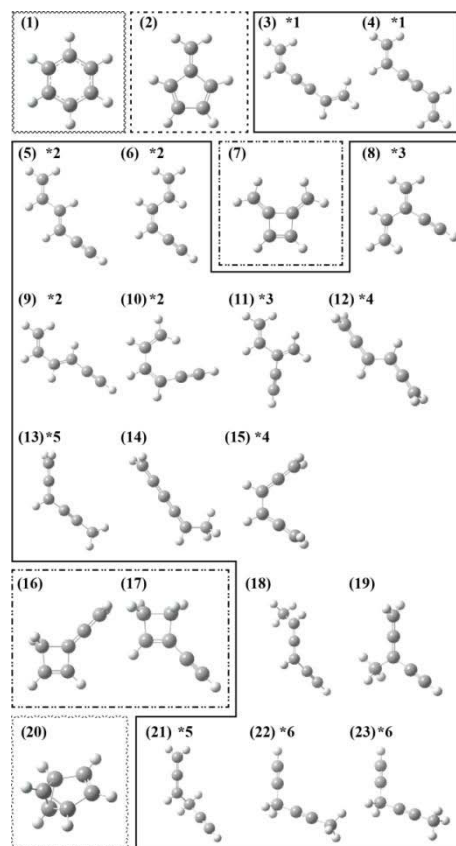


図2 最安定から 23 番目までの C_6H_6 異性体

最安定構造であるベンゼン (1) から 23 番目の C_6H_6 異性体の構造。枠線種の違いは環の違いを表しており、*印の番号が同じものは回転異性体の関係にある事を示す。