

分割法による大規模共役系のケクレ構造の総数と Pauling Bond Order の計算

堀本 尚^a, 成田 進^{a*}, 渋谷 泰一^a, 森川 鐵朗^b

^a 信州大学繊維学部素材開発化学科, 〒 386-8567 上田市常田 3-15-1

^b 上越教育大学自然系, 〒 943-8512 上越市山屋敷町 1

*e-mail: snarita@giptc.shinshu-u.ac.jp

(Received: August 5, 2002; Accepted for publication: November 1, 2002; Published on Web: December 13, 2002)

大規模共役系炭化水素化合物のケクレ構造の総数と Pauling Bond Order の計算をより効率的にするために、新たなプログラムを作成した。このプログラムの基本的アイデアは、分子を三分割してそれぞれのケクレ構造の総数と Pauling Bond Order を計算し、その結果を後で総合することにある。今回作成したプログラムと別の方法により計算した Pauling Bond Order 値を比較したところ、得られた結果は全て同一であった。また、計算時間が従来の方法に比べて短縮された。これらのことより分割法のケクレ構造の総数と Pauling Bond Order の計算が正確且つ効率的に行われることが確認された。

キーワード: ケクレ構造, Pauling Bond Order, 共役系炭化水素化合物

1 序論

共役系炭化水素化合物のケクレ構造の総数や Pauling Bond Order (以下 PBO) を求めることは、その共役系の物性を知る上で極めて有用である。これらの数値は系の物理的・化学的性質と強く関係することが知られている。例えば類似した電子構造を持つ 2 つの分子では、ケクレ構造の総数の大きい方がより安定であると知られている。またベンゼノイド炭化水素化合物の結合距離と PBO の関係は W. C. Herndon と C. Párkányi によって次の式のように一次の関係にあることが論じられている [1]。

$$r(P) = 146.3 - 12.4P \quad (\text{単位: pm}) \quad (1)$$

ここで $r(P)$: 結合長

P : PBO

を表す。

更に我々は PBO を調べることにより 電子の広がり具合等を推定できることを示した [2]。

以前我々はケクレ構造の総数と PBO を一度に求める計算方法を提案した [3]。しかし、この方法は炭素原子百個程度の共役系について考えられたものであった。そのためこの方法を大規模共役系に直接適用することは、計算時間がかかりすぎるため得策ではない。

本研究では最近注目されている高次フラレンやカーボンナノチューブのような大規模共役系 (炭素原子数百個程度) についてケクレ構造の総数と PBO を効率良く計算する方法を提案する。この方法の基本的アイデアは、これらの量を計算する際に分子を 3 つに分割してそれぞれのケクレ構造の総数と PBO を計算し、結果を後で総合することにある。分割された各パーツをさらに、3 つに分割して計算することも出来る。

このアイデアに従い、本研究では実行速度の速いプログラミング言語 Fortran77 を用いてプログラムを作成した。以降、第 2 節では本研究の計算方法、第 3 節では従来との計算方法との比較と結論を示す。

2 計算方法

この節ではプログラムのアルゴリズムを説明する。2.1で分子の分割の方法、2.2で具体例、2.3でケクレ構造の総数とPBOの合成方法を示す。

ここで以下の議論で使う“color excess”を説明する。今、共役系に参加する頂点(炭素原子)を黒と白に色を付ける。ただし、隣接する頂点の色は同じではない。黒と白の頂点の数を b と w にして、差の絶対値をとす。ケクレ構造が存在するためには、 $b - w = 0$ が必要である。従って、頂点の数が奇数ならば、ケクレ構造はない。

2.1 分子の分割についての考察

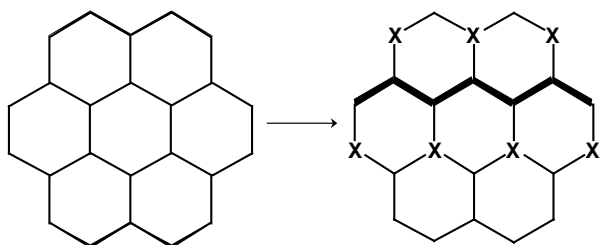


Figure 1. Division method as applied to coronene

例として coronene について分割の方法を説明する。Figure 1の太線に属する炭素を幹原子、Xと記した炭素を枝原子と呼ぶ。また、幹原子同士の結合を幹結合、幹原子と枝原子の結合を枝結合と呼ぶ。これらの枝原子を幹原子に含めるか含めないかという組み合わせによって、分子をA、B、Cの3つに分割する。Aとは幹原子に枝原子を含めた構造、系全体からAを除いた残りの部分をそれぞれB、Cとする。

枝原子の組み合わせによって、それぞれ分割されたA、B、Cにおいては前述の“color excess”が成り立つ。枝原子の組み合わせは枝原子の数が n 個である場合全部で 2^n 通りあるが、 $b - w = 0$ を満足する組み合わせだけを考慮すればよいので、計算すべき組み合わせの数は非常に小さくなる。これらの具体例については2.2で述べる。

系全体についてのケクレ構造の総数とPBOは、 $b - w = 0$ を満足するA、B、Cそれぞれのケクレ構造の総数から求めることができる。

尚、幹原子の選択は任意であるが、本研究では計算効率を良くするために、原子数が多いBとCとなる

べく同じ原子数になるようにFigure 1のように真中に幹原子を取ることにした。また、フラーレンやカーボンナノチューブの様な物質では、幹原子の取り方は環状になることに注意する。

2.2 coronene についての具体例

coronene は幹原子に属する炭素が7個、枝原子が7個あり枝原子の組み合わせは $2^7 = 128$ 通りある。その内、Figure 2の(a)のような枝原子を幹原子に偶数個含むような組み合わせは、分割したAにおいて頂点の数が奇数となるため無視する。

また、Figure 2の(b)のようにAの炭素数が偶数になるような組み合わせでも、枝原子の組み合わせによってBまたはCの炭素数が偶数でない場合はその組み合わせを無視する。

更に、A、B、Cが“color excess”を満足してもケクレ構造の総数が0になる場合がある。Figure 2の(c)の場合を考える。ここではA以外の上部をB、下部をCとする。この場合、A、B、Cともにケクレ構造の総数は0個になる。

以上のような条件を加えることによって、最終的に全ての条件を満足する組み合わせは10通りしかない。その一例としてFigure 2の(d)を挙げる。このように分子を分割して計算することでケクレ構造の総数とPBOの計算が大幅に単純化され、大規模共役系についても計算可能になった。

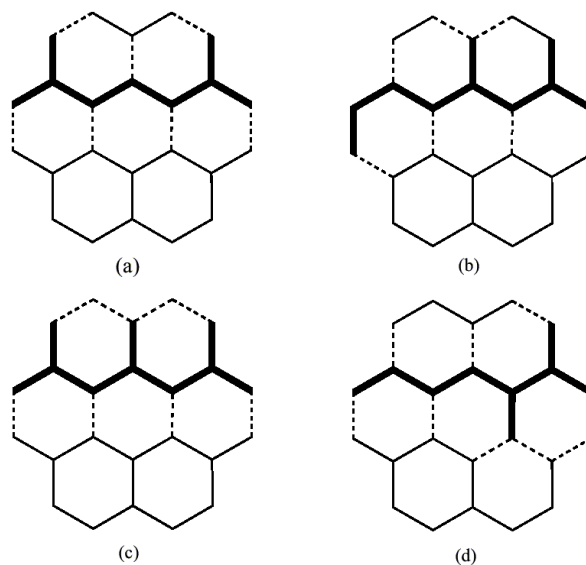


Figure 2. Four of the ways to divide the coronene conjugated system into three parts

2.3 系全体のケクレ構造の総数と PBO の計算

系全体のケクレ構造の総数と PBO は諸条件を満足する枝原子の組み合わせについて、 A 、 B 、 C それぞれのケクレ構造の総数から合成する。

諸条件を満足する枝原子の組み合わせの数を m とし、その組み合わせについての A のケクレ構造の総数を A_i 、他の部分のケクレ構造の総数をそれぞれ B_i 、 C_i とする。これらの計算値より系全体のケクレ構造の総数 K は次の式によって求められる。

$$K = \sum_{i=1}^m A_i B_i C_i \quad (2)$$

次に系全体の PBO の計算方法を示す。系全体の任意の結合は枝結合と枝結合以外の結合の 2 種類に分類され、分割して計算した数値を系全体について当てはめる方法はそれぞれ異なる。

まず枝結合以外の結合の場合について、PBO の求め方を示す。枝結合以外の結合には幹結合と B または C に属する結合がある。 i 番目の枝原子の組み合わせで隣接原子 r, s が形成する結合が A に属する場合の二重結合の頻度を $fd[A_i(r, s)]$ で表すことにする。同様に結合が B 、 C に属する場合も $fd[B_i(r, s)]$ 、 $fd[C_i(r, s)]$ と表す。枝結合以外の結合の系全体の PBO は以下の式によって求められる。

$$P(r, s) = \sum_{i=1}^n fd[A_i(r, s)] B_i C_i / K \quad (3)$$

(結合 $r-s$ が A に属する (幹結合) の場合)

$$P(r, s) = \sum_{i=1}^m fd[B_i(r, s)] A_i C_i / K \quad (4)$$

(結合 $r-s$ が B に属する場合)

$$P(r, s) = \sum_{i=1}^m fd[C_i(r, s)] A_i B_i / K \quad (5)$$

(結合 $r-s$ が C に属する場合)

次に枝結合の場合について、PBO の求め方を示す。枝原子 s は枝原子の組み合わせによって A に含まれる場合と含まれない場合がある。従って、諸条件を満足する枝原子の組み合わせの数 m よりも計算に必要な組み合わせの数は少なくなり、計算が簡単になる。幹原子 r と枝原子 s が同じ A に属する場合の枝原子の組み合わせの数を l とすると、枝結合の系全体の PBO は

以下の式によって求められる。

$$P(r, s) = \sum_{i=1}^l fd[A_i(r, s)] B_i C_i / K \quad (6)$$

(結合 $r-s$ が枝原子に属する場合)

このような計算方法を適用する分割法により、大規模共役系になってもそのケクレ構造の総数と PBO を計算することができる。

3 従来の計算方法との比較と結論

ベンゼノイド系の PBO を求める方法として Ham の定理が知られている [4]。Ham の定理とはベンゼノイド系の隣接行列の逆行列を求めることで、簡単に PBO が導かれるという定理である。ただし、この Ham の定理は交互炭化水素系でベンゼノイドであるものにしか適用できない。しかし、本研究の分割法はベンゼノイド系と非ベンゼノイド系の両方についてケクレ構造の総数と PBO を計算することができる。

プログラムのチェックをするために本研究ではベンゼノイドとして n -circumscribed benzenes (Figure 3 参照) を採用した。これらの n -circumscribed benzenes については Ham の定理を適用した結果と分割法で得られた結果の比較を Table 1 に示した。

また、非ベンゼノイドであるフラレン類については、従来のプログラムでも計算可能である小規模共役系についての計算値と本研究の分割法の計算値の比較を Table 2 に示した。

比較した結果、分割法で得られた結果と別の方法で得られた結果は、完全に同一の結果であったことを確認した。スペースの関係上例として、その分子で一番大きい PBO を Table 1、Table 2 に示した。これらのことから分割法のケクレ構造の総数と PBO の計算がベンゼノイド、非ベンゼノイド系を問わず正しいことが確認された。

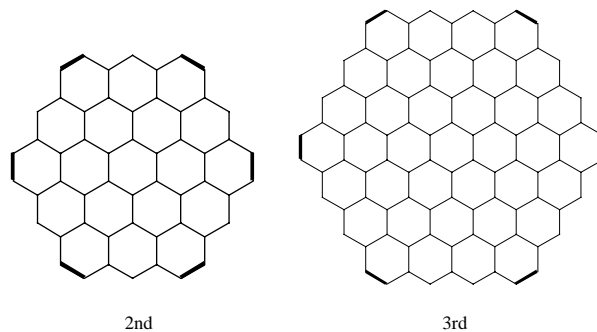


Figure 3. Circumscribed benzenes

Table 1. Comparison of PBO's obtained by the present method with those obtained by the Ham theorem

<i>n</i> -circumscribed benzene	ケクレ構造の総数	PBO(分割法)	PBO(Ham の定理)
1st (coronene) C ₂₀	20	0.7000	0.7000
2nd C ₅₄	980	0.8214	0.8214
3rd C ₉₆	232848	0.8939	0.8939
4th C ₁₅₀	267227532	0.9371	0.9371
5th C ₂₁₆	1.48E+11	0.9627	0.9627

Table 2. Comparison of PBO's obtained by the present method with those obtained by the method in Ref. [3]

fullerene	ケクレ構造の総数	PBO(分割法)	PBO(文献 3)
C ₆₀	12500	0.44000	0.44000
C ₇₀	52168	0.44857	0.44857

Table 3. Comparison of the computational times obtained by the present method with those obtained by the method in Ref. [3]

	分割法	文献 3
4th circumscribed benzene	2 hours	10 hours
5th circumscribed benzene	24 hours	—
tube-like fullerene C ₁₂₀	3 hours	6 hours

従来のプログラムと分割法による大規模共役系についてのおおよその計算時間を Table 3 に示した。尚、計算には全て VT-Alpha600 (CPU:DEC Alpha 21164A 600MHZ) を用いた。

Table 3 に示した通り、従来のプログラムによる計算時間に比べ、分割法では計算時間が大幅に短縮された。以上 Table 1 と Table 2 に示した計算値の正しさ、また Table 3 に示した計算時間の短縮により、分割法は効率的且つ正確に大規模共役系のケクレ構造の総数

と PBO を計算できることが確認された。尚、分割法で炭素原子 200 個程度の共役系について効率的に計算できることを確認した。しかし、分割する数を増やすことで更なる大規模共役系についても計算が可能になり、その物性を理論的に推定できると期待される。

参考文献

- [1] W. C. Herndon and C. Párkányi, *J. Chem. Educ.*, **53**, 689 (1976).
- [2] S. Narita, K. Yokoyama, T. Morikawa and T. Shibuya, *J. Mol. Struct (THEOCHEM)*, **587**, 49 (2002).
- [3] S. Narita, T. Morikawa and T. Shibuya, *J. Chem. Software*, **7**, 99 (2001).
- [4] N. S. Ham, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1229 (1958).

Calculation of the Total Number of Kekulé Structures and Pauling Bond Orders for Large-scale-conjugated Hydrocarbons by the Division Method

Nao HORIMOTO^a, Susumu NARITA^{a*}, Tai-ichi SHIBUYA^a and Tetsuo MORIKAWA^b

^aFaculty of Textile Science and Technology, Shinshu University
Ueda, Nagano-ken 386-8567, Japan

^bDepartment of Chemistry, Joetsu University of Education
Joetsu, Niigata-ken 943-8512, Japan

**e-mail: snarita@giptc.shinshu-u.ac.jp*

A new program has been developed for the efficient calculation of the total number of the Kekulé Structures and Pauling Bond Orders for large-scale conjugated hydrocarbons.

The basic idea of the program is that the molecule is divided into three parts and the calculations of Kekulé Structures and Pauling Bond Orders are carried out for the divided parts. After these calculations, the results are unified to obtain Kekulé Structures and Pauling Bond Orders for the original system. The results obtained by the present method are the same as those obtained by other methods. The computational time by this method is less than those given by conventional methods.

Keywords: Kekule Structure, Pauling Bond Order, Conjugated hydrocarbon

