2003

大域的ポテンシャル表面の量子化学自動探索に基づく埋蔵分子の発掘

○大野公一^{1,2,3}、佐藤寛子³、岩本武明²
¹量子化学探索研究所(〒108-0022 東京都港区海岸 3-9-15)
²東北大学大学院理学研究科(〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3)
³国立情報学研究所(〒101-8430 東京都千代田区ーツ橋 2-1-2)

【緒言】

既に存在が知られている物質は 9000 万種類にも達しているが、 原子で構成される物質の可能性は、ほとんど無限にあり、わずか 12 個の原子を一列に並べるだけでも 12!/2≒2億4千万種類にも なる。従って、既知の物質は化学の可能性のごく一部に過ぎない。 すなわち、未知の物質がまだ大量に眠っており、いわば化学の世 界の大地に「埋蔵」されたままになっている。本研究では、ポテ ンシャル表面の自動探索を可能にした ADD アルゴリズム搭載の GRRM プログラム[1]を用い、H4C4, H4C6などについて、大域的 ポテンシャル表面自動探索を行った結果と、その結果の解析を踏 まえて最近見いだされた興味深い炭素分子[2]・炭素周期構造につ いて報告する。

【方法】

GRRM プログラムには、ポテンシャル表面上の平衡点 EQ からその周囲に存在する遷移構造 TS を自動的に見つけ出し、 EQ-TS-EQの連鎖を自動的・系統的にたどることで大域的ポテ ンシャル表面上の EQ や TS を全面的に自動探索する機能が搭 載されている。平衡点 EQ の周囲のポテンシャルは、放物線型 の調和ポテンシャルをレファレンスに取ると、TS を超えて別 の EQ に行く反応経路でも、直接解離経路 DC に至る経路でも、 反応の進行につれて、必ずポテンシャルが下方に歪み、非調和 下方歪み(anharmonic downward distortion: ADD)を発生す る(図1中段)。EQを中心とする超球面上での実際のポテンシ ャルの極小点が ADD の極大方向を示すので、超球面のサイズ を拡大しながら ADD 極大方向を追跡して EQ の周囲の反応経 路をエネルギーの高い方へたどり(図1右上)、EQの周囲の TS を自動的に見つけ出すことができる。TS がみつかったら、 そこから通常の最急降下法で下って行けばその先にある EQへ の経路が定まる。このような EQ-TS-EQ の連鎖を自動的に たどることで、大域的ポテンシャル表面を探索し、反応経路の ネットワーク(図1下)を全面的に暴き出すことができる。

電子状態計算には Gaussian 09 を用い、反応経路探索には最 新版の GRRM14 を用いた。GRRM の探索結果は、Jmol, Graphviz, gnuplot などの可視化ソフトを自動的に利用 する可視化プログラム GRRM-GDSP を用いて解析し た。そのほか、電子密度解析には AIM2000 を使用した。 【結果】

B3LYP/6-31G レベルで H₄C₄の全面探索を 16 コアの 計算機で行ったところ、688 時間で EQ32 個、TS171 個 が得られた。その全容は、図 2 左のようにブラウザで閲 覧でき、個々の EQ の構造を Jmol 画像として観察でき るとともに、各 EQ につながる TS とその先の EQ が、 Jmol 画像へのリンク付でリストされており、全体の反応



は基づく反応経路自動探索



図 2 GRRM-GDSP による 探索結果の可視化



図3 H₄C₄の主要な探索結果

経路ダイヤグラムも図2のように可視化して一望することができる。 PDF 化した図を拡大すれば、細部まで見ることができ、検索機能で任意 の番号の EQ や TS を即座に探り充てることができる。図3に H4C4の探 索結果の主要部分を示す。この図から、テトラへドラン EQ15 がビニル アセチレン EQ0 から合成される反応経路を知ることができる。文献情報 との比較の結果、H4C4 については、探索結果の多くが既知物質であり、 興味深い未知物質はほとんどないことがわかった。そこで、炭素原子数を 2つ増やし、H4C6の探索を行うこととした。ただし、この系について全 面探索を行うと1年以上の時間がかかることが予想されたので、探索の範 囲を化学的に重要な低エネルギーの領域に限定するオプション(LADD= 5)を適用した。その結果、385 時間で EQ356 個、TS1061 個が得られ た。炭素原子を2個増やしただけであるが、H4C6の場合には未知の化合 物が非常に多数見いだされ、その中には非常に興味深い構造をもつものが 多数存在することがわかった。その一例を図4に示す。Cs 対称をもつ EQ171 は、5角錐型の頂点に位置する炭素原子が、6 配位型で、5本の

CC 結合および1本の CH 結合とつながっており、通常の炭素の原子価4

を超える超原子価的な構造をとっていることが 見いだされた。また、EQ298では扇型の5配位 炭素が注目される。

このほか、正方形型に近い炭素骨格が認めら れたので、正方形型炭素系の可能性を追求した 結果、図5に示す多角柱型炭素構造 Prism-C_{2n} (*n*=8,9,10,12,14,16,18,20)が得られた。とく に、C₁₆,C₂₀,C₂₈,C₄₀は、正多角柱型であり、2 枚の多角形は完全に平行になっている。CC 結 合の長さは、単結合の0.154 nm とベンゼン型

の2重結合の0.140 nmの中間長さをもち、各CC結合は若干 不飽和性をもつことがわかった。

そこで、Prism-C₁₆を横に並べてみたところ、図6のように 2量体を生じた。このとき、2量化した部分の炭素原子は4価 になるので、2次元的に無限に重合した構造の形成があり得る と考え、正方格子や六方格子の形成の可能性を調べたところ、 図 7 のように、Prism-C_{2n}を基本単位とする Prism-Carbon-Sheet が形成されることが見いだされた。

図7の左上は、Prism-C₁₆を正方格子に並 べて重合させた形をしており、左下は、正六 角柱を基本とする Prism-C₁₂をハニカム状に 重合させた形になっている。右上は、十二角 柱型の Prism-C₂₄が六方格子状に重合した形 をしており、右下は、Prism-C₂₄が正方格子 状に重合した形になっている。これらの、 Prism-Carbon-Sheet は、全体的に CC 単結 合のネットワークになっており、バンドギャ ップが非常に大きいため、無色の絶縁体であ ると予想される。 $\boxtimes 5$ Prism-C_{2n} (n=8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20)

🗵 7 Prism Carbon Sheet

 K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A, 109, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A, 110, 8933 (2006); S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 3683 (2013).
K. Ohno, H. Satoh, T. Jwamoto, Chem. Lett. (in press) doi:10.1246/cl.150120.

[2] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, Chem. Lett. (in press) doi:10.1246/cl.150120.



Cs





RB ARB