

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<sup>1,2,3</sup>、佐藤寛子<sup>3</sup>、岩本武明<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 量子化学探索研究所 (〒108-0022 東京都港区海岸 3-9-15)

<sup>2</sup> 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)

<sup>3</sup> 国立情報学研究所 (〒101-8430 東京都千代田区一ツ橋 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個の原子を一行に並べるだけでも  $12!/2 \approx 2$  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、 $H_4C_4$ 、 $H_4C_6$  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とると、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  $H_4C_4$  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

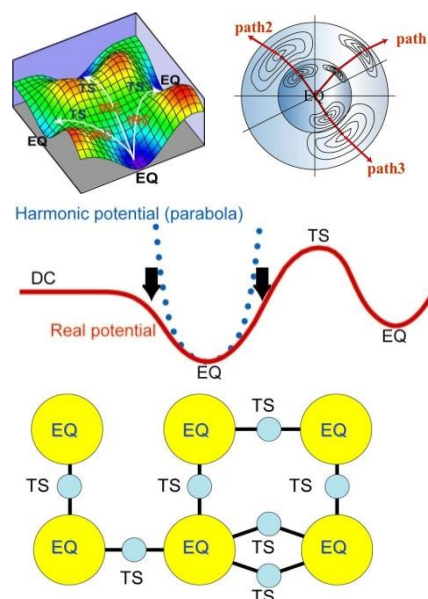


図1 ADD アルゴリズムに基づく反応経路自動探索

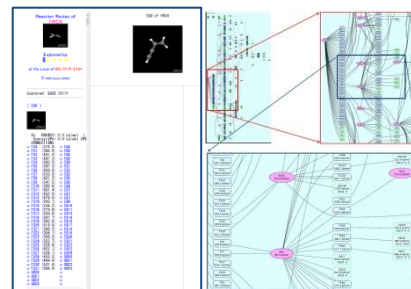


図2 GRRM-GDSP による探索結果の可視化

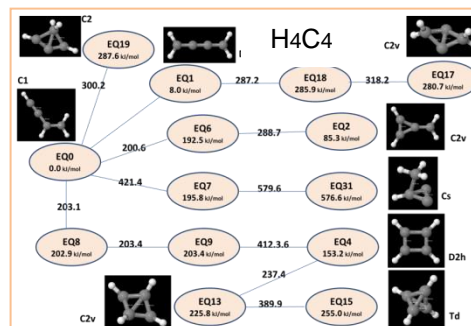


図3  $H_4C_4$  の主要な探索結果

経路ダイアグラムも図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 $H_4C_4$ の探索結果の主要部分を示す。この図から、テトラヘドラン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、 $H_4C_4$ 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、 $H_4C_6$ 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個増やしたただけであるが、 $H_4C_6$ 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。 $C_s$ 対称をもつEQ171は、五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

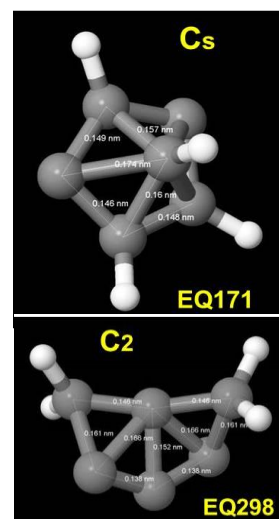


図4 超原子価的構造

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配位炭素が目される。

このほか、正方形に近い炭素骨格が認められたので、正方形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、 $C_{16}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{40}$ 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の中間長さを持ち、各CC結合は若干不飽和性をもつことがわかった。

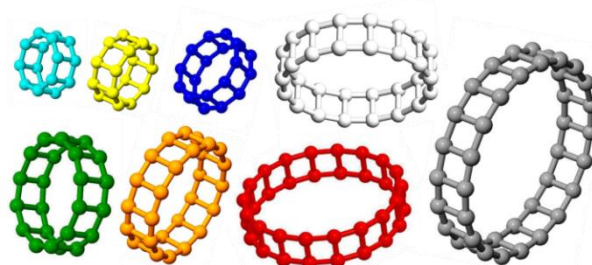


図5 Prism- $C_{2n}$  ( $n=8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20$ )

そこで、Prism- $C_{16}$ 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。

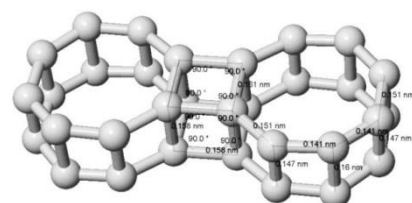


図6 Prism- $C_{16}$  2量体

図7の左上は、Prism- $C_{16}$ 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- $C_{12}$ 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- $C_{24}$ が六方格子状に重合した形をしており、右下は、Prism- $C_{24}$ 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。

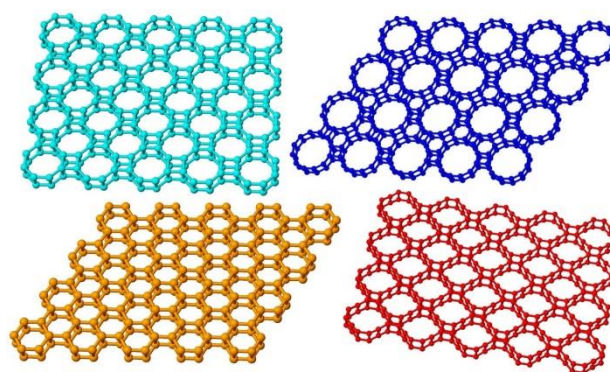


図7 Prism Carbon Sheet

- [1] 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).  
 [2] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, Chem. Lett. (in press) doi:10.1246/cl.150120.