

平成 12 年度 卒業論文

微小黒鉛クラスターの電子状態

学籍番号 9410004

木村・齋藤研 阿部 智宏

電気通信大学 電子工学科 電子デバイス工学講座

指導教官 齋藤 理一郎 助教授

提出日 平成 12 年 2 月 8 日

概要

グラファイトを扱った研究、開発は各方面にて盛んに行なわれている。

その中でピッチをグラファイト化させる事がある。グラファイト化の反応は、ピッチに $650 \sim 700^{\circ}\text{C}$ の高温を与えることでも可能である。つまり、 $650 \sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度領域では水素が黒鉛から離脱しダングリングボンドが生成する。このダングリングボンド同士が結合することでより大きなグラファイトに成長可能である。また、 2000°C を超える温度では C-C 間の結合が大きく振動することによって直接グラファイトの結晶が成長することが知られている。

その中でピッチと呼ばれる炭素水素化合物にヨウ素をドーピングすることによって低温 (400°C) でグラファイト化が進むということが東工大の安田、田邊グループによって報告されている。しかしその機構はよくわかっていない。そこで、ヨウ素はピッチのグラファイト化にどのような影響を与えているのか、その状態を理論的に解析するという事を目的とした。

そのためピッチのモデルとして水素終端した炭素クラスター、 $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ と $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ を用いて、計算には半経験的分子軌道法 (MOPAC97) を使用した。

まず炭素クラスターとヨウ素がどのような経路を通して反応しているかを調べた。反応座標の手法を用いて炭素クラスターとヨウ素の距離と生成エネルギーとの関係から反応経路を導き出した。またそのヨウ素の位置が本当に遷移状態であるかどうか、振動解析の計算を用いて確認した。以上の点から導き出した構造を要素が通る様に動的反応座標 (DRC) の計算を用いて化学反応の様子を振動、回転の効果も含めた反応座標を求めた。また (反応体 ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$) の生成エネルギー)、(遷移状態 ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{I}$) の生成エネルギー)、(生成物 ($\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{I}$) の生成エネルギー)、の比較から炭素クラスターとヨウ素の反応が困難な吸熱反応といえることが確認できた。

次に水素終端した炭素クラスター、 $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ と $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ に 1 つだけ水素の代わりにヨウ素で終端し、最適化構造の計算を行なった。これからヨウ素が炭素クラスターに結合する事が確認できた。これが昇温過程で起き、ダングリングボンドが結合してグラファイト化が起きていると考えられる。また反応座標の手法を用いてヨウ素が炭素クラスターから離れていく時の距離と生成エネルギーの関係を調べた。それによりヨウ素が炭素クラスターから容易に離れる事が確認出来た。

次に修士論文 八木 (1998) で報告があった C-H-I 結合が起こっているのではという点に対して SADDLE 計算と振動解析の計算を用いて確認を行なった。それにより C-H-I 結合は実際の反応では起きていないと確認した。

目次

1	序論	1
1.1	背景	1
1.1.1	ピッチ	1
1.1.2	Iドープナノグラファイト	2
1.1.3	グラファイト化	2
1.2	目的	3
1.3	本論文の構成	3
2	計算方法	4
2.1	計算モデル及び計算条件	4
2.1.1	入力データの作成方法	4
2.1.2	MOPAC のオプション	5
2.1.3	計算に用いた炭素クラスター	8
2.1.4	最適化構造の計算	8
2.1.5	反応座標の手法の計算	10
2.1.6	鞍点最適化構造の計算	11
2.1.7	振動解析の計算	12
2.1.8	動的反応座標 (DRC) の計算	13
2.1.9	Saddle Point 計算	15
3	結果及び考察	17
3.1	C ₂₄ H ₁₂ にヨウ素を近づけた時の生成エネルギーの変化	17
3.2	C ₂₄ H ₁₂ I の鞍点最適化構造	18
3.3	C ₂₄ H ₁₂ I の振動解析結果	20
3.4	C ₂₄ H ₁₂ I の動的反応座標 (DRC) の計算結果	23
3.5	C ₂₄ H ₁₁ I の最適化構造	25
3.6	C ₅₄ H ₁₇ I の最適化構造	26
3.7	ヨウ素の引き抜き時の生成熱の変化	27
3.7.1	C ₂₄ H ₁₁ I	27
3.7.2	C ₅₄ H ₁₇ I	29
3.8	SADDLE 計算の結果	30

3.9 SADDLE 計算の振動解析計算の結果	31
4 まとめ	32
5 付録	33
6 謝辞	35

第 1 章

序論

本章では、まず本研究に至るまでの背景を述べ、次いで研究の目的を述べる。

1.1 背景

グラファイトを扱った研究、開発は各方面にて盛んに行なわれている。その中でピッチと呼ばれる炭素水素化物にヨウ素をドーピングすることによって低温 (100 °C) でグラファイト化が進むということが東工大の安田、田邊グループによって報告されている [2][3]。

だが、なぜヨウ素を用いると低温 (100 °C) でグラファイト化が進むのかがわかっていない。

1.1.1 ピッチ

ピッチとは、石油、石炭、木材などの有機物質の乾留によって得られるタールを蒸留したときの釜残油の総称で、コールタールピッチ、石油ピッチ、木タールピッチなどがある。普通は軟化温度 60 ~ 75 であるが、アントラセン油の蒸留終点を低くおさえるか、高くするかによって、軟質ピッチ (軟化温度 50 ~ 60)、硬質ピッチ (軟化温度 90 以上)、が得られる。また、乾留 (空気の供給を遮断もしくは制限した状態で固体を過熱し、一方で気体、液体の留出物を得るとともに、他方で残留する不揮発性の固体を得る操作) によって生じるピッチコークス (得量約 60%) は灰分 (無機分) を含まず、良質の電極材料となる。ピッチを水蒸気分留して約 15 % を留出することができ、これからピレン、クリセンなどを採取することができる。乾留で留出する油 (ピッチ油) もそれらを含んでいる。ピッチの用途は、練炭や電極の粘結剤、防水材料、鉄材、木材などの防水、防さび、防腐などのための塗料、また、上記の残油を配合して舗装タールや防水塗料に使われている。また、石油ピッチは、アスファルトより高温で石油を分解したときに残る粘性のない炭化物であり、不純物を多く含むので良質の化学原料とはならず、燃料や電気絶縁材料などに用いられる。基本的にピッチは、良質の原料としては用いることのできないものである [1]。

1.1.2 I ドープナノグラファイト

ピッチと呼ばれる炭素水素化物にヨウ素をドープすることによって低温 (100 °C) でグラファイト化が進むということを東工大の安田、田邊グループによって報告された [2][3]。安田らの実験の詳細は以下の通りである。サンプルとなるピッチを溶かして直径 6 ~ 20 mm でかたどった、次にヨウ素の粉末の量はピッチの量の約 2 倍の量用意し、それぞれが carbon felt で区切られた試験管に入れた。ヨウ素処理は 90 °C で 1 ~ 20 時間行った。ピッチを安定させるための酸化処理は大気風囲気中で 170 °C で 3 時間行った。また酸化処理した試料は Ar 風囲気中で 2.5 l/min で 800 °C まで加熱した。以下に光学顕微鏡で見たカーボン化の試料の図を示す。

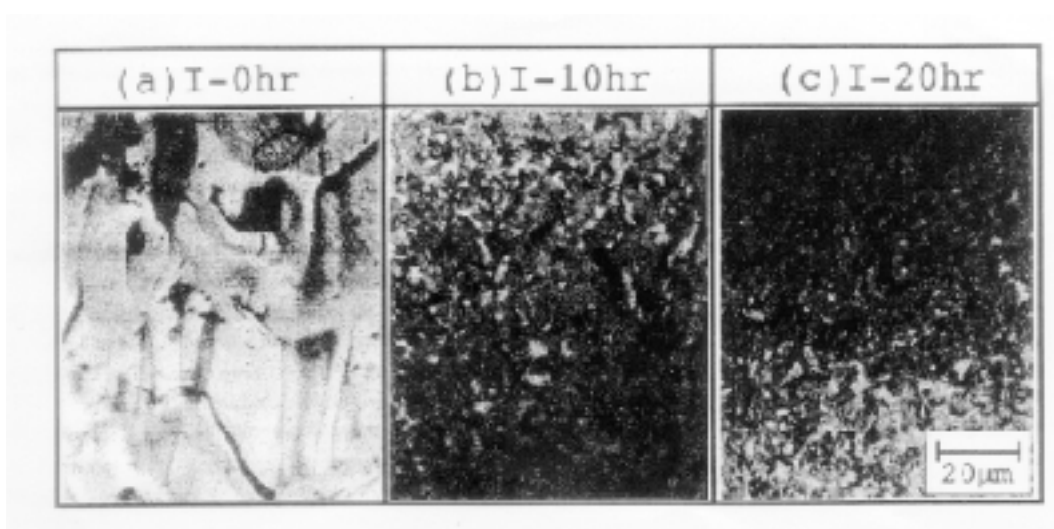


図 1.1:(a) ヨウ素処理 0 時間 (b) ヨウ素処理 10 時間 (c) ヨウ素処理 20 時間¹
[2] より引用

図 1.1 からヨウ素処理することによりピッチが mosaic 構造になっていくのが報告された。

1.1.3 グラファイト化

グラファイト化とは、微少なグラファイトが、融点である 3500 °C よりも低い温度で、より大きなグラファイトへ成長していくことである。

この反応は、ピッチに 650 ~ 700 °C の高温を与えることでも可能である。つまり、650 ~ 700 °C の温度領域では水素が黒鉛から離脱しダングリリングボンドが生成する。このダングリリングボンド同士が結合することでより大きなグラファイトに成長可能である。

また、2000 °C を超える温度では C-C 間の結合が離れることによって直接グラファイトの結晶が成長することが知られている。

¹/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/tanabe1.eps

しかし、田邊らの実験では、ヨウ素処理が 100 °C 程度の温度で行い、その後 300 °C ぐらいの処理過程をでもグラファイト化が進むことを見出した。つまり、このような低温でもヨウ素処理を行うことによって、水素を黒鉛から離脱させることが可能である。この機構として安田らは I と黒鉛の電荷移動錯体と提案しているがその機構は明確ではない。

そこで、低温でのヨウ素の結合、及び水素、ヨウ素の分離が考えられるが理論的計算によって、この反応の解析が望まれている。

1.2 目的

半経験的分子軌道法 (MOPAC97) を用い、ヨウ素ドーブによるグラファイト化のメカニズムを解明する。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第 2 章では使用する計算モデルと計算条件、計算に用いる入力データの作成方法、MOPAC のオプション、計算に用いた炭素クラスター、最も安定した構造を得る為の最適化構造の計算、原子間の距離とエネルギーの関係を求める為の反応座標の手法の計算、反応座標の手法の計算で求めた構造の厳密な構造を求める為の鞍点最適化構造の計算、基準振動解析を行ない、その構造が遷移状態か基底状態か求める振動解析の計算、化学反応の様子を、実時間毎に分子の構造、力、運動、電子状態構造最適化だけでなく化学反応の様子を振動、回転、の効果も含めた反応座標を求める動的反応座標 (DRC) の計算、反応の遷移状態の両側からポテンシャル局面の峠道をのぼり、粗い遷移状態構造を求める Saddle Point 計算について説明した。

第 3 章では計算結果及び考察を述べる。反応座標の手法の計算で求めた $C_{24}H_{12}$ にヨウ素を近づけた時の生成エネルギーの変化、鞍点最適化構造の計算で求めた $C_{24}H_{12}I$ の鞍点最適化構造、振動解析の計算で求めた $C_{24}H_{12}I$ の振動解析結果、動的反応座標 (DRC) の計算で求めた $C_{24}H_{12}I$ の動的反応座標 (DRC) の計算結果、最適化構造の計算で求めた $C_{24}H_{11}I$ の最適化構造、 $C_{54}H_{17}I$ の最適化構造、反応座標の手法の計算で求めた $C_{24}H_{11}I$ と $C_{54}H_{17}I$ のヨウ素の引き抜き時の生成熱の変化、Saddle Point 計算で求めた SADDLE 計算の結果振動解析の計算で求めた SADDLE 計算の振動解析結果についてのべる。

4 章では本論文で得られたまとめを示す。

第 2 章

計算方法

本章では、計算方法及び計算モデルについて述べる。

2.1 計算モデル及び計算条件

本研究で用いた 半経験的分子軌道法 (MOPAC97) の入力データの作製方法、計算モデル、計算条件等の実際の計算方法について説明する。

2.1.1 入力データの作成方法

入力データは一つのファイルに記述する。ファイルの名前は filename.dat のように .dat という拡張子をつける。最初の 1 行にオプションのキーワードを、次の 2 行にコメントを書き、4 行目から分子の構造を記述する。また & オプションでオプション行を増やし、2 行目、3 行目にもオプションを書くことができる。構造の記述の仕方は 3 通りある。内部座標形式、XYZ 座標形式、GAUSSIAN 形式である。本研究では、MOPAC で一般的に使われている内部座標形式と XYZ 座標形式を用いた。内部座標形式の構造の記述の仕方は、次のようである。

定義した原子の順に番号を付けていく
と、 i 番目の原子の位置の定義は、定義済みの原子 j 、 k 、 l によって記述される。 i 番目の原子は、(a) j 番目の原子との距離 r (Å 単位)、(b) 原子 i 、 j 、 k でなす結合角 θ (度)、(c) 原子 i 、 j 、 k でなす面と原子 j 、 k 、 l でなす面とのなす 2 面角 ψ (度) で定義される (図 2.1)[4]
(修士論文 八木より引用)

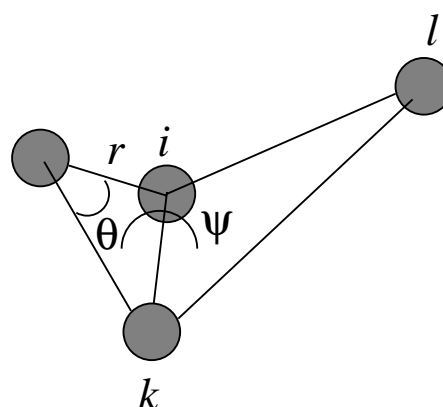


図 2.1: 構造の定義¹

¹/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/ijkl.eps

また、1 番目の原子はそれ以前に定義済みの原子がないので内部座標は共に 0 とし、2 番目の原子は 1 番目の原子との距離のみ指定して他は 0 とし、3 番目の原子は 1、2 番目の原子を参照して原子間距離と結合角を指定して 2 面角は 0 とする。(詳しくはマニュアルを参照)。[5]

以下にメタン CH₄ の入力例を示す。

```
SYMMETRY T=1.0D NOINTER GNORM=0.01 PM3 GEO-OK UHF SHIFT=2 PULAY
CH4
neutral
C 0.00000 0 0.00000 0 0.00000 0 0 0 0
H 1.09000 1 0.00000 0 0.00000 0 1 0 0
H 1.09000 0 109.47000 1 0.00000 0 1 2 0
H 1.09000 0 109.47000 0 120.00000 0 1 2 3
H 1.09000 0 109.47000 0 -120.00000 0 1 2 3
```

2.1.2 MOPAC のオプション

MOPAC ではオプションを指定することで、様々な機能が使用できる。以下では、本研究で使用したオプションを列挙し、簡単な説明をする。

- GNORM=*n*
エネルギー勾配が *n* になったら計算を終了させる。
構造最適化計算終了の判定基準となる。最適化構造を得る時には *n*=0.1 以下の値を用いるのが望ましい。またそれ以外の計算を行う時には *n*=10 以下の値を用いることが望ましい。
- PULAY
SCF を得るために Pulay の強制収束法を使用する。
- SHIFT=*n*
SCF の計算の開始に減衰ファクター。具体的には *n*=2 を用いる。
- PM3
近似法として PM3 法を使用する。(研究室標準で用いる)
- UHF
非制限ハートリーフォック計算をさせる。何も指定しなければ RHF (制限ハートリーフォック) 計算をする。奇数電子の場合には UHF で行う。
偶数電子の場合には RHF で行う。
- PRECISE
収束条件を 100 倍厳しくする。これは FORCE 計算をするときに必要。

- 動的反応座標の計算

GNORM=0 PM3 GEO-OK SHIFT=2 PULAY KINETIC VELOCITY T-
PRIORITY=5.0 LARGE=-1 DRC

- Saddle Point

PM3 GEO-OK SADDLE PRECISE XYZ

2.1.3 計算に用いた炭素クラスター

計算には $C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{18}$ を使用。本研究で用いたグラファイトのモデルは図 2.2 であり、全てのダングリングボンドを水素終端させたものを用いた。

グラファイトのダングリングボンドは非常に反応性が強く、通常炭化水素の場合は水素などによって終端されているからである。

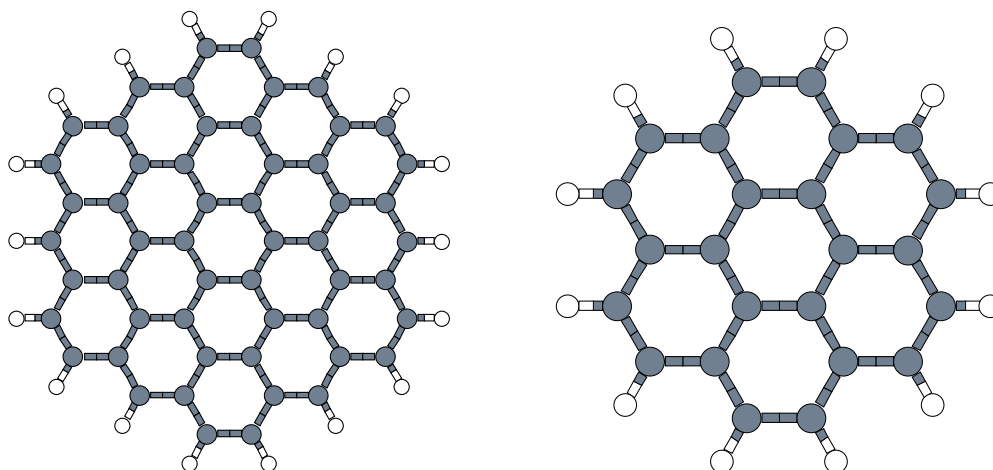


図 2.2: 用いたグラファイトモデル $C_{54}H_{18}$ (左)、 $C_{24}H_{12}$ (右)^{2 3}

2.1.4 最適化構造の計算

計算には $C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{18}$ を使用。計算条件として最適化構造の計算は基本的に以下のキーワードを使用した。

T=1.0D、NOINTER、GNORM=0.1、PM3、GEO-OK、PULAY、SHIFT=2、UHF、PRECISE

ファイル名 C24H12.dat⁴

```
T=1.0D NOINTER GNORM=0.1 PM3 GEO-OK PULAY SHIFT=2 UHF PRECISE
Graphite BR symmetry adopted MOPAC coordinates
neutral
C 0.00000000 0 0.00000000 0 0.00000000 0 0 0 0
C 1.42376741 1 0.00000000 0 0.00000000 0 1 0 0
C 1.42379815 1 119.9850883 1 0.00000000 0 2 1 0
C 1.42376246 1 120.0056494 1 0.0372380 1 3 2 1
C 1.42374543 1 119.9996568 1 -0.0306470 1 4 3 2
C 1.42375315 1 120.0010968 1 0.0100327 1 5 4 3
```

²/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/C54H18.eps

³/home9/students/t-abe/tex/u98t-ab/eps/C24H12.eps

⁴/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/C24H12.dat

C	1.41829486	1	119.9900009	1	179.9845361	1	1	2	3
C	1.42127371	1	119.0839323	1	-0.0012803	1	7	1	2
C	1.38124600	1	120.9211397	1	0.0058145	1	8	7	1
C	1.41829141	1	120.0080299	1	-179.9803742	1	2	3	4
C	1.42128512	1	119.0699203	1	0.0047566	1	10	2	3
C	1.38130985	1	120.9252685	1	-0.0104548	1	11	10	2
C	1.41830418	1	119.9995621	1	179.9904463	1	3	4	5
C	1.42132274	1	119.0766003	1	-0.0113988	1	13	3	4
C	1.38124627	1	120.9206723	1	0.0122703	1	14	13	3
C	1.41832976	1	119.9997193	1	179.9972268	1	4	5	6
C	1.42126145	1	119.0700372	1	0.0154281	1	16	4	5
C	1.38125132	1	120.9288856	1	-0.0113018	1	17	16	4
C	1.41830177	1	119.9940472	1	-179.9882069	1	5	6	1
C	1.42125932	1	119.0828970	1	-0.0057938	1	19	5	6
C	1.38120815	1	120.9183993	1	-0.0006810	1	20	19	5
C	1.41831142	1	120.0039975	1	-179.9961338	1	6	1	2
C	1.42120836	1	119.0765722	1	-0.0104210	1	22	6	1
C	1.38127083	1	120.9224303	1	0.0179615	1	23	22	6
H	1.09581273	1	118.8488053	1	179.9941298	1	8	7	9
H	1.09584033	1	120.2223773	1	-179.9937164	1	9	8	10
H	1.09584275	1	118.8360154	1	-179.9912824	1	11	10	12
H	1.09583615	1	120.2293898	1	179.9953656	1	12	11	13
H	1.09583530	1	118.8463569	1	179.9992775	1	14	13	15
H	1.09586598	1	120.2278636	1	179.9996824	1	15	14	16
H	1.09586554	1	118.8408010	1	-179.9992128	1	17	16	18
H	1.09583752	1	120.2381276	1	179.9978909	1	18	17	19
H	1.09583045	1	118.8560269	1	179.9971998	1	20	19	21
H	1.09584413	1	120.2274132	1	-179.9993962	1	21	20	22
H	1.09584413	1	118.8475284	1	179.9926310	1	23	22	24
H	1.09581379	1	120.2333440	1	-179.9997893	1	24	23	7
H	1.09581379	1	120.2333440	1	-179.9997893	1	35	23	22

2.1.5 反応座標の手法の計算

反応を特徴づけるような内部座標を反応座標として選び、入力データ中の反応座標に対応する最適化フラグを 1 にしてデータの最後に何点かの反応座標値を付け加えることにより、各点で反応座標以外の自由度に関しては構造最適化を行ないエネルギーを計算する。

そのエネルギープロファイルでの極大点を、遷移状態近傍の構造であると仮定する。計算には $C_{24}H_{12}$ を使用。計算条件として鞍点の計算は基本的に以下のキーワードを使用した。

T=5.0D、NOINTER、GNORM=5.0、PM3、GEO-OK、PULAY、SHIFT=2、LET。

ここでヨウ素を近づけた時の入力データと xmol の図を示す。

ファイル名 IRCC24H12I- 1.dat ⁵

```
T=5.0D NOINTER GNORM=1.0 PM3 GEO-OK PULAY SHIFT=2 LET
Graphite BR symmetry adopted MOPAC coordinates
neutral
C 0.00000000 0 0.00000000 0 0.00000000 0 0 0 0
C 1.42915813 1 0.00000000 0 0.00000000 0 1 0 0
C 1.41969354 1 120.0532019 1 0.00000000 0 2 1 0
C 1.42504877 1 120.1102463 1 -0.0580293 1 3 2 1
C 1.42270519 1 119.9630447 1 -0.5215025 1 4 3 2
C 1.42471859 1 119.9745035 1 0.2496086 1 5 4 3
C 1.41494579 1 120.7107167 1 -179.7250417 1 1 2 3
C 1.46739449 1 119.8990334 1 2.2133517 1 7 1 2
C 1.45454536 1 117.3530314 1 -5.5429370 1 8 7 1
C 1.42920863 1 119.7956123 1 179.3456736 1 2 3 4
C 1.42651728 1 118.9244677 1 0.0307723 1 10 2 3
C 1.38023719 1 121.0033715 1 0.3945077 1 11 10 2
C 1.42218887 1 119.6886065 1 179.2988515 1 3 4 5
C 1.41956098 1 119.2670927 1 0.5736790 1 13 3 4
C 1.38250075 1 120.9388134 1 -0.2840536 1 14 13 3
C 1.41923608 1 119.9450727 1 179.9894363 1 4 5 6
C 1.42065869 1 119.1554476 1 0.1650276 1 16 4 5
C 1.38171846 1 120.8828503 1 -0.2455228 1 17 16 4
C 1.41889962 1 120.0579031 1 -179.5129367 1 5 6 1
C 1.42218856 1 119.1643585 1 -0.2197355 1 19 5 6
C 1.37958420 1 120.8770066 1 -0.1432914 1 20 19 5
C 1.41992755 1 120.0579269 1 178.7870328 1 6 1 2
C 1.41541192 1 119.1517258 1 -0.5082985 1 22 6 1
C 1.38862592 1 120.6308628 1 0.6350800 1 23 22 6
```

⁵/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/IRC/IRCC24H12I- 1.dat

H	1.11065519	1	113.6541345	1	-136.3221259	1	8	7	9
H	1.09579094	1	117.7841543	1	177.6385347	1	9	8	10
H	1.09603268	1	118.7115637	1	179.6092864	1	11	10	12
H	1.09597869	1	120.2348532	1	179.9612124	1	12	11	13
H	1.09596415	1	118.8917204	1	179.9925015	1	14	13	15
H	1.09589651	1	120.2341891	1	-179.9259051	1	15	14	16
H	1.09592008	1	118.8829910	1	-179.9592019	1	17	16	18
H	1.09590275	1	120.2354929	1	-179.9921446	1	18	17	19
H	1.09592170	1	118.8419818	1	-179.9595466	1	20	19	21
H	1.09591959	1	120.3163502	1	179.8962664	1	21	20	22
H	1.09580725	1	119.2780124	1	179.7605284	1	23	22	24
H	1.09637362	1	119.9562055	1	178.9923822	1	24	23	7
I	2.30000000	-1	160.0000000	1	180.0000000	1	24	7	1

2.25 2.20 2.15 2.10

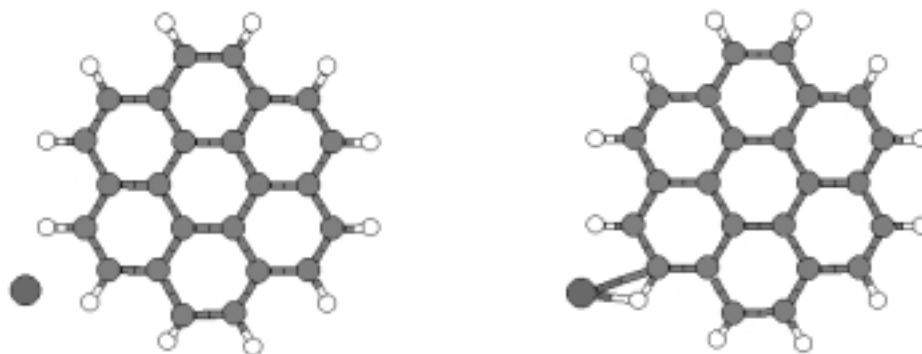


図 2.3: $C_{24}H_{12}$ ^{6 7}

$C_{24}H_{12}$ のクラスターにヨウ素を近づける

2.1.6 鞍点最適化構造の計算

反応座標の手法の計算で得た構造を固有ベクトル追跡ルーチンで遷移状態（鞍点構造）を最適化する。

計算条件として鞍点最適化構造の計算は基本的に以下のキーワードを使用した。

T=5.0D、NOINTER、GNORM=5.0、PM3、GEO-OK、PULAY、SHIFT=2、LET、TS

⁶/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/C24IRC1.eps

⁷/home9/students/t-abe/tex/u98t-ab/eps/C24IRC2.eps

2.1.7 振動解析の計算

1、基底状態の計算基底状態分子の最適化 (エネルギー極小) 構造は振動解析の計算で得られるすべての振動数が実数値 (実際には正の値が結果として表示される) となる。

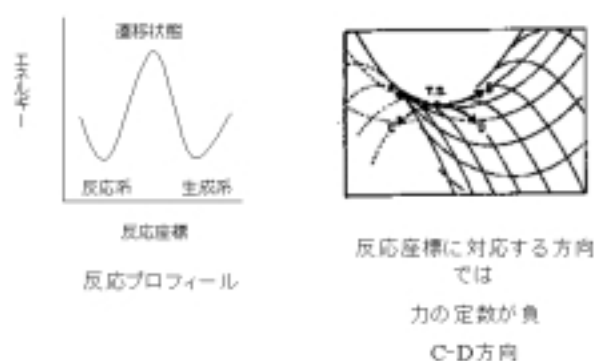


図 2.4: 遷移状態の概念⁸

図 2.4 は遷移状態の概念を表したものである。左の図の様にエネルギーが極大値を取り、またその点が右の図のように力の定数が負の方向をとる点が遷移状態である。

2、遷移状態の計算鞍点最適化構造の計算で求めた構造を用いる。振動解析の計算で虚数 (実際には負の値が結果として表示される) の振動数がただひとつ現れ、他の振動数は実数値 (実際には正の値が結果として表示される) となる。計算条件として振動解析の計算は基本的に以下のキーワードを使用した。

T=5.0D、NOINTER、GNORM=1.0、PM3、GEO-OK、PULAY、SHIFT=2、LET、FORCE、ISOTOPE

⁸/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/senni.eps

2.1.8 動的反応座標 (DRC) の計算

動的反応座標とは、化学反応の様子を、実時間毎に分子の構造、力、運動、電子状態構造最適化だけでなく化学反応の様子を振動、回転、の効果も含めた反応座標を求めることができ、反応条件のより詳しい検証をすることが期待できる。DRC は動的反応座標に対するキーワードで、このキーワードを指定することにより古典的にはあるが、振動、回転の効果も含めた反応座標を求めることができる。また、動的反応座標計算での入力データは xyz 座標で行う。そして、それぞれの原子の速度ベクトル (x,y,z 方向) を与え、計算を実行する。また xmol を使って反応の様子を xmol アニメーションで見ることができる。入力ファイルの作成には八木将志氏の DRC 計算用入力データ作成プログラムを使用した。⁹このプログラムを使うことにより xyz 座標と、定めた分子群に温度を与えることによって、それに対応する速度ベクトルをつくる事ができる。プログラムの使用手順を以下に示す。

1、使用する分子群の xyz 座標を作成する。

この時原子の並ぶ順番として、

- 母材分子群
- ドープ分子群

とする。以下に xyz 座標の例を示す。1 行目に総原子数、2 行目は空白、3 行目以降に xyz 座標を入力する。

```
5
(空白)
C    0.0000    0.0000    0.0000
H    1.0900    0.0000    0.0000
H   -0.3633    1.0277    0.0000
H   -0.3633   -0.5138   -0.8900
H   -0.3633   -0.5138    0.8900
```

xyz 座標は内部座標系で作成した分子を xmol で読み込み、次に、format を xyz 形式で保存する方法がある。ファイル名は filename.xyz とする。

2、作った filename.xyz を以下のコマンドで実行する。

- % xyz2DRC filename

そして以下の入力条件を入力していく。

⁹/home9/students/yagi/script/source/xyz2DRC

- 1 行目 : n : 半減期、半増期の時間。エネルギー保存時は 0 を入力。
 2 行目 : n : 母材分子群の最終原子の番号
 3 行目 : n : 母材分子の温度 [K]
 4 行目 : n,m : ドープ分子の最初と、最後の原子の番号。
 5 行目 : n : ドープ分子の温度 [K]
 6 行目 : n : 分子並進方向の入力方法指示。 1 : xyz 座標 or 2 : 特定分子へ
 7 行目 (1) : x,y,z : 並進方向ベクトル
 7 行目 (2) : n : 並進方向先の原子の番号
 8 行目 : x,y,z : 回転軸ベクトル

分子群が複数のときは、4 ~ 8 行目を繰り返す。
 ただし、分子群が 1 原子のとき、8 行目は省略すること。
 3、2 を行うと filename.dat というファイルができる。
 これが DRC 計算入力ファイルとなる。以下に例を示す。

```
T=1.0D NOINTER GNORM=0 PM3 GEO-OK UHF SHIFT=2 PULAY &
VELOCITY T-PRIORITY=5.0 LARGE=-1 DRC
DRC= 0, kine=      0.894 T= 300.0,
  C   0.0000 0      0.0000 0      0.0000 0
  H   1.0900 0      0.0000 0      0.0000 0
  H  -0.3633 0      1.0277 0      0.0000 0
  H  -0.3633 0     -0.5138 0     -0.8900 0
  H  -0.3633 0     -0.5138 0      0.8900 0
(以下速度ベクトル)
  3.35601      3.21141      -0.51144
 -7.28521  -37369.25310  -32349.09367
 35215.51327  12440.31051   32343.98679
-301153.70763 -203586.99777  240454.20083
 240111.46821  246715.63030  240453.77406
```

と以上のようなファイルができる。ここで C の速度ベクトルは x 方向の成分が 3.35601 cm/s、y 方向の成分が 3.21141 cm/s、z 方向の成分が -0.51144 cm/s となっている。以下同じような対応である。

2.1.9 Saddle Point 計算

Saddle Point 計算では出発系と生成系の 2 つの構造を入力し、反応の遷移状態の両側からポテンシャル局面の峠道 (p12 図 2.4 の右側のグラフを参照) をのぼり、粗い遷移状態構造を求める。ここで出発系とは反応前の状態の構造、生成系とは反応後の状態の構造をしめす。計算条件としてキーワードは以下を使用した。T=5.0D PM3 GEO-OK SADDLE UHF PRECISE XYZ
以下に例としてヨウ化メチル (CH₃I) の加水分解プロセスの追跡入力ファイルを示す。

```
PRECISE SADDLE XYZ
I..CH3,,OH
transition state
I 0.00000 0 0.00000 0 0.00000 0 0 0 0 (出発系構造データ入力
開始)
C 2.01578 1 0.00000 0 0.00000 0 1 0 0
H 1.10371 1 110.49710 1 0.00000 0 2 1 0
H 1.10371 1 110.50192 1 120.00885 1 2 1 3
H 1.10371 1 110.49579 1 -120.00885 1 2 1 3
O 3.50000 1 70.00000 1 180.00000 1 2 3 1
H 0.94600 1 130.00000 1 180.00000 1 6 2 3
O 0.00000 0 0.00000 0 0.00000 0 0 0 0 (出発系構造データ入力
終了)
I 0.00000 0 0.00000 0 0.00000 0 0 0 0 (生成系構造データ入力
開始)
C 3.50000 1 0.00000 0 0.00000 0 1 0 0
H 1.11496 1 68.91803 1 0.00000 0 2 1 0
H 1.11906 1 68.67986 1 120.78312 1 2 1 3
H 1.11906 1 69.68546 1 -120.10981 1 2 1 3
O 1.39070 1 108.07557 1 -179.37240 1 2 3 1
H 0.94655 1 111.59716 1 180.04788 1 6 2 3
O 0.00000 0 0.00000 0 0.00000 0 0 0 0 (生成系構造データ入力
終了)
```



10

¹¹ 図 2.5: 反応系の構造 (左)
生成系の構造 (右)

図 2.5 の様な反応系と生成系の構造を入力し、計算を行なう。



¹² 図 2.7: 遷移状態の構造

得られた構造を最適化計算すると図 2.7 の様な構造が得られる。またこれを振動解析すると遷移状態が得られる。

¹⁰/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/before1.eps

¹¹/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/after1.eps

¹²/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/kotae1.eps

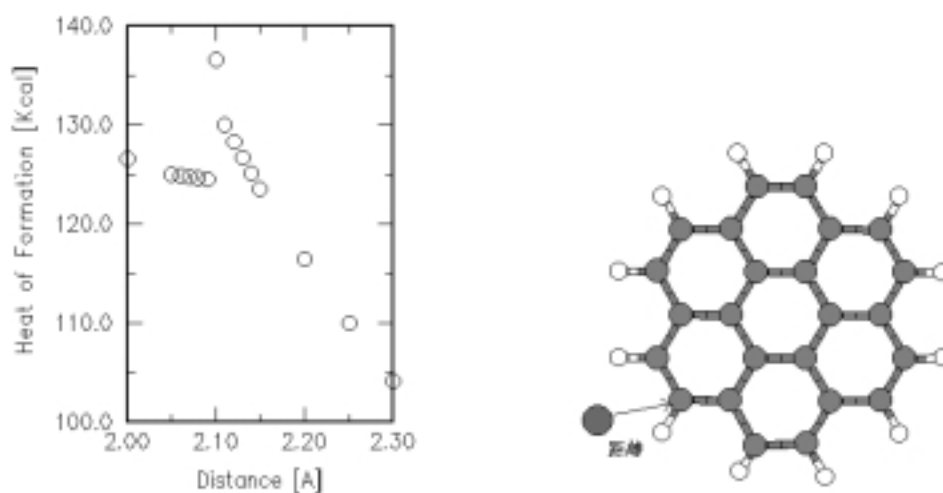
第 3 章

結果及び考察

本章では、計算から得られた結果を示し、その結果について考察する。

3.1 $C_{24}H_{12}$ にヨウ素を近づけた時の生成エネルギーの変化

2.1.5 章で紹介した反応座標の手法の計算で $C_{24}H_{12}$ にヨウ素を近づけた時の生成エネルギーの変化を示す。¹



2 3

図 3.1: $C_{24}H_{12}$ にヨウ素を近づけた時の生成エネルギーの変化 (左)
 $C_{24}H_{12}$ とヨウ素の距離 (右)

¹/home9/students/t-abe/mopac/graphite/1/C24/IRC/IRCC24H12I-1 ~ 4.out

²/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/IRC.eps

³/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/C24IRC1.1.eps

図 3.1 は $C_{24}H_{12}$ にヨウ素を近づけた時の生成エネルギーの変化のグラフである、これからヨウ素の距離が 2.1Å の時に最も生成エネルギーが高い。ゆえにこの付近が遷移状態に近い構造を持っていると考えられる。

3.2 $C_{24}H_{12}I$ の鞍点最適化構造

3.1章の反応座標の手法の計算で得られた座標を
2.1.6章で紹介した方法で最適化した⁴。

キーワードは以下のものを使用した。T=5.0D NOINTER GNORM=5.0 PM3 GEO-OK PULAY SHIFT=2 LET TS 計算結果を xmol で見たときの図と arc ファイルを示す。⁵

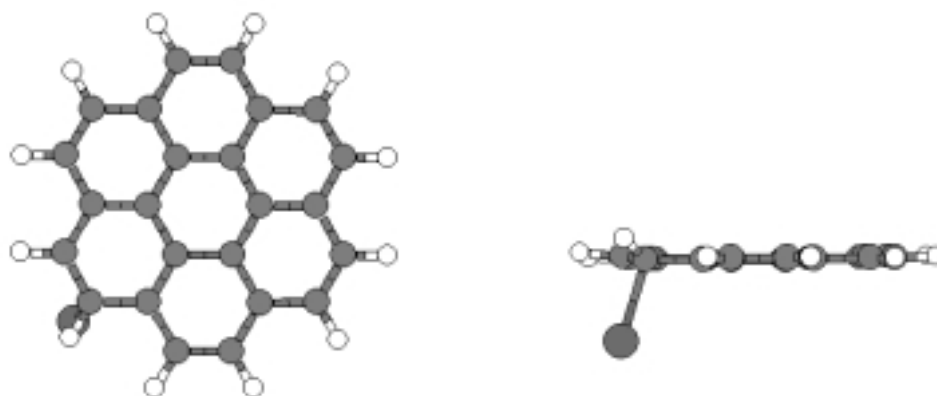


図 3.3: $C_{24}H_{12}I$ の鞍点最適化構造上から見た図 (左)、横から見た図 (右)^{6 7}

ファイル名 C24H12I 1.arc

SUMMARY OF PM3 CALCULATION

MOPAC 97.00

C24 H12 I

Fri Jul 16 22:12:26 1999

T=5.0D NOINTER GNORM=5.0 PM3 GEO-OK PULAY SHIFT=2 LET TS

Graphite BR symmetry adopted MOPAC coordinates

⁴/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/IRC/TS/C24H12I-1.dat

⁵/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/IRC/TS/C24H12I-1.out

⁶/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/C24TS1.eps

⁷/home9/students/t-abe/tex/u98t-ab/eps/C24TS2.eps

neutral

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (TS).
SCF FIELD WAS ACHIEVED

HEAT OF FORMATION = 124.885107 KCAL = 522.51929 KJ
ELECTRONIC ENERGY = -26703.916228 EV STATE: DOUBLET A
CORE-CORE REPULSION = 23388.547162 EV
GRADIENT NORM = 4.282631
DIPOLE = 4.55956 DEBYE SYMMETRY: C1
NO. OF FILLED LEVELS = 57
AND NO. OF OPEN LEVELS = 1
IONIZATION POTENTIAL = 7.719132 EV
HOMO (SOMO) LUMO (EV) = -8.574 (-5.263) -1.266
MOLECULAR WEIGHT = 427.263
SCF CALCULATIONS = 120
COMPUTATION TIME = 4 HOURS 0 MINUTES AND 25.193 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED CHARGE
T=5.0D NOINTER GNORM=5.0 PM3 GEO-OK PULAY SHIFT=2 LET TS
Graphite BR symmetry adopted MOPAC coodrdates
neutral

C	0.00000000	0	0.00000000	0	0.00000000	0	0	0	0	-0.0060
C	1.42443190	1	0.00000000	0	0.00000000	0	1	0	0	-0.0035
C	1.43105706	1	120.2974674	1	0.00000000	0	2	1	0	-0.0108
C	1.42631818	1	119.9851265	1	-2.1197102	1	3	2	1	-0.0033
C	1.42972503	1	119.9370142	1	1.6333909	1	4	3	2	-0.0169
C	1.42437449	1	120.0805013	1	0.3730341	1	5	4	3	0.0215
C	1.39793562	1	120.0147733	1	-178.5904153	1	1	2	3	-0.0608
C	1.42023745	1	119.1382351	1	2.1013950	1	7	1	2	-0.0652
C	1.36902686	1	120.9437434	1	-2.0129665	1	8	7	1	-0.0783
C	1.40242953	1	119.6475354	1	-179.6798921	1	2	3	4	-0.0282
C	1.42891034	1	119.3103011	1	-1.7023573	1	10	2	3	-0.0808
C	1.36197788	1	120.8740664	1	0.9257368	1	11	10	2	-0.0856
C	1.39929137	1	119.8801425	1	-179.5804243	1	3	4	5	-0.0233
C	1.42381592	1	119.2829711	1	0.2604540	1	13	3	4	-0.0862
C	1.36639487	1	120.8149346	1	-0.3968598	1	14	13	3	-0.0783
C	1.40012709	1	120.0523349	1	-179.2003490	1	4	5	6	-0.0396
C	1.42917668	1	119.1421166	1	-0.5147349	1	16	4	5	-0.0667
C	1.36147153	1	120.9003600	1	0.5280202	1	17	16	4	-0.0947
C	1.40163960	1	120.0568246	1	178.8547357	1	5	6	1	-0.0094
C	1.42273950	1	119.4077748	1	-0.0981148	1	19	5	6	-0.0922
C	1.36556712	1	120.7520111	1	0.5407867	1	20	19	5	-0.0704

C	1.40594827	1	120.1314030	1	-179.4053873	1	6	1	2	-0.0375
C	1.40987729	1	119.4978362	1	3.3380675	1	22	6	1	-0.0734
C	1.42312044	1	121.6855319	1	-7.0027197	1	23	22	6	0.0640
H	1.09677377	1	118.7445507	1	-179.1908083	1	8	7	9	0.1151
H	1.09634423	1	120.4633158	1	179.8268037	1	9	8	10	0.1091
H	1.09623404	1	118.3860423	1	179.9083466	1	11	10	12	0.1080
H	1.09616166	1	120.7550824	1	-179.9650963	1	12	11	13	0.1078
H	1.09617407	1	118.5812214	1	-179.7662260	1	14	13	15	0.1080
H	1.09616802	1	120.6116881	1	179.9981920	1	15	14	16	0.1072
H	1.09631244	1	118.3704645	1	179.9097324	1	17	16	18	0.1069
H	1.09620344	1	120.7831050	1	179.9230111	1	18	17	19	0.1092
H	1.09629946	1	118.6623910	1	179.8139957	1	20	19	21	0.1099
H	1.09641368	1	120.6494970	1	-179.5586119	1	21	20	22	0.1104
H	1.09645093	1	119.6272740	1	-177.1820122	1	23	22	24	0.1207
H	1.11021972	1	116.6635060	1	143.7528218	1	24	23	7	0.1131
I	2.20235970	1	104.8516864	1	105.4452208	1	24	7	1	-0.3000

⁸ また図 3.1 から E_{act} (反応体と遷移状態のエネルギー含量差) は
 $E_{act} = (\text{遷移状態の生成エネルギー}) - (\text{反応体の生成エネルギー})$
 $E_{act} = 124.885 \text{ Kcal/mol} - 78.585 \text{ Kcal/mol} = 46.30 \text{ Kcal/mol}$
 となった。また 124.885 Kcal/mol は上記の HEAT OF FORMATION の値、
 78.585 Kcal/mol は $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ の HEAT OF FORMATION の値である。[1]

3.3 $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{I}$ の振動解析結果

2.1.7章で紹介した振動解析の計算をおこなった。振動解析の結果の 1 部分を示す。
 これから基準振動数の内 1 つだけ負の値 (これは実際には虚数をあらわしている) が下記の Root No.1 に出ている。
 そのためこの構造が遷移状態であると確認できた。
 また虚の基準振動モード 1A のときヨウ素がそのモードのエネルギーに寄与していることがわかった。
 以上からヨウ素が遷移状態に寄与していることがわかった。

NORMAL COORDINATE ANALYSIS								
Root No.	1	2	3	4	5	6	7	8
	1 A	2 A	3 A	4 A	5 A	6 A	7 A	8 A
	-75.3	44.6	61.8	83.0	117.4	127.4	148.1	216.3
Root No.	9	10	11	12	13	14	15	16
	9 A	10 A	11 A	12 A	13 A	14 A	15 A	16 A
	264.4	278.7	285.5	308.4	363.9	365.9	394.1	400.0
Root No.	17	18	19	20	21	22	23	24
	17 A	18 A	19 A	20 A	21 A	22 A	23 A	24 A
	403.4	412.7	448.8	487.1	519.5	523.2	527.6	539.6

⁸/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/IRC/TS/C24H12I-1.arc

Root No.	25	26	27	28	29	30	31	32
	25 A	26 A	27 A	28 A	29 A	30 A	31 A	32 A
	567.6	578.9	594.5	616.3	646.0	653.5	669.4	688.7
Root No.	33	34	35	36	37	38	39	40
	33 A	34 A	35 A	36 A	37 A	38 A	39 A	40 A
	694.2	697.8	776.2	782.6	788.9	790.9	806.9	836.7
Root No.	41	42	43	44	45	46	47	48
	41 A	42 A	43 A	44 A	45 A	46 A	47 A	48 A
	852.5	865.1	881.7	893.3	911.9	917.2	945.8	953.7
Root No.	49	50	51	52	53	54	55	56
	49 A	50 A	51 A	52 A	53 A	54 A	55 A	56 A
	973.7	982.9	993.1	1001.8	1005.8	1011.1	1079.1	1079.7
Root No.	57	58	59	60	61	62	63	64
	57 A	58 A	59 A	60 A	61 A	62 A	63 A	64 A
	1106.8	1127.0	1135.9	1140.5	1150.0	1152.3	1163.3	1176.0
Root No.	65	66	67	68	69	70	71	72
	65 A	66 A	67 A	68 A	69 A	70 A	71 A	72 A
	1183.8	1186.1	1225.7	1268.8	1276.4	1284.9	1379.9	1404.2
Root No.	73	74	75	76	77	78	79	80
	73 A	74 A	75 A	76 A	77 A	78 A	79 A	80 A
	1417.1	1428.6	1458.2	1488.0	1519.6	1557.5	1567.7	1586.5
Root No.	81	82	83	84	85	86	87	88
	81 A	82 A	83 A	84 A	85 A	86 A	87 A	88 A
	1605.3	1622.2	1627.3	1648.0	1670.1	1685.8	1721.4	1754.8
Root No.	89	90	91	92	93	94	95	96
	89 A	90 A	91 A	92 A	93 A	94 A	95 A	96 A
	1776.1	1793.3	1805.8	1815.1	1824.2	2946.1	3043.0	3044.0
Root No.	97	98	99	100	101	102	103	104
	97 A	98 A	99 A	100 A	101 A	102 A	103 A	104 A
	3044.7	3045.0	3045.9	3052.6	3059.2	3060.5	3061.1	3061.6
Root No.	105							
	105 A							
	3062.2							

DESCRIPTION OF VIBRATIONS

VIBRATION	1 1A	ATOM PAIR	ENERGY CONTRIBUTION	RADIAL
FREQ.	-75.26	C 7 -- C24	9.2% (-99.9%)	5.8%
T-DIPOLE	2.4745	C24 -- I37	9.0%	73.7%
TRAVEL	0.1280	C23 -- C24	8.2%	6.5%
RED. MASS	8.1072	C24 -- H36	6.4%	9.7%

⁹ 以下に xmol で見たときの図を示す。矢印は遷移状態時の振動の方向である。

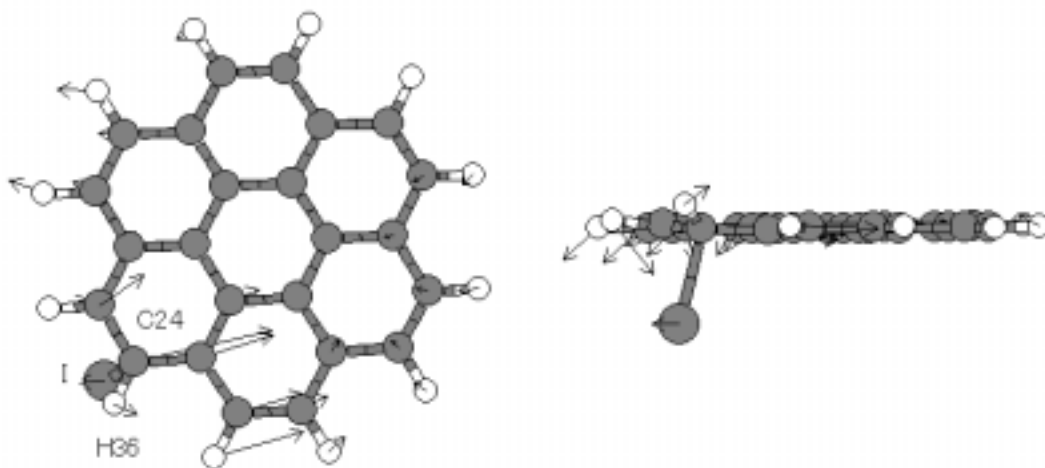


図 3.4: $C_{24}H_{12}I$ の遷移状態上から見た図 (左)、横から見た図 (右) ¹⁰

⁹/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/FORCE/C24H12IF.out

¹⁰/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/C24F1.eps

3.4 C₂₄H₁₂I の動的反応座標 (DRC) の計算結果

2.1.8 章で紹介した DRC の計算を行なった結果を以下に示す。初期エネルギー $K=10 \sim 100$ (Kcal/mol)、初期速度ベクトル $x = -16295.43916$ 、 $y = -17429.05195$ 、 $z = -57980.67225$ 、で計算をおこなった。初期速度ベクトルは八木将志氏の DRC 計算用入力データ作成プログラムを使用して出した。使用したキーワードは以下のものである。

```
T=1.0D NOINTER GNORM=0 PM3 GEO-OK UHF SHIFT=2 PULAY
KINETIC=10 VELOCITY T-PRIORITY=5.0 LARGE=-1 DRC11
```

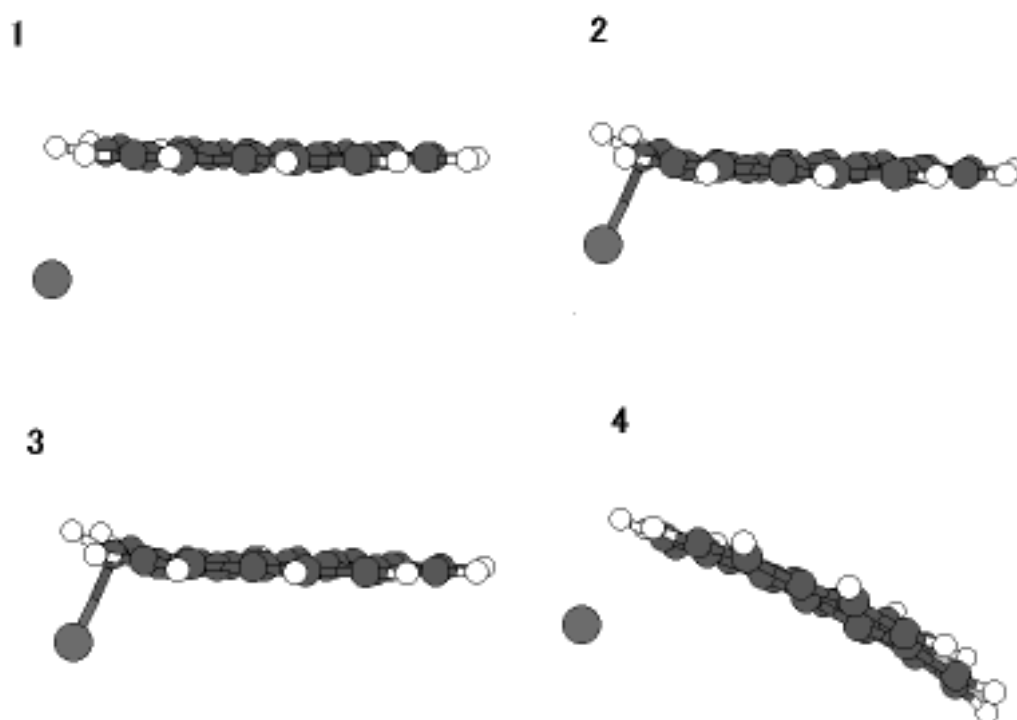


図 3.5: C₂₄H₁₁I の動的反応座標¹²

1、 0fs 2、 120fs 3、 150fs 4、 200fs

与えた初期エネルギーが少ないと (初期エネルギー = 10 ~ 30 (Kcal/mol))

図 3.5 のようになり、遷移状態までいかずにヨウ素がはじかれてしまう。

¹¹/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/DRC/2000/CHI- 2.1 ~ 10.dat

¹²/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/DRC1.eps

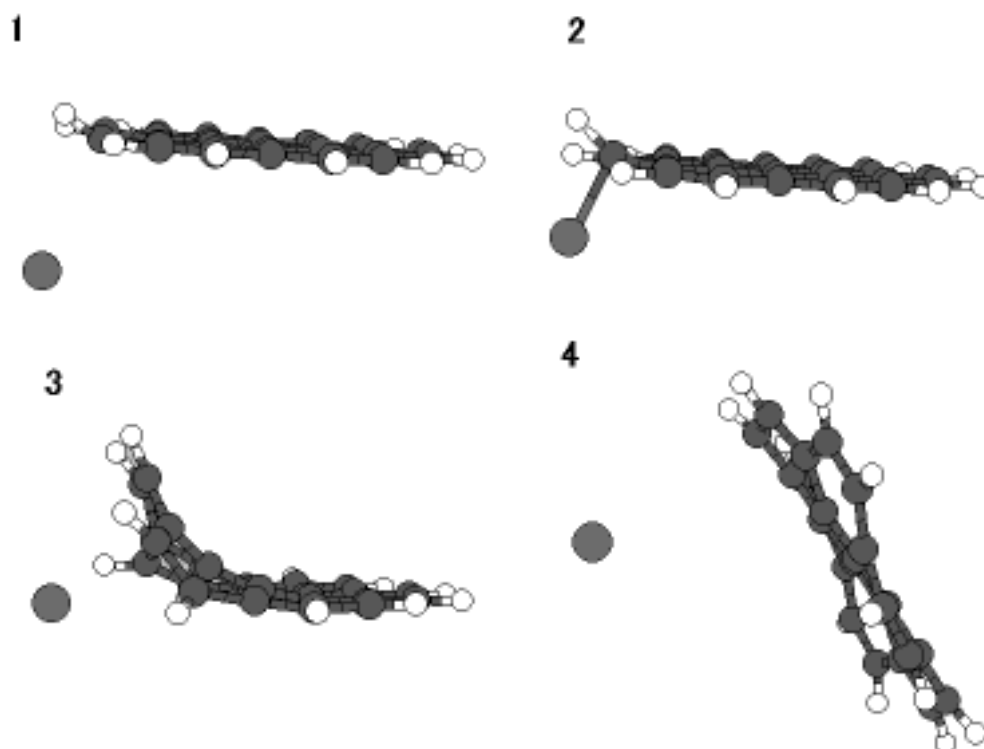


図 3.6: $C_{24}H_{11}I$ の動的反応座標¹³

1、0fs 2、40fs 3、110fs 4、120fs

また与えた初期エネルギーが大きいと (初期エネルギー = 40 ~ 100Kcal/mol)、図 3.6 のように $C_{24}H_{12}$ の炭素クラスターをはじめてしまう。
 以上の点とまた反応体 ($C_{24}H_{12}$) 遷移状態 ($C_{24}H_{12}I$) 生成物 ($C_{24}H_{11}I$) とすると
 (反応体 ($C_{24}H_{12}$) の生成エネルギー) = 78.585 Kcal/mol
 (遷移状態 ($C_{24}H_{12}I$) の生成エネルギー) = 124.885 Kcal/mol
 (生成物 ($C_{24}H_{11}I$) の生成エネルギー) = 103.854 Kcal/mol
 となり反応体 ($C_{24}H_{12}$) の生成エネルギーより生成物 ($C_{24}H_{11}I$) の生成エネルギーの方がエネルギーが高いことになり、困難な発熱反応といえる。しかしこの $C_{24}H_{12}$ のような小さなクラスターではなく、ヨウ素の質量に負けないような大きなクラスター ($C_{54}H_{18}$ 以上のクラスター) を用いることでヨウ素が炭素クラスターをはじく事が解消できるのではないかと考えられる。

¹³/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/DRC2.eps

3.5 $C_{24}H_{11}I$ の最適化構造

$C_{24}H_{11}$ にヨウ素をつけ最適化計算をした。¹⁴キーワードは以下のものを使用した。

T=1.0D NOINTER GNORM=0.1 PM3 GEO-OK PULAY SHIFT=2 UHF
PRECISE 以下に xmol で見た時の図を示す。¹⁵

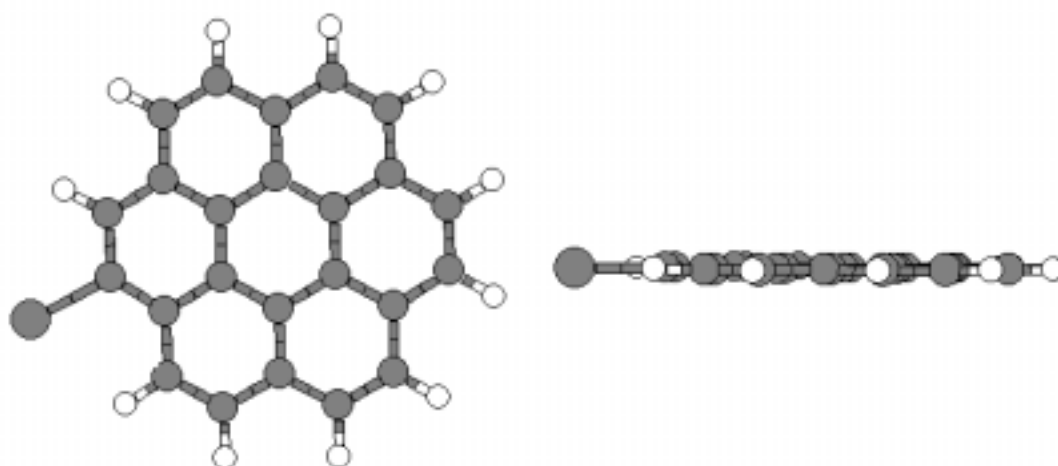


図 3.7: $C_{24}H_{11}I$ の最適化構造上から見た図 (左)、横から見た図 (右)¹⁶

また最適化した構造で 2.1.7 章で紹介した振動解析の計算をおこなった。

¹⁷キーワードは以下のものを使用した。

T=1.0D NOINTER GNORM=0.1 PM3 GEO-OK PULAY SHIFT=2 UHF
PRECISE FORCE ISOTOPE その結果すべての基準振動数に実数 (正) 値が出た。¹⁸

これは基底状態分子の最適化 (エネルギー極小) 構造である事を示す。

以上よりヨウ素が炭素クラスターと結合することがわかった。

生成エネルギーは 103.854 K cal/mol となった。

¹⁴/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/C24H11I.dat

¹⁵/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/C24H11I.out

¹⁶/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/C24H11I.eps

¹⁷/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/FORCE/C24H11IF.dat

¹⁸/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/FORCE/C24H11IF.out

3.6 $C_{54}H_{17}I$ の最適化構造

$C_{54}H_{17}$ にヨウ素をつけ最適化計算をした。¹⁹キーワードは以下のものを使用した。

```
T=1.0D NOINTER GNORM=0.1 PM3 GEO-OK UHF SHIFT=2 PULAY
PRECISE xyz
```

以下に xmol で見た時の図を示す。²⁰

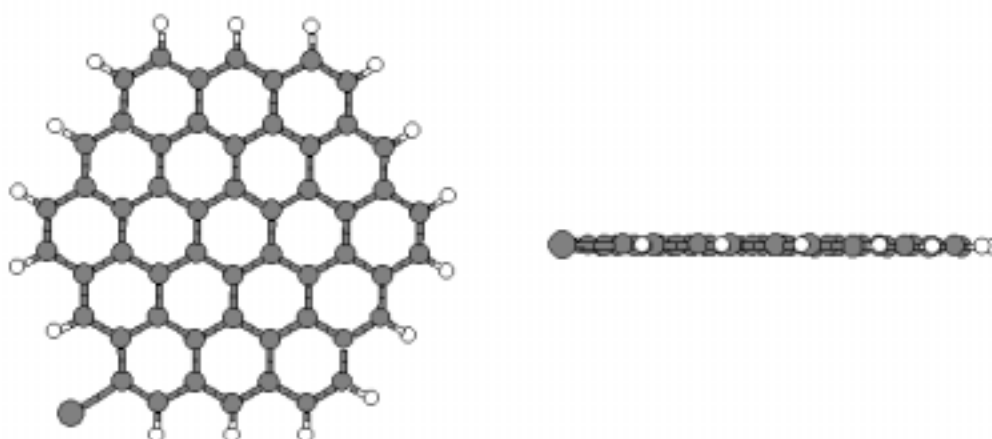


図 3.8: $C_{24}H_{11}I$ の最適化構造上から見た図 (左)、横から見た図 (右)²¹

また最適化した構造で 2.1.7 章で紹介した振動解析の計算をおこなった。²² キーワードは以下のものを使用した。

```
PM3 FORCE ISOTOPE PRECISE SHIFT=2 PULAY
```

その結果すべての基準振動数に実数 (正) 値が出た。²³

これは基底状態分子の最適化 (エネルギー極小) 構造である事を示す。

以上よりヨウ素が炭素クラスターと結合することがわかった。

またクラスターを大きくしてもヨウ素は結合することがわかった。

生成エネルギーは 183.115 Kcal/mol となった。

¹⁹/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C54/C54H17I.dat

²⁰/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C54/C54H17I.out

²¹/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/C54H17I.eps

²²/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C54/C54H17IF.dat

²³/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C54/C54H17IF.out

3.7 ヨウ素の引き抜き時の生成熱の変化

3.7.1 $C_{24}H_{11}I$

計算には 2.1.5 章で紹介した反応座標の手法の計算を用いた。以下に $xmol$ の図とその時の生成エネルギーの変化をしめす。²⁴

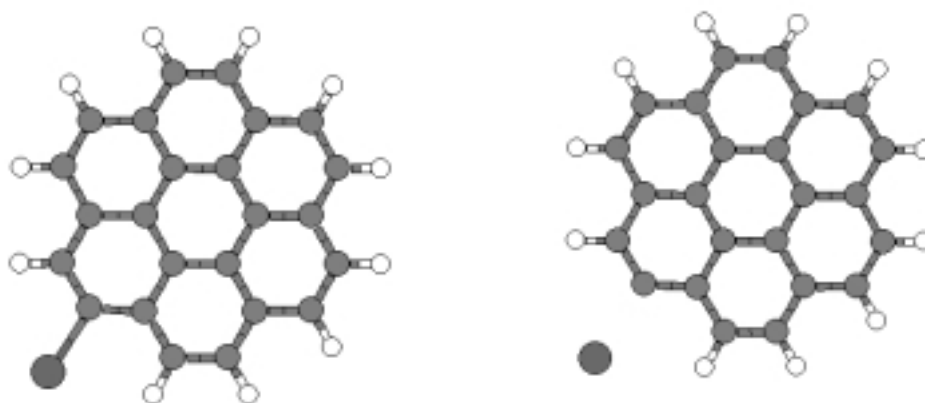


図 3.9: $C_{24}H_{11}I$ の引き抜き^{25 26}

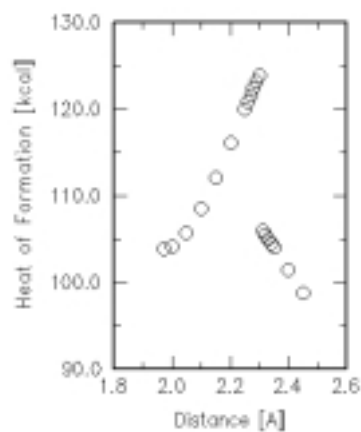


図 3.10: $C_{24}H_{11}I$ の引き抜き時の生成熱の変化²⁷

距離 2.3Å の時活性化エネルギーから距離 2.31Å の時活性化エネルギーをひいた値 $E_{act}=17.944$ (Kcal/mol) となった。[1] 3.2 章で得た $C_{24}H_{12}$ クラスタにヨ

²⁴/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/HIKINUKI/H11I-1 ~ 6.out

²⁵/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/C24HIK11.eps

²⁶/home9/students/t-abe/tex/u98t-ab/eps/C24HIK13.eps

²⁷/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/C24HIK1G.eps

ヨウ素をドーブする時の $E_{act}=46.230$ Kcal/mol より低い事が解った。これからヨウ素ドーブに用いた温度より低い温度で $C_{24}H_{11}$ からヨウ素を引き抜く事が出来る。

3.7.2 $C_{54}H_{17}I$

計算には 2.1.5 章で紹介した反応座標の手法の計算を用いた。以下に $xmol$ の図とその時の生成エネルギーの変化をしめす。²⁸

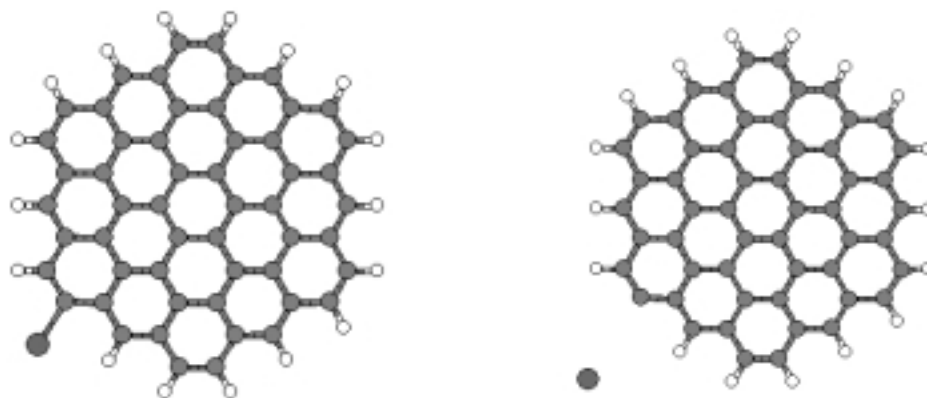


図 3.11: $C_{54}H_{17}I$ の引き抜き^{29, 30}

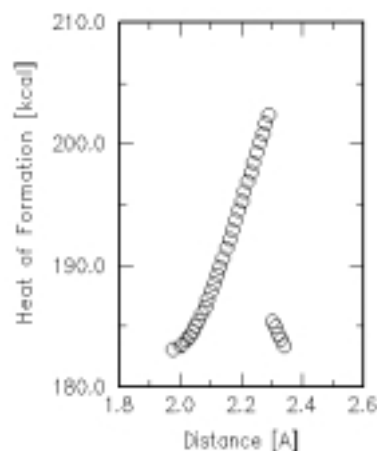


図 3.12: $C_{54}H_{17}I$ の引き抜き時の生成熱の変化³¹

距離 2.29 Å の時活性化エネルギーから距離 2.30 Å の時活性化エネルギーをひいた値 $E_{act}=17.037$ Kcal/mol となった。[1] 3.6.1 章で求めた $C_{24}H_{11}$ からヨウ素を引き抜いた時の $E_{act}=17.944$ Kcal/mol とほぼ同じ値がでた。以上から炭素クラスターからヨウ素を引き抜くのは容易に出来ると考えられる。

²⁸/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C54/HIKINUKI/C54H17I-1 ~ 10.out

²⁹/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/C54HIKI.eps

³⁰/home9/students/t-abe/tex/u98t-ab/eps/C54HIKI2.eps

³¹/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/C54HIKG.eps

3.8 SADDLE 計算の結果

2.1.9 章で紹介した SADDLE 計算を行った。³²以下に使用したキーワードを示す。

T=5.0D PM3 GEO-OK SADDLE UHF PRECISE XYZ

計算には $C_{24}H_{12}$ とヨウ素を用いた。また 2.1.6 章で紹介した鞍点最適化構造の計算を SADDLE 計算で得た構造に対して行った。以下に xmol の図を示す。³³

³⁴

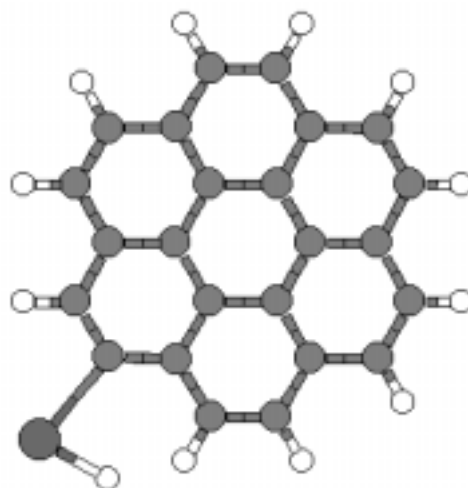


図 3.13: $C_{24}H_{12}I$ の SADDLE 計算の鞍点最適化構造³⁵

図 3.13 は修士論文 八木 (1998) で報告があった構造である。DRC 計算がうまくできなかったが、この計算から実際の反応の様子を考えて見たところ、C-H-I の構造をとらずに反応するのではないかと考えられる。これは生成エネルギーが 179.747 Kcal/mol となり 3.2 章でえた生成エネルギー 124.885 Kcal/mol より大きく C-H-I の構造の反応がより困難だと考えられるからである。

³²/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/SADDLE/C24I-1.dat

³³/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/SADDLE/C24I-1.out

³⁴/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/SADDLE/C24ITS.out

³⁵/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/C24ITS.eps

3.9 SADDLE 計算の振動解析計算の結果

2.1.7章で紹介した振動解析の計算を行った。³⁶

以下に使用したキーワードを示す。

T=5.0D GNORM=0.1 PM3 GEO-OK FORCE LET ISOTOPE PRECISE

この時基準振動数の内 1 つだけ負の値 (実際には虚数をあらわしている) が出ている。そのためこの構造が遷移状態であると確認できた。

しかしこの時ヨウ素はこの負の値 (実際には虚数をあらわしている) の基準振動数に寄与していない。

ゆえにこの状態にはならずヨウ素は水素を引き抜いていると考えられる。

以下に虚の基準振動モード 1A' の時のエネルギーの寄与しているものを示す。

VIBRATION	1 1A'	ATOM PAIR	ENERGY CONTRIBUTION	RADIAL
FREQ.	-439.31	C23 -- C24	16.4% (-79.0%)	2.2%
T-DIPOLE	1.2180	C 7 -- C 8	13.1%	0.2%
TRAVEL	0.0928	C 7 -- C24	11.0%	28.7%
RED. MASS	15.3157	C 1 -- C 7	10.1%	16.2%

³⁷

また虚の基準振動モード 1A' のときの振動のベクトルの向きと xmol の図を以下に示す。

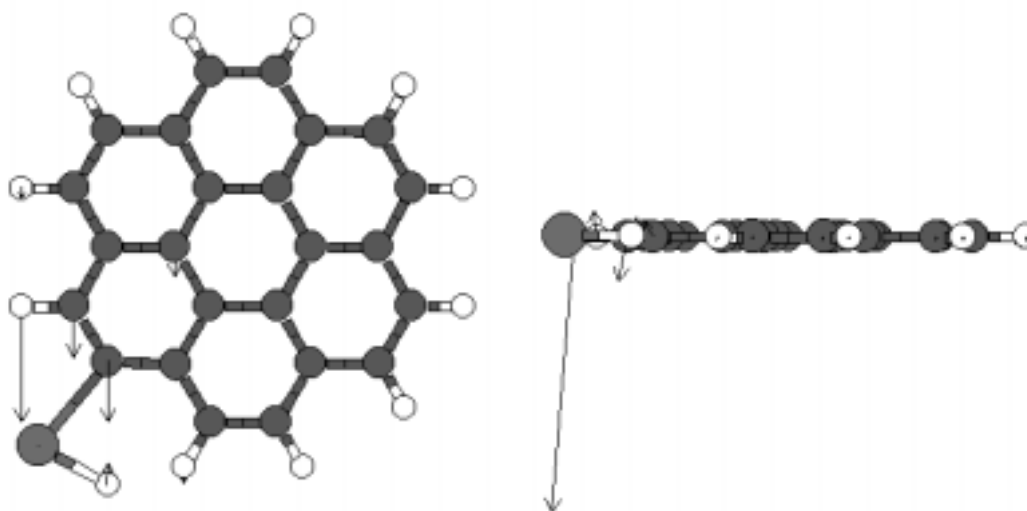


図 3.14: $C_{24}H_{12}I$ の SADDLE 計算の遷移状態³⁸

³⁶/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/SADDLE/FORCE/C24IFORCE.dat

³⁷/home9/students/t-abe/mopac/graphite/I/C24/SADDLE/FORCE/C24IFORCE.out

³⁸/home9/students/t-abe/tex/u99t-ab/eps/SADFORCE1.eps

第 4 章

まとめ

炭素クラスターとヨウ素の遷移状態の構造が確認できた。

炭素クラスターの端の方で炭素とヨウ素が反応する構造をとる。この時の水素とヨウ素が振動していることから反応していることがわかった。また C-H-I 結合するのではなくヨウ素が炭素に結合することで水素を引き抜くことができているのではないかと考えられる。

しかし反応が困難な吸熱反応であり 46.30 Kcal/mol のエネルギーが必要な事を確認した。

また炭素クラスターにヨウ素を終端に結合させた時容易に (17.03 kcal/mol) ヨウ素は引き抜くことができることが確認できた。

今後の課題としてヨウ素原子の質量に負けない一回り大きな炭素クラスターでの動的反応座標 (DRC) の計算が必要である。

また他の可能性も考えられる。炭素クラスター 2 枚の間にヨウ素分子をはさみ安定することができるかどうか。

以上の点が今後の課題となる。

第 5 章

付録

1,mopac の実行方法

- flex で実行する時
/home8/mopac97/mopac40.exe 入力ファイル名 (.dat は除く) また mopac40.exe のほかに 80,120,200 がある。計算する原子数によって使用する数を変える。
- rope で実行する時
/local2/mopac97/mopac40.exe 入力ファイル名 (.dat は除く) また mopac40.exe のほかに 80,120,200 がある。計算する原子数によって使用する数を変える。
- cone で実行する時
/home3/lab-work/mopac97/mopac40.exe 入力ファイル名 (.dat は除く) また mopac40.exe のほかに 80 がある。計算する原子数によって使用する数を変える。
- wire で実行する時
/usr/local/mopac/mopac97/mopac100.exe 入力ファイル名 (.dat は除く) また mopac40.exe のほかに 80 がある。計算する原子数によって使用する数を変える。
- windous で実行する時
ドスプロンプトで入力ファイルのあるディレクトリで行なう。
mopac2000a 入力ファイル名 (.dat は除く)

2、バッチファイルの作り方

連続させて計算をさせるときには同時に計算させるのではなくひとつひとつ順番に行った方が計算が速い、そのためバッチファイルを作る。ここでは例として flex で実行する時のバッチファイルを示す。

```
#!/bin/csh
nice +10
/home8/mopac97/mopac80.exe 入力ファイル名(.dat は除く)
/home8/mopac97/mopac80.exe 入力ファイル名(.dat は除く)
/home8/mopac97/mopac80.exe 入力ファイル名(.dat は除く)
/home8/mopac97/mopac80.exe 入力ファイル名(.dat は除く)
/home8/mopac97/mopac80.exe 入力ファイル名(.dat は除く)
```

以上のようになる。

また作ったバッチファイルは以下のコマンドで実行する。

- % chmond 755
- % batch j filename(バッチファイル名)

第 6 章

謝辞

本研究及び論文作成にあたり、熱心に御指導、御鞭撻をいただいた指導教官である齋藤理一郎助教授に心より御礼の言葉を申し上げます。

また、本研究を進めるにあたり、熱心な御指導と様々な御助言をいただいた木村忠正教授、湯郷成美助教授、一色秀夫助手に御礼の言葉を申し上げます。

また、研究活動をともにし、御助言をいただいた平原勝久氏、に深謝いたします。

そして、数々の御援助、御助言をいただいた松尾竜馬氏、沼知典氏、はじめ木村・齋藤・湯郷研究室の大学院生、卒研究生の方々に感謝致します。

最後に、事務業務をして頂いた山本純子さんに感謝致します。

参考文献

- [1] 化学便覧 応用編, (1980)
- [2] Effect of Iodine Treatment on Carbonization of Coal Tar Pitch Eiichi Yasuda, Hisashi Kajiura and Yasuhiro Tanabe TANSO (1995) No.170 286-289
- [3] Stabilization of Pitch Derived Ultrafine Particles by Iodine Treatment Hisashi Kajiura, Yasuhiro Tanabe, Masaya Kodama and Eiichi Yasuda TANSO (1996) No.174 201-203
- [4] ドナー及び、アクセプター型ドーブ微小黒鉛
クラスターの電子状態八木 将志、(1998)、修士論文
- [5] 分子軌道法 MOPAC ガイドブッカー 2 訂版一、
平野 恒夫 ・ 田辺 和俊編, (1994)
- [6] モリソンポイド 有機化学 (上) 第 6 版,
R.T.MORRISON ・ R.N.BOYD 著、(1994)