

GRRM 法によるリン多原子系の異性体探索

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

○勝野 直也¹, 高田谷 吉智², 山門 英雄¹, 大野 公一^{3,4}

[序] 従来 4 原子以上では不可能とされてきた化学反応経路の自動探索が、2004 年に大野、前田により開発された GRRM 法[1]により可能となった。今回、GRRM 法を用いることで、リンの多原子系の異性体、解離生成物及びそれらの間の反応経路の探索を行った結果について報告する。

[方法] リンの構造として、正四面体構造の P₄ が知られているが、今回はリン多原子系(P₄、P₈、P₁₆)について、探索を行った。探索には GRRM11[2]を用い、ポテンシャルエネルギー計算は B3LYP/6-31G* レベルで行った。

[結果と考察] 図 1 に、P₄、P₈(どちらも LADD=3 で探索、LADD は非調和下方歪み(ADD)の大きい経路を何番目まで辿るかの指定)の各 EQ(平衡構造)の相対エネルギーと構造の関係を示す。各構造中に示されている最安定の構造を相対エネルギーの基準とした。

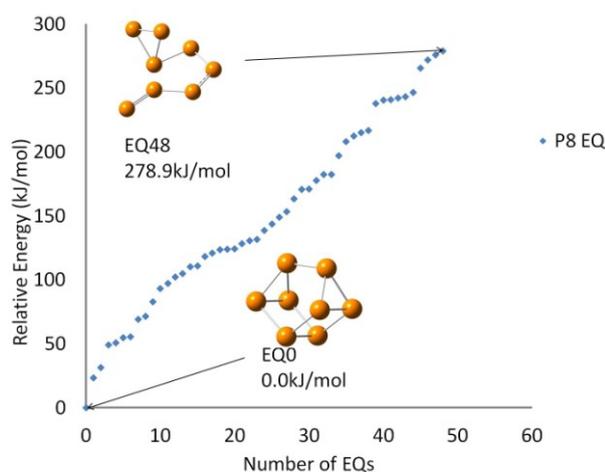


図 1-a P₈の相対エネルギーと構造

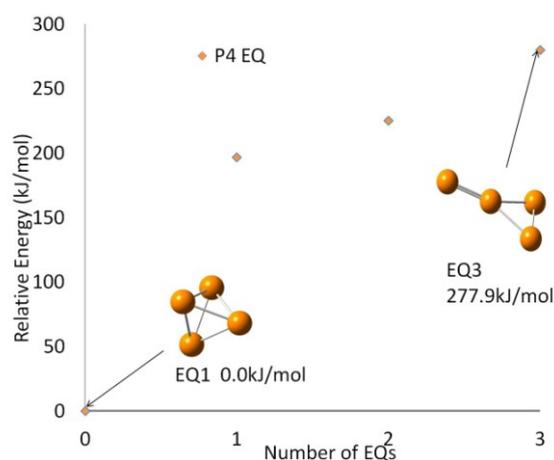


図 1-b P₄の相対エネルギーと構造

P₈ の最安定構造の対称性は C_{2v} であり、エネルギー分布は階段状になった。過去の研究[3]では、P₈ で EQ0 と同等の構造が探索されている。どちらの構造も、最安定構造と最も不安定な構造のエネルギー差は 300 kJ/mol 以内であり、LADD=3 での探索では異性体は熱領域(0~150 kJ/mol)、光領域(150~300 kJ/mol)で全て見つかった。

P₄ での最安定構造は実際に知られている正四面体型の白リン構造であったが、P₈ においては正四面体構造は得られなかった。LADD の値を大きくするか、全面探索を行えば、求められると考えられる。

[1]K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 277(2004); S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem.* **A109**, 5724 (2005); K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem.* **A100**, 8933(2006).

[2]K. Ohno, Y. Osada, S. Maeda, K. Morokuma, 14th *Rironkagaku-Toronkai*, (2011), 2D1b.

[3]R. O. Jones, G. ganteför, S. Hunsicker, P. Pieperhoff, *J. Chem. Phys.* **103**, 22(1995)