

分子集団の構造と反応の探索： アセチレン分子集合体

量子化学探索研・東北大院理・
和歌山大システム工

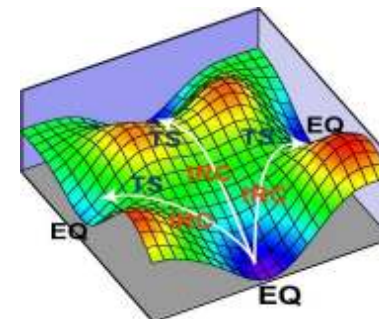
○大野 公一・沖卓人・山門英雄

量子化学探索

量子化学の予言性を利用して未知の化学を探索する

- ・ 量子化学計算で求められるポテンシャル表面の解析
- ・ 原子集団の構造と反応の探索 (GRRM:ADDF-AFIR)
- ・ 分子集団の構造と反応の探索

今回の課題: アセチレン分子集団の構造と反応



計算レベル

- ・ 構造最適化 B3LYP-D3/cc-pVDZ (opt=very tight, Ultra Fine Grid)
- ・ 反応経路探索 B3LYP-D3/6-31G(d) GRRM/ADDF

計算プログラム

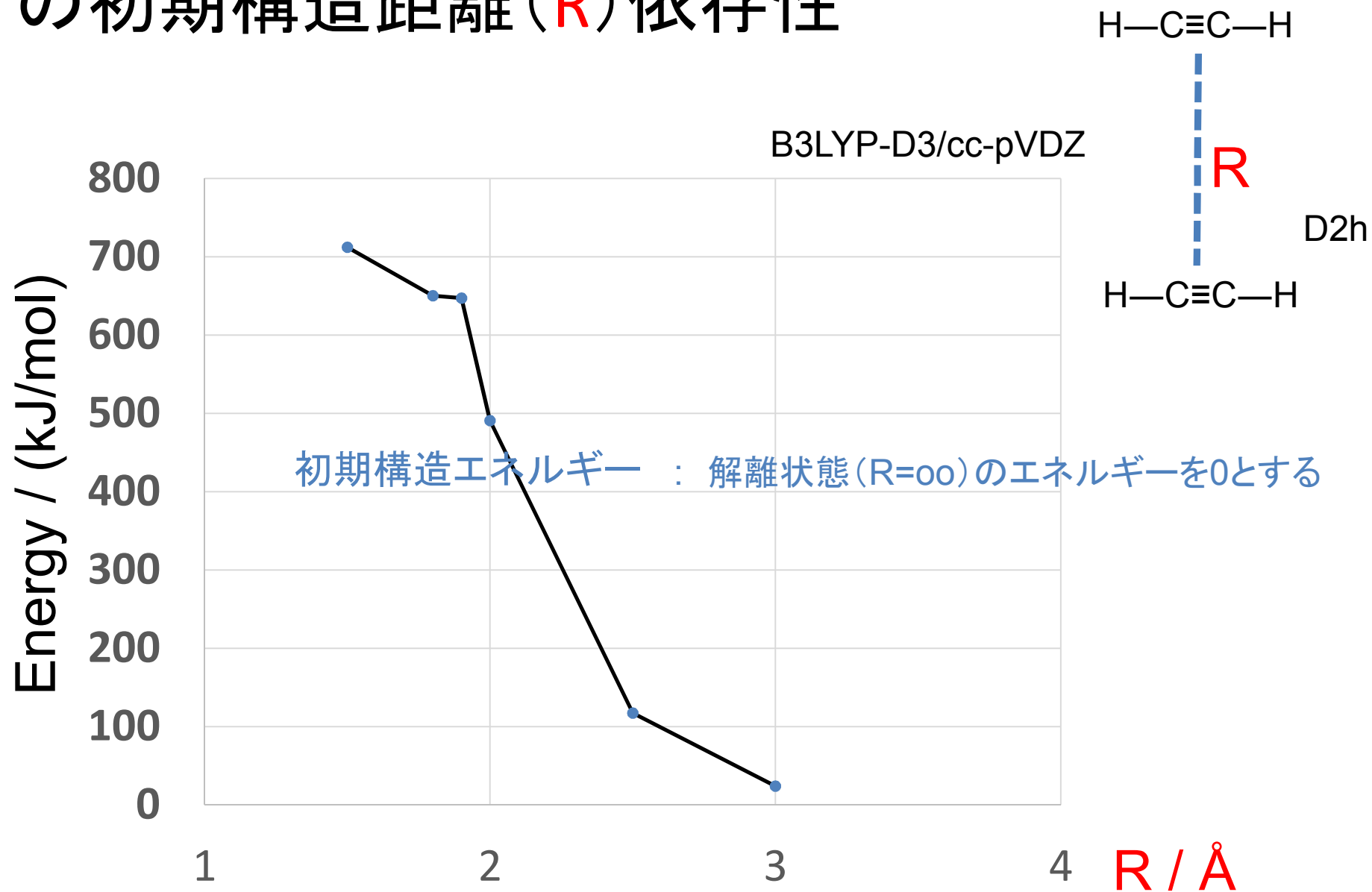
- ・ 電子状態計算: G09
- ・ 構造最適化/反応経路探索: GRRM14

対象

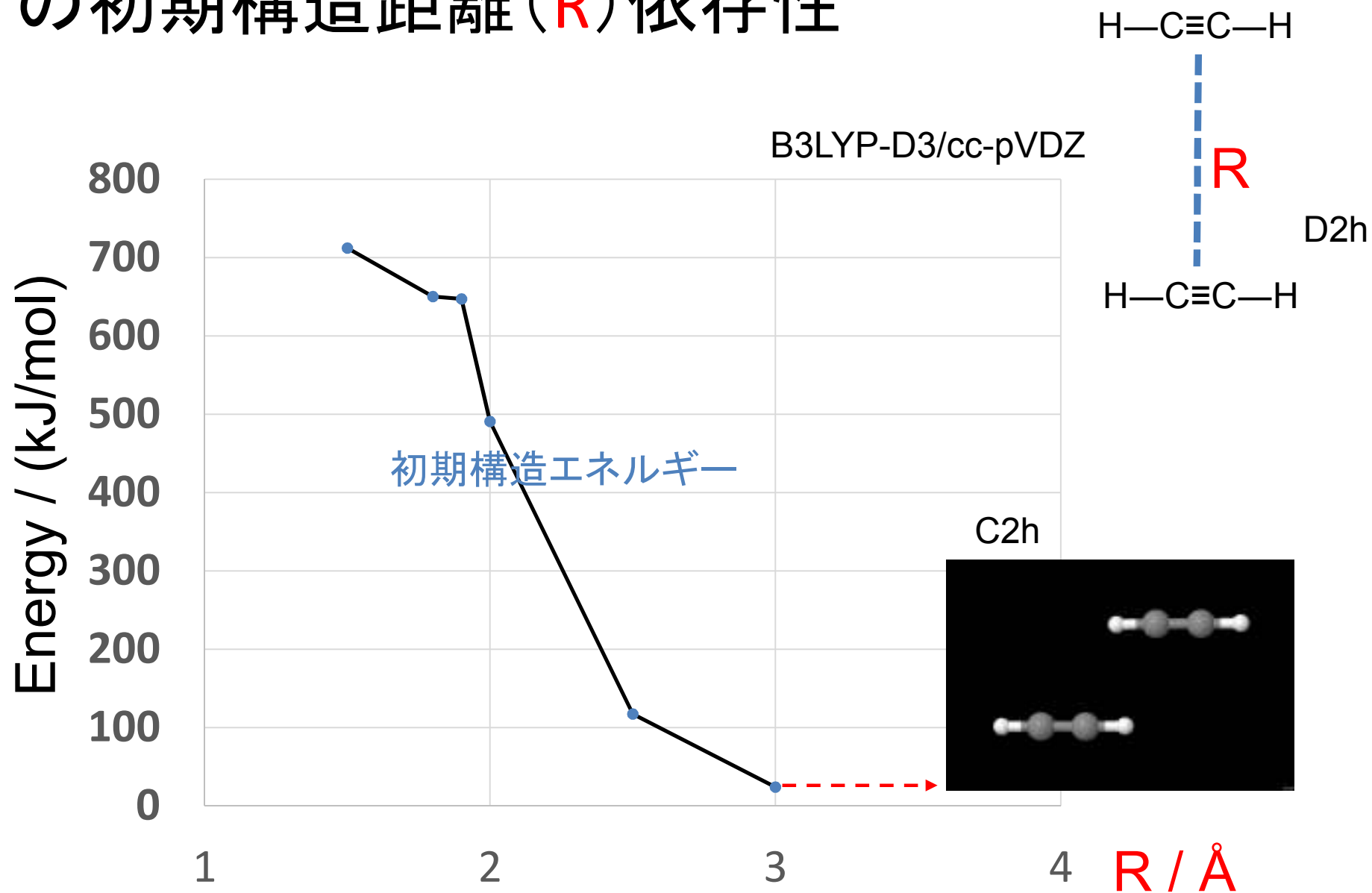
- ・ アセチレン2量体
- ・ アセチレン3量体
- ・ アセチレン4量体



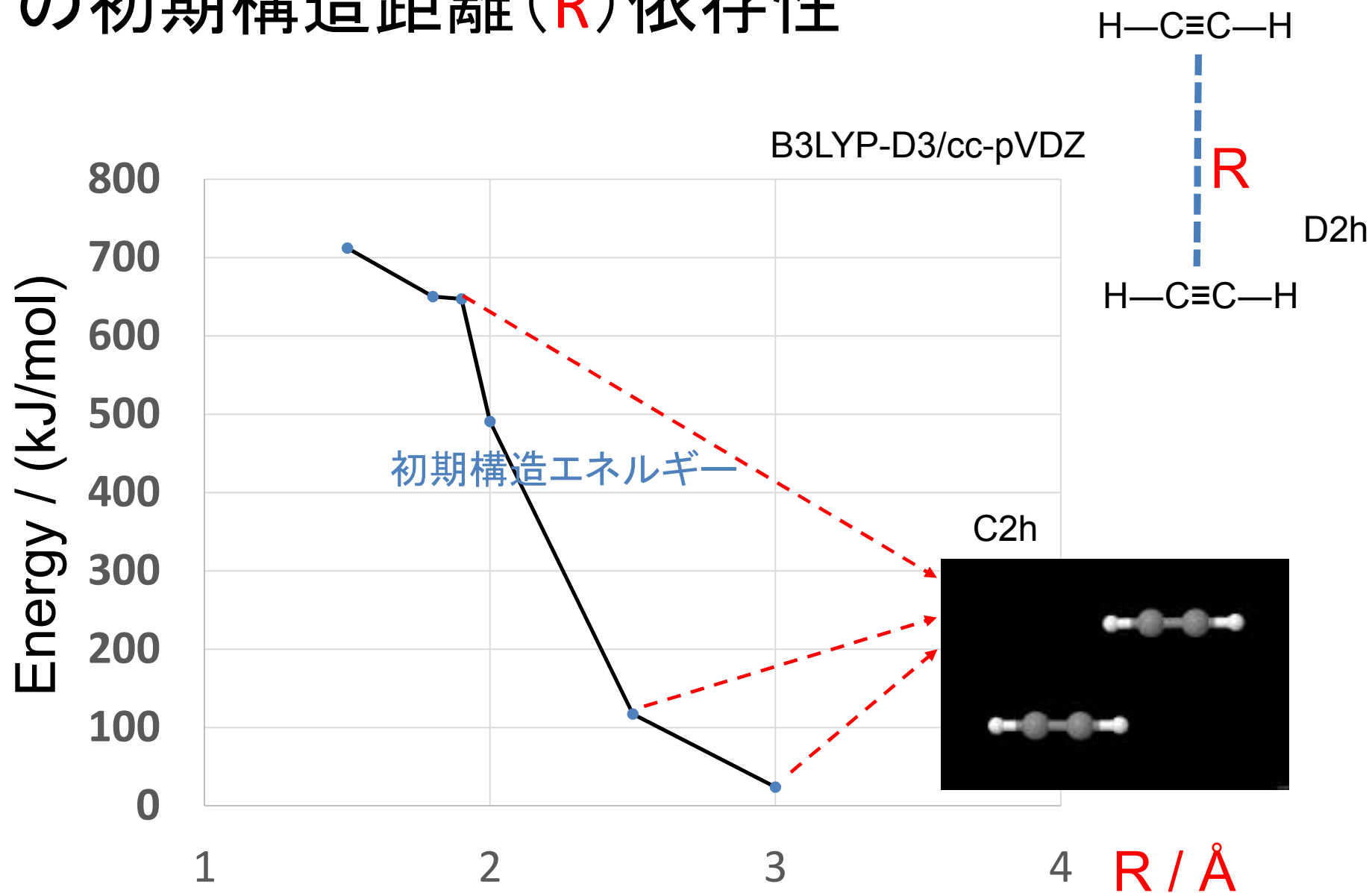
アセチレン2量体の構造最適化(平行配置)の初期構造距離(R)依存性



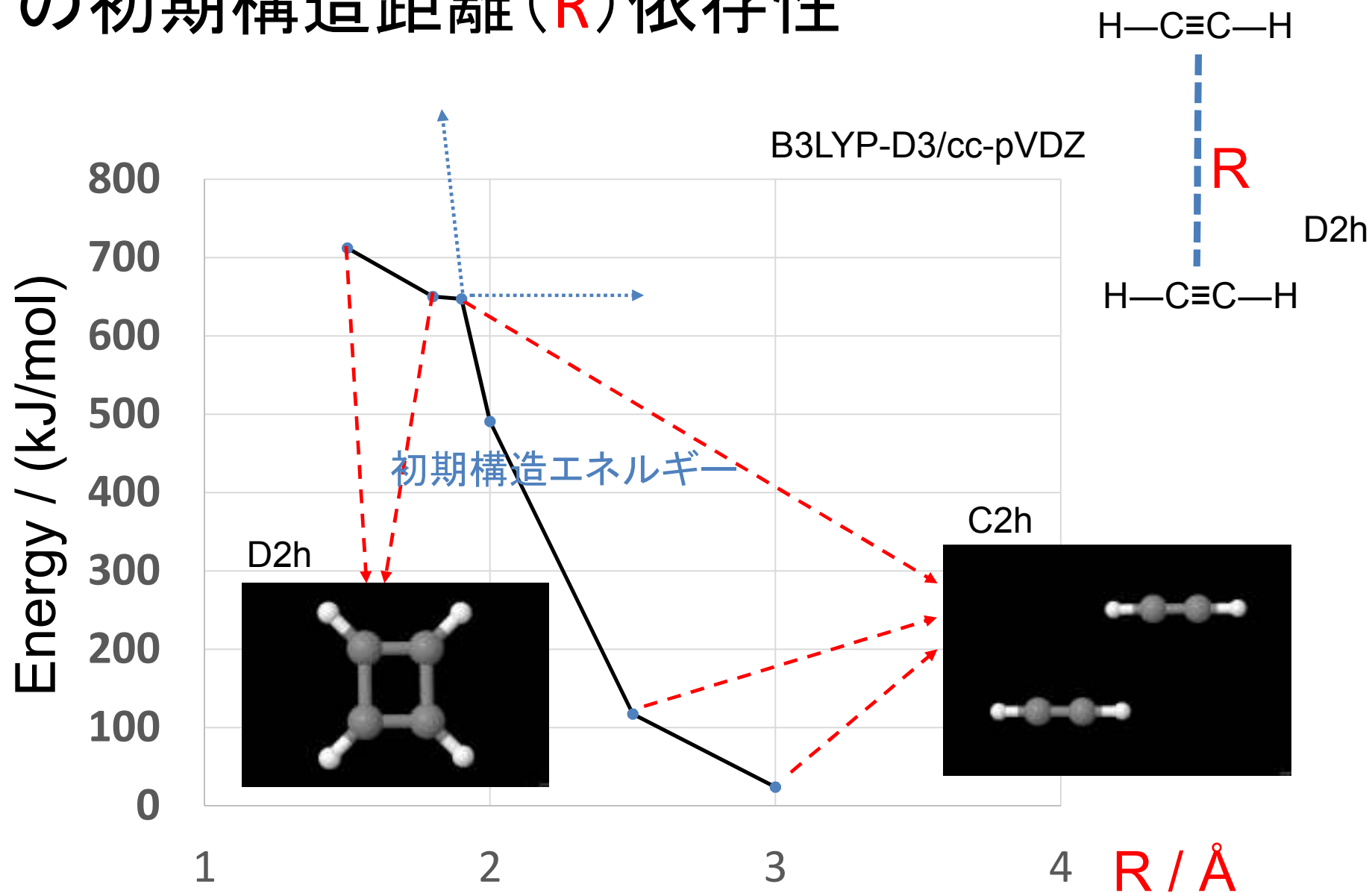
アセチレン2量体の構造最適化(平行配置)の初期構造距離(R)依存性



アセチレン2量体の構造最適化(平行配置)の初期構造距離(R)依存性

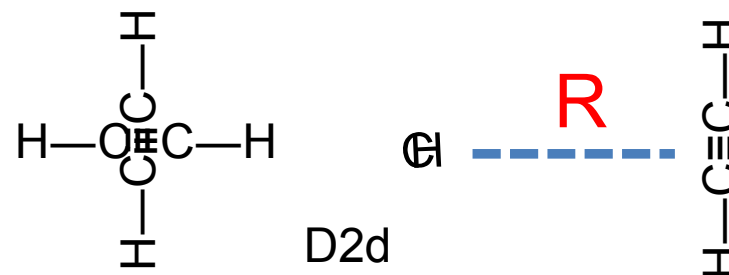


アセチレン2量体の構造最適化(平行配置) の初期構造距離(R)依存性

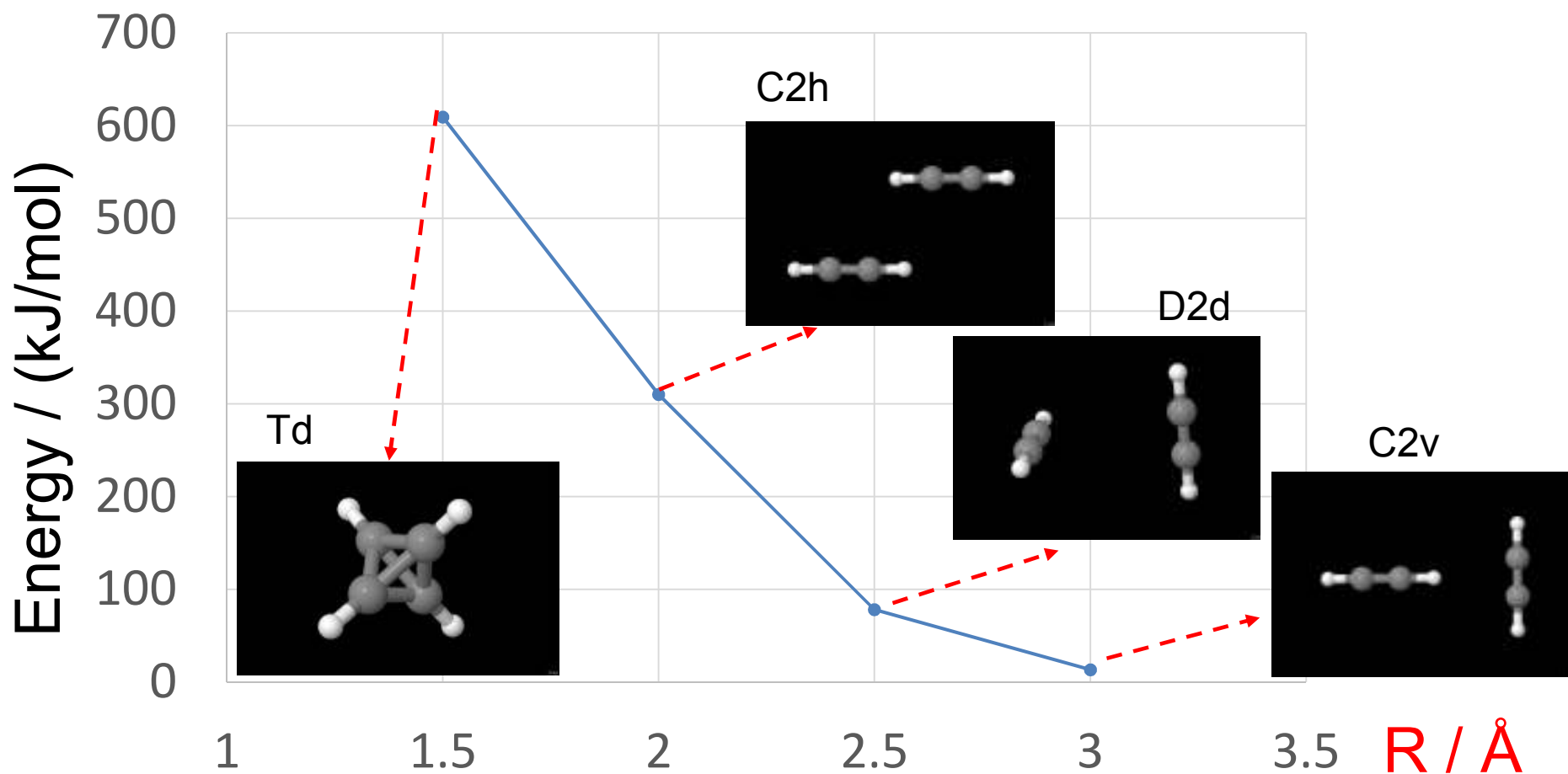


アセチレン2量体の構造最適化(十字配置)

初期構造 (R) 依存性の検討

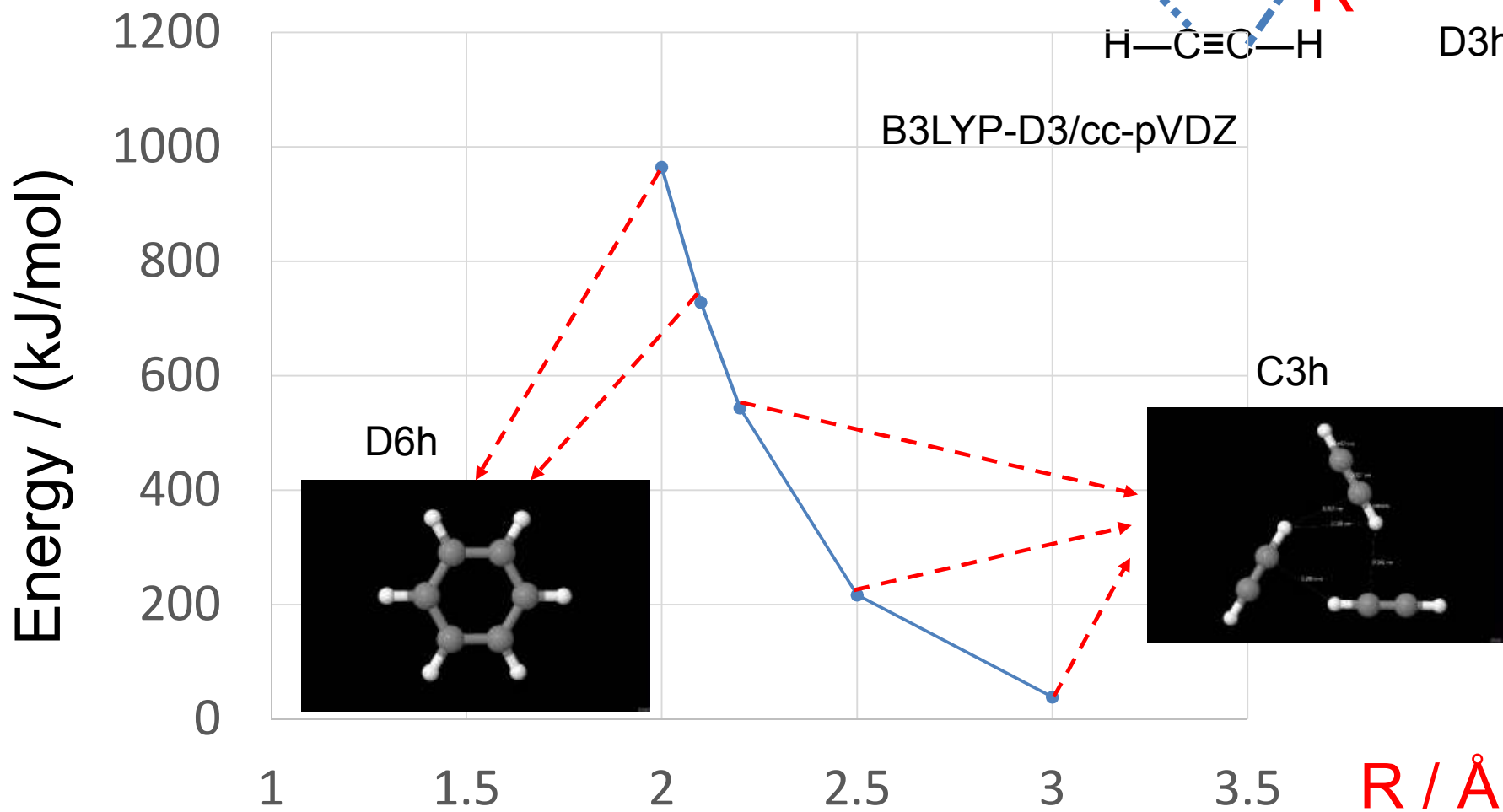
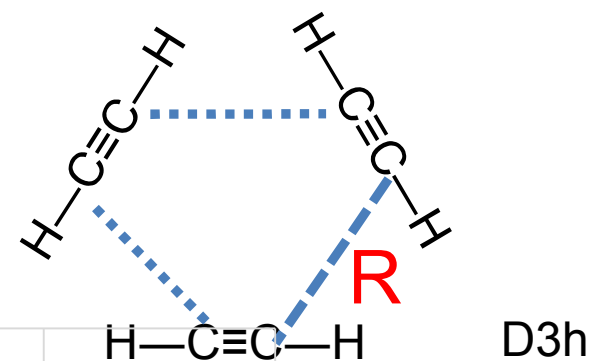


B3LYP-D3/cc-pVDZ



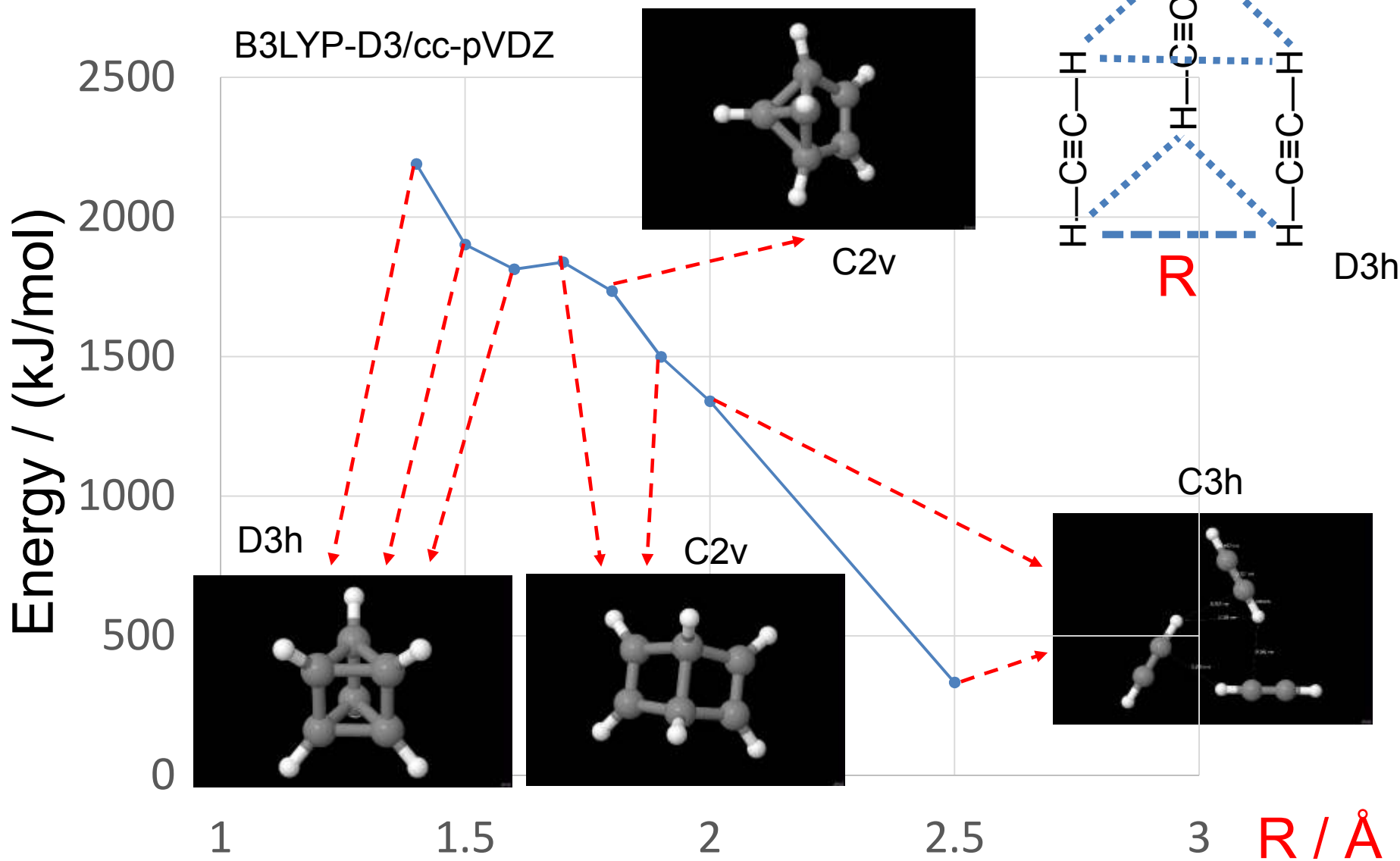
アセチレン3量体の構造最適化(平面三角配置)

初期構造(R)依存性の検討



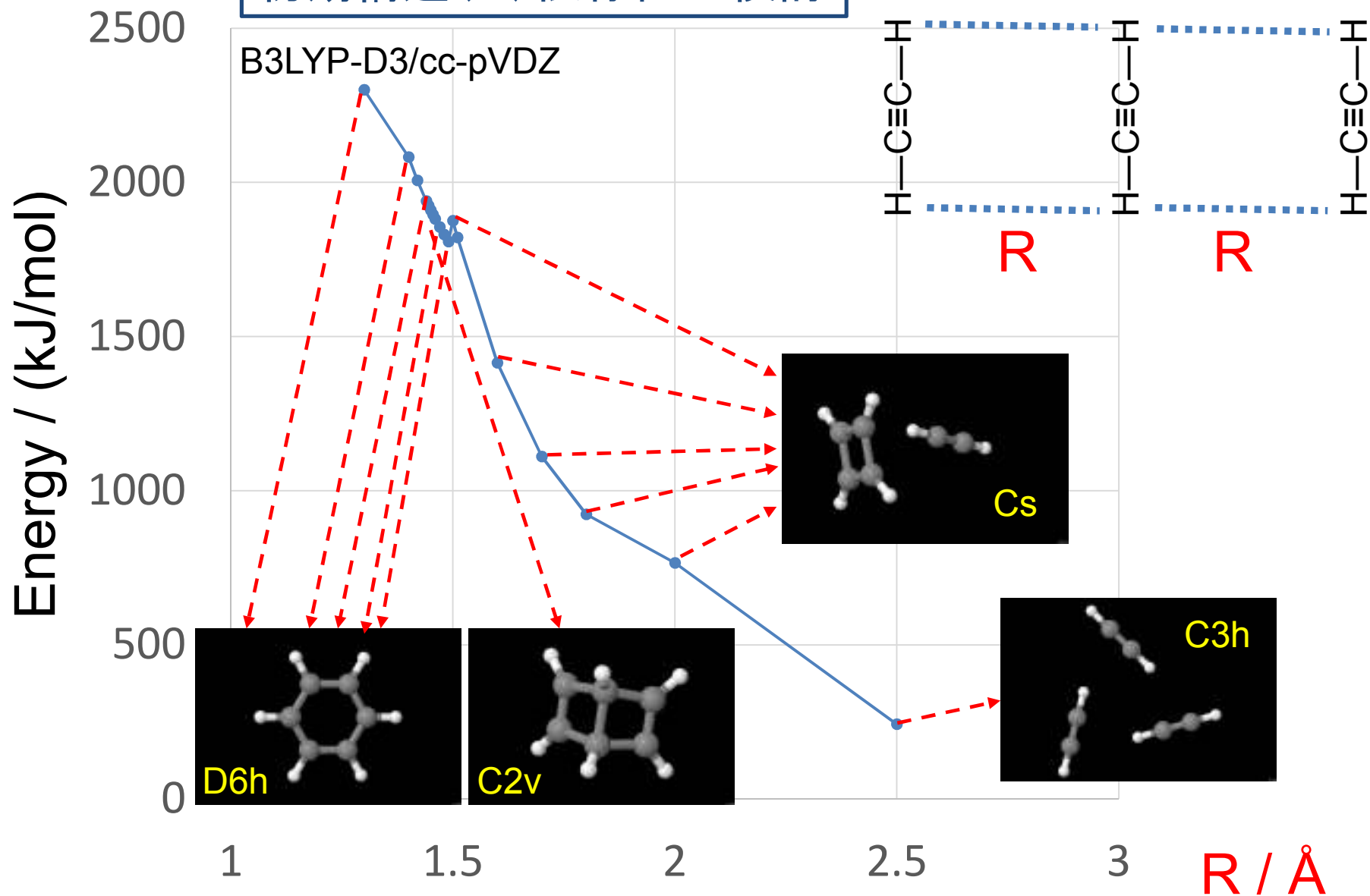
アセチレン3量体の構造最適化(三角柱配置)

初期構造(R)依存性の検討



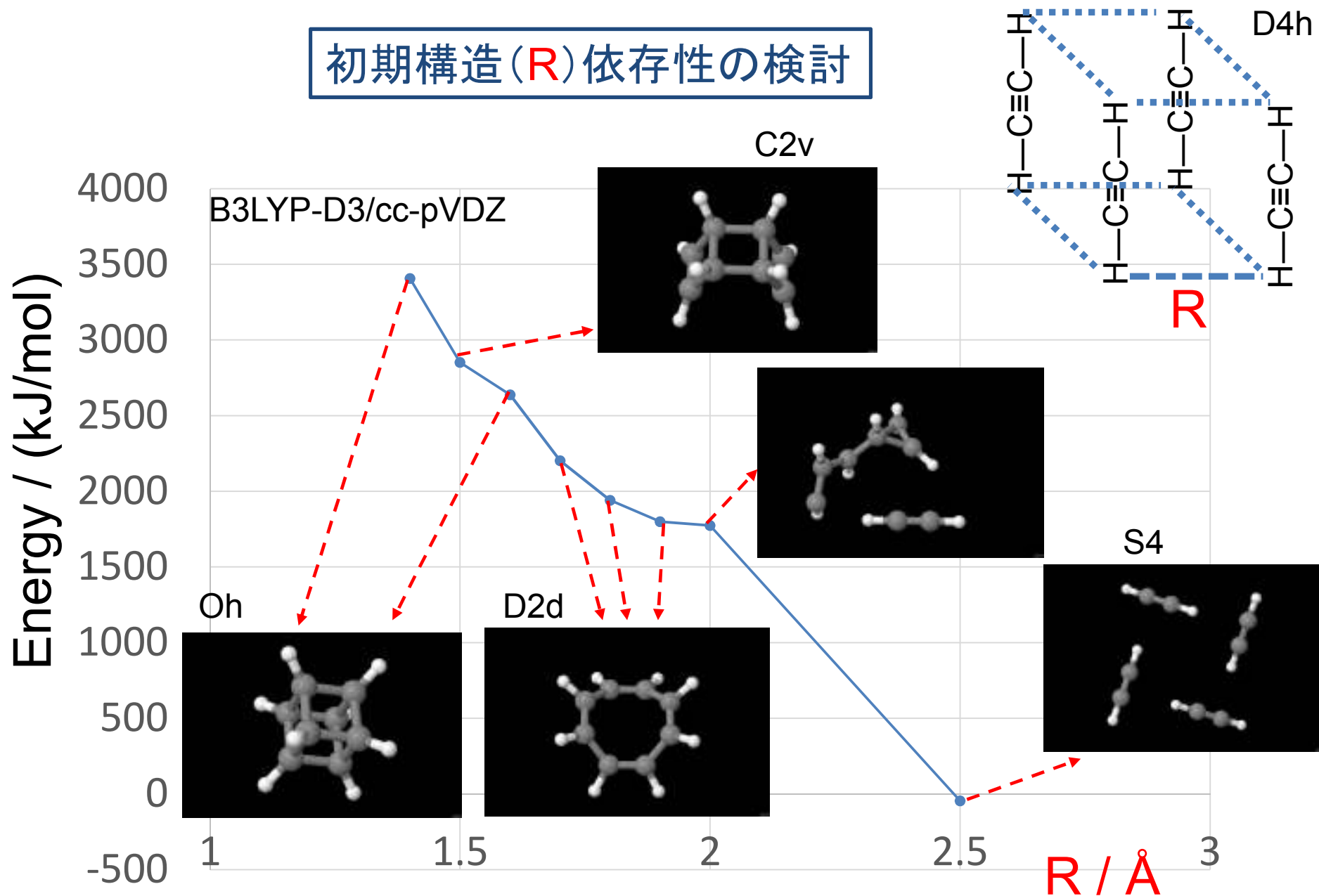
アセチレン3量体の構造最適化(梯子型平面平行配置)

初期構造(R)依存性の検討



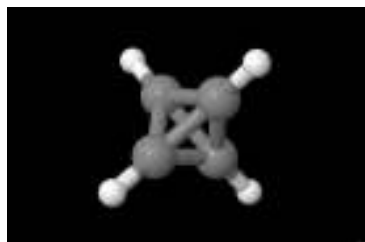
アセチレン4量体の構造最適化(4角柱配置)

初期構造 (R) 依存性の検討

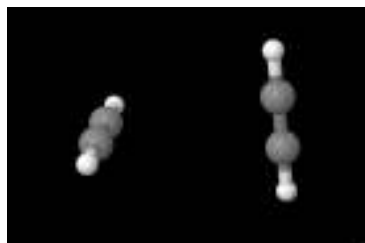


Di-Acetylene / Acetylene-Dimer

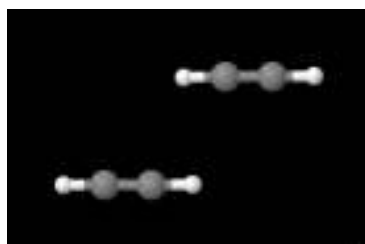
B3LYP-D3/cc-pVDZ



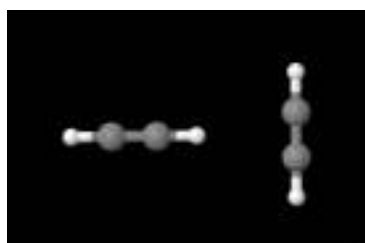
Td 44.85 kJ/mol



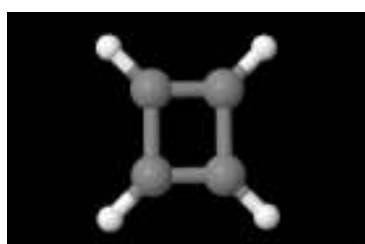
D2d -2.92 kJ/mol



C2h -10.24 kJ/mol

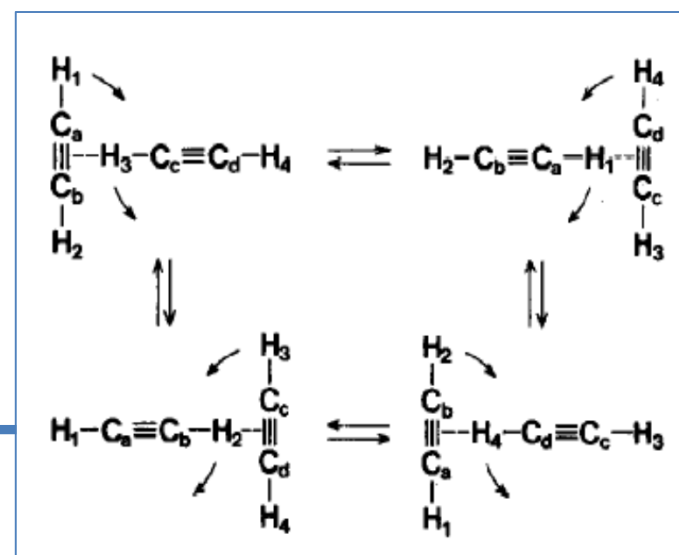


C2v -11.00 kJ/mol



D2h -59.39 kJ/mol

Experiment



Y. Ohshima, Y. Matsumoto, M. Takami, K. Kuchitsu,
Chem. Phys. Lett. 147, 1 (1988)

Tri-Acetylene / Acetylene-Trimer

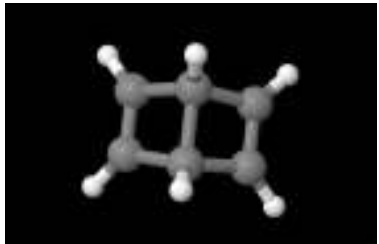
B3LYP-D3/cc-pVDZ



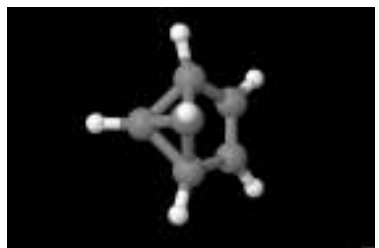
C3h -31.02 kJ/mol



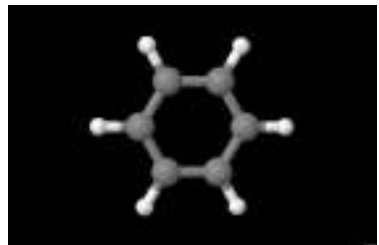
D3h -196.65 kJ/mol



C2v -352.68 kJ/mol

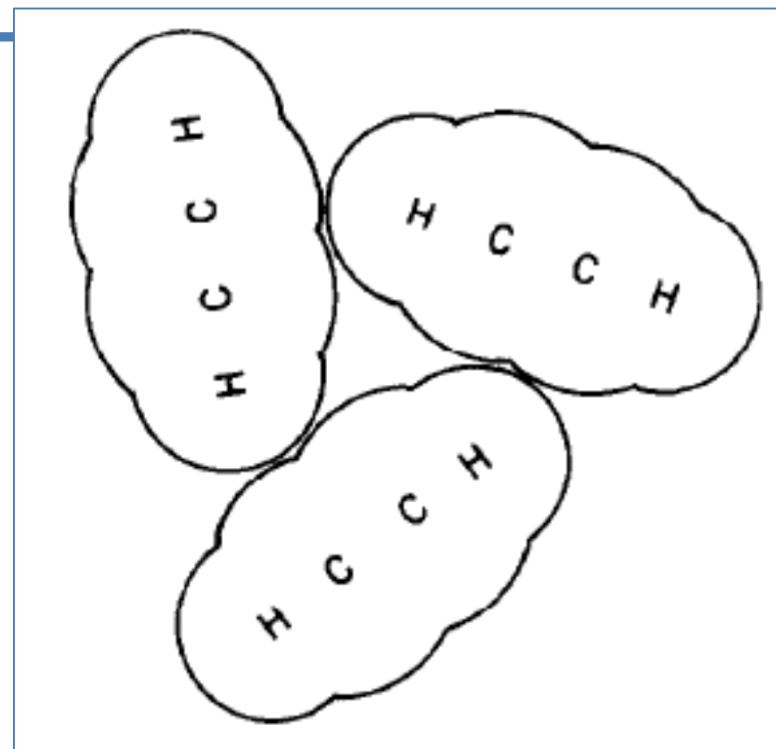


C2v -364.80 kJ/mol



D6h -704.61 kJ/mol

Experiment



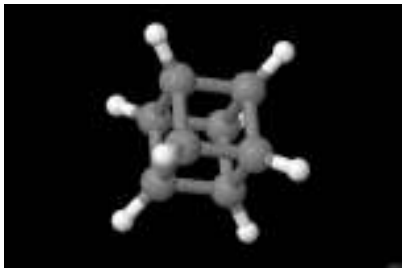
D. Prichard, J.S. Muenter, B.J. Howard,
Chem. Phys. Lett. 135, 9 (1987).

Tetra-Acetylene / Acetylene-Tetramer

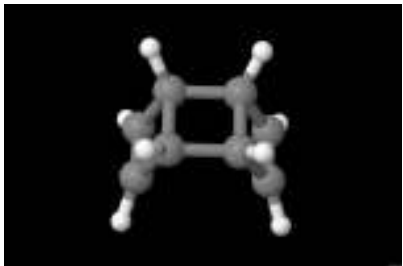
B3LYP-D3/cc-pVDZ



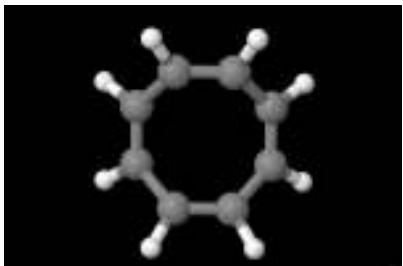
S4 -46.05 kJ/mol



Oh -408.87 kJ/mol

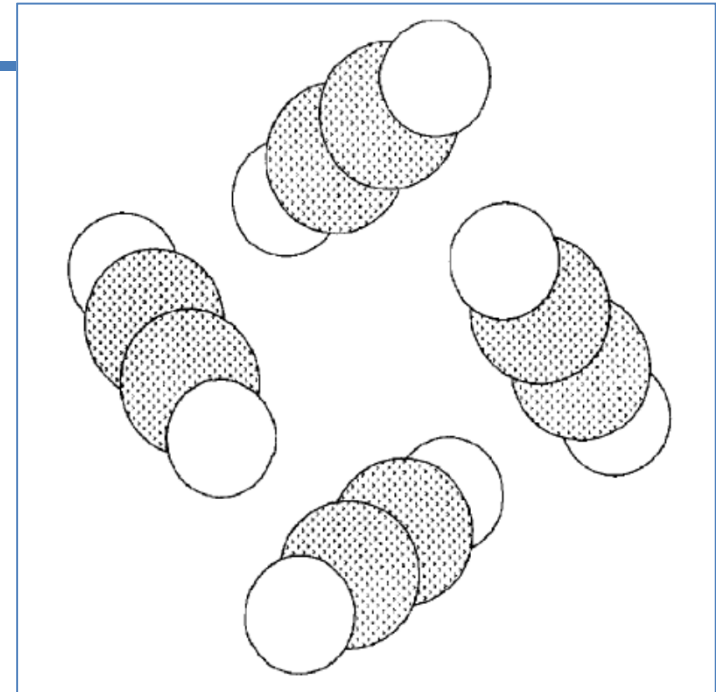


C2v -512.65 kJ/mol



D2d -736.66 kJ/mol

Experiment



G.W. Bryant, D.F. Eggers, R.O. Watt,
Chem. Phys. Lett. 151, 309 (1988).

まとめ

- アセチレン分子集団の構造最適化過程を、種々の初期配向・初期分子間距離で調査
- 生成物が初期配向・初期分子間距離に依存
- 初期分子間距離が大きいと、van der Waalsクラスターに収束
- 初期分子間距離が約2 Å以内になると、分子間で反応し、種々の多量体分子が生成
- バリヤーなしの分子間反応が多数得られた
- 超高圧力化や高エネルギー衝突過程でのバリヤーレス反応として注目される

A view in Sapporo

