

## 1P115 GRRM 法によるリンを含む化合物の異性体探索

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

○勝野 直也<sup>1</sup>, 高田谷 吉智<sup>2</sup>, 山門 英雄<sup>1</sup>, 大野 公一<sup>3,4</sup>

### Global reaction route mapping of phosphorus compounds by the SHS method

(Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.<sup>1</sup>, Graduate School of Systems

Engineering, Wakayama Univ.<sup>2</sup>, Institute for Quantum Chemical Exploration<sup>3</sup>, Grad. Sch. Sci. Tohoku Univ.<sup>4</sup>)

Naoya Katsuno<sup>1</sup>, Yoshitomo Kodaya<sup>2</sup>, Hideo Yamakado<sup>1</sup>, Koichi Ohno<sup>3,4</sup>

[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 8 原子系と、リン酸について、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 P<sub>4</sub> が知られているが、今回はリン 8 原子系について、NRUN(乱数を用いて原子をある範囲内にばらまいて構造最適化をする際、自動発生させる初期構造の数の指定)を 30、LADD(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)を 3 にして探索を行った。リン酸については、NRUN を 75 にして全面探索を行った。いずれの場合も探索には 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] 図 1 に、リン 8 原子系について得られた平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)を示す。そのうち、最も安定な構造は EQ10 であり、図中に示したエネルギーの値は、最安定構造からの相対値である。正四面体を 2 つ含む構造は見られなかった。

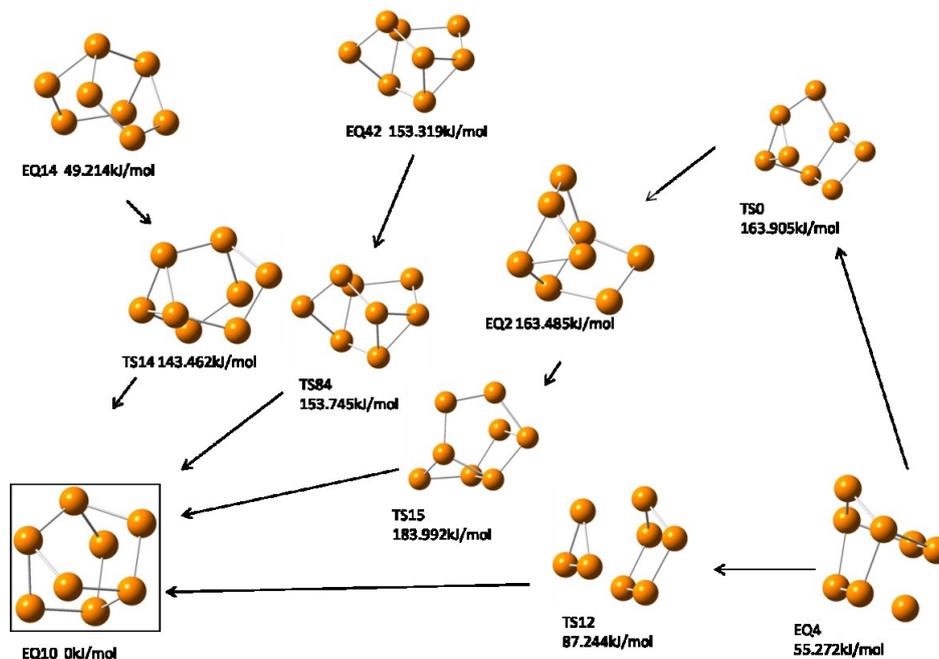


図 1 リン 8 原子系の最安定構造 EQ10 とその周りの構造

図2に、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ について探索されたEQとTS構造を示す。そのうち、最も安定な構造は四面体構造のリン酸EQ51である。この構造はよく知られているリン酸の構造であり、この構造が自動的に求められた。

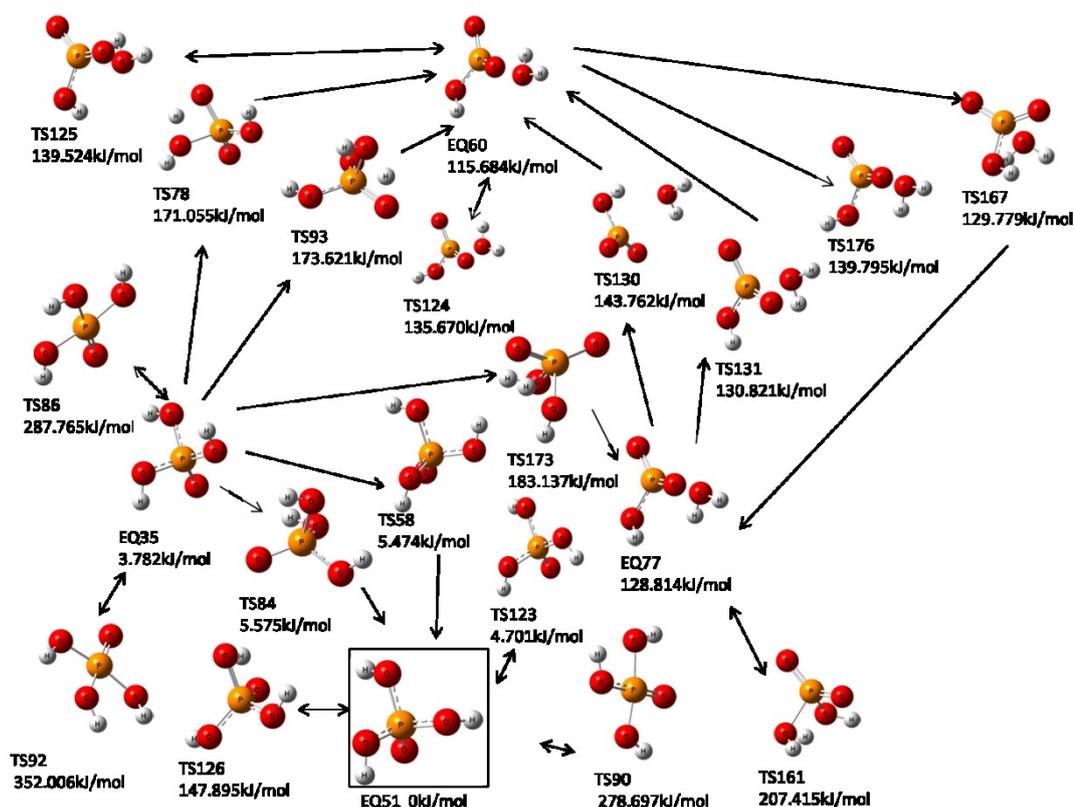


図2 リン酸の最安定構造周りの構造(計算中)

[考察] リン酸について得られたEQのいくつかは、水分子を含むクラスターを形成していることが見出された。実際のリン酸も加熱によって脱水反応を示すことが知られており、これらの構造と対応関係があると考えられる。

リン8原子系においては、白リン構造に対応する2組の正四面体を含む構造が得られなかったが、全面探索を行うか、またはLADDの値を更に大きくして探索すれば求められると考えられる。また、いくつかのTSのエネルギーが熱領域にあるので、実際に8原子系を加熱すると容易に構造が変化すると考えられる。

[結論]  $\text{H}_3\text{PO}_4$ について、最も安定な構造はEQ51の四面体構造であり、リン酸としてよく知られる構造である。また、水分子を含むクラスターを形成している構造がいくつか見られるが、これは実際の脱水反応と対応関係があると考えられる。

リン8原子系において、白リン構造は求められなかったが、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。また、いくつかのTSのエネルギーは熱領域に存在するので、加熱により容易に構造が変化すると考えられる。

[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.