

P₄分子多量体の系における P₄分子の相対配置の探索

○勝野 直也¹、山門 英雄²、大野 公一^{3,4}

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

[序] リンにはいくつかの同素体が存在し、白リンは正四面体の P₄分子が 6 個でユニットセルを作り、紫リンは、多数のリン原子が結合した巨大分子として知られている。以前の筆者らのリン多原子系の探索では白リンや紫リンに似た構造が探索されたが、P₄分子の集合構造は探索されなかった[1]。今回は大野、前田によって開発された GRRM 法[2]を用い、P₄分子の多量体の相対配置を求めた。

[方法] GRRM11[3]を使用し、分子集団の初期構造を乱数で自動的に 50 種類発生させる指定 (NRUN=50) および非調和下方歪み(ADD)の大きい経路を 2 番目まで辿る指定 (LADD=2) を用いて、P₄分子集団の構造探索を行った。P₄分子単量体の構造最適化およびエネルギー計算は、MP2/6-31G を用いた。また、新たに得られた平衡構造(EQ)のうち、P₄分子中の結合長が元の結合長の 1.2 倍を超えた場合には、それ以上の探索を省略した。今回の探索では EQ(平衡構造)のみが重要なので、オプションに EQonly を指定して TS の追跡を省略し、計算時間を短縮した。分子間の距離が長めになる可能性を考慮し、解離判定基準は UpDC=12, DownDC=12 に設定した。

[結果] 図 1(左)は 2 量体の P₄系、図 1(右)は 3 量体の P₄系の探索の結果である。

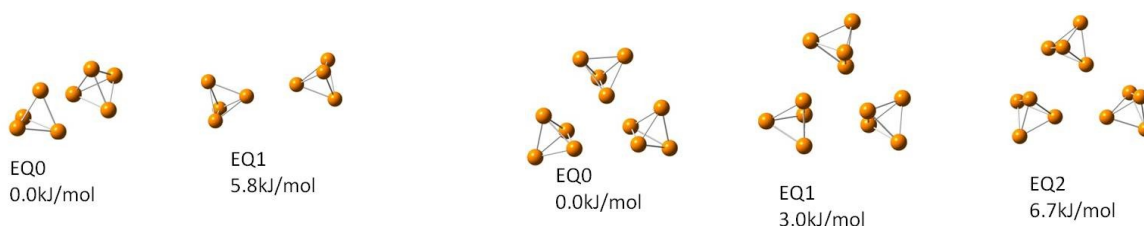


図 1 探索された P₄分子多量体の相対配置

2 量体の方では面に向かい合った構造(EQ0)や、頂点に向かい合った構造(EQ1)が得られた。また、3 量体の方では、面どうしで向かい合った構造(EQ0)、面と辺で向かい合った構造(EQ1)、頂点と面が向かい合った構造(EQ2)が得られた。2 量体と 3 量体の両方で、各 P₄分子の平均 PP 間結合距離は 2.48 Å であった。今後、P₄分子の数を増やした系で相対配置を探索し、実際の白リンの結晶構造と比較、検討を行っていく。

[1] 勝野直也、山門英雄、大野公一、日本化学会第 94 春季年会、(2014), 3PA-027

[2] 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).

[3] 大野公一、長田有人、前田理、諸熊奎治、第 14 回理論化学討論会、(2011), 2D1b.