

リンの同素体の探索:P₄分子集合系(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)○勝野 直也¹, 山門 英雄², 大野 公一^{3,4}Searching for allotrope of phosphor: aggregates of P₄ molecules(Grad. Sch. Sys. Eng., Wakayama Univ.¹, Fac. Sys. Eng., Wakayama Univ.², Institute for Quantum Chemical Exploration³, Grad. Sch. Sci. Tohoku Univ.⁴)Naoya Katsuno¹, Hideo Yamakado², Koichi Ohno^{3,4}

[序] リンには自然界にいくつかの同素体があり、正四面体型の P₄ 分子は白リン構造に該当し、多数のリン原子が結合した巨大分子は紫リンの構造として知られている。以前筆者らが行った P₄、P₈、P₁₆ の探索結果では、白リン構造や紫リン構造の一部に似た構造が探索されたものの P₈ や P₁₆ の探索で P₄ 分子が集合した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、乱数で自動的に発生させた P₄ 分子の集合状態を初期構造として、結合が切断された場合はその先を追跡しないようにし、分子集団の平衡構造を優先して探索することを試みた。

[方法] 化学反応経路自動探索プログラム GRRM11[3]を使用し、分子集団の初期構造を乱数で自動的に 30 種類発生させる指定 (NRUN=30) 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。ポテンシャルエネルギー計算は、Gaussian プログラムを使用し、2 次摂動論による MP2/6-31G レベルを指定して行った。初期構造を得るための P₄ 分子単量体の構造には、MP2/6-31G で構造最適化した P₄ 分子の構造(T_d 構造:PP 間距離 2.47 Å)を用いた。乱数で自動生成した分子集団の初期構造から構造最適化で得られた構造を中心にして非調和下方歪みによる反応経路追跡 (ADDF) を行い、新たに求められた平衡構造 (EQ) のうち、PP 結合のどれかが P₄ 分子単量体の場合の結合距離の 1.2 倍を超えた場合は、分子の骨格構造が壊れたとみなし、それ以上の ADDF 追跡を省略した。また、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・考察] 図 1 に、P₄ 分子 2 量体の探索結果を示す。P₄ 分子が 2 個含まれた構造としては、EQ0(C₂ 構造)と EQ1(D_{3d} 構造)の 2 種類が得られた。EQ0 は 2 つの正四面体の底面がほぼ平行に並び、1 組の PP 間距離が 3.58 Å、残りの 2 組がともに 3.60 Å であり、各 P₄ 分子内の PP 結合距離の平均値は 2.48 Å であった。また、EQ1 は P₄ 分子が頂点どうしで接する構造となった。この場合の P₄ 分子の PP 間距離は 2.47 Å であり、頂点間の距離は 3.16 Å であった。探索された 2 量体中の P₄ 分子の PP 間距離は、P₄ 分

子単量体についての計算で得られた PP 原子間距離 $2.47\text{ \AA}$ とほぼ同じであり、白リン構造[4]中の P_4 分子の平均原子間距離 $2.17\text{ \AA}$ と比べるとかなり長い値となった。得られた 2 種類の 2 量体構造のうち、EQ0(C_2 構造)の方が EQ1(D_{3d} 構造)よりも、 5.8 kJ/mol 安定であり、この差は、2 組の P_4 ユニット間の相互作用が、三角形の面どうしをほぼ平行にして並んでいる EQ0 の方が、より短距離で頂点どうしをつき合わせた構造をとっている EQ1 の場合よりもエネルギー的にかなり有利であることを示している。対称軸は、EQ1 では頂点どうしを結ぶ方向が 3 回軸となっているのに対し、EQ0 では、PP 間距離が $3.58\text{ \AA}$ の辺の中点に垂直に交わる軸が 2 回軸となっている。

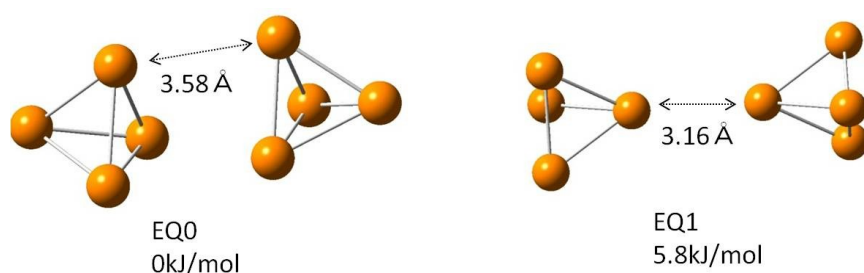


図 1 探索された 2 種類の P_4 分子 2 量体(EQ0 及び EQ1)の構造

実際の白リン構造はユニットセル中に 6 個の P_4 分子が入った構造[4]をしている。今回は、2 量体の構造だけしか求められていないが、今後、 P_4 ユニットの数を増して構造探索を進め、分子集団の構造が分子数に対しどのように変化するか、また、エネルギー的安定性が分子間の相対配置でどのように変化するか、検討する。

- [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.
- [4] Simon A, Borrmann H, Craubner H, *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* (1987), **30**, 507