

## 2P064

### $\text{Na}_n\text{Mg}_m$ ( $n=1-10$ ; $m=1,2$ ) クラスターの構造と水素原子吸着

#### に関する理論研究

(千葉工大院・工) ○廣澤 雄生, 松澤 秀則

**【序】**近年、燃料電池材料に関する研究が活発になり、様々な水素吸蔵合金に関する研究が、基礎および応用の両面から行われている。中でも Mg 合金のひとつである、Mg-Ni 合金は高い水素吸蔵能を有し、水素吸蔵あるいは水素吸着に関する数多くの報告がある。特に、Na を触媒として加えると、水素吸着が促進されるという報告もあるが、現在のところ、その詳細はわかっていない。当研究室では、これまでアルカリ金属をドープした Al クラスターの構造や電子状態および水素吸蔵能について系統的に理論研究を行ってきた。今回は Mg に注目し、 $\text{Na}_n\text{Mg}_m$  ( $n=1-10$ ;  $m=1,2$ ) クラスターの構造と電子状態、および水素吸着能について、密度汎関数法を用いて検討したので報告する。

**【計算方法】**まず  $\text{Na}_n\text{Mg}_m$  ( $n=1-10$ ;  $m=1,2$ ) クラスターの構造を  $\text{Na}_n$  クラスター<sup>1)</sup>や他の  $\text{Na}_n\text{Mg}$  クラスター<sup>2)</sup>の構造に関する報告を参考にして求め、その構造と電子状態を検討した。次に、それぞれの最安定構造に対し、H 原子を 1 個吸着させ、構造や電子状態の変化、水素原子吸着能について調べた。計算方法には密度汎関数法の B3LYP 法を用い、基底関数には 6-311++G\*\*を選んだ。計算プログラムは Mac Pro 上で Gaussian 03M および、Gaussian 09M を用いた。

**【結果および考察】**まず  $\text{Na}_n\text{Mg}_m$  ( $n=1-10$ ;  $m=1,2$ ) クラスターの構造的特徴を検討した。 $\text{Na}_n\text{Mg}$  クラスターでは、 $n=6$  まで Na 原子は Mg 原子と直接に結合し、 $\text{Na}_6\text{Mg}$  クラスターでは、図 1 のような安定な pentagonal bipyramid 構造をとった。Na 原子数が 7 以上では、この pentagonal bipyramid 構造を基本骨格とし、その周囲に Na 原子が付加されて、Na-Na 結合を形成する。一方、 $\text{Na}_n\text{Mg}_2$  では  $n=5$  まで、Mg-Mg 結合の周囲に Na 原子が吸着し、 $\text{Na}_5\text{Mg}$  で Mg-Mg 結合を中心軸とする pentagonal bipyramid 構造を形成した。 $n=6$  以上ではこの pentagonal bipyramid 構造を基本骨格とし、Na 原子は平面的な広がり形成し、 $n=10$  では Mg-Mg 結合は見られなかった。この Na 原子の吸着パターンは、Al 原子の場合とほぼ同じである。ただし、電子状態は Al 原子のケースとは異なる。shell モデルをもとにすると、 $\text{Na}_n\text{Mg}_m$  ( $n=1-10$ ;  $m=1,2$ ) クラスターでは、1D Shell よりも 2S Shell の方に先に電子が収容される。これは、Mg 原子がクラスターの中心部分に位置し、軌道対称性の点から、その 3s 軌道を使った shell の方が、3p 軌道を使った shell よりも安定になるためと考えられる。したがって、 $\text{Na}_n\text{Mg}$  で  $n=9$  以上、または  $\text{Na}_n\text{Mg}_2$  で  $n=7$  以上で、1D shell に電子が収容されるようになる。しかし、このクラスターサイズではまだ Al クラスターのような 3s-3p 混成は見られない。

