

魔法数クラスター Al_{23}^- の新規構造モデル: 面共有双二十面体型構造(東大院理¹, 京大 ESICB²) ○小安 喜一郎^{1,2}, 佃 達哉^{1,2}A new structure model for magic cluster Al_{23}^- : face-sharing bi-icosahedral motif
(The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.²) ○Kiichirou Koyasu^{1,2} and Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】

金属クラスターでは、ジェリウム模型から予測される離散化した超原子軌道(SAO: 1S, 1P, 1D, 2S, 1F,...)が形成される。これまで、一価金属である Na や Au, 三価金属の Al クラスターにおいて、各 SAO の閉殻(総価電子数 $N^* = 8, 18, 20, 40, 70, \dots$)によって安定サイズの起源が説明されてきた。例えば気相実験において、 O_2 に対する Al_{13}^- および Al_{23}^- の相対反応速度定数は他のサイズと比較して非常に小さい[1]。この結果は、それぞれ $N^* = 40$ と 70 の電子殻閉殻を満たし、特に前者は対称性の高い正二十面体(I_h)構造であることから、電子的にも幾何的にも安定であるためと説明されている。

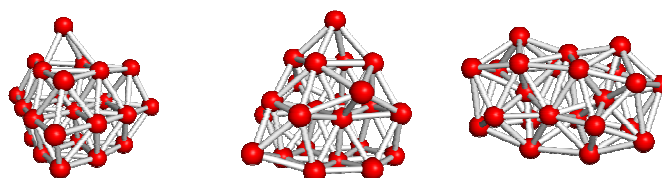
一方、電子求引性のチオール配位子を用いて価電子数を制御し、 Au_{13}^{5+} ($N^* = 8$)が化学的に合成されている。 Au_{13}^{5+} は電子殻閉殻、 I_h 構造をもつ安定な超原子であることから、 Au_{13}^{5+} をユニットとして I_h 構造の一部を共有する「超原子分子」が報告されている[2]。例えば、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$ は I_h の頂点を共有した Au_{25} コア[3]、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ は I_h の面を共有した双二十面体 Au_{23} コア[4]をもつことが単結晶 X 線構造解析から決定され、後者については Au_{23} コアの軌道と F_2 の分子軌道の計算結果を比較して、超原子分子とみなせることが提唱されている[5]。

以上のような Au_{23} コアに対する超原子分子の取り扱いに着想を得て、本研究では魔法数クラスター Al_{23}^- が Al_{13} をユニットとする双二十面体構造をもつ可能性を、DFT 計算によって検討した。その結果、双二十面体構造の Al_{23}^- の分子軌道を、二十面体型 Al_{13} の SAO と比較することで、 Al_{23}^- が超原子分子とみなせることを見出した。

【計算方法】

本研究では、双二十面体型、および面心立方型構造の Al_{23}^- について、Gaussian09 プログラムを用い B3LYP/6-311++G**レベルで構造最適化を行った。振動数解析を行い、得られた構造が安定であることを確認

した。また、構造最適化した双二十面体 Al_{23}^- では Al_{13} ユニットが D_{3d} 対称性であったため、 D_{3d} 対称性の Al_{13}^- について SAO を計算し、 Al_{23}^- の MO と比較して、超原子の結合様式について検討した。



1

2

3

$\Delta E / \text{eV}$	0.00	0.05	0.97
VDE / eV	3.16	3.28	3.17

図 1 最適化された Al_{23}^- の構造, ΔE , VDE.

【結果と考察】

異性体 **1-3** について最適化された構造, 相対エネルギー (ΔE), 垂直脱離エネルギー (VDE) を図 1 に示す。異性体 **3** を形成する Al_{13}^- ユニットの D_{3d} 対称性であり, 共有する面の 3 つの平均 Al-Al 結合長 (3.44 Å) は, Al_{13}^- の平均 Al-Al 結合長 (2.82 Å) と比較して伸長していることがわかった。

また **1, 2** より **3** の方が約 1 eV 不安定であるが, VDE はほぼ同じ値が得られた。従って, 気相中で **3** が生成していると考えても VDE の実験値 (3.57 eV [6]) を矛盾なく説明できる。

図 2 にエネルギー準位図を示す。異性体 **1, 2** は球対称に近い形状であり, どちらも電子構造は超原子に対して想定される分布と近い結果であった。一方, **3** のエネルギー準位図は **1, 2** とは異なり, 電子構造が超原子とは異なることが示唆された。

そこで, $\text{Al}_{13}^- (D_{3d})$ の SAO の形状に基づいて, Al_{23}^- 内の二十面体どうしの結合様式を検討した (図 3)。低エネルギーの軌道では, Al_{13}^- の 1S, 1P 軌道から Σ, Π などの軌道が形成される様子が観測された。一方, 高エネルギーの軌道は形状が複雑であったが, Al_{23}^- の 145, 146 番軌道は Al_{13}^- の 1F 軌道 (図 3, 82 および 83 番 SAO) から, 142 番軌道は Al_{13}^- の 2Pz 軌道 (図 3, 84 番 SAO) から形成されることがわかった。これらの結合性軌道は, 対応する反結合性軌道が占有されておらず, 結合次数 3 に相当する。開殻電子構造の Al_{13}^{4+} をユニットとして, 形式的な結合スキームは, 以下のように記述できる。

$\text{Al}_{23}^- (70 e) = 2 \times \text{Al}_{13}^{4+} (35 e) - 3\text{Al}^{3+}$.
すなわち双二十面体型 Al_{23}^- は, 開殻超原子 Al_{13}^{4+} がファセット (3 原子) を共有して結合した超原子分子とみなせる。

【引用文献】

[1] Leuchtner, R. E. *et al. J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 2753. [2] Nishigaki, J. *et al. Chem. Rec. in press* (DOI: 10.1002/tcr.201402011). [3] Shichibu, Y. *et al. J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7845. [4] Qian, H. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8280. [5] Cheng, L. *et al. Nanoscale* **2012**, *5*, 1475. [6] Akola, J. *et al. Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 13216.

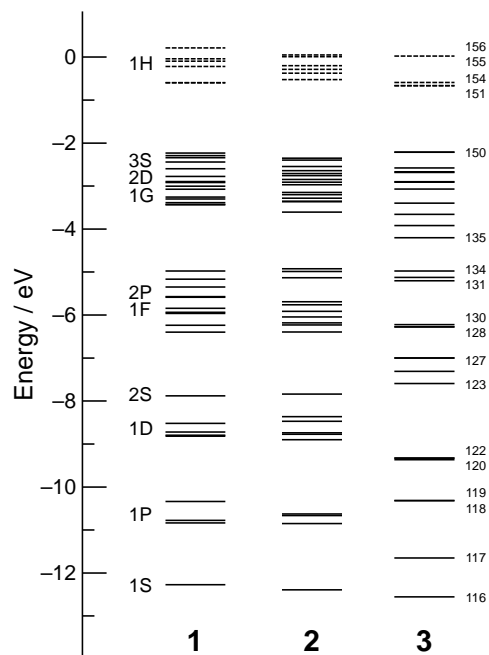


図 2 異性体 **1-3** の SAO のエネルギー準位図。実線は占有軌道, 破線は非占有軌道を示す。

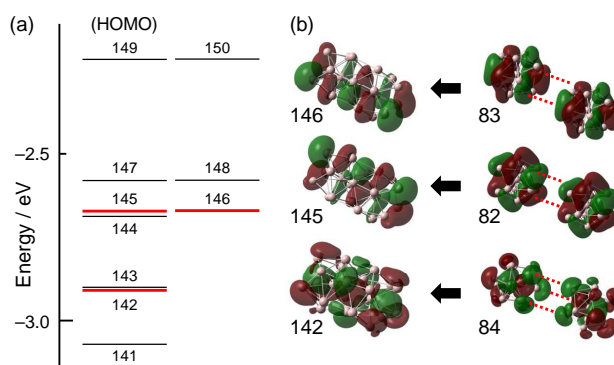


図 3 (a) Al_{23}^- (異性体 **3**) の SAO のエネルギー準位図と (b) Al_{13}^- の SAO の結合性相互作用。