

超原子 Al_{13} と PVP の相互作用: 安定性と反応性に対する電子移動の効果
(東大院理¹, 京大 ESICB²) ○渡辺智美^{1,2}, 小安喜一郎^{1,2}, 佃達哉^{1,2}

Effect of Charge Transfer from PVP on Stability and Reactivity of Al_{13} superatom

(The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.²)

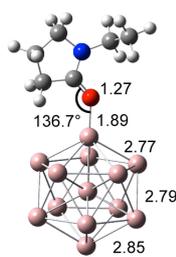
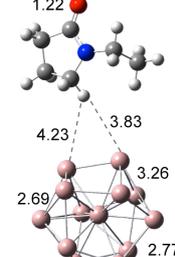
○Tomomi Watanabe^{1,2}, Kiichirou Koyasu^{1,2}, and Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】数個から数百個程度の金属原子で構成される金属クラスターは機能物質の構成単位として注目され、有機配位子や高分子で保護された金属クラスターが数多く合成されている。有機配位子や高分子は、金属クラスターを凝集から立体的に保護するだけでなく、電子のやりとりを通じて金属クラスターの価電子総数 n^* を調整することで電子的に安定化している。特に、Na, Au, Al などの金属クラスターについては、 $n^* = 8, 18, 20, 34, 40, \dots$ となるとき電子的に閉殻となり、特異的な安定性を示すことが知られている[1]。例えば、 $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ ($\text{Cp}^* = \text{pentamethylcyclopentadienyl}$)[2]において Cp^* は Al コアから価電子を引き抜くことで n^* を 138 に調整し、Al コアの電子構造を閉殻化している[3]。一方、 Al_{13}^- は正二十面体構造という幾何的な閉殻構造に加え、40 個の価電子によりその超原子軌道も閉殻であり、気相で非常に安定な魔法数クラスターである[4]。中性の Al_{13} は電子的閉殻より 1 電子不足した構造をしており、外部から 1 電子供与すれば Al_{13} を安定化できる可能性がある。ここで、高分子であるポリビニルピロリドン (PVP) は、カルボニル基の酸素を介して Au クラスターに電子を供与することが実験的・理論的に知られており[5,6]、Al クラスターにおいても電子供与性の保護基として機能することが期待できる。そこで、本研究では中性の Al_{13} に対する PVP からの電子供与の効果を計算化学の手法で調べた。

【計算手法】PVP のモデルとして、*N*-エチル-2-ピロリドン (EP) を用いた。密度汎関数法 B3LYP/6-31G(d) を用いて、会合体 $\text{Al}_{13}(\text{EP})_n$ 、および $\text{Al}_{13}^-(\text{EP})_n$ ($n = 0-4$) の構造最適化計算を行った。各最適化構造について、振動数解析によって安定構造であることを確認した。さらに $\text{Al}_{13}(\text{EP})_n$ と $\text{Al}_{13}(\text{EP})_{n-1}$ のエネルギー差から EP の逐次的な結合エネルギー (BE) を、 $\text{Al}_{13}(\text{EP})_n$ の Mulliken 電荷解析から EP との相互作用による Al_{13} コアの Mulliken 電荷の変化量 (ΔQ) を求めた。

【結果と考察】 Al_{13}^- については正二十面体構造が最安定構造として得られ、電子配置は $(1S)^2(1P)^6(1D)^{10}(2S)^2(1F)^{14}(2P)^6$ であった。一方、 Al_{13} は二十面体が歪んだ構造をしており、1 F 軌道の電子が 1 つ欠損した電子配置をもっていた。 $\text{Al}_{13}(\text{EP})_1$ の最適化構造を表 1 に示す。二十面体構造の Al_{13} コアに対して、EP がカルボニル基の酸素を介して配位した構造 **1** と、静電的に相互作用した構造 **2** が得られた。各安定構造における BE と ΔQ を表 1 に示す。 BE を比較すると、**1** が **2** よりも圧倒的に安定であることがわかる。また、構造 **1** では Al_{13} コアの負電荷量が 0.36 e 増加したのに対

表 1. $\text{Al}_{13}(\text{EP})_1$ の最適化構造, BE と ΔQ .

	1	2
構造		
BE / eV	1.11	0.01
ΔQ	-0.36	-0.02

して、**2** ではほとんど変化していない。これらの結果は、EP が、閉殻電子構造の Al_{13} に対してもカルボニル酸素を介して電子供与性の配位子として働いていることを示している。構造 **1** における EP と Al_{13} の相互作用に対する知見を得るため分子軌道を調べたところ、(1) Al_{13} の超原子軌道 1S, 1P, 1D と EP の分子軌道から構築された結合性軌道と反結合性軌道がともに占有されていること、(2) 結合性軌道形成による安定化エネルギーのほうが反結合性軌道形成による不安定化エネルギーより大きいことがわかった。特に、1S と 1D 由来の軌道は 1P 由来の軌道より EP のカルボニル酸素の π 軌道との軌道の重なりが大きく (図 1), 対応する結合性軌道の安定化エネルギーも大きかった。一方、構造 **2** の BE については、EP の双極子モーメント (3.71 D) と Al_{13} の誘起双極子モーメントとの相互作用が支配的であると考えられる。

$\text{Al}_{13}(\text{EP})_2$ と $\text{Al}_{13}(\text{EP})_3$ の構造異性体のうちそれぞれ最も安定であった構造 **3**, **4** を表 2 に示す。 $\text{Al}_{13}(\text{EP})_1$ の場合と同様に、EP のカルボニル酸素を介して Al コアへ電子移動を伴う構造が最も安定であることがわかった。構造 **4** では ΔQ がほぼ $-1 e$ と見積もられ、 Al_{13} が電子的に閉殻となったことを示唆している。一方、 $\text{Al}_{13}(\text{EP})_4$ については 4 つの EP が全てカルボニル酸素を介して化学吸着した構造 **5** よりも、 Al_{13} に化学吸着した 3 つのうち 1 つの EP に対してもう 1 つの EP が静電的に相互作用した構造 **6** のほうがわずかながら安定であることがわかった (表 3)。また、

閉殻電子構造をもつ Al_{13}^- と EP との BE は $0.23 eV$ であり、構造 **1** の BE ($1.11 eV$) を大きく下回った。これらの結果から、 $\text{Al}_{13}(\text{EP})_3$ の Al_{13} が EP からの電子供与によって電子的に閉殻となり、 $\text{Al}_{13}(\text{EP})_4$ において EP の結合様式の変換が起こるものと結論した。講演では、さらに $\text{Al}_{13}(\text{EP})_n$ と酸素分子との反応性を紹介し、EP からの電子移動が Al_{13} の化学的な安定性に及ぼす影響についても議論する。

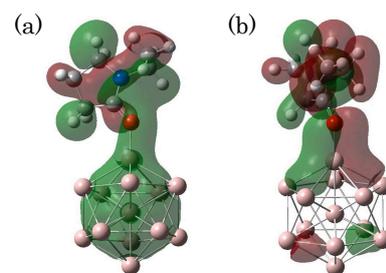


図 1. 構造 **1** の(a) 1S, (b) 1D に由来する結合性軌道の形。

表 2. $\text{Al}_{13}(\text{EP})_2$, $\text{Al}_{13}(\text{EP})_3$ の最安定構造, BE と ΔQ .

	3	4
構造		
BE / eV	0.68	0.50
ΔQ	-0.63	-0.92

表 3. $\text{Al}_{13}(\text{EP})_4$ の最適化構造, BE と ΔQ .

	5	6
構造		
BE / eV	0.35	0.38
ΔQ	-1.16	-0.96

- [1] Knight, W. D. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2141.
- [2] Vollet, J. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3186.
- [3] Walter, M. *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 9157.
- [4] Leuchtner, R. E. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1093.
- [5] Tsunoyama, H. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7086.
- [6] Okumura, M. *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *459*, 133.