

(理研・K.U.Leuven) ○ 田中宏昌, Sven Neukermans, Ewald Janssens, Roger E. Silverans, Peter Lievens

【序論】アルカリ金属クラスターの質量スペクトルにおいて、安定性がクラスターサイズに強く依存し、それが電子の殻モデルから導かれる非局在化電子の魔法数 (2, 8, 18, 20, ...) によって説明できることが知られている [1]。非局在化電子による電子的效果が安定性を支配するアルカリ金属および貴金属クラスターに対し、遷移金属クラスターでは対称性のよいパッキング構造をとることができるサイズが安定となり、幾何的な効果によって安定性が支配されている [2]。これら効果がどのように影響しあうかは、双方の金属を含む二元系クラスターの研究から明らかにすることができる。我々のグループは、3d 遷移金属を含む金クラスター Au_nX⁺ をレーザー蒸発と光解離の手法で生成し、安定性のサイズ依存性が電子の殻モデルで説明できることを明らかにした [3]。また、これらのクラスターのいくつかで Au₅X⁺ が特に安定であることもわかった。殻モデルから非局在化している原子価電子数は 6 個と推測され、最近報告された金属クラスター Al₄Li⁻ と同様に芳香族性を示す可能性が考えられる [4]。

本研究では、特異な安定性を示した Au₅Zn⁺ の安定性の要因を、量子化学計算を用いて芳香族性および殻モデルの観点から検討した。

【計算と議論】計算は全て Gaussian98 で行い、計算手法として MP2 を用いた。金原子には相対論効果を取り入れた基底関数系を採用した。得られた 3 個の構造異性体を図 1 に示す。安定構造は全て平面構造であり、三次元構造は見つからなかった。Au₆ クラスターに似た三角形型の異性体 A が最安定で、対称性のよい B は 0.69 eV 高エネルギーである。Au-Zn 結合が Au-Au 結合より強いため、Au に隣接する Zn の少ない異性体 C は A よりも 0.75 eV 不安定である。6 個の原子価 s 電子は局在化しておらず、図 2(a) に示したように分子全体に大きく広がった MO を占める。この 3 個の MO の形状は芳香族化合物として知られる C₆H₆ や C₅H₅⁻ の MO によく似ているが、σ 結合により MO が形成されているため分子面に節が存在しない。

Au₅Zn⁺ が芳香族性をもつかどうかの判断に磁気的な基準を採用し、NICS (nucleus-independent chemical shift) 計算 [5] を行った。芳香族化合物は環内および上部において環電流効果により磁気的に遮蔽され、結果として NICS は負の大きな値をとる。図 1 に C₆H₆

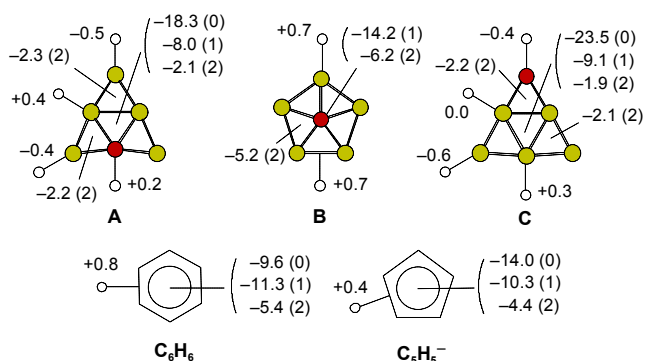


図 1. Au₅Zn⁺ の安定構造および芳香族有機化合物の NICS (ppm). カッコ内は分子面からの距離 (Å).

および $C_5H_5^-$ と比較した NICS を示す． Au_5Zn^+ の NICS は環の内外で芳香族有機化合物に近い値をもち，芳香族性の磁氣的基準を満たしている．したがって Au_5Zn^+ クラスタは，6 個の原子価電子が σ 結合で形成された MO に非局在化した σ 芳香族クラスタであると結論づけられる．

量子化学計算において Au_5Zn^+ クラスタが平面構造をもつことから，殻モデルを 2 次元系に適用し，電子が平面内に束縛された単純な particle-in-a-box 問題として Schrödinger 方程式を解いた．無限の高さをもつ，一辺の長さが 7 Å の三角形の 2 次元井戸型ポテンシャルについて得られた 1 電子波動関数およびエネルギー準位を図 2(b) に示す．MP2 計算で得た MO と 1 電子波動関数は非常によく似ており，6 個の原子価電子が非局在化した MO を占めていることを示唆している．円形および正方形型のポテンシャルについて得たエネルギー準位（図 3）はいずれも電子数 6 でエネルギーギャップを有し，この数が平面構造における魔法数であることが明らかになった．

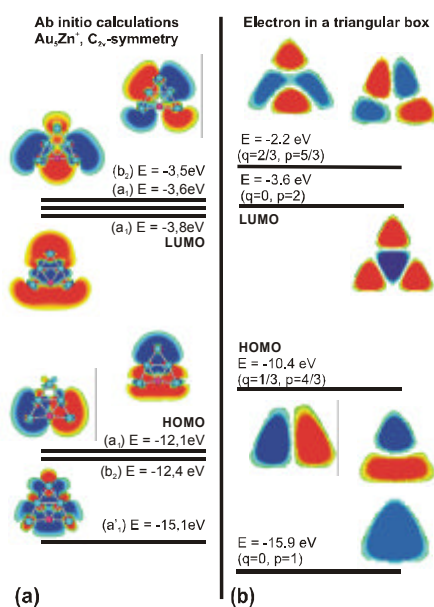


図 2. (a) 異性体 A の σ 結合性 MO およびエネルギー準位．(b) 三角形の井戸型ポテンシャルにおける 1 電子波動関数とエネルギー準位．

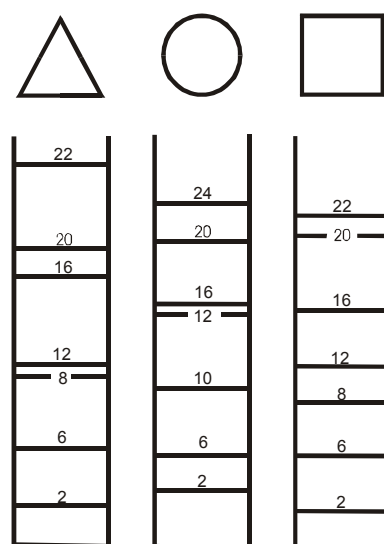


図 3. 三角形，円形および四角形の 2 次元井戸型ポテンシャルにおけるエネルギー準位と魔法数．

- [1] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2141 (1984).
- [2] T. P. Martin, *Phys. Rep.*, **273**, 199 (1996).
- [3] S. Neukermans, E. Janssens, H. Tanaka, R.E. Silverans and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 033401 (2003).
- [4] Li, X.; Kuznetsov, A. E.; Zhang, H. -F.; Boldyrev, A. I.; Wang, L. -S. *Science*, **291**, 859 (2001).