

1Pp020 アルミニウム-ナトリウム合金クラスター Al_nNa_m ($n=1-4, m=1-8$)の構造と電子状態に関する理論研究

(千葉工大工*・東理大理工) ○松澤秀則*・平田卓司・田中優子・松本 太・
宇井幸一・井手本康・小浦延幸

【序】二成分合金クラスターは、単一元素クラスターと異なり、異種金属原子が含まれることによる特異的な性質を示すことが期待される。特にアルミニウム-ナトリウム (Al-Na) クラスターは原子サイズの近い異種原子の組み合わせで、ナトリウムが価電子を1個しか持たないため、構造や電子状態、安定性について興味深い知見が得られる。このクラスターは、1991年に茅らによって合成され、イオン化エネルギー等の物理化学的な性質が調べられており、発表者らにより、非経験的分子軌道計算による構造と電子状態の研究が進められている。今回は Al_nNa_m ($n=1-4, m=1-8$) についてその構造と電子状態に関する理論研究を行ったので報告する。

【方法】 Al_nNa_m ($n=1-4, m=1-8$) の安定構造およびその電子状態について、非経験的分子軌道法を用いて調べた。それぞれのクラスターの一重項 (および三重項) または二重項 (および四重項) 状態に対する可能な構造すべてに対して、エネルギー微分法で平衡構造を求め、振動解析により安定性を評価した。またイオン化エネルギーを求めるため、中性クラスターの最安定構造における陽イオンクラスターのエネルギー算出も行った。計算方法は B3LYP 法で、基底関数には 6-311G* を用いた。プログラムは GAUSSIAN 98 で、計算機は COMPAC Alpha 4100 (千葉工業大学)、Fujitsu VPP500/3 (東京理科大学) および HP Exemplar V2500 (北海道大学) を使用した。

【結果及び考察】 AlNa_m ($m=1-8$) クラスターでは、 AlNa_3 までは平面構造をとる。また、 AlNa_5 を除いて AlNa から AlNa_6 までは、ナトリウムの単一成分クラスターの骨格を保ち、 AlNa_7 および AlNa_8 では、Al 原子が中心に位置し、周りを Na 原子が取り囲む構造となる。イオン化エネルギーは Na 原子数が増すとともに減少する傾向がある。特に1から4までは単調に減少し、また Na 原子数が5から8までは、相対的に Na 原子数が奇数では高く、偶数では低くなる奇偶交互性を示す。イオン化の過程に注目すると、 AlNa_4 までは、HOMO (あるいは SOMO) は Al 原子の成分を有している。Na 原子数が5以上では、HOMO (あるいは SOMO) に Na 原子の成分が含まれるようになり、クラスターの安定性に Na 原子数の依存性が顕著に現れるようになってくる。 Al_2Na_m から Al_4Na_m ($m=1-8$) では、Al クラスターと Na クラスターの両方の骨格が含まれることになり、クラスターの幾何構造、電子状態や安定性に両元素がどのように関与するか、興味を持たれる。 Al_2Na_m から Al_4Na_m ($m=1-8$) の幾何構造の特徴としては、いずれも Al 単一元素クラスターの骨格を保っていることである。 Al_3Na_m ($m=1-8$) では、Na 原子数が6個まで Al_3 クラスターの三角形を保つ。また

Al_4Na_m ($m=1-8$)では、Na原子数が8個になっても、歪みながら Al_4 クラスターのひし形を保ち、一方で $m=8$ になると、Naクラスター骨格も形成をはじめ。分子軌道を見ると、HOMO(SOMO)およびその近傍の軌道はいずれもAlクラスター部分全体に広がった、Al-Al間の結合性軌道となっており、これらに電子対が収容されている。Na原子の成分を含む分子軌道は全体にエネルギー準位が高く、LUMOまたはそれ以上のところにある。さらに、2個のAl原子と1個のNa原子で形成される三角形構造が随所に見られるが、これらはAl原子の π 軌道とNa原子の3sおよび3p軌道によって形成される3中心2電子結合によって安定になっており、Al-Naクラスターの特徴といえる。

Al_nNa_m ($n=2-4, m=1-8$)では、Na原子数が5個程度まで、イオン化エネルギーは減少を続ける。Al-Naクラスターでは、イオン化の過程で電子はAl原子側で放出される。したがって、Naが付加することにより、Alクラスター部分の安定性が次第に損なわれ、クラスター全体として安定性が減少すると考えられる。またHOMO-LUMO gapを調べたところ、Al原子数が奇数の場合、Na原子数に応じて、 m が偶数ではgapは小さく、 m が奇数ではgapが大きくなる、つまりAl-Naクラスターとして閉殻系になっている場合は、安定性が増し、開殻系では不安定になる。Al原子数が偶数の場合、 Al_2Na_m では $m=5$ まで、 Al_4Na_m では $m=6$ まで、Na原子数に対する奇偶交互性は見られない。これは Al_2 あるいは Al_4 クラスター部分の結合性軌道であるHOMOがNa原子の付加で安定性を減ずるためと考えられる。さらにAl原子あるいはNa原子の付加による安定化エネルギーについてもその性質を調べたところ、Al原子数、Na原子数のいずれの増加に対しても奇偶交互性が見られた。

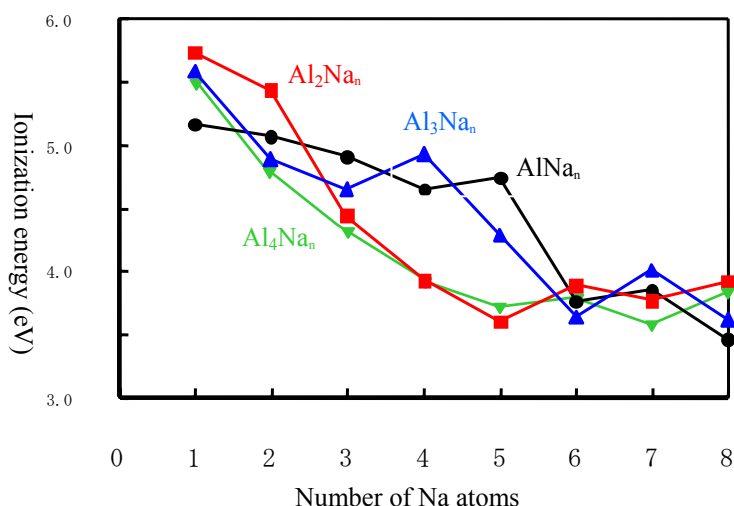


図1 Al_nNa_m ($n=1-4, m=1-8$)のイオン化エネルギー

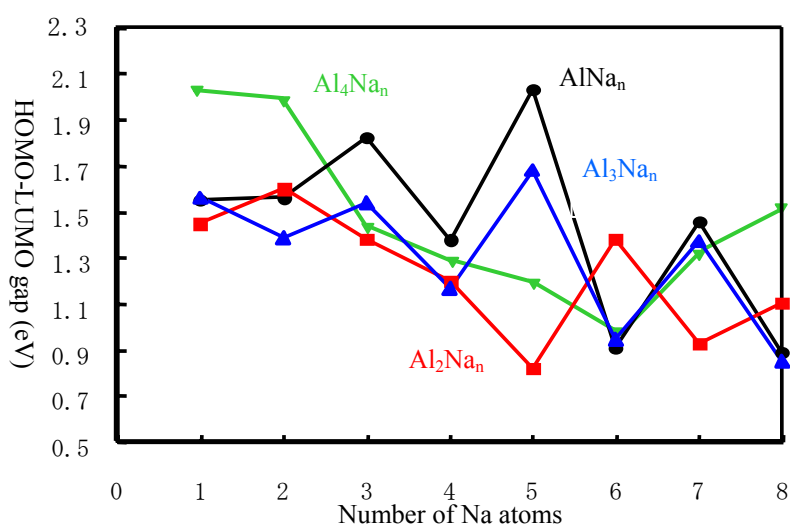


図2 Al_nNa_m ($n=1-4, m=1-8$)のHOMO-LUMO gap