

イオン状態における成長過程

(京大院工) ○土井 謙太郎, 河野 久美子, 中村 康一, 立花 明知

我われは基底状態に加えて高スピン状態の Li_n , Na_n , K_n などのアルカリ金属クラスターについての電子状態計算およびそれらの電子状態の考察を行っている. Li_2 については MCSCF 法や MRCI 法を用いた励起状態のポテンシャル曲線を求めた[1]. 今回は主に Li_n クラスターについてそれらの安定構造と電子状態について報告する.

アルカリ金属クラスターなどの金属結合で結合していると考えられるクラスターについては分子と結晶の間のような物質であると考えられ, その物理的・化学的特性は非常に興味深いものである. 特に, 金属クラスターは結晶では金属としての特徴を持つが, それが小さなかたまりであるときにはどのような特徴を持っているのだろうか, クラスターが成長していくと金属結晶になるのだろうかなどの疑問がある. 我われは電子状態を計算することによりその結合状態の特性を明らかにしようと試みている. 一般的に, 電氣的に中性なアルカリ金属クラスターは $n=7$ までは平面的に成長し, その後個数が増えるにしたがって立体的に成長すると考えられている. しかし, このような金属クラスターの場合, 最安定構造に加えて複数の安定構造が存在する. また, それらの安定構造のエネルギー差は小さく, 安定構造とそれらの遷移状態とのエネルギー差が小さければ pseudorotation が起こると考えられる. 例として, 図 1 に Li_5 の HF/6-31G* レベルでの安定構造と全エネルギーの値を示す. スペクトルや binding energy など実験値との比較を考えると, クラスターの基底状態だけではなく励起状態やイオン化した状態も考えなければならない. 今回は励起状態やイオン化した状態のアルカリ金属クラスターの安定構造についても報告する. これらの安定構造については, 基底状態にあるクラスターが励起されるというイメージをもって基底状態の安定構造をもとにして励起状態およびイオン化した状態での構造を最適化している.

次に, 安定構造にあるクラスターの電子状態を見る. 我われは電子状態の新しい見方として運動エネルギー密度およびそこから求まる張力密度という量を定義した[2-4]. 運動エネルギー密度と張力密度はそれぞれ以下の(1), (2)式によって計算したものである.

$$n_T(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i v_i \left[\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) + \psi_i^*(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(\vec{r}) \right\} \right] \quad (1)$$

$$\tau^k(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i v_i \left[\psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial \Delta \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \Delta \psi_i(\vec{r}) + \frac{\partial \Delta \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \psi_i(\vec{r}) - \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right] \quad (2)$$

運動エネルギー密度が正の領域は電子が古典的に運動できる領域であるといえる. また張力

密度は定常状態において電子にかかる電場による力とつりあう力の密度である。金属クラスターのように金属結合を有するものについては、その結合状態が明らかでないため、これらの量を見ることによって電子の振る舞いをより詳細に考察できるのではないかと考えている。図 2, 3 にそれぞれ Li_3 を例とした電子密度と運動エネルギー密度を示す。運動エネルギー密度では原子間とクラスターの周囲に正の領域が見られる。しかし、(1), (2)式からわかるようにこれらの量を計算するためには波動関数の高次の微分を必要とするため基底関数の依存性が大きいという問題がある。その点についても検討をしながら議論したい。

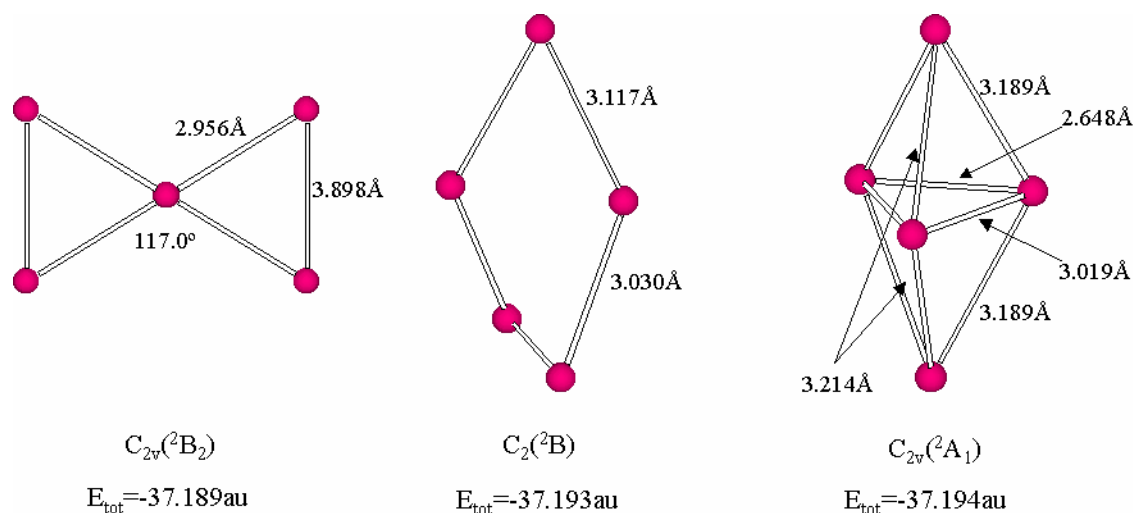


図1 HF/6-31G*レベルでの Li_5 の安定構造と全エネルギー。安定構造は複数個存在し、それらのエネルギー差は小さい。

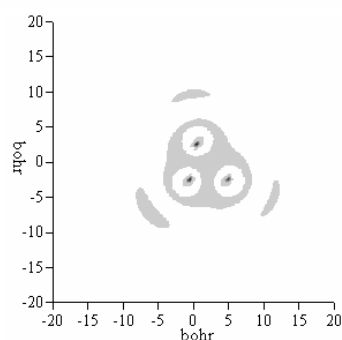


図2 Li_3 の運動エネルギー密度分布。原子間とクラスター周囲に正の領域が見られ電子が古典的に運動できる領域が存在する。

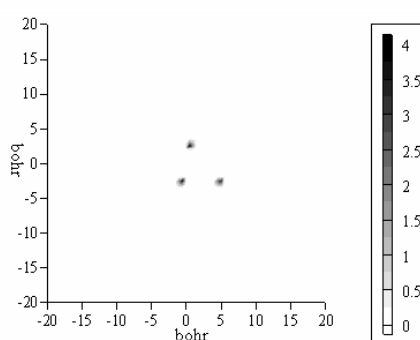


図3 Li_3 の電子密度分布。電子密度分布は必ず正の値になり運動エネルギー密度のように正負の領域の区別はできない。

- [1] S. Hotta, K. Doi, K. Nakamura, and A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **117**, 142 (2002).
- [2] A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **115**, 3497 (2001).
- [3] A. Tachibana, in *Reviews in Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contributions of Robert Parr*, edited by K. D. Sen (World Scientific, Singapore, 2002), Chap. 45, pp.1326-1366.
- [4] A. Tachibana, in *Fundamental Perspectives in Quantum Chemistry: A Tribute to the Memory of Parr-Olov Löwdin*, edited By E. Brandas and E. Kryachko (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003), in press.