

2P038 非経験的分子軌道法による Al_mNa_n ($m=1,2$; $n=1-8$)クラスターへのH原子吸着に対する理論研究

(千葉工大¹・東理大理工²)松澤秀則¹, 佐藤和博², 宇井幸一²,
井手本 康², 小浦延幸²

【序】金属クラスターの中でも二成分合金クラスターは、異原子を含むことで、単一元素クラスターにはない種々の性質を示すことから、これまで当研究室では、アルミニウム-ナトリウム二成分合金クラスター、 Al_mNa_n ($m=1-4$, $n=1-8$)、の構造と電子状態に注目して理論研究をおこなってきた。今回は特にクラスターの新規触媒としての利用という観点から、その触媒能に注目し、 Al_mNa_n ($m=1,2$; $n=1-8$)に水素原子を吸着させたモデルについて、その構造・電子状態・吸着安定化エネルギー等を、非経験的分子軌道法を用いて検討したので報告する。

【計算方法】非経験的分子軌道 (*ab initio* MO) 法により Al_mNa_nH ($m=1,2$; $n=1-8$)クラスターに対して水素原子1つを吸着させた構造の可能な全ての異性体について、その平衡構造を決定し、それぞれの電子状態の詳細を検討した。また、H原子を含む各クラスター、 Al_mNa_nH ($m=1,2$; $n=1-8$)、の最安定構造に対して、H原子の吸着による安定化エネルギーを算出し、触媒能について検討した。計算は、基底関数に6-311G**を用い、B3LYP法で行った。またプログラムにはGaussian 98 およびGaussian 03 を使用した。

【結果及び考察】 Al_mNa_n ($m=1,2$; $n=1-8$)クラスターにH原子が吸着した Al_mNa_nH ($m=1,2$; $n=1-8$)のそれぞれについて、いくつかの安定構造が得られた。 $AlNa_n$ について、 $n=1$ では、H原子はAl原子に結合し、Na-Al-Hの折れ曲がり構造となった。 $n=2$ では、 $AlNa_2$ の最安定構造に対して、H原子は面内で付加し、クラスター全体として平面構造となった。 $n=3$ では、H原子はAl-Na結合上に位置し、立体構造となった。 $n=4$ 以上では、H原子の吸着後も、 $AlNa$ クラスター全体としての大きな構造変化は認められなかった。 $n=2\sim 5$ では、H原子は、クラスターの表面上でAlおよびNa原子と結合し、 $n=6$ では、H原子はクラスターの内部に位置し、Al原子のみと結合した。また $n=7$ および8では、 $AlNa$ クラスター自身がAl原子を内包しており、Na原子のみで形成されたクラスター表面上で、Na-Na結合上あるいは3つのNa原子からなる面上に、それぞれH原子が吸着した状態が最安定であることがわかった。

Al_2Na_n においては、 $n=1-3$ ではH原子はAl-Al結合上へ配置される構造となった。 $n=4$ および5では、H原子はクラスター表面に存在するAl原子に直接結合する構造となっていることがわかった。 $n=6$ および7では、Al-Na-Naが形成する面上に配置され、 $n=8$ では、3つのNaが形成する面上に配置されることわかった。以上のようなH原子の吸着サイトは、 Al_mNa_n ($m=1,2$; $n=1-8$)の最高被占有軌道(HOMOまたはSOMO)と最低空軌道(LUMO)の分布と深く関係する。H原子が吸着する場合、 $AlNa_n$ では、H原子の電子は $AlNa_n$ の電子状態が一重項状態(n : 奇数)ではLUMOに、二重項状態(n : 偶数)ではSOMOに、それぞれ収容され、その結果、それらのエネルギー準位は下がり、クラスター全体として安定化する。 $AlNa_m$ の $m=1\sim 6$ では、LUMOやSOMOの分子軌道はAlの3p軌道を成分として含み、H原子の1s軌道はこの3p軌道と結合性軌道を形成する。特に、 $AlNa_6$ クラスターの場合、図1に示す最高被占有軌道(SOMO)を形成するAlの3p軌道がクラスターの内部に広がっており、H原子はクラスターの内部に入り込んで、Al原子と結合する。 $n=7$ および8では、クラスターはAl原子を内包する籠構造をなし、

LUMOやSOMOはAlの成分を持たず、クラスター表面のNa原子の成分が支配的である。そのため、H原子とNa原子との相互作用が強くなると考えられる。Al₂Na_nのn=3までは、LUMOやSOMOが2つのAl原子の成分を含むために、H原子は2つのAl原子と結合する。n=4と5では、LUMOやSOMOはAl-Alの反結合性軌道の成分を持ち、H原子はひとつのAl原子とのみ結合する。さらに、n=6および7ではH原子はAl-Naの結合上に吸着し、n=8では、LUMOやSOMOはNa原子の成分が支配的となり、H原子はクラスター表面の3つのNa原子で形成される平面上に位置する。図2に水素吸着による安定化エネルギーを示す。Al_mNa_nH(m=1,2; n=1-8)では、2~3eV程度の吸着安定化エネルギーを示し、Alの単一元素クラスターの場合(3eV前後)¹⁾に比べてわずかに小さくなった。また、Na原子数依存性を見ると、AlNa_nの場合ではNaの原子数が偶数の場合に安定化エネルギーが大きく、奇数では小さくなった。AlNa_nの場合では、AlNa_nと同様の奇偶交互性は見られず、n=6以上になると奇偶の関係が現れる。以上から、AlNa_nの場合ではn=5までは水素原子吸着による安定化エネルギーはNa原子よりむしろ、Al原子の性質に依存し、n=6以上になるとNa原子の性質に依存しはじめるのではないかと考えられる。

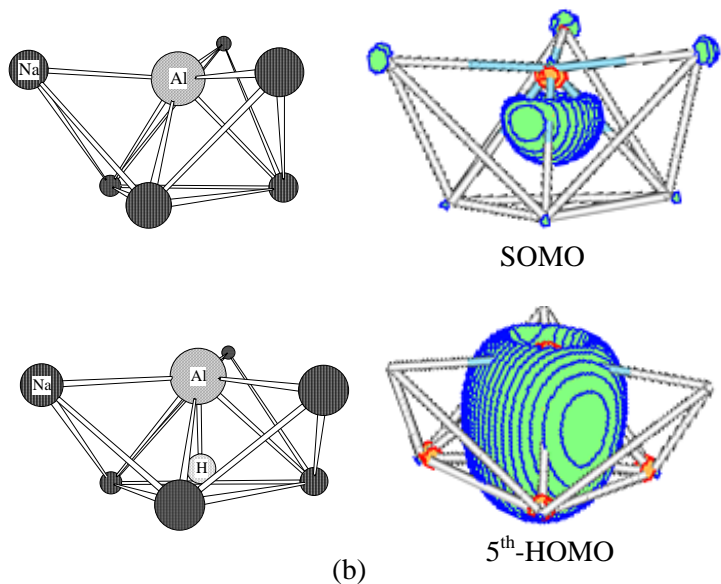
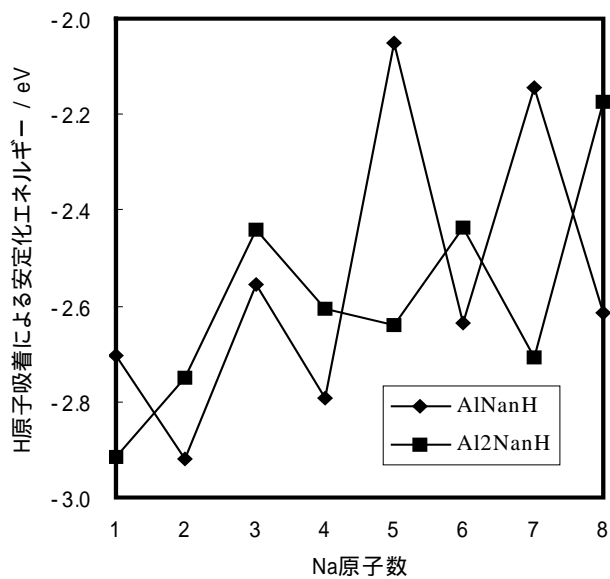


図1 AlNa₆(a)およびAlNa₆H(b)の最安定化構造とH原子吸着に関する分子軌道



1) H.Kawamura, V.Kumar,* Q.Sun, and Y.Kawazoe, *Phys. Rev. B*, **65**, 045406 (2001)