

演 題	平面型ボロンクラスターの量子化学的研究	
発 表 者 (所 属)	溝口 則幸 (明治薬科大学)	
連 絡 先	〒204-8588 東京都清瀬市野塩 2-522-1 明治薬科大学 TEL 0424-95-8948	
キーワード	Boron cluster, B3LYP, planar structure	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど		
環 境	適 応 機 種 名	
	O S 名	
	ソ ー ス 言 語	
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に ○ を つ け て く だ さ い)	<ul style="list-style-type: none"> ・日本コンピュータ化学会の無償利用ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 	<p style="text-align: center;">具 体 的 方 法</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ・未定 	

1. はじめに

小さなボロンクラスターの最安定な構造はサイズごとに異なり、サイズの広い範囲にわたっての共通の構造はない。それゆえ、より大きなサイズのボロンクラスターの最安定な構造を小さなボロンクラスターの既知の構造から類推することは困難である。しかし、はしご型のボロンクラスターは最安定ではないが、サイズの比較的広い範囲にわたって **local minimum** であることが知られている。図1に、はしご型の B_8^+ ボロンクラスターの構造を示す。小さなボロンクラスターは二次元的な構造がより安定であるが、あるサイズ以上のところから、最安定な構造は三次元的な構造になると思われる。この大きさはいくらであるのだろうか。

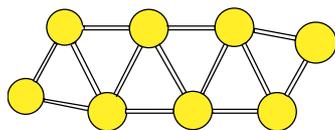


図1 はしご型 B_8^+ ボロンクラスター

本講演では、はしご型の、中性とカチオンのボロンクラスターの安定構造を求め、基準振動数を計算した。平面構造を維持しようとする性質の大きさの指標として、基準振動のうちで最小の振動数 $v_{\text{mini}}(n)$ の大きさに注目した。

2. 計算方法

B3LYP 密度汎関数法により計算し、基底関数系として 6-31G(d)を用いた。各クラスターの最も小さいスピン多重度を持つ状態のみを考えた。ただし、 B_{13} ボロンクラスターは4重項を考えた。

3. 結果

ボロン原子の数 n が 5 から 16 までの、中性及びカチオンのはしご型ボロンクラスターの構造最適化を行った。その結果、中性及びカチオンのはしご型ボロンクラスターの構造が得られた。クラスターの両端の二つのボロン原子が平面から少し離れた構造を持つ B_{10} を除き、求めた構造は完全な平面であった。

中性であるかカチオンであるかによらず、計算したすべてのはしご型ボロンクラスターの基準振動数はすべて実数であり、これらのはしご型ボロンクラスターは安定であることが確認できた。ただし、 B_7 だけは遷移状態であった。カチオンのはしご型ボロンクラスター B_5 と B_6 の最適化の結果は、はしご型とは異なる構造になった。それゆえ、はしご型ボロンクラスターはよりサイズの大きい場合に、安定な構造であると言える。

計算したボロンクラスターの $v_{\text{mini}}(n)$ の振動は、面外振動であることを確認した。この面外振動はクラスターの平面を弓なりにするものであった。図 2 に、ボロン原子の数 n が 8 から 16 までの、はしご型のボロンクラスターの基準振動のうちで最小の振動数 $v_{\text{mini}}(n)$ とクラスターのサイズの関係を示す。この図からわかるように、最小の振動数 $v_{\text{mini}}(n)$ はクラスターのサイズの増大とともに単調に減少する。つまり、ボロンクラスターの平面構造を維持しようとする性質の大きさは、クラスターのサイズが大きくなるに従い、単調に減少することがわかる。さらに、図 2 に示された曲線を外挿すると、 $n=30$ 付近で、 $v_{\text{mini}}(n)$ は0になり、これよりも大きなサイズでは、はしご型のボロンクラスターは安定ではなく、非平面構造になると推定できる。また、興味あることに、各サイズの中性とカチオンでは $v_{\text{mini}}(n)$ の大きさがほぼ等しいこともわかった。はしご型のボロンクラスターが持つ π 電子の数とクラスターサイズとの間に興味ある関係があることがわかった。これについては講演の当日に発表する予定である。

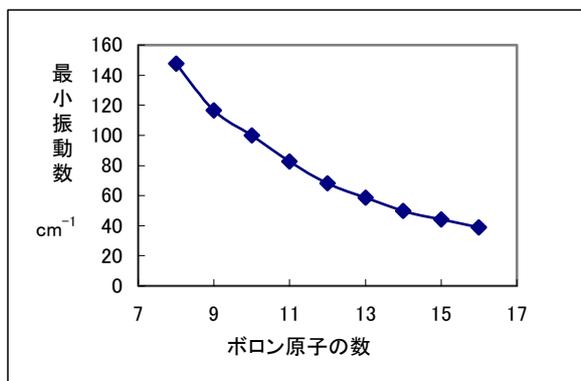


図 2 はしご型ボロンクラスターの最小の振動数 $v_{\text{mini}}(n)$ とサイズの関係