

グラフ理論による1価の金属クラスター構造の安定性の解釈

○前田 研司¹、仲上 祐斗²、小島 一起¹、関根 理香^{1,2}

¹ 静岡大学大学院理学研究科化学専攻

² 静岡大学創造科学技術大学院光ナノ物質機能専攻

【序論】

金属クラスターについて明らかになっていることの一つとして、1価の金属クラスターが互いに似通った構造を示す点があげられる[1]。Wang らが1価の金属クラスターの最安定構造は Hückel エネルギーから予想されるとしているのに基き[2]、我々は Li クラスターの 2~5 量体について、Hückel energy (HE) と DFT 計算を比較した[3]。その結果、両者には良い相関があることが見いだされ、金属クラスター構造の熱力学的安定性を考える上で、グラフ理論が有用であることがわかった。そこで本研究では、グラフ理論を用いて 8 量体までのすべての異性体を数え上げ、最安定な構造を求め、構造の安定性を支配する要因を解析した。

【結果と考察】

本研究では既に調べられた 3~5 量体[3]に加え、新たに 6、7、8 量体について調べた。異性体をもれなく重なりなく数え上げるため、「全ての原子が 1 本以上の結合でつながっている」という条件をもつものを、プログラムを組んで数え上げた。

これらの構造の熱力学的安定性を支配する要因を調べるために、HE 及び参考エネルギー (Ref E) と結合数の関係をプロットした。ここで、Ref E とは、HE から環の寄与を除いたエネルギーであり、ベンゼンのように環を形成することで安定化する分子に対しては、HE > Ref E であることが知られている[4]。Fig. 1 に 8 量体のプロットを示した。

最初に Ref E (○) に注目すると、結合数が増えるとともに単調に増加していくことがわかる。そこで Ref E を、細矢によって定義された、鎖式炭化水素の生成エンタルピーの定量的な予測に成功をおさめている Z index[5] と比較した。すると、Fig. 2 に示した通り 5~8 量体までがほぼ同一の直線関係になることがわかった。得られた直線の式は

$$\text{Ref E} = 2.7519 \log_e Z - 0.3659$$

で与えられ、R² 値が 0.99563 であった。両者の直線関係が炭化水素に対してなりたつことは相原によって示されてい

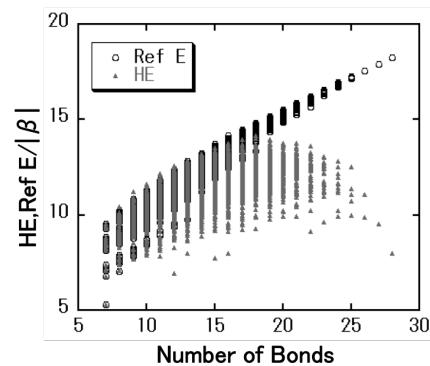


Fig. 1 Correlation between Hückel energy (HE), reference energy (Ref E) and number of bonds for isomers with 8 atoms.

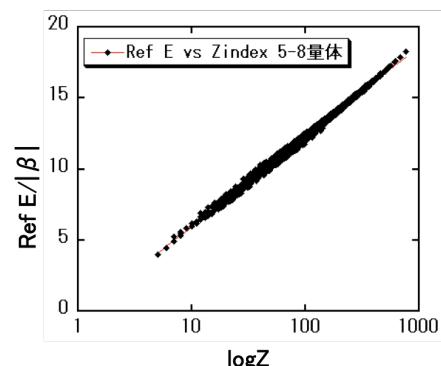


Fig. 2 Correlation between Reference energy (Ref E) and Z index in logarithmic scale for isomers with 5-8 atoms.

るが[6]、Fig. 2 の結果は結合の手の数が増えていってもこの関係が維持されることを示している。

次に HE に注目する。序論で述べたように、HE は 1 値の金属クラスターの安定性を反映しているとみなされるものである。Fig. 2において HE(Δ)は曲線を描き、結合数 18 で極大値をとる。図には示さないが、4~7 量体においても、極大値をとる結合の手の数は異なるものの、HE は 8 量体 (Fig. 1) と類似の極大値をもつ曲線を示した。HE と Ref E を比較すると、クラスターの安定性に与える環の寄与とそれ以外（結合の手の数、枝別れ等）を分離することができる。Fig. 1 をみると、結合数が 19 以上において Ref E > HE となっている。つまり環の形成による不安定化がおきている。このような不安定化がおきる要因を次のように考えた。

結合が 1 本増えることによって形成される環の数は、単調増加ではなく、結合数が多いほど環の増分は大きくなる。例えば、結合の本数が等しい異性体で、最も多くの環をもつものどうしで比べてみると、結合数が 16 から 17 に増える場合では環の増分は 76 であるのに対し、結合数が 19 から 20 に増える場合では環の増分が 250 にもなる。したがって異性体の安定性は、結合数の増加による安定化とそれに伴う環の増加による不安定化のバランスで支配されると結論づけられた。なお、一般に 6 員環は HE の安定化に寄与することが知られているが、3~5 員環は不安定化に寄与することがわかっていて[7]、そのことが、今回調べた金属クラスターで結合の数がある程度以上増えると HE が下がっていくことと密接に関わっていると予想される。

最後に同じ結合数のなかでも最安定なもの、すなわち HE が最も大きいものをとりだし、結合数に対してプロットしたのが Fig. 3 である。Fig. 3 から、極大をとる結合数が 5 量体では 7、6 量体では 10、7 量体では 15、8 量体では 18 とクラスターサイズ n によって結合数は異なることがわかる。しかし、各 n における最小結合本数（直鎖； $n-1$ ）と最大結合本数 [完全グラフ； $n(n-1)/2$] の平均の値と、極大をとる結合数を比較してみると、5 量体では 7 と 7、6 量体では 10 と 10、7 量体では 13.5 と 15、8 量体では 17.5 と 18 でそれぞれ良い一致をみせた。つまり、極大をとる結合数は n によって異なるが、その場所は n に関わらず曲線の中央付近にくることがわかった。

参考文献

- [1] 関根理香、小島一起、森澤貴紀、DV-X α 研究協会会報、**24**, (2011) 56.
- [2] Y. Wang, T. George, D. M. Lindsay, and A. C. Beri, *J. Chem Phys.*, **86**, (1987) 3493.
- [3] 関根理香、小島一起、前田研司、DV-X α 研究協会会報、**25**, (2012) 38.
- [4] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, (1976) 2750.
- [5] H. Hosoya, *Bull. Chem. soc. Jpn.*, **76**, (2003) 2233.
- [6] J. Aihara, *J. Org. Chem.*, **41**, No. 14, (1976) 2488.
- [7] R. Sekine, Y. Nakagami, J. Aihara, *J. Phys. Chem.*, **115**, (2011) 6724.

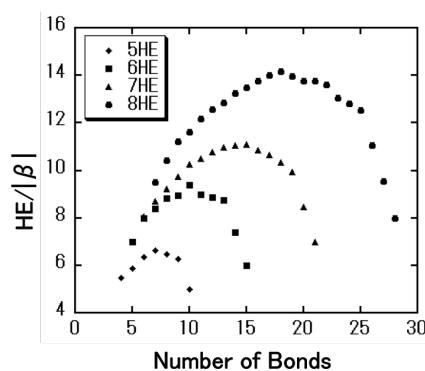


Fig. 3 Correlation between Hückel energy (HE) and number of bonds for isomers with 5–8 atoms.