希ガス元素クラスターの構造

2 体ポテンシャルエネルギー

希ガス元素では，原子間距離 r での 2 体間相互作用ポテンシャルエネルギー $U(r)$ は次式で与えられる．

$$U(r) = \varepsilon_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6} \right\}. \tag{1}$$

r_0 はポテンシャルエネルギーが最小値 $-\varepsilon_0$ になる原子間距離である．第 1 項は斥力の項，第 2 項は引力の項である．

対称性の高いクラスター

対称性の高いクラスターの安定な構造を調べる．原子数 N 個からなるクラスターにおいて，クラスター全体のポテンシャルエネルギーは

$$\Phi = \sum_k n_k U(r_k) \quad . \tag{2}$$

で与えられる．ただし，$N(N-1)/2$ 個の原子対のうち，原子間距離が r_k である個数を n_k 個とした．原子が正 8 面体 (octahedron) や正 20 面体 (icosahedron) のコーナーを占めるクラスターでは，その構造は 1 つのパラメータ r で表される．

$$r_k = \alpha_k r, \tag{3}$$

とする．α_k は幾何学条件から得られる定数である．ポテンシャルエネルギーが最小になる r の値 a とすると，

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right)_{r=a} = 0, \tag{4}$$

を満たすので，

$$\sum_k n_k \alpha_k \left\{ \left(\frac{r_0}{\alpha_k\, a}\right)^{13} - \left(\frac{r_0}{\alpha_k\, a}\right)^{7} \right\} = 0. \tag{5}$$

上式を a について解くと，

$$a = \left(\frac{A}{B}\right)^{-1/6} r_0. \tag{6}$$

ただし，

$$A = \sum_k n_k \alpha_k^{-6}, \qquad B = \sum_k n_k \alpha_k^{-12}. \tag{7}$$

ポテンシャルエネルギーの最小値は

$$\Phi_m = -\frac{A^2}{B}\varepsilon_0, \tag{8}$$

Table 1: n_k, α_k of a octahedral cluster

k	n_k	α_k
1	12	1
2	3	$\sqrt{2}$

Table 2: n_k, α_k of a icosahedral cluster

k	n_k	α_k
1	12	1
2	30	$\sqrt{2-2/\sqrt{5}}$
3	30	$\sqrt{2+2/\sqrt{5}}$
4	6	2

である．6 個の原子からなる正 8 面体クラスターの場合では、Table 1 に示す様に 2 種類の原子対がある．ここでは，1 つのパラメータ r として正 8 面体を形成する 12 個の稜の長さを選んでいる．(6),(8) より，

$$a = 0.9955\, r_0, \qquad \Phi_m = -12.7121\varepsilon_0. \tag{9}$$

13 個の原子からなる正 20 面体クラスターの場合，n_k, α_k は Table 2 に与えられている．したがって，

$$a = 0.9638\, r_0, \qquad \Phi_m = -44.3269\varepsilon_0. \tag{10}$$

対称性がやや高いクラスター

軸対称を持つ双 3 角錐 (triangular bipyramid) や双 5 角錐 (pentagonal bipyramid) の頂点に位置する原子からなるクラスターの場合にはパラメータは 2 つで原子配列の構造が決まる．Fig.1 のように，5 個の原子からなる双 3 角錐の場合には，3 角錐の辺の長さを r_1，底面の正 3 角形の一辺の長さを r_2 とすると軸上にある原子間の距離 r_3 は r_1, r_2 との間に次の関係がある．

$$r_3^2 = 4r_1^2 - \frac{4}{3}r_2^2 \tag{11}$$

クラスターの全エネルギーは

$$\Phi = 6U(r_1) + 3U(r_2) + U(r_3). \tag{12}$$

上式を r_1 および r_2 で微分すると

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r_1} = 6U'(r_1) + U'(r_3)\frac{\partial r_3}{\partial r_1}, \tag{13}$$

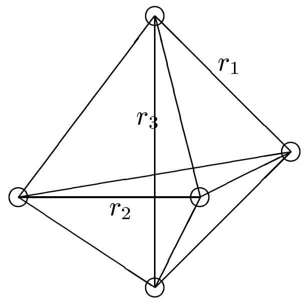

Fig. 1: Triangular bipyramid cluster with 5 atoms.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r_2} = 3U'(r_2) + U'(r_3)\frac{\partial r_3}{\partial r_2}. \tag{14}$$

ただし、

$$U'(r) = -\frac{12\varepsilon_0}{r_0}\left\{\left(\frac{r_0}{r}\right)^{13} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{7}\right\}. \tag{15}$$

しかるに，式 (11) より

$$\frac{\partial r_3}{\partial r_1} = 4\frac{r_1}{r_3} \quad , \quad \frac{\partial r_3}{\partial r_2} = -\frac{4}{3}\,\frac{r_2}{r_3}. \tag{16}$$

したがって，安定なクラスターは次の非線形連立方程式を満たす．

$$\begin{cases} 3f(x) + 2f(z) = 0, \\ 9f(y) - 4f(z) = 0. \end{cases} \tag{17}$$

ただし $x = r_1/r_0$, $y = r_2/r_0$, $z = r_3/r_0$,

$$f(x) = x^{-14} - x^{-8}, \tag{18}$$

である．連立方程式 (17) 式をニュートン法[1]によって数値的に解くと

$$r_1 = 0.9979\,r_0 \quad , \quad r_2 = 1.0015\,r_0, \tag{19}$$

を得る．r_3 は (11) 式より得られる．これらを (12) に代入すると次式を得る．

$$\Phi_m = -9.1039\varepsilon_0. \tag{20}$$

7 個の原子からなるクラスターは，双正 5 角錘の頂点の位置に原子がある場合に，ポテンシャルエネルギーが最小になると考えられる．各原子間距離 r_1, r_2, r_3, r_4 に対するペアー数を考慮すると

$$\Phi = 5\,U(r_1) + 10\,U(r_2) + 5\,U(r_3) + U\,(r_4). \tag{21}$$

$c_1 = 2\cos 36^\circ$, $c_2 = 2\cos 54^\circ$ とすると

$$r_3 = c_1 r_1 \ , \quad r_4 = 2\sqrt{{r_2}^2 - {r_1}^2/c_2^2} \quad . \tag{22}$$

式 (21) を r_1 および r_2 で微分すると

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r_1} = 5U'(r_1) + 5U'(r_3)\frac{\partial r_3}{\partial r_1} + U'(r_4)\frac{\partial r_4}{\partial r_1}, \tag{23}$$
$$\frac{\partial \Phi}{\partial r_2} = 10U'(r_2) + 5U'(r_3)\frac{\partial r_3}{\partial r_2} + U'(r_4)\frac{\partial r_4}{\partial r_2}. \tag{24}$$

しかるに，式 (22) より

$$\frac{\partial r_3}{\partial r_1} = c_1, \quad \frac{\partial r_4}{\partial r_1} = -\frac{4r_1}{c_2^2 r_4}, \quad \frac{\partial r_3}{\partial r_2} = 0, \quad \frac{\partial r_4}{\partial r_2} = \frac{4r_2}{r_4}. \tag{25}$$

したがって，7 個の原子からなる安定なクラスターは次の連立方程式を満たす．

$$\begin{cases} 5f(x) + 5c_1^2 f(z) - \dfrac{4}{c_2^2} f(u) = 0, \\ 5f(y) + 2f(u) = 0. \end{cases} \tag{26}$$

ただし $x = r_1/r_0, y = r_2/r_0, z = r_3/r_0, u = r_4/r_0$ である．(26) 式をニュートン法によって数値的に解くと

$$r_1 = 1.001\,r_0, \quad r_2 = 0.994\,r_0. \tag{27}$$

r_3, r_4 は (22) 式より得られる．これらを (21) に代入すると次式を得る．

$$\Phi_m = -16.5054\varepsilon_0. \tag{28}$$

以上の結果をまとめたものを Table 3 に示す．

Table 3: Potential energy of high symmetical clusters

N	$\Phi_m/(N\varepsilon_0)$	多面体の形
5	-1.8208	双 3 角錐
6	-2.1187	正 8 面体
7	-2.3579	双 5 角錐
13	-3.4098	正 20 面体

[1]「数値計算」（宇野利雄著，朝倉書店）第 4 章参照