

4P033

Al_nCs⁻ (n=5-11)クラスターの安定構造と負イオン光電子スペクトルに関する理論研究

(千葉工大・工) ○島田寛之, 松澤秀則

【序】 近年, 二成分合金クラスターの構造や電子状態に対して実験的アプローチが行われるようになり, 最近, 小安らにより Al-Cs 二成分合金クラスターの負イオン光電子スペクトル(anion PES)が測定された。¹⁾ 当研究室では, これまでアルミ-アルカリ金属二成分合金クラスターの構造・電子状態・物性に関する系統的な理論研究を行っており, 昨年の分子構造総合討論会では Al_mCs_n⁻ (m=12-10; n=1-3)クラスターの安定構造と anion PES の理論的検討について報告した。Al-Cs クラスターの anion PES では数多くの興味ある特徴が見られ, たとえば Al_nCs⁻ (n≤8) の領域には複数の大きなピークが観測されるのに対し, n≥9 の領域では 1 つの大きなピークのみが出現する。¹⁾ 光電子スペクトルのピーク位置や形状には, クラスターの幾何構造や電子状態が深く関係すると考えられる。そこで本研究では, 密度汎関数法を用いて Al_nCs⁻ (n=5-11)クラスターの安定構造を求め, その構造での Vertical Detachment Energy (VDE)などの物性値を見積もった。これらの anion PES の実験結果と比較することで, Al_nCs⁻ (n=5-11)クラスターの幾何構造や電子状態と anion PES の特徴との関係を検討したので報告する。

【計算方法】 Al_nCs⁻ の安定構造を求める際の初期構造は, (a)Al_n クラスターの中性, カチオンおよびアニオンの安定構造に Cs 原子を吸着させる, (b)Al_{n-1}Cs⁻ の安定構造に Al 原子を吸着させる, という方法で作成し, Cs の吸着サイトは, (a)と(b)いずれの場合も, (i)on atom, (ii)on bond および(iii)on plane の全てを試みた。平衡構造の安定性は振動解析によって評価し, 得られた安定構造を用いて時間依存密度汎関数法(TD-DFT 法)により VDE 値を算出した。計算方法は B3LYP 法, 基底関数は Al 原子に 6-311+G(d)を, Cs 原子に LanL2DZ をそれぞれ用いた。なお, 計算プログラムには Gaussian03M を使用した。

【結果および考察】 Al_nCs⁻ (n=5-11)の安定構造を電子状態および対称性ととも図 1 に示す。Al₅Cs⁻ および Al₆Cs⁻ では, 最安定構造とほとんどエネルギー差のない異性体 **5-a**(ΔE=0.27kcal/mol)や **6-b**(ΔE=0.62kcal/mol)が得られた。Al_nCs⁻ (n=5-10)の最安定構造は, いずれも Al_n アニオンクラスターの最安定構造に Cs 原子が吸着した形状となった。**5-a** を除いて Cs 原子は Al_n アニオンクラスターの面上に配置され, **6-b** では Al_n 部分が 2 つの Al₃ ring によるプリズム構造を形成している。また Al₁₃ に見られるような正二十面体に近い形状を持つ安定構造は n≥9 で形成され, Al₁₁Cs⁻ では中心 Al 原子に負電荷が集中している semi-icosahedral 構造が最安定となった。

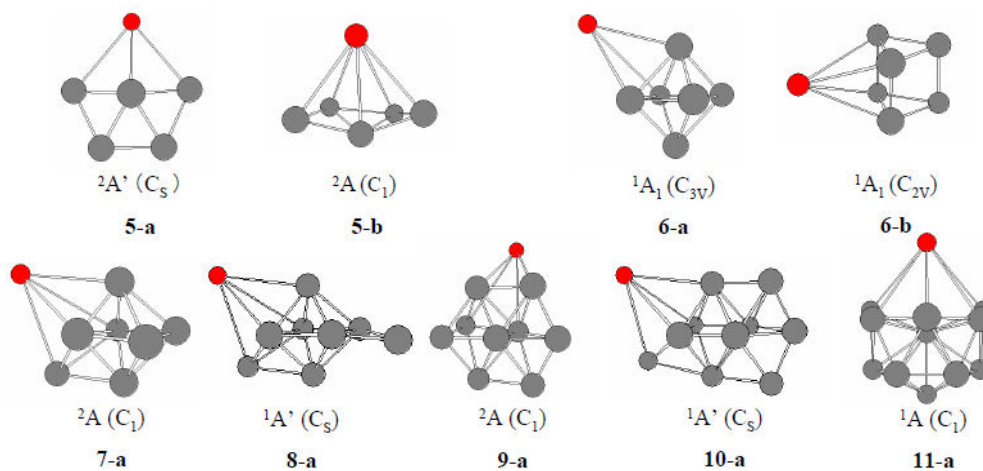


図 1 Al_nCs⁻ (n=5-11)の安定構造

Al_nCs^- の anionPES では、 Al_8Cs^- と Al_9Cs^- の間でピーク特性に大きな差異がある。この違いの原因を明らかにするため、各ピークの帰属を行った。表 1 に **8-a** と **9-a** の VDE 値を、図 2 に Al_8Cs^- と Al_9Cs^- の負イオン光電子スペクトルとスケーリング後の stick diagram (計算値) を示す。 Al_8Cs^- では 3 つの大きなピーク (X:2.0-2.2eV, A:2.8eV, B:3.7-3.9eV) が存在する。**8-a** の VDE 値とピーク位置の比較から、ピーク X は、 $9a'$ および $4a''$ から、ピーク A は $8a'$ 、 $3a''$ および $7a'$ から、ピーク B は $6a'$ および $5a'$ からの光電子脱離によるものと考えられる。一方、 Al_9Cs^- では、ピーク X (2.7eV) とピーク A (2.9eV) が比較的近い位置に存在し、重なることによって 1 つの大きなピークを形成している。ピーク X は **9-a** の $12a$ と $11a$ のそれぞれの β 軌道から、またピーク A は $10a$ および $9a$ のそれぞれの β 軌道からの電子脱離に、ピーク C は $8a$ の β 軌道からの電子脱離に対応する。一般に β 軌道からの電子脱離によるピークに比べて、 α 軌道からの電子脱離のピークは小さくなることから、²⁾ 図 2 では、 β 軌道からの電子脱離に相当するピークが観測されていると考えられる。したがって、 Al_8Cs^- で観測されたピーク B に対応するスペクトルが Al_9Cs^- では得られず、またピーク X と A が重なることで、1 つの大きなピークとなることが明らかとなった。 Al_8Cs^- のピーク B を与える軌道 (**8-a** の $6a'$ および $5a'$) はクラスターの骨格を形成している Al の $3s$ orbital 成分を含んでいる。 Al_9Cs^- では、Al の $3s$ orbital 成分を含む軌道はピーク X や A を与える $11a$ と $9a$ となり、Al の $3s$ と $3p$ orbital が混成していることがわかった。 $n \leq 8$ では 6 つ以上の Al 原子と結合している Al 原子が存在しないが、 $n \geq 9$ は中心 Al 原子をもたない semi-icosahedral 型構造をしており、かご構造部分の Al 原子が 7 つ以上の他の Al 原子と結合している。この高配位数原子が存在する構造では、 $3s$ と $3p$ orbital が混成することが考えられる。なお、発表では Al_nCs^- ($n=5\sim 7$, $10\sim 11$) についても光電子スペクトルの帰属を行い、スペクトル形状と幾何構造との関係を詳細に検討する。

表 1 **8-a** と **9-a** の VDE 値

8-a		9-a			
MO	VDE (eV)	MO	VDE (eV)	MO	VDE (eV)
$9a'$	1.73	$15a, \alpha$	1.80		
$4a''$	1.90	$14a, \alpha$	2.23	$14a, \beta$	2.15
$8a'$	2.52	$13a, \alpha$	2.49	$13a, \beta$	2.30
$3a''$	2.60	$12a, \alpha$	2.61	$12a, \beta$	2.53
$7a'$	2.67	$11a, \alpha$	2.99	$11a, \beta$	2.60
$6a'$	3.39	$10a, \alpha$	3.01	$10a, \beta$	2.73
$5a'$	3.86	$9a, \alpha$	3.16	$9a, \beta$	2.78
$2a''$	4.25	$8a, \alpha$	4.52	$8a, \beta$	3.90

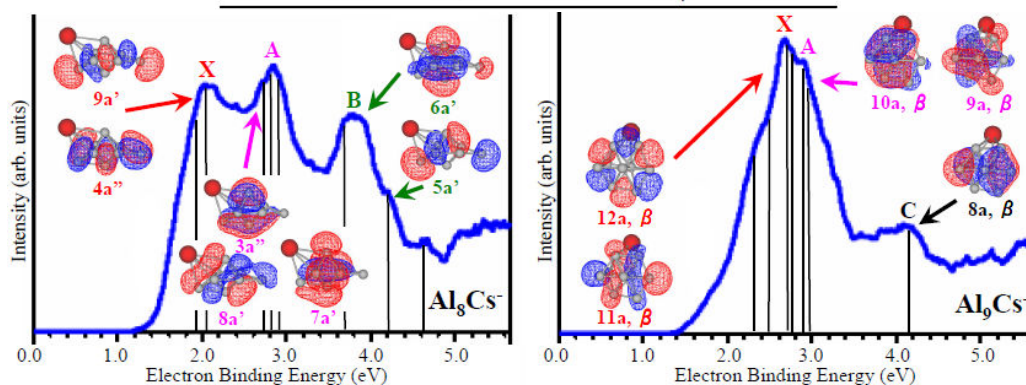


図 2 Al_8Cs^- と Al_9Cs^- の負イオン光電子スペクトル。¹⁾ 図中の MO は表 1 に対応している。

【参考文献】

- 1) K. Koyasu, M. Akutsu, J. Atobe, M. Mitsui, and A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.*, **421**, 534 (2006)
- 2) O. Edqvist, E. Lindholm, L.E. Selin, H. Sjogren, and L. Asbrink, *Ark. Fisik*, **40**, 439 (1970)