

# $\text{Al}_n\text{Cs}_m^-$ ( $6 \leq n \leq 10$ , $2 \leq m \leq 3$ , $n+m \leq 12$ ) 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関連した実験研究や理論研究が盛んに行われ、その詳細が次第に明らかになりつつある。当研究室でも、ここ数年 Al-Cs 二成分合金クラスターに注目し、その構造と電子状態、光電子スペクトルに対する系統的な理論研究を行っている。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) は、小安らにより測定されており<sup>1)</sup>、我々は、理論研究により Al-Cs クラスターの anion PES の帰属やクラスターの幾何構造と anion PES のピーク形状の関係について明らかにしてきた<sup>2)</sup>。今回は、 $\text{Al}_7\text{Cs}_m^-$  と  $\text{Al}_8\text{Cs}_m^-$  で anion PES のピーク形状が異なることが報告<sup>1)</sup>されていることから、 $\text{Al}_n\text{Cs}_m^-$  ( $6 \leq n \leq 10$ ,  $2 \leq m \leq 3$ ,  $n+m \leq 12$ ) クラスターについて、密度汎関数法により安定構造を求めるとともに、Vertical Detachment Energy (VDE) を anion PES の結果と比較し、幾何構造とピーク形状の関係を理論的に検討したので報告する。

【計算方法】 $\text{Al}_n\text{Cs}_m^-$  ( $6 \leq n \leq 10$ ,  $2 \leq m \leq 3$ ,  $n+m \leq 12$ ) クラスターの可能な初期構造を、Al クラスターや関係する Al-Cs クラスターに Cs や Al を吸着させることで作成し、B3LYP 法で平衡構造を求めた。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。なお、VDE 値には anion PES との比較のため scale factor を乗じた。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。また、計算プログラムには Gaussian03M を用いた。

【結果および考察】 $\text{Al}_n\text{Cs}_m^-$  ( $n=7, 8$ ;  $m=2, 3$ ) の最安定構造を図1に、その電子状態を表1にそれぞれ示す。

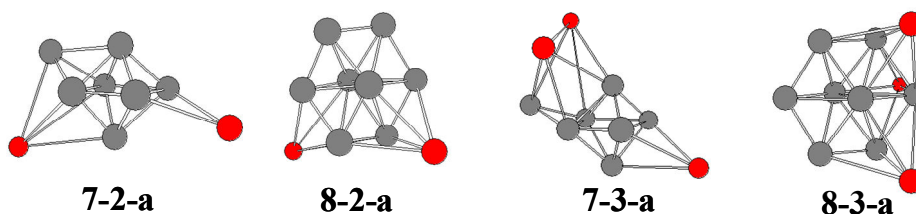


図1  $\text{Al}_n\text{Cs}_m^-$  ( $n=7, 8$ ;  $m=2, 3$ ) の最安定構造

表1  $\text{Al}_n\text{Cs}_m^-$  ( $n=7, 8$ ;  $m=2, 3$ ) の最安定構造の電子状態

cluster	Electron configuration
7-2-a	(Core)(1S) <sup>2</sup> (1P) <sup>6</sup> (5a) <sup>2</sup> (6a) <sup>2</sup> (7a) <sup>2</sup> (8a) <sup>2</sup> (9a) <sup>2</sup> (10a) <sup>2</sup> (11a) <sup>2</sup> (12a) <sup>2</sup>
7-3-a	(Core)(1S) <sup>2</sup> (1P) <sup>6</sup> (5a) <sup>2</sup> (6a) <sup>2</sup> (7a) <sup>2</sup> (8a) <sup>2</sup> (9a) <sup>2</sup> (10a) <sup>2</sup> (11a) <sup>2</sup> (12a) <sup>2</sup> (13a) <sup>1</sup>
8-2-a	(Core)(1S) <sup>2</sup> (1P) <sup>6</sup> (5a) <sup>2</sup> (6a) <sup>2</sup> (7a) <sup>2</sup> (8a) <sup>2</sup> (9a) <sup>2</sup> (10a) <sup>2</sup> (11a) <sup>2</sup> (12a) <sup>2</sup> (13a) <sup>2</sup> (14a) <sup>1</sup>
8-3-a	(Core)(1S) <sup>2</sup> (1P) <sup>6</sup> (5a) <sup>2</sup> (6a) <sup>2</sup> (7a) <sup>2</sup> (8a) <sup>2</sup> (9a) <sup>2</sup> (10a) <sup>2</sup> (11a) <sup>2</sup> (12a) <sup>2</sup> (13a) <sup>2</sup> (14a) <sup>2</sup>

$\text{Al}_6\text{Cs}_m$  および  $\text{Al}_7\text{Cs}_m^-$  ( $m=2, 3$ ) クラスターでは、 $\text{Al}_7\text{Cs}_2^-(7-2-a)$  や  $\text{Al}_7\text{Cs}_3^-(7-3-a)$  と同様に、いずれも  $\text{Al}_6$  の八面体構造に、Al 原子や Cs 原子が on bond あるいは on plane に配置される構造を持つとき、安定になる。一方、 $\text{Al}_n\text{Cs}_m^-$  ( $n=8-10$ ;  $m=2, 3$ ) では、いずれも  $\text{Al}_8\text{Cs}_2^-(8-2-a)$  や  $\text{Al}_8\text{Cs}_3^-(8-3-a)$  と同様に、wheel-like 型構造をとり、クラスターの中心に高配位数の Al 原子が存在する。このように Al 原子数が 7 と 8 の間で大きな構造の違いが見られ、この構造の違いによって、anion PES のピーク形状に差異が生じることが考えられた。そこで、図1の構造に対応する VDE 値と anion PES の比較を行った。図2に  $\text{Al}_8\text{Cs}_m^-$  ( $m=2, 3$ ) の anion PES を示す。 $\text{Al}_8\text{Cs}_2^-$  の約 2.0 eV 付近の大きなピーク、および  $\text{Al}_8\text{Cs}_3^-$  の約 1.7 eV 付近の大きなピークは、いずれも 8a~14a の 1D、1F および 2P shell からの電子脱離によく対応している。これらの shell は、8-2-a、8-3-a とともに、中心 Al 原子の 3p orbital を主成分とし、s-p hybridization により 3s orbital が混成する。図3の Kohn-Sham orbital energy を見ると、8-2-a のこれらの shell はエネルギー準位が密になっている。これは 3s orbital と 3p orbital が混成したためで、したがって anion PES ではひとつのピークとして出現したと考えられる。 $\text{Al}_7\text{Cs}_2^-(7-2-a)$  では anion PES のピーク形状が  $\text{Al}_8\text{Cs}_m^-$  ( $m=2, 3$ ) とは異なることが報告されている。 $\text{Al}_8\text{Cs}_m^-$  ( $m=2, 3$ ) では、Al 原子の 3s orbital を主成分とする 5a~7a の 1D shell の領域と、Al 原子の 3p orbital を主成分とする 8a~12a の 1D、2S、1F および 2P shell 領域からの電子脱離が anion PES で観測されと考えられる。s-p hybridization がないために、8a~12a では各 shell の準位間の差が大きくなっている。したがって anion PES のピークは幅が広がるか、もしくは数本に分裂すると予測される。以上から、Al 原子数が 7 と 8 で、ピーク形状が異なるのは、Al クラスター骨格の中心に高配位数の Al 原子が存在するか、否かなど、クラスターの幾何構造の違いによることが示唆された。なお発表では、クラスターの幾何構造と電子状態(shell 構造)の関係についても詳細に報告する。

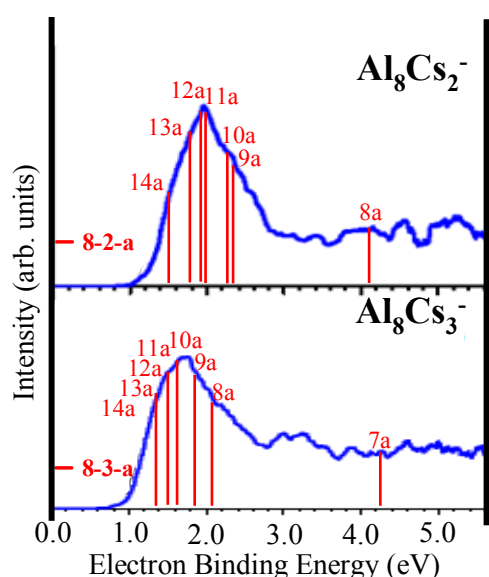


図2  $\text{Al}_8\text{Cs}_m^-$  ( $m=2, 3$ ) の anion PES と VDE 値

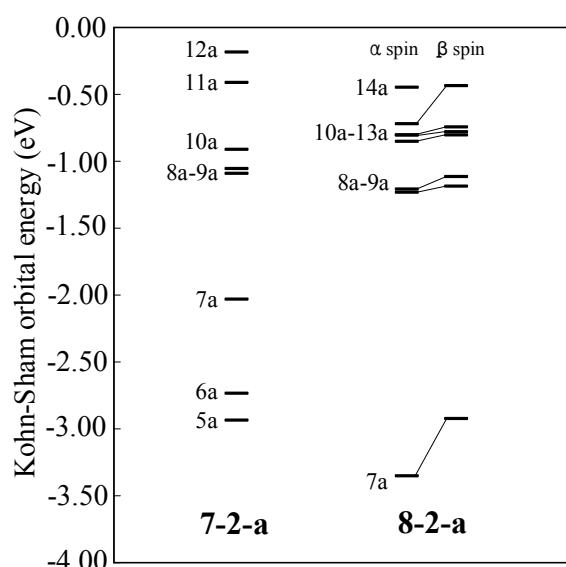


図3 7-2-a および 8-2-a の Kohn-Sham orbital energy

#### 【参考文献】

- 1) K. Koyasu, M. Akutsu, J. Atobe, M. Mitsui, and A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.*, **421**, 534 (2006).
- 2) H. Shimada, and H. Matsuzawa, *J. Chem. Phys.*, In press.