



図2. Kohn-Sham orbital energy エネルギー準位図

では-1.25eV 付近(9a' と 4a'')と-2.0eV 付近(8a'-7a')に分子軌道が分かれて存在している。一方、n=9 では-1.5 ~ -2.3eV の範囲に 14a-9a 軌道が集中している。分子軌道の構成成分を見ると、n=8 では 9a' と 4a'' も、8a'-7a' も、主に Al 原子の 3p 軌道で構成されている。n=9 では、軌道エネルギーが全体に下がり、3p 軌道のみではなく、Al 原子の 3s 軌道の成分が混成する、いわゆる 3s-3p hybridization が起こることがわかった。この原因は、LiAl₉ の中心に Al 原子が存在し、2P shell を形成する際に、中心 Al 原子の 3p 軌道を含む必要があるためと推察される。n=9 では 3s-3p hybridization によって軌道エネルギーが下がり、その結果 anion PES のピークが一つになったと考えられる。

また、LiAl₁₂ から LiAl₁₃ では、Al 原子が増加することで、anion PES の低エネルギー側に新たな小さなピークが出現する。LiAl₁₂ から LiAl₁₃ の幾何構造は、Al 骨格部分の構造は大きく変化していない。また n=13 の anion PES の大きなピーク (β-spin 脱離) のエネルギーやピーク強度も、n=12 のピークとほとんど変わらない。LiAl₁₂ から LiAl₁₃ になると、価電子数が 38 から 41 となり、1F shell を閉殻にし、新たな shell(1G shell)に電子が収容されるようになる。この新たな shell からの α-spin 脱離が小さなピークの原因であると推察される。

【参考文献】

- 1) O. C. Thomas, W.-J. Zheng, T. P. Lippa, S.-J. Xu, S. A. Lyapustina, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.*, **114**, 9895 (2001)
- 2) H. Shimada, and H. Matsuzawa, *J. Chem. Phys.*, **129**, 054313 (2008)

VDE stick diagram では、赤が β-spin の脱離を、緑が α-spin の脱離を示す。LiAl₈ では Al 原子による八面体骨格を持ち、その中心に原子は存在しない。一方、LiAl₉ は中心に Al 原子が存在する wheel-like 構造となる。

anion PES に注目すると、LiAl₈ で見られる二つの大きなピーク (β-spin 脱離) が、LiAl₉ で一つのピークに変化している。この原因を分子軌道と shell モデルの観点から解明するために、Kohn-Sham orbital energy 準位図を図 2 に示す。n=8