

MAl<sub>n</sub><sup>-</sup> (M=Co, Cu ; n=8-13) クラスターの構造と電子状態および

## 光電子スペクトルに関する理論研究

(千葉工大院・工) ○廣澤 雄生, 石橋 千晶, 松澤 秀則

【序】二成分合金クラスターは、単一成分クラスターとは異なる物性を示すことが期待され、構造や電子状態の研究が実験および理論の両面から行われている。光電子スペクトル (PES) は、クラスターの電子状態を知る有効な実験手段であり、二成分合金クラスターの PES も数多く報告されている。これらの結果と幾何構造と電子状態に関する理論研究の結果とあわせることで、クラスターのより詳細な電子状態を知ることができる。当研究室でも、最近、Al-Cs 二成分合金クラスターの構造および電子状態と、PES のピーク形状との関係を明らかにした。そこで今回は、遷移元素である Co または Cu と Al との二成分負イオンクラスターに注目した。CoAl<sub>n</sub><sup>-</sup> クラスターの PES は中嶋ら<sup>1)</sup>によって、CuAl<sub>n</sub><sup>-</sup> クラスターの PES は Thomas ら<sup>2)</sup>によって報告されている。両クラスターとも、n=9-11 における PES ピークの形状は、Al<sub>n</sub><sup>-</sup> クラスターのパターン (分裂した数本のピーク) とは異なり、低エネルギー領域まで至るブロードなピークとなる。現在のところ、この原因は遷移金属の 3d 軌道が混成することで、軌道のエネルギー準位が上がり、低エネルギー側にピークが出現するためと考えられている。また、n=12 および 13 では、それぞれ Al<sub>12</sub><sup>-</sup> や Al<sub>13</sub><sup>-</sup> と同様に、ひとつの大きなピークが観測される。したがって、クラスターサイズによっては、遷移元素の存在がクラスターの電子状態に影響を与えることが示唆された。そこで本研究では、まず PES ピークの帰属を行い、ピーク形状の変化と、幾何構造および電子状態との関係を理論的に検討することで、クラスターの電子状態に対する遷移元素の影響を調べたので報告する。

【計算方法】 CoAl<sub>n</sub><sup>-</sup> および CuAl<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=8-13) クラスターの種々の安定構造を B3LYP 法で求め、さらに時間依存密度汎関数 (TD-DFT) 法により垂直脱離エネルギー (VDE) 値を算出した。基底関数はいずれのクラスターも 6-311+G\* を使い、計算プログラムは Mac Pro 上で Gaussian 09M を使用した。

【結果および考察】 CoAl<sub>n</sub><sup>-</sup> と CuAl<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=8-13) では、どのクラスターサイズでも、Co-Al と Cu-Al クラスターで、お互いに類似した安定構造が得られ、ほとんどのケースで、遷移金属は Al 骨格の外側に位置していた。また最安定構造に近いエネルギーを持つ複数の異性体が見つかった。PES のピークを形成するクラスターは、最安定構造のみではなく、異性体も含まれていると推測されるため、各クラスターの VDE 値を求め、PES ピークと比較したところ、概ね良い一致を示した。CoAl<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=9-11) クラスターの最安定構造を図 1 に示す。また CoAl<sub>n</sub><sup>-</sup> の PES の帰属結果と Al<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=9-11)

の PES を図 2 に示す。低エネルギー側の PES ピークに關与する軌道を檢討した結果、遷移金属の 4s および 4p 軌道の寄与が大きいことがわかった。これは  $\text{CuAl}_n^-$  クラスターの場合も同様である。なお、3d 成分を含む軌道は、エネルギー的にかなり安定になった (PES では 3.0eV 以上の領域)。次に  $\text{CoAl}_n^-$  ( $n=9-11$ ) の PES ピークの形状に注目すると、 $n=10$  と 11 の間で形状が大きく異なる。 $n=9$  や 10 では、クラスターの電子状態に対する遷移金属の影響が比較的大きい。しかし、 $n=11$  では、Al 骨格の中心に Al 原子が位置し、s-p 混成の度合いが増し、相対的に遷移金属の影響が小さくなったため、大きな単一ピークになったと考えられる。また、 $\text{CoAl}_{11}^-$  と  $\text{Al}_{11}^-$  で PES のピーク形状が異なるのは、Al 骨格の中心に Al 原子が存在しない  $\text{Al}_{11}^-$  では、s-p 混成の度合いが  $\text{CoAl}_{11}^-$  よりも小さくなったためと推察される。

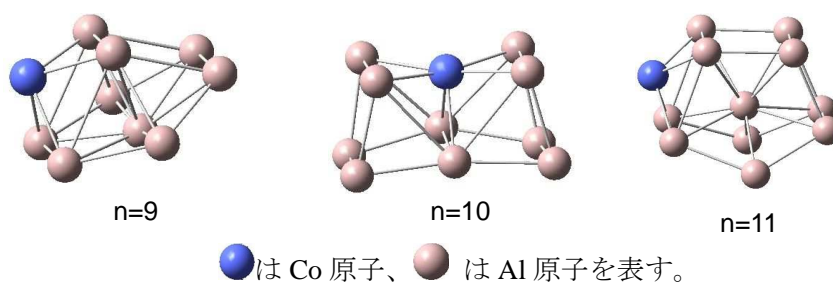
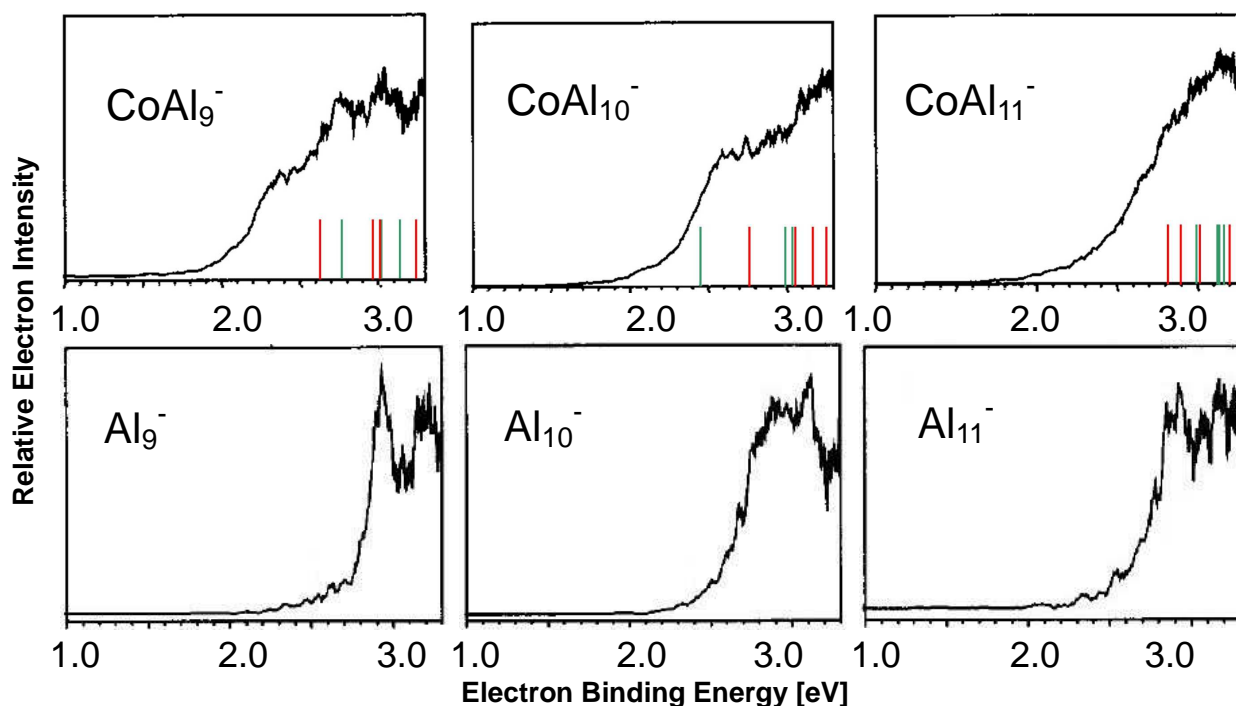


図 1  $\text{CoAl}_n^-$  ( $n=9-11$ ) の最安定構造



緑線は  $\alpha$  軌道からの電子脱離を、赤線は  $\beta$  軌道からの電子脱離を表す。

図 2  $\text{CoAl}_n^-$  ( $n=9-11$ ) の PES と VDE 値および  $\text{Al}_n^-$  ( $n=9-11$ ) の PES<sup>1)</sup>

#### 【参考文献】

- 1) A. Pramann, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Chem. Phys.*, **115**, pp5404-5410, (2001)
- 2) O. C. Thomas, W. Zheng, K. H. Bowen Jr., *J. Chem. Phys.*, **114**, pp5514-5519, (2001)