

アルカリ金属-アルミニウムアニオンクラスターの $s-p$ 混成に対する アルカリ金属の影響に関する理論研究

(千葉工大・工) ○石橋 千晶, 松澤 秀則

【序】当研究室ではここ数年、二成分合金クラスター、特にアルカリ金属-アルミニウムアニオンクラスターの構造と電子状態を系統的に調べており、既に CsAl_n^- ($n=5-11$)¹⁾ および LiAl_n^- ($n=3-13$)²⁾ クラスターの光電子スペクトル(PES)と幾何構造および電子状態の関係を報告した。 Cs-Al および Li-Al クラスターでは、 $n=8$ から 9 になるとき、分裂した複数のピークから一つの大きなピークへと PES のピーク形状が変化する。この変化は、 $n=8$ で八面体型であった Al 骨格が、 $n=9$ で wheel-like 型に変わり、Al 骨格で $s-p$ 混成が形成されるためであることがわかった。Al を含むクラスターでは、 $n=9$ 以上で $s-p$ 混成が起こることがよく知られており、 $n=8$ と 9 に $s-p$ 混成するか否かの境界がある。そこで今回は、この境界部分で、アルカリ金属種が $s-p$ 混成に与える影響や効果を明らかにすることを目的とし、新たにアルカリ金属種に Na と K を加えた MAl_n^- ($M=\text{Li, Na, K, Cs}$; $n=8, 9$) クラスターの構造と電子状態に関する理論研究を行った。

【方法】アルカリ金属として Na および K を含む NaAl_n^- および KAl_n^- ($n=8, 9$) の八面体型および wheel-like 型構造を新たに求め、 LiAl_n^- および CsAl_n^- ($n=9, 10$) クラスターを含めたアルカリ金属-アルミニウムアニオンクラスターの構造と電子状態を分子軌道理論を用いて検討した。また、 $s-p$ 混成の詳細な情報を得るために、分子軌道を構成する原子軌道の係数を調べた。計算は B3LYP 法で、基底関数は 6-311+G* (Cs は LanL2DZ) を用いた。

【結果及び考察】得られたクラスターの安定構造を、 NaAl_8^- および NaAl_9^- を例として図 1 に示す。 MAl_n^- ($n=8, 9$) クラスターには八面体構造と wheel-like 構造の 2 種類の安定な異性体があり、 $n=8$ では八面体構造が wheel-like 構造よりも $0.2-0.4$ eV 安定で、 $n=9$ では wheel-like 構造が八面体構造よりも $0.3-0.4$ eV 安定となった。また、アルカリ金属の原子番号が大きくなると、 $M-\text{Al}$ 距離は $\text{Li}: 2.67$ 、 $\text{Na}: 3.00$ 、 $\text{K}: 3.35$ 、 $\text{Cs}: 3.82\text{\AA}$ と次第に長くなった。

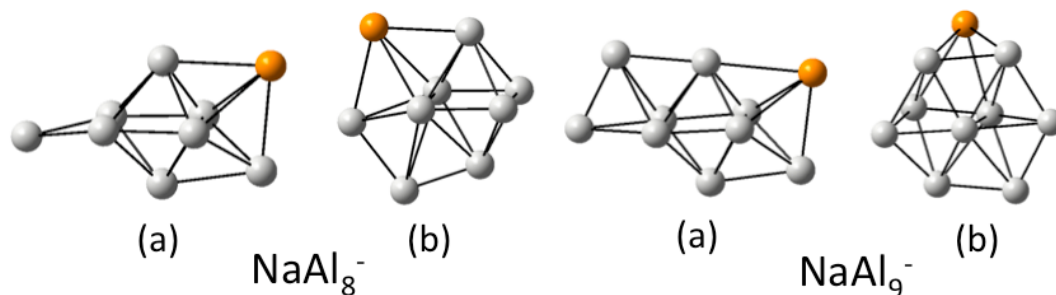


図 1. NaAl_8^- および NaAl_9^- の (a) 八面体構造と (b) wheel-like 構造

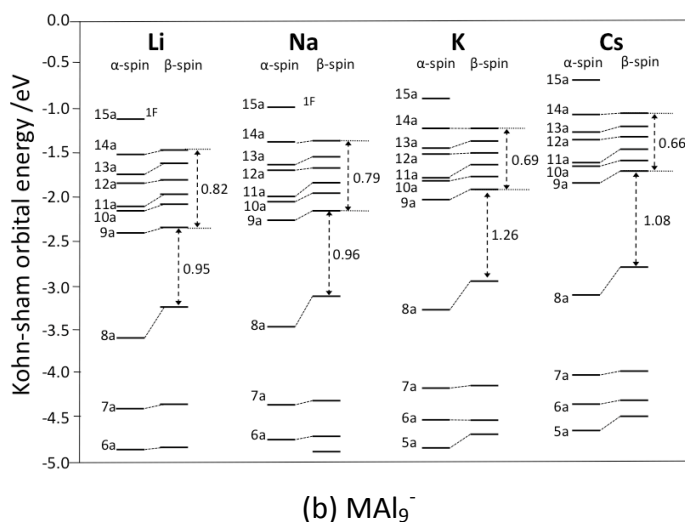
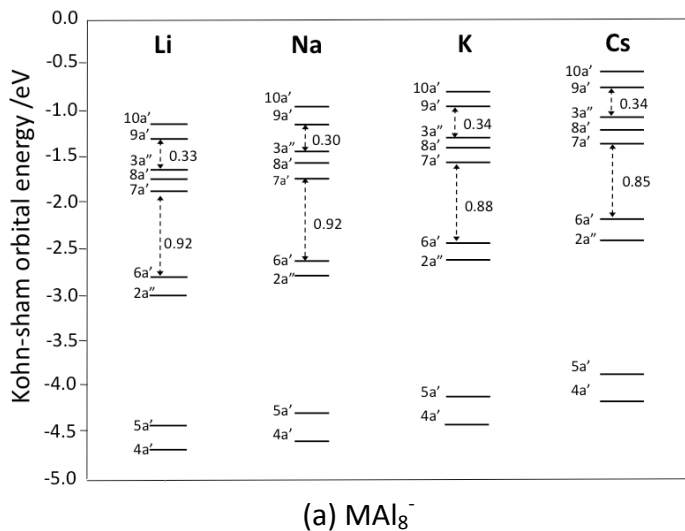


図2. MAI_8^- および MAI_9^- ($M=\text{Li, Na, K, Cs}$)の Kohn-Sham 軌道エネルギー準位

のみを含む分子軌道で、9a から 15a までは s-p 混成領域になる。アルカリ金属の s 軌道成分は、Li と Na がそれぞれ、9a, 10a, 12a と 9a, 12a, 13a の 3 つ、K では 9a と 11a の 2 つ、Cs では 9a のみに含まれ、これは Li から Cs へ、M-Al 距離が長くなるためと考えられる。各クラスターで、3s 領域と混成領域のエネルギーギャップに大差はないが、9a から 14a までのバンド幅は、アルカリ金属の原子番号が大きくなるにつれて、0.82 から 0.66 eV と狭くなる。また s-p 混成領域の各軌道の成分を詳細に見ると、Al の 3s 成分が、Li よりも K や Cs クラスタの方に多く含まれる傾向があり、s-p 混成の割合は、 $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$ になると考えられる。この結果とバンド幅が狭くなることをあわせると、Li から Cs へ、アルカリ金属原子が Al 骨格から遠ざかるにつれて、Al クラスタとしての性質が顕著に現れると推察される。

【参考文献】

- 1) H. Shimada, H. Matsuzawa, *Chem. Phys. Lett.*, **500**, 302 (2010)
- 2) 石橋、松澤、第 4 回分子科学討論会、3P060、大阪 (2010)

いずれのクラスターも、 $n=8$ の八面体構造では s-p 混成はほとんど起こっていなかった。しかし、wheel-like 構造では、s-p 混成が少し起こっている。 $n=9$ は wheel-like 構造で s-p 混成が形成され、一方、八面体構造では s-p 混成はほとんど起こっていなかった。図 2 に $n=8$ と 9 の wheel-like 構造に対する Kohn-Sham エネルギー準位を示す。 $n=8$ では、4a' から 6a' が Al の 3s 成分で構成され、7a' から 10a' が wheel の車軸にあたる Al の原子の 3p 軌道とそのまわりの Al 原子の 3s 軌道で構成され、いわゆる s-p 混成領域になる。3s 領域と混成領域のエネルギーギャップや、s-p 混成領域のバンド幅は、アルカリ金属種に依存せず、特に大きな違いはなかった。次に、 $n=9$ の場合の wheel-like 構造に対する Kohn-Sham エネルギー準位を検討する。6a から 8a が Al の 3s 成分