

Cu 原子をドーブしたアルミニウムアニオンクラスターの 幾何構造と $s-d$ 混成形成に関する理論研究

(千葉工大院・工) ○石橋 千晶, 尾上 薫, 松澤 秀則

Theoretical Study on the Geometric and the Formation of $s-d$ Hybridization of Aluminum Cluster Doped Copper Atom

(Chiba Institute of Technology) ○Chiaki Ishibashi, Kaoru Onoe, Hidenori Matsuzawa

【序】二成分合金クラスターは単一成分クラスターには見られない物性を示すことから、新規触媒などへの応用が期待されており、その構造や電子状態に関する研究が、実験および理論の両面から盛んに行われ、これまで当研究室でも、アルカリ金属をドーブした Al_n^- クラスターの幾何構造と電子状態の関係を理論的に検討してきた。今回は、遷移金属である Cu をドーブした Al_n^- クラスターに注目し、クラスターの幾何構造や電子状態に対する Cu 原子の影響を調べた。クラスターとしては $CuAl_n^-$ ($n=2-13$) を選び、それらの幾何構造を密度汎関数法により求め、さらに、その構造における部分状態密度(partial density of states: PDOS)を解析した。Khanna らの理論研究によれば、 $CuAl_{13}$ では主に Al の $3s$ と $3p$ 成分からなる軌道に、Cu の $4s$ と $3d$ 軌道が含まれる¹⁾。しかし、クラスターの幾何構造や電子状態に対する Cu 原子の影響を報告した例はほとんどない。そこで本討論会では、主に $CuAl_n^-$ ($n=11-13$) クラスターの PDOS の結果から、その幾何構造と電子状態に対する Cu 原子の影響を定量的に評価したので報告する。

【計算方法】 $CuAl_n^-$ ($n=11-13$) クラスターの安定構造を B3LYP 法、基底関数は 6-311+G*を用いて探索した。そして、 $s-d$ 混成の詳細な情報を得るためにこの構造での PDOS 解析を行った。計算プログラムは Gaussian 09 を、PDOS 計算では GaussSum を用いた。

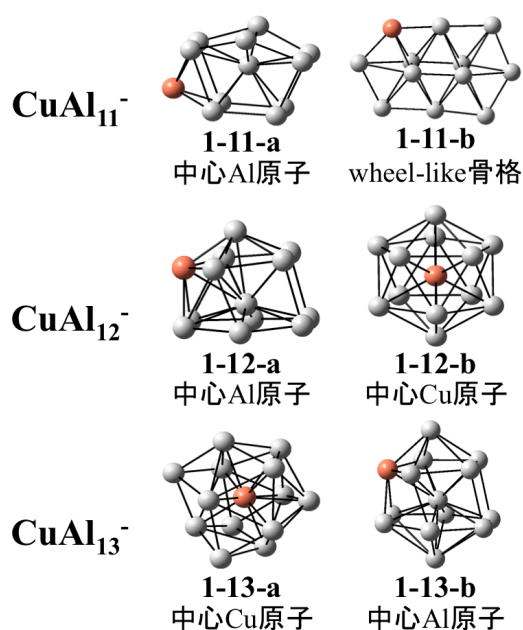


図 1. $CuAl_n^-$ ($n=11-13$) クラスターの幾何構造

【結果及び考察】 $CuAl_n^-$ ($n=2-13$) のそれぞれの異性体を含めて安定構造を求めた。 $n=8$ までは中心原子のない構造、 $n=9, 10$ では wheel-like 構造を形成していたが、 $n=11-13$ では icosahedral 構造が基本骨格になる。図 1 に $n=11-13$ の最安定構造(a)および準安定構造(b)をそれぞれ示す。 $n=11$ の最安定構造 (1-11-a) では、Al が中心に存在する icosahedral 構造の外側に Cu 原子が位置する。また、準安定な 1-11-b では、Cu を含めた wheel-like 構造をとる。 $n=12$ では、最安定な 1-12-a で、Al が中心に位置する崩れた icosahedral 構造となる。一方、準安定構造 (1-12-b) は、Cu が中心に位置し、対称性が高い。 $n=13$ では、Cu がクラスターの中心に存在する (1-13-a) 方が、Al がクラスターの中心に存在する (1-13-b) よりも安定になった。

次に wheel-like 構造 (1-11-b)、Al を中心にもつ icosahedral 構造 (1-12-a)、Cu を中心にもつ icosahedral 構造 (1-13-a) の PDOS と分子軌道の形状を図 2 に示す。wheel-like 構造 (1-11-b) では、5.0-6.0eV に大きな複数のピークが存在する。この中でも最も大きなピークを形成する分子軌道 (2a^{''}) は、Cu の 3d 軌道が 84.9%、Al の s 軌道が 9.09%と、Cu の 3d 軌道成分によって形成されていると考えられる。また、4.0eV 付近と 6.0eV 以上に存在するピークは Al の s 軌道と p 軌道だけが混成されている。したがって wheel-like 構造では、Cu の 3d 軌道と Al の軌道の混成はほとんどないと考えられる。1-12-a に代表される Al を中心原子とする icosahedral 型では、4.8-5.9eV のブロードなピークの構成軌道のひとつである 3a^{''}軌道では、Cu の 3d 軌道が 70.4%、Al の s 軌道が 25.3%と、wheel-like 型にくらべて Al の s 軌道成分が増えるが、s-d 混成が形成されているとは言い難い。一方、6.2eV のシャープなピーク (5a^{''}軌道) では、Cu の 3d 軌道は 22.8%、Al の s 軌道は 47.2%と、s-d 混成を形成している。この傾向は、1-11-a や 1-13-b でも同様で、Al が中心にある icosahedral 構造では、不完全な s-d 混成を形成することを意味する。1-13-a のように Cu を中心原子とする icosahedral 型では、5.3eV と 7.2eV にピークが分裂する。これらは、いずれも Cu の 3d 軌道成分と多くの Al の s および p 軌道成分を同時に含む。5.3eV のピークを形成する 13a 軌道では Cu の 3d 軌道は 29.0%、Al の s 軌道は 47.3%となった。また、7.2eV のピークを形成する 5a 軌道では Cu の 3d 軌道は 54.9%、Al の s 軌道は 29.3%であった。以上から、このクラスターでは、完全な s-d 混成をしていることがわかる。1-12-b でもこの傾向は変わらなかった。

図 2 の分子軌道から、1-11-b のような wheel-like 構造では、Cu の 3d 軌道成分と Al の s 軌道が別々に分布し、明確な shell 構造が見えない。icosahedral 構造を形成することで Cu の 3d 軌道成分を含んだ 1D shell および 2D shell を形成することが可能になる。しかし、1-12-a のような Cu が骨格の外側にある場合は、3d 軌道成分をうまく取り込めないために不完全な shell を形成する。一方、1-13-a のように Cu が骨格の中心になる構造では、中心 Cu の 3d 軌道と骨格 Al の s 軌道が結合性軌道を形成することで 1D shell を、反結合性軌道を形成することで 2D shell を形成することが可能になり、完全な s-d 混成が生じることがわかった。以上から、クラスターの幾何構造の違いと s-d 混成の形成の関係が明らかとなった。

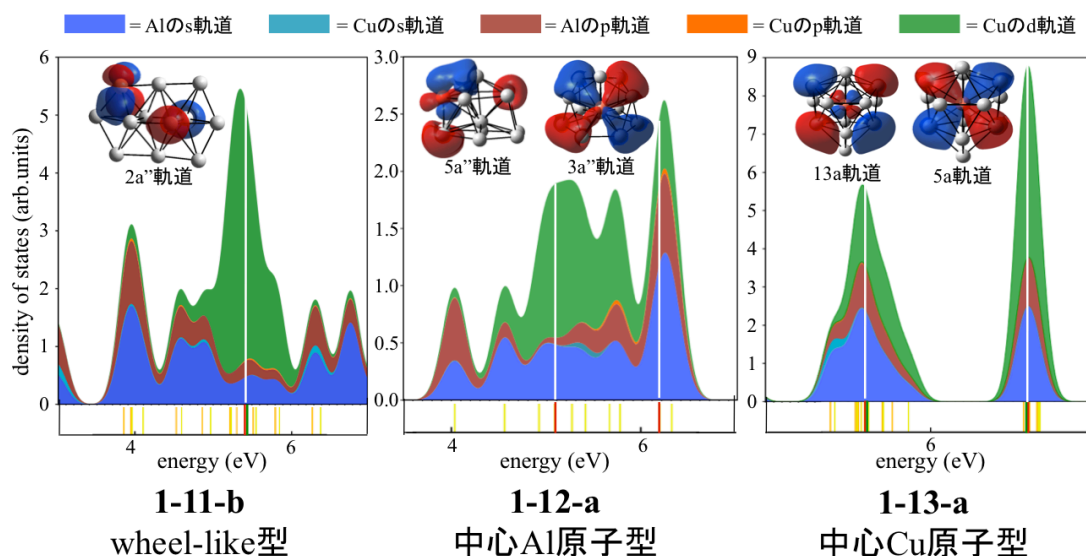


図 2 wheel-like 型、Al 原子中心の icosahedral 型、Cu 原子中心の icosahedral 型における PDOS

【参考文献】 1) S. N. Khanna *et al.*, J. Chem. Phys. **114**, 9792 (2001)