

含炭素アルミニウムクラスター負イオン  $\text{Al}_n\text{C}_2^-$  ( $n \leq 13$ ) の生成と構造評価  
 (東大院理<sup>1</sup>, 京大 ESICB<sup>2</sup>) ○鶴岡和幸<sup>1</sup>, 小安喜一郎<sup>1,2</sup>, 佃達哉<sup>1,2</sup>

Generation and structure characterization of  
 carbon-containing aluminum cluster anion  $\text{Al}_n\text{C}_2^-$  ( $n \leq 13$ )  
 (Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo,<sup>1</sup> ESICB, Kyoto Univ.<sup>2</sup>)  
 ○Kazuyuki Tsuruoka,<sup>1</sup> Kiichirou Koyasu,<sup>1,2</sup> Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

**【序】** アルミニウムの魔法数クラスター ( $\text{Al}_7^+$ ,  $\text{Al}_{13}^-$ ,  $\text{Al}_{23}^-$  など) が示す特異な化学的・熱力学的安定性は、超原子モデルを用いて説明されている[1, 2]。特に、 $\text{Al}_{13}^-$  については、超原子軌道の閉殻化による電子的要因に加えて、正二十面体構造形成による幾何的要因がその特異な安定性を決定づけている。また、ヘテロ原子をドーブした  $\text{Al}_{12}\text{B}$  [3]、 $\text{Al}_{12}\text{C}$  [3]、 $\text{Al}_{12}\text{Si}$  [4]、についても超原子モデルに基づいて安定性が議論されている。今回我々は、 $\text{Al}_n^-$  とさまざまな有機分子との反応において、有機分子の種類によらず 2 個の炭素原子を含む  $\text{Al}_n\text{C}_2^-$  が選択的かつ高効率で生成されることを見出した。本研究では、新しい含炭素アルミニウムクラスターの開発を目指して、 $\text{Al}_n\text{C}_2^-$  の幾何・電子構造を、光電子分光、および DFT 計算によって調べた。

**【実験と計算】** 本研究では、レーザー蒸発クラスター源、反応セル、飛行時間型質量分析器、磁気ボトル型光電子分光器で構成されている実験装置を用いた[5]。0.6–0.9 MPa の He ガス中でアルミニウムロッド (純度 99.99%) に対して Nd:YAG レーザーの第 2 高調波 (532 nm) を集光して  $\text{Al}_n^-$  を生成した。生成した  $\text{Al}_n^-$  をペンタン、アセトン、アセトニトリル、エタノール、アクリロニトリルなどの有機分子蒸気と反応させることで、含炭素アルミニウムクラスターを生成し、飛行時間型質量分析器を用いて同定した。さらに、質量選別した生成物に対して Nd:YAG レーザーの第 4 高調波 (266 nm) を照射し、磁気ボトル型光電子分光器を用いて光電子スペクトルを測定した。また、Gaussian 09 プログラムを用い、得られた生成物  $\text{Al}_n\text{C}_2^-$  について DFT 計算による構造最適化を行った。汎関数として B3LYP を、基底関数として 6-311++G(d)を採用した。

**【結果と考察】** 図 1 に、 $\text{Al}_n^-$  とペンタンの反応前後の質量スペクトルを示す。炭素原子を 1 個または 2 個含む  $\text{Al}_n\text{C}_m^-$  ( $m = 1, 2$ ) が観測されたが、3 個以上の炭素原子を含む  $\text{Al}_n\text{C}_m^-$  ( $m \geq 3$ ) はほとんど得られなかった。 $\text{Al}_n\text{C}_2^-$  の強度分布には魔法数的な挙動は観測されなかった。反応させる有機分子を変えても、同様の結果が得られた。質量選別した  $\text{Al}_n\text{C}_2^-$  ( $n = 5-13$ ) の光電子スペクトルを測定したところ、 $n = 12$  の場合を除き、Al 原子数  $n$  が奇数の時は断熱電子親和力 (AEA) が大きく、 $n$  が偶数の時は AEA が小さいという傾向が観測された (図 2)。この偶奇性は、 $n$  が奇数の時に電子的に閉殻となり、 $n$  が偶数の時に開殻となるためであると考えられる。 $n = 12$  の AEA は偶数電子系である  $n = 11$  よりも大きかった。 $\text{Al}_n\text{C}_2^-$  ( $n = 1-13$ ) の安定構造を探索したと

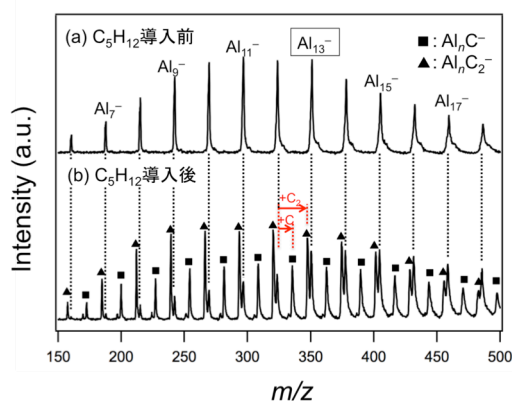


図 1. ペンタン ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) の (a) 導入前および (b) 導入後の  $\text{Al}_n^-$  の質量スペクトル。

ころ、 $C_2$ が解離した構造よりも  $C_2$ ユニットを保持した構造の方が安定であった。また、最安定構造のC-C間距離は1.2–1.5 Åであり、これは典型的なアルカンであるエタン C-C 間距離 (1.54 Å) より短く、C-C 間に多重結合が形成されていることを示唆している。いずれのサイズにおいても、アルミニウムから  $C_2$ ユニットに電子移動が起きていることが示された。

構造計算によって  $Al_nC_2^-$ における  $C_2$ ユニットの位置を調べたところ、 $n \leq 10$ では  $C_2$ が Al

ケージに内包された構造が最安定であったが、 $n = 11$ では  $C_2$ が  $Al_{11}$ の面上にある最安定構造が得られた。 $n = 12, 13$ についてはそれぞれ3種類の構造異性体を得られた (図3, 4)。 $n = 12$ では、Al ケージに  $C_2$ が内包された最安定構造 **12a**の他に、正二十面体型の  $Al_{12}$ ケージに  $C_2$ が内包された構造 **12b**と、一部が欠損した正二十面体型の  $Al_{12}$ の表面に  $C_2$ が吸着した構造 **12c**が得られた。**12a**は強固な Al-C 結合を形成することで安定化され、 $C_2$ への大きな電子移動によって大きな AEA 値を持つものと考えられる。一方、 $n = 13$ では、**12a–12c**に Al 原子が結合した構造に対応する異性体 **13a–13c**が得られた。特に、最安定の **13c**では、 $C_2$ が表面に吸着することで  $Al_{13}$ 部位において正二十面体から双五角錐柱へと構造変形が誘起されている。以上のように、 $Al_nC_2^-$ における  $C_2$ ユニットの吸着位置が  $n = 12$ から13において内部から表面にスイッチすることが明らかになった。これは、対称性の高い  $Al_{13}$ 部位の形成によるものと考えられる。

### [参考文献]

- [1] Roach, P. J. *et al. Science* **2009**, 323, 492. [2] Castleman, A. W., Jr. *et al. J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 2664. [3] Kawamata, H. *et al. Chem. Phys. Lett.* **2001**, 337, 255. [4] Li, S. F.; Gong, X. G. *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 045432. [5] Watanabe, T. *et al. J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 6664.

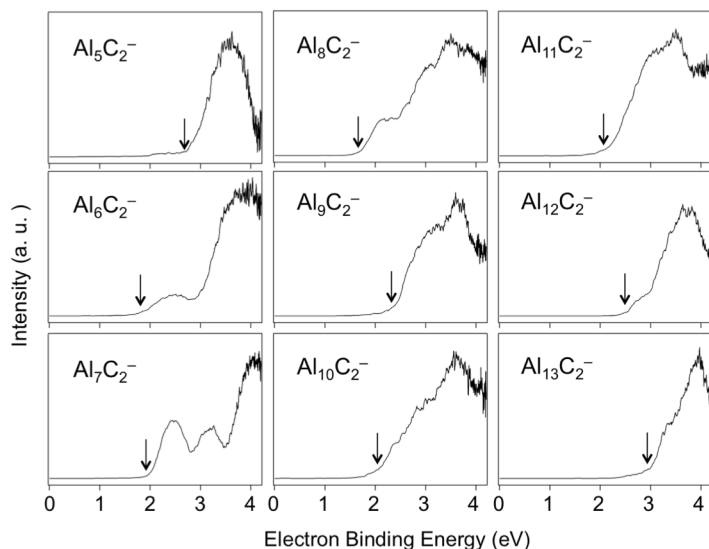
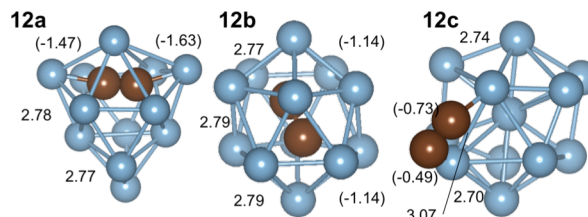
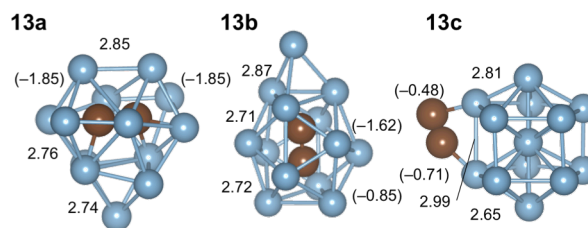


図2.  $Al_nC_2^-$  ( $n = 5-13$ ) の光電子スペクトル. 矢印は  $Al_nC_2^-$  の AEA に対応している。



C-C bond (Å)	1.38	1.46	1.25
C-Al bond (Å)	2.09	2.24	1.97
$\Delta E$ (eV)	0	0.36	0.13

図3.  $Al_{12}C_2^-$ の最適化構造. 青: Al、茶: Cを表す. 結合距離を Å で表し、括弧内に炭素の NBO 電荷を記した. C-Al bond は C と Al 間の最短距離を表す。



C-C bond (Å)	1.55	1.46	1.25
C-Al bond (Å)	2.14	2.17	1.98
$\Delta E$ (eV)	0.62	0.97	0

図4.  $Al_{13}C_2^-$ の最適化構造. 青: Al、茶: Cを表す. 結合距離を Å で表し、括弧内に炭素の NBO 電荷を記した. C-Al bond は C と Al 間の最短距離を表す。