

3B04

アルミニウム-ケイ素混合クラスター Al_{12}Si の特異的安定性とその幾何・電子構造 (慶大理工¹, JST-CREST²)

○阿久津 稔¹, 畑中 洋亮¹, 小安 喜一郎¹, 宮島 謙¹, 三井 正明¹, 中嶋 敦^{1,2}

【序】

金属クラスターの安定性を理解する上で、電子的要因による安定化の指標としてジェリウムモデル (JM) が広く用いられてきた¹⁾。アルミニウム 13 量体負イオンクラスター Al_{13}^- は JM における閉殻電子配置 (価電子数 40) に対応しており、電子的に極めて安定であることが知られている。また対称性の高い正 20 面体 (I_h) 構造をとることから、幾何構造的にも安定である。しかしながら、各頂点原子間の距離が中心原子と頂点原子の間の距離に比べてわずかに長い (1.05 倍)、中心の Al 原子を原子半径の小さい原子に置き換えることによって、さらなる安定化が期待される。近年、Al を B に置き換えた Al_{12}B^- が特異的安定性をもつことは報告されているが²⁾、中性種についてはまだそのような安定クラスターの報告例はない。そこで本研究では、価電子数が Al よりも 1 つ多く、また Al (1.18 Å) よりも原子半径の小さい Si (1.11 Å) を混合させた Al_nSi クラスターを気相で生成させ、クラスターの生成分布、光電子分光法による電子構造の観測、酸素・フッ素との反応性、さらに理論計算から Al_{12}Si の安定性およびその幾何・電子構造について考察した。

【実験方法】

アルミニウム (Al) およびケイ素 (Si) の試料棒に二台の $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーを用いて各々を独立に蒸発させ、He キャリアガスで冷却して Al_nSi クラスターを生成させた。中性クラスターは静電場中で F_2 レーザーで光イオン化し、またクラスターイオンはパルス電圧を印加して加速し、中性、および正負両イオンのクラスターの飛行時間型質量スペクトルを得た。また、質量選別した負イオンクラスターに $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーの第 5 高調波 ($h\nu = 213 \text{ nm}$) を照射して光電子を脱離させ、磁気ボトル型電子エネルギー分析器を用いて光電子スペクトルを測定した。酸素またはフッ素との反応性実験は、He で希釈した反応気体で満たされた反応槽中を、生成したクラスターを通過させることによって行い、吸着反応性は反応前後の生成量の変化から算出した。

【結果と考察】

図 1a に Al_nSi の質量スペクトルおよび Al_{12}Si の拡大図、図 1b に Al_nSi の各極性における強度プロットを示す。Al の質量数 (27) と Si の質量数 (28) は近接しているが、各々のピーク群の左から 2 本目のピーク (図 1a) は、純粋な Al_nSi のピークであり、そこから Al_nSi の生成分布がわかる。図 1a の拡大図からわかるように、 Al_{12}Si は中性で顕著に生成した。また、正イオンと負イオンで

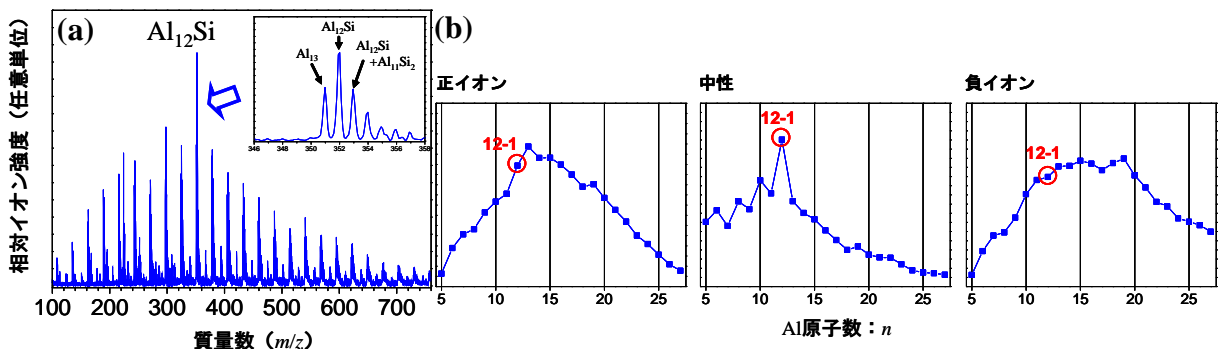


図 1 Al_nSi の質量スペクトルおよび各極性における強度プロット

は顕著に生成しないことから (図 1b)、 Al_{12}Si の電子数が安定性に大きく影響していると考えられる。 Al_{12}Si 中性クラスターの総価電子数 40 は JM における閉殻価電子数であり、閉殻電子構造がクラスターの高い安定性の要因の 1 つと考えられる。

そこで Al_nSi の電子構造に対する知見を得るために、 Al_nSi 中性クラスターの O_2 に対する吸着反応性を測定した (図 2)。サイズの偶奇により反応性の違いが見られたが、 Al_{12}Si はすべてのサイズと比較して反応性が低く、化学的に不活性であることがわかった。

さらに Al_{12}Si の電子構造に対する知見を得るために、 Al_{13}^- 、 $\text{Al}_{12}\text{Si}^-$ の光電子スペクトル (図 3) を測定した。 Al_{13}^- では、3–4.6 eV 付近に 1 本のピークが観測されたが、 $\text{Al}_{12}\text{Si}^-$ はそれよりも低エネルギー側 (1.8–2.8 eV) に小さなピークがあり、高エネルギー側のピークは Al_{13}^- のものと極めて類似していることがわかった。 $\text{Al}_{12}\text{Si}^-$ の低エネルギー側のピークが余剰電子の脱離によるものかを確認するために、1 電子を受容しやすいフッ素を付加した Al_nSiF^- の質量スペクトルおよび $\text{Al}_{12}\text{SiF}^-$ の光電子スペクトルを測定したところ、質量スペクトルでは $\text{Al}_{12}\text{SiF}^-$ のピークが他のサイズのものよりも非常に強く観測され、光電子スペクトルでは低エネルギー側のピークが消失した。この結果は、 $\text{Al}_{12}\text{Si}^-$ の最初のピークは、余剰電子が Al_{12}Si 中性クラスターの最低空軌道 (LUMO) に占有されていることを示しており、 Al_{12}Si クラスタは約 1.6 eV の大きな HOMO–LUMO ギャップを持つことが明らかになった。

次に、このような電子的に安定な Al_{12}Si クラスタの幾何構造に対する知見を得るために、Gaussian03 プログラムを用いて、 Al_{12}Si の中性および負イオンクラスターの安定構造を計算した。B3LYP/6-31G* で構造最適化計算および振動数解析を行うと、中性クラスターでは Mebel らと同様に Si を中心とした I_h 構造が³⁾、負イオンでもそれに極めて類似した構造が得られた。これにより、 Al_{12}Si の幾何構造が中性・負イオン双方において Al_{13}^- と類似していることが明らかとなった。

すなわち、 Al_{12}Si クラスタは電子的・幾何的に安定であり、かつ化学的に不活性であることから、特異的な安定性をもつものと考えられる。

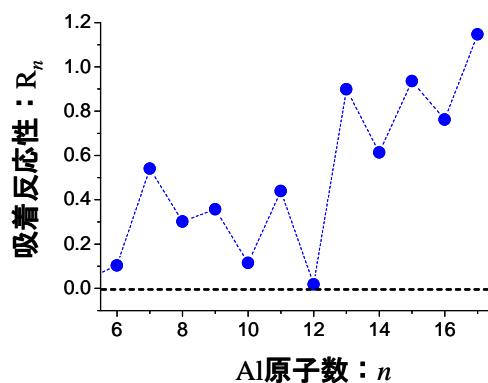


図 2 Al_nSi の O_2 に対する吸着反応性

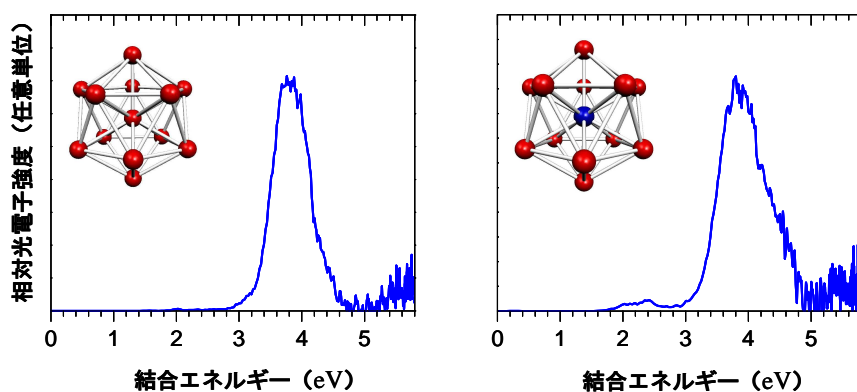


図 3 Al_{13}^- および $\text{Al}_{12}\text{Si}^-$ の光電子スペクトルとその安定構造

¹⁾ W. D. Knight, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2141 (1984)

²⁾ A. Nakajima, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 239 (1991)

³⁾ O. P. Charkin, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 494 (2002)