

3P031

密度汎関数法を用いた Al_mCs_n ($m=10-12; n=1-3$) 負イオンクラスターの 構造と電子状態に関する理論研究

(千葉工大・工) ○島田寛之・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には見られない物性を持つことが期待され、当研究室では、これまでアルミニウム-ナトリウム合金クラスターの構造と電子状態について、系統的に理論研究を行ってきた。今回は、最近負イオン光電子スペクトル (anion PES) の実験結果が報告された¹⁾アルミニウム-セシウムクラスターに注目した。実験結果から $Al_{12}Cs^-$ と $Al_{11}Cs_2^-$ は、極めて安定なクラスターである Al_{13} クラスターと同様に正二十面体に近い構造を有していることが示唆されている。また $Al_{10}Cs_3^-$ においては、anion PES のスペクトル形状が $Al_{12}Cs^-$ や $Al_{11}Cs_2^-$ のそれとは異なることから、正二十面体から崩れた構造をしていることが考えられている。そこで本研究では、密度汎関数法により $Al_mCs_n^-$ ($m=10-12; n=1-3$) の安定構造を求め、それらの幾何構造や HOMO-LUMO gap および vertical detachment energy (VDE) の値を anion PES の実験結果と比較したので報告する。

【計算方法】 $Al_nCs_m^-$ ($n=10-12, 1-3$) について、正二十面体に近い構造を中心に、構造最適化を行い、安定構造を求めた。安定性は振動解析の結果をもとに評価し、基底状態ならびに安定な異性体について、HOMO-LUMO gap ならびに VDE の算出を行い、anion PES の実験結果と比較した。計算方法は B3LYP 法で、基底関数は、Cs 原子に LANL2DZ を、Al 原子 6-31+G* を用いた。プログラムは Gaussian03 を使用した。

【結果と考察】構造最適化によって得られた $Al_{12}Cs^-$, $Al_{11}Cs_2^-$ および $Al_{10}Cs_3^-$ の安定構造を図 1 に示す。 $Al_{12}Cs^-$ では、正二十面体に近い構造として、12-a (C_1) と 12-b (C_3) の二種類が得られた。両者のエネルギー差は 0.23 kcal/mol であり、ほとんどない。 $Al_{11}Cs_2^-$ では、正二十面体に近い構造である 11-a (C_3) が基底状態となった。他の異性体も求められたが、いずれも 11-a にくらべて 10 kcal/mol 以上高い。 $Al_{10}Cs_3^-$ の場合、正二十面体構造が崩れた 10-a (C_1) と正二十面体構造に近い 10-b (C_1) と 10-c (C_3) が同程度の安定性を示し、最安定構造の候補となる。そこで、これらの構造について、HOMO-LUMO gap と VDE 値の検討を行った。

表 1 に HOMO-LUMO gap の計算値と実験値を示す。 $Al_{12}Cs^-$ における HOMO-LUMO gap の計算値は、12-a も 12-b も実験値に対して過小評価されているが、12-b では縮重した HOMO のエネルギー準位が、12-a の HOMO より低くなって、実験値に近づくと考えられる。 $Al_{11}Cs_2^-$ および $Al_{10}Cs_3^-$ の HOMO-LUMO gap は、実験値と良く一致している。また表 2 に VDE の計算値と anion PES のピーク位置を示す。VDE 値は anion PES のピーク位置に対応することから、両者を比較することが可能である²⁾。 $Al_{12}Cs^-$ と $Al_{11}Cs_2^-$ の VDE 値は anion PES のピーク位置とよく一致する。 $Al_{10}Cs_3^-$ では、0.3 eV 程度の差が認められる。なお、 $Al_{10}Cs_3^-$ における 3.00 eV のピークに対応する

VDE 値については、現在のところ確認ができていない。これら HOMO-LUMO gap と VDE 値の実験値との比較から、 $\text{Al}_{12}\text{Cs}^-$ では、正二十面体構造に近い 12-b の構造で存在することが示唆される。また、 $\text{Al}_{11}\text{Cs}_2^-$ についても、正二十面体構造に近い 11-a の構造の可能性が大きい。 $\text{Al}_{10}\text{Cs}_3^-$ では正二十面体構造から崩れた 10-a が最安定構造の候補であるが、同時に正二十面体構造に近い 10-b や 10-c でも HOMO-LUMO gap や anion PES のピークを説明することが可能である。したがって $\text{Al}_{10}\text{Cs}_3^-$ では、10-a , 10-b およびその他の構造で、anion PES のもうひとつのピーク、3.00eV に対応する VDE 値を示すか否かを検討する必要があると考える。

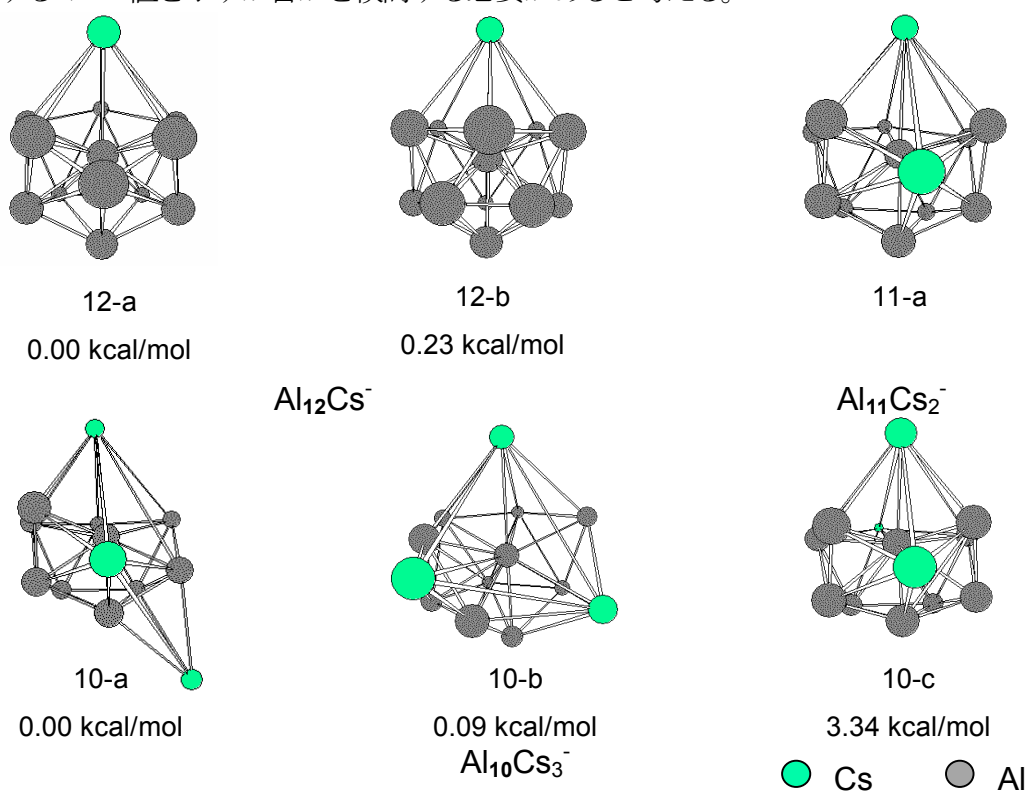


図 1 $\text{Al}_{12}\text{Cs}^-$, $\text{Al}_{11}\text{Cs}_2^-$ および $\text{Al}_{10}\text{Cs}_3^-$ クラスターの安定構造

表 1 Al_{12}Cs , $\text{Al}_{11}\text{Cs}_2$ および $\text{Al}_{10}\text{Cs}_3$ の HOMO · LUMO gap

	12-a	12-b	11-a	10-a	10-b	10-c
計算値 /eV	1.32	1.47	1.34	0.81	0.87	0.86
実験値 /eV	1.8		1.3	0.9		

表 2 VDE 値と負イオン光電子スペクトルのピーク位置

	12-a	12-b	11-a	10-a	10-b	10-c
VDE /eV	3.17	3.03	2.56	1.80	1.99	1.84
ピーク位置 /eV	3.1		2.5	2.1, 3.0		

【参考文献】 1) K. Koyasu, M. Akutsu, J. Atobe, M. Mitsui and A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.*, **421**, 534 (2006). 2) W.-J. Zheng, O. C. Thomas, T. P. Lippa, S. -J. Xu, and K. H. Bowen, Jr., *J. Chem. Phys.*, **124**, 144304 (2006)