

アルミニウム - リン混合成分クラスターの幾何構造と電子状態

(慶大理工¹, JST-CREST²)○古瀬 駿介¹, 阿久津 稔¹, 細谷 夏樹¹, 跡部 純子¹, 宮島 謙^{1,2}, 三井 正明¹, 中嶋 敦^{1,2}

【序】アルミニウム 13 量体負イオンクラスター Al_{13}^- はジェリウムモデルにおける閉殻電子配置 (価電子数 40) をとり、また、その幾何構造が正 20 面体をとることから、電子的にも幾何的にも安定なクラスターであることが知られている¹⁾。 Al_{13} は、負イオンで安定なクラスターであるが、クラスターを構成する原子を他の価電子数の異なる原子に置き換え、総価電子数を制御することにより中性や正イオンでも安定なクラスターを生成できると考えられる。これまで Al (価電子数:3) を Si (価電子数:4) で置き換えた Al_{12}Si が中性状態で幾何的・電子的に安定なクラスターであることが報告されている²⁾。そこで本研究では、正イオンで安定なクラスターの生成を目的とし、Al を P (価電子数:5) で置き換えた Al_nP_m^+ を気相中に生成し、 Al_{12}P^+ の安定性を光イオン化分光法、吸着反応実験、理論計算から検証した。

【実験方法】アルミニウム(Al)およびリン(P)の試料棒に、それぞれ独立に $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーの第 2 高調波を照射し、生成した混合プラズマ蒸気をヘリウムガスで冷却して Al_nP_m クラスターを生成した。生成したクラスターイオンは飛行時間型質量分析器(TOF-MS)により検出し、中性クラスターは ArF レーザー(193 nm)あるいは F_2 レーザー(157 nm)で光イオン化することによって検出した。さらに光イオン化分光法からクラスターのイオン化エネルギーを測定した。クラスターの吸着反応実験では、ヘリウムで希釈したフッ素ガスを反応槽に導入することによってクラスターと反応させ、生成した反応生成物を TOF-MS により観測した。

【結果と考察】

図 1 に(a)に Al_nP_m^+ と Al_nP_m の質量スペクトル、(b)に Al_nP と Al_nP^+ の強度プロットをそれぞれ示す。質量スペクトル上には Al_nP (Al_nP^+) クラスターの生成が確認された。また隣接ピークは Al_{n+1} (Al_{n+1}^+) と Al_nP_2 (Al_nP_2^+) クラスターによるものである。図 1 (b)の強度プロットから Al_{12}P^+ が隣接サイズのクラスターに比べて顕著に生成していることが分かる。しかし、中性の Al_{12}P は Al_{12}P^+ ほど顕著には生成していない。そこで、イオン化エネルギー、量子化学計算、吸着実験から Al_{12}P^+ の幾何的、電子的安定性を評価することにした。

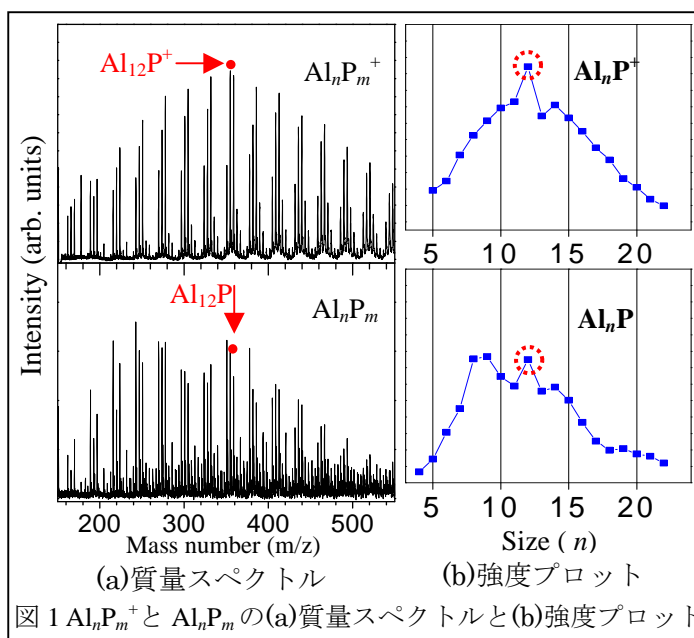


図 1 Al_nP_m^+ と Al_nP_m の(a)質量スペクトルと(b)強度プロット

Al の価電子数が 3、P の価電子数を 5 と考えると、 Al_{12}P^+ の総価電子数は 40 となり、ジェリウムモデルの閉殻電子配置となる。また、41 電子系である Al_{12}P のイオン化エネルギーが隣接するクラスターよりも低いことから、 Al_{12}P^+ の安定性に閉殻電子配置が関与していると考えられる。

次に、 Al_{12}P^+ の幾何的な安定化要因について考察するために、Gaussian03 プログラムを用いて Al_{12}P の中性、正イオンの安定構造を計算した。B3LYP/6-31G^{*} で構造最適化および基準振動数計算

を行った結果、図 2 のような構造が得られた。 Al_{12}P^+ は Al_{13}^- の中心 Al 原子が P に置き換わった高い対称性 (I_h) の構造を持ち、Charkin らにより計算された Al_{13}^- の幾何構造³⁾と比較すると Al_{12}P^+ の頂点間の結合距離が Al_{13}^- に比べ若干短くなっている。これは、P の原子半径が Al の原子半径に比べて小さいために頂点間の結合距離が短くなったと考えられる。また Al_{12}P 対しても Al_{13}^- と類似した構造が得られたが、 Al_{13}^- が少し歪んだ C_{2h} 構造となっている。さらにこれらの安定構造に対して B3LYP/6-311+G* レベルで一点計算を行い、 ΔDFT 法によりイオン化エネルギーを求めたところ 5.02eV となった。これは実測値(5.37 eV)と比較的良く一致しており、これらの構造の妥当性が確認された。すなわち、 Al_{12}P^+ クラスターではジェリウムモデルによる閉殻電子配置による安定化と、高い対称性による幾何的な安定性の双方が寄与することで、質量スペクトル上における特異的な生成が観測されたと結論できる。

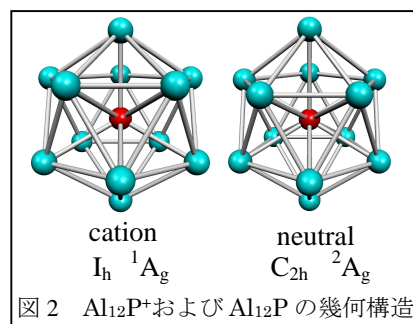


図 2 Al_{12}P^+ および Al_{12}P の幾何構造

Al_{12}P はイオン化エネルギーが低く、正イオンの状態により安定になることから、 Al_{12}P に電子吸引性の強い原子を吸着させることでさらに安定化できると予想される。そこでフッ素(F_2)ガスの吸着実験を行い、光イオン化分光法から $\text{Al}_{12}\text{P}_1\text{F}$ の安定性について調べた。図 3 に F_2 レーザー (157 nm) ならびに ArF レーザー (193 nm) で光イオン化することによって得られて質量スペクトルを示す。図 3 より Al_{12}P はどちらの光イオン化レーザーでもイオン化されるのに対し、 $\text{Al}_{12}\text{P}_1\text{F}$ は、 F_2 レーザーではイオン化されるが、ArF レーザーではイオン化されていないことから $\text{Al}_{12}\text{P}_1\text{F}$ のイオン化エネルギーは、6.42eV より高いと考えられる。これは F 原子が Al_{12}P に吸着することにより $(\text{Al}_{12}\text{P})^+\text{F}$ のようなクラスター塩が形成され、

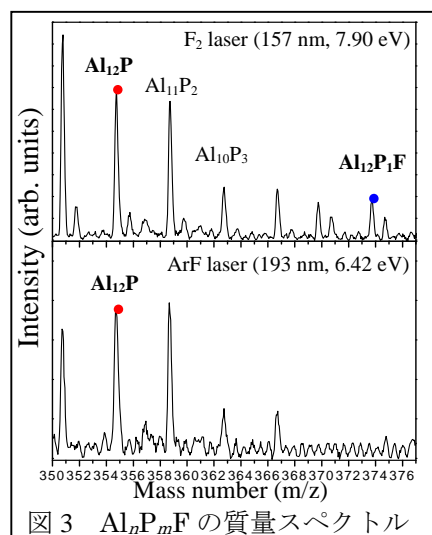


図 3 $\text{Al}_n\text{P}_m\text{F}$ の質量スペクトル

大きく安定化したためと考えられる。実際、B3LYP/6-31G* で構造最適化計算および振動数計算を行うと、 $\text{Al}_{12}\text{P}_1\text{F}$ の安定構造は、図 4 のように F が Al_{12}P の頂点に吸着した構造となっており、 Al_{12}P^+ の幾何構造をほとんど歪ませることなく F 原子が吸着して、 $(\text{Al}_{12}\text{P})^+\text{F}$ を形成していることが分かった。また、図 4 の幾何構造で ΔDFT 法により $\text{Al}_{12}\text{P}_1\text{F}$ のイオン化エネルギーを計算すると 6.55 eV となり、実測値 (6.41 eV~7.90 eV) と良い対応がみられた。以上のことから、 Al_{12}P にフッ素原子の吸着させることによって安定なクラスター塩 $(\text{Al}_{12}\text{P})^+\text{F}$ として単離できる可能性が見出された。

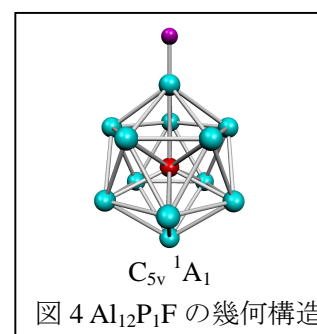


図 4 $\text{Al}_{12}\text{P}_1\text{F}$ の幾何構造

- 1) A. W. Castleman, Jr. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2753 (1989)
- 2) 阿久津 稔 他, 分子構造総合討論会(2005) 3B04
- 3) O. P. Charkin, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 494 (2002)