

炭素を含むアルミニウムクラスターの生成と構造評価

(¹東大院理, ²京大 ESICB) 小安 喜一郎^{1,2}, 鶴岡 和幸¹, 佃 達哉^{1,2}

kkoyasu@chem.s.u-tokyo.ac.jp

アルミニウムクラスター (Al_n) は、正二十面体構造の 13 量体が負イオンのとき閉殻電子構造となるため安定である。また、アルカリ金属や 14 族元素のドーピングによる、中性 Al_{13} の安定化の可能性も報告されている。我々は、質量分析法を用いて生成した Al_n^- の保護に適した有機分子を探索する過程で、 Al_nC_m^- (特に $m = 1, 2$) が生成することを見出した。現在は、 Al_nC_m^- の構造を評価する一方で、これを実在系で合成するための実験にも取り組んでいる。

真空装置内でレーザー蒸発法を適用して生成させた Al_n^- と、ペンタン、ヘキサン、アセトンといった有機分子を反応させて Al_nC_m^- を生成し、質量分析計でサイズごとに分離し、磁気ボトル型電子エネルギー分析計を用いて光電子スペクトル (PES) を測定した。Gaussian09 パッケージを用い、B3LYP/6-31+G(d) レベルで DFT 計算を適用して幾何構造を最適化し、各異性体の電子構造を予測した。

Al_n^- とペンタンの反応で生成した Al_nC_m^- ($n = 11-13$) の質量スペクトル (Fig. 1) に示すように、 $m = 1, 2$ が生成し、 $m \geq 3$ はほとんど生成しなかった。そこで、優先して生成した Al_nC_2^- の構造を調べるため PES を測定した。さらに DFT 計算から C_2 ユニットが Al_n に内包もしくは外接する異性体の構造最適化により相対エネルギーを求め、見積もった DOS を PES と比較して、生成した Al_nC_2^- の構造を予測した。その結果 $n = 6-13$ の範囲では、 $n \leq 8$ で内包されていた C_2 ユニットが、 $n \sim 9$ で表面へ移動し、 $n \geq 12$ で外接型となることがわかった。

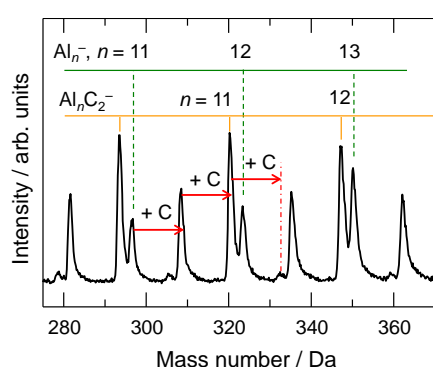


Figure 1. A typical mass spectrum of Al_nC_m^- ($n = 11-13$) after the reaction of Al_n^- with an organic molecule (C_5H_{12}). Increment of C atoms is indicated with arrows. Al_nC_m^- with $m \geq 3$ was hardly observed.

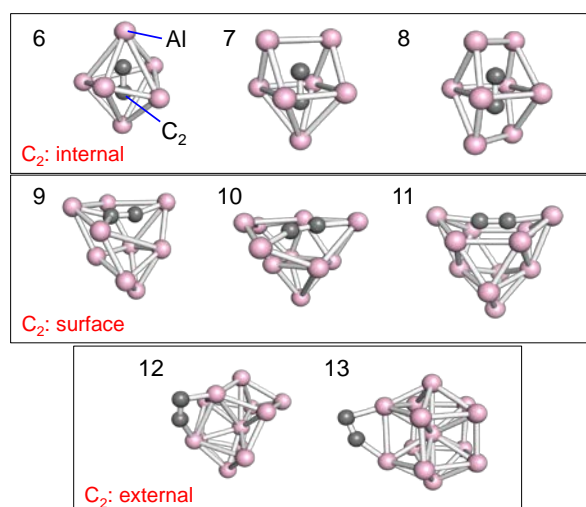


Figure 2. Optimized structures of Al_nC_2^- ($n = 6-13$), which are classified into three types based on the positions of C_2 (gray spheres) in Al_n (pink spheres).