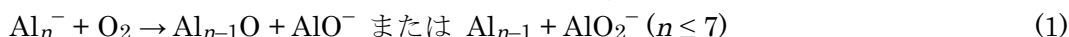


気相アルミニウムクラスター負イオンと酸素分子の反応による Al_{14}O^- , $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ の生成と構造評価

(北大・触セ) ○渡辺智美, 角山寛規, 山内美穂, 佃達哉

【序】 アルミニウムクラスター負イオン Al_n^- を酸素分子と単一衝突条件下で反応させると、次式に示すエッチング反応が進行することが知られている[1,2].



これに対して、幾何的・電子的閉殻構造を持つ魔法数クラスター Al_{13}^- は酸素によってエッチングされないだけでなく、酸素分子と会合体を形成し電子移動によってこれを活性化できることが理論的に予想されている[2]. これらは、 Al_{13}^- が酸素酸化反応の触媒となりうる可能性を示唆している. 本研究では、大気中でのアルミニウムクラスターの安定性や酸素との反応性を理解するために、高圧のヘリウム雰囲気での Al_n^- と酸素分子の反応性を調べた. その結果、特異的に安定な酸化イオン (Al_{14}O^- および $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$) を初めて検出した. 本発表では、これらの幾何構造・安定性の起源について議論する.

【実験方法と計算手法】 図1に実験装置の模式図を示す. まず、Nd:YAG レーザーの第2高調波 (532 nm) を利用したレーザー蒸発法によって Al_n^- を生成した. 次に、20%の酸素を含む2気圧のヘリウムガスを、 Al_n^- の発生に同期させて反応セルに導入した. 反応生成物の化学組成は飛行時間型質量分析法により決定した. さらに化学組成を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得た. また、密度汎関数法 B3LYP/6-31G* による構造最適化によって、生成物の構造を推定した. さらに、得られた安定構造に対して垂直電子脱離エネルギー (VDE) を求めて実験値と比較した.

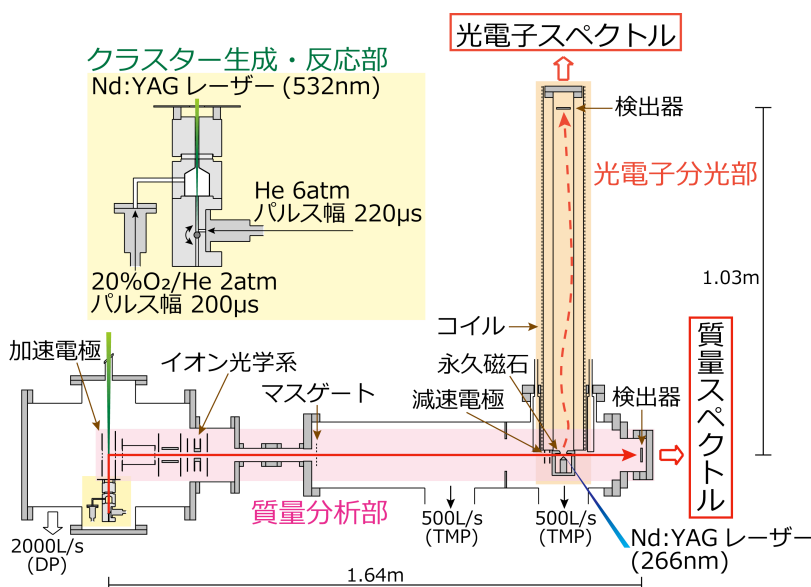


図1. 実験装置の模式図

【結果と考察】 Al_n^- と酸素分子の反応前後の典型的な質量スペクトルを、図2に示す. 反応後には、 Al_{13}^- を除くすべてのクラスターのイオン強度が減少していることがわかる. このことは、多重衝突条件下においても、ほとんどのクラスターがエッチングされるのに対して、 Al_{13}^- のみは酸素に対して高い耐性を示すことを表している. 一方、生成物としては、反応(1)で生成する AlO^- と AlO_2^- に加えて、酸化イオン Al_nO_m^- が初めて検出された. さらに、得られた酸化イオンの中では Al_{14}O^- と $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ のイオン強度が特に大きいことがわかった. これらの構造としては、反

応(2)の安定脱離種 Al_2O^- が会合した状態の $\text{Al}_{12}^- \cdot (\text{Al}_2\text{O})^-$ や $\text{Al}_{11}^- \cdot (\text{Al}_2\text{O})_2^-$ が想定される。しかし、 Al_{14}O^- の光電子スペクトル (図 3) が Al_{12}^- のそれと類似していなかったことから、これらの構造を想定した場合に Al_{14}O^- と $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ の特異的な安定性を説明できないことから、 Al_2O^- が会合した構造ではないと結論した。そこで、密度汎関数法を用いて安定構造を探索したところ、正二十面体骨格の Al_{13} に対して AlO^- が結合した構造 (1,2) と Al_{14} に O が結合した構造 (3,4) が安定構造として得られた (図 4)。構造異性体の相対的エネルギー (ΔE) と VDE の計算値 (VDE_{cal}) を、表 1 に示す。 Al_{14}O^- の光電子スペクトル (図 3) をガウス関数でフィッティングすることによって決定した VDE 値 (VDE_{exp}) も併せて掲載した。 ΔE を比較すると、異性体 1 が最も安定であることがわかる。同じ計算手法で求めた Al^- , Al_2^- , Al_{13}^- , Al_{14}^- の VDE 値が実験値[3]を過小評価する傾向があること (表 2) から、異性体 1 の VDE 値が実験値をよく再現していると言える。以上の結果から、 Al_{14}O^- は Al_{13} に OAl が結合した構造を持つものと結論した。 $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ についても、正二十面体骨格の Al_{13} に対して 2 つの OAl が対向から結合した構造が安定構造として得られた。従って、 Al_{14}O^- と $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ の特異的な安定性は、母体となる Al_{13} の正二十面体構造に由来する幾何的な安定性によるものと考えられる。本研究で初めてこれらが検出された理由として、高压のヘリウム雰囲気下での生成物の効果的な冷却が考えられる。すなわち、 Al_{13}^- , Al_{14}O^- , $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ は酸素エッチング反応に対する安定種として大気中でも安定に存在する可能性がある。

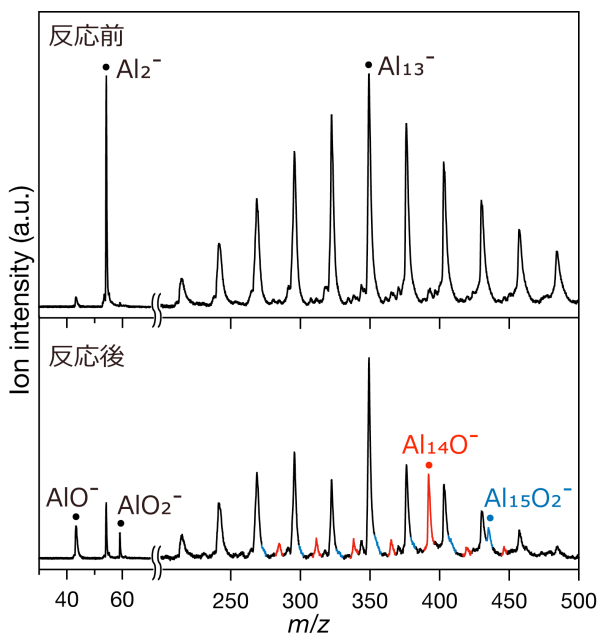


図 2. Al_n^- と酸素分子の反応前後の質量スペクトル

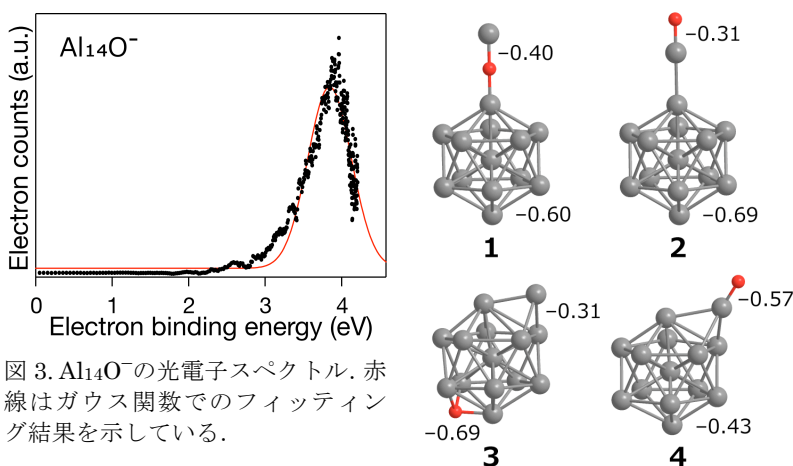


図 3. Al_{14}O^- の光電子スペクトル. 赤線はガウス関数でのフィッティング結果を示している。

図 4. Al_{14}O^- の構造異性体. 図中の数字は Mulliken 電荷の分布を示している。

- [1] B. T. Cooper *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **284**, 401 (1998).
 [2] R. Burgert *et al.*, *Science*, **319**, 438 (2008).
 [3] C. Y. Cha *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **100**, 995 (1994).

表 1. Al_{14}O^- の相対的エネルギーと VDE 値

	ΔE	VDE_{cal} (eV)	VDE_{exp} (eV)
1	0.00	3.28	
2	1.93	3.53	
3	0.46	0.75	3.84
4	1.79	4.11	

表 2. Al_n^- の VDE の計算値と実験値

	VDE_{cal} (eV)	VDE_{exp} (eV)
Al^-	0.03	0.44
Al_2^-	1.28	$1.60 \pm 0.1^{[3]}$
Al_{13}^-	3.44	$3.75 \pm 0.1^{[3]}$
Al_{14}^-	2.60	$2.65 \pm 0.1^{[3]}$