

新奇アルミニウム酸化物クラスター Al_{14}O^- , $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ の構造と反応性

(東大院・理,¹ 慶大・理工²) 渡辺智美,¹ 角山寛規,² 山添誠司,¹ 佃達哉¹

Structure and Reactivity of New Magic Clusters of Aluminum Oxide Al_{14}O^- , $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$

(Graduate School of Science, The University of Tokyo,¹ Faculty of Science and Technology, Keio University²) Tomomi Watanabe,¹ Hironori Tsunoyama,² Seiji Yamazoe,¹ Tatsuya Tsukuda¹

【序】アルミニウムクラスター負イオン Al_n^- ($n \neq 13, 23$) は、酸素分子と単一衝突条件下で反応させると、大きな発熱を伴いながらエッチングされることが知られている[1-3].



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}^- や Al_{23}^- は、酸素分子に対して高い耐性を示す。また、 Al_{13}^- は、酸素分子と会合体を形成し、電子移動によってこの酸素分子を活性化することが理論的に予想されている[3]。これらのことから我々は、 Al_{13}^- が空気中においても安定であり、酸素分子を酸化剤とする酸化反応の触媒になりうるとの着想を得た。そこで本研究では、気体分子との多体衝突により冷却が起こる環境でのアルミニウムクラスターと酸素分子との反応性に対する知見を得るために、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、これまでに報告例のないアルミニウム酸化物クラスター (Al_{14}O^- および $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$) を初めて検出した。これらの構造を光電子分光法と密度汎関数法により決定したので、安定性の起源とあわせて報告する。

【実験方法と計算手法】図 1 にクラスター生成部の模式図を示す。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。

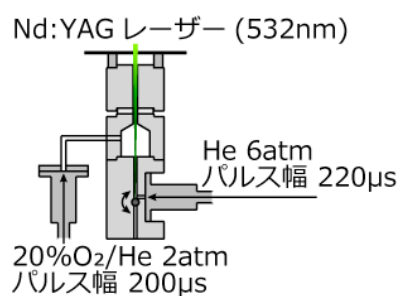


図 1. クラスター生成部の模式図.

【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、多体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}^- のみは酸素分子に対して高い耐性を示すことを表している。一方、生成物として酸化物イオン Al_nO_m^- を初めて検出し、 Al_{14}O^- と $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ のイオン強度が特に大きいことを見いだした。 Al_{14}O^- の光電子スペクトルを図 3 に示す。ガウス関数でフィッティングすることにより、VDE 値 (VDE_{exp}) を 3.84 eV と決定した。密度汎関数法を用いて Al_{14}O^- の安定構造を探索し、得られた代表的な異性体構造を図 4 に示す。異性体 1 と 2 は正二十面体骨格の Al_{13} の頂点に対してそれぞれ OAl と AlO が結合した構造を持ち、異性体 3 は Al_{13} の面上に AlO が結合した構造を持つ。異性体間の相対的エネルギー

— (ΔE) と VDE の計算値 (VDE_{cal}) を表 1 に示す. 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. 異性体 **1** の VDE_{cal} (3.27 eV) は実験値 VDE_{exp} (3.84 eV) より小さいが, 同じ計算手法で求めた Al_{13}^- の VDE_{cal} (3.44 eV) が VDE_{exp} (3.75 eV [4]) を過小評価する傾向と矛盾しない. 以上の結果から, $Al_{14}O^-$ は異性体 **1** の構造を持つと結論した. $Al_{14}O^-$ における Al_{13}^- と OAI の結合エネルギーは 3.75 eV と見積もられた. この大きな結合エネルギーは, Al_{13}^- の HOMO-1 (図 5(a)) と AIO の SOMO (図 5(b)) から成る結合性軌道 (図 5(c)) と反結合性軌道 (図 5(d)) にそれぞれ 2 電子, 1 電子が収容されていることに起因する.

$Al_{15}O_2^-$ については, $Al_{14}O^-$ (異性体 **1**) の OAI に対向するように, 新たな OAI が結合した構造が安定構造として得られた. ここで, $Al_{14}O^-$ と OAI の結合エネルギーは 4.64 eV と見積もられた. OAI の結合エネルギーが $Al_{14}O^-$ の場合よりも大きいのは, $Al_{14}O^-$ の SOMO (図 5(d)) と AIO の SOMO (図 5(b)) から成る結合性軌道に 2 電子が収容されているためである.

$Al_{14}O^-$ と $Al_{15}O_2^-$ が選択的に生成した理由は, ヘリウム雰囲気下での効果的な冷却に加え, これらが幾何的に安定な正二十面体を部分構造として持つことによるものと考えられる. すなわち, Al_n^- を空气中で酸素分子と反応させると, Al_{13}^- に加えて, $Al_{14}O^-$ と $Al_{15}O_2^-$ が安定種として生成される可能性がある. 今後は, これらの新奇イオン種 $Al_{14}O^-$, $Al_{15}O_2^-$ と酸素分子との反応について検討する.

- [1] R. E. Leuchtner *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1093 (1991).
 [2] B. T. Cooper *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **284**, 401 (1998).
 [3] R. Burgert *et al.*, *Science*, **319**, 438 (2008).
 [4] C. Y. Cha *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **100**, 995 (1994).

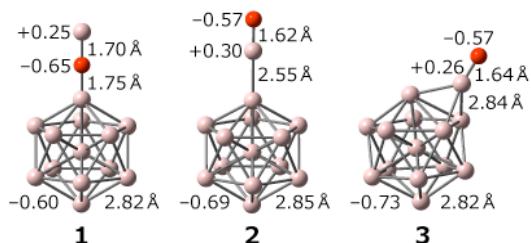


図 4. $Al_{14}O^-$ の構造異性体.

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	3.27	
2	1.93	3.39	3.84
3	1.79	2.78	

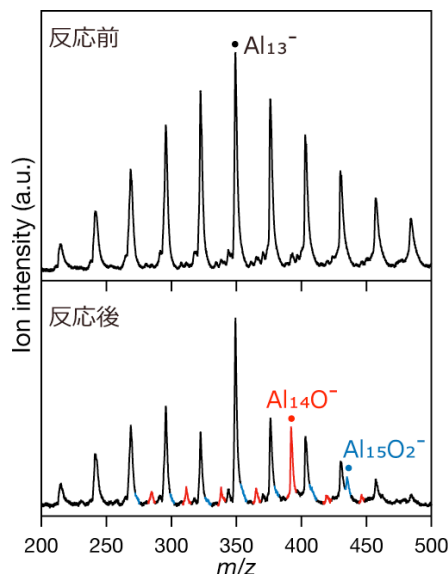


図 2. Al_n^- と酸素分子の反応前後の質量スペクトル.

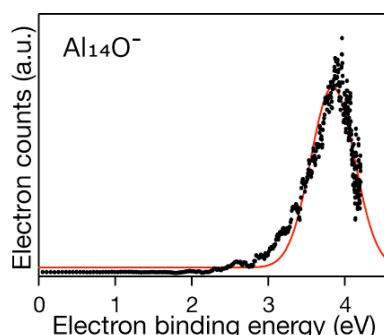


図 3. $Al_{14}O^-$ の光電子スペクトル. 赤線はガウス関数でのフィッティング結果を示している.

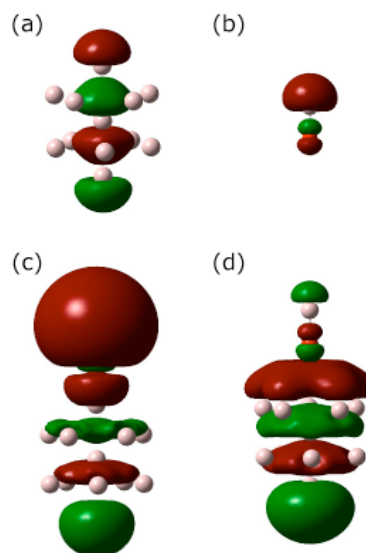


図 5. 分子軌道の形. (a) Al_{13}^- の HOMO-1, (b) AIO の SOMO, (c) $Al_{14}O^-$ の HOMO-5, (d) $Al_{14}O^-$ の SOMO.