

2P034

アルミニウムクラスター正イオンと酸素・水混合気体との反応で生じる安定化学種の構造

(九大院理) ○小原佳、荒川雅、寺寄亨

Structures of stable products in the reaction of aluminum cluster cations with oxygen and water molecules

(Kyushu University) ○Kei Kohara, Masashi Arakawa, and Akira Terasaki

【序】 固体アルミニウムが空気中で速やかに酸化され、酸化皮膜 Al_2O_3 を形成することは広く知られている。その酸化反応のメカニズムに関して知見を得るために、アルミニウムクラスター正イオン Al_N^+ と酸素の反応実験が過去に行われ、 Al_2O など酸化物中性種が生成して、 Al_N^+ から Al 原子が奪われるエッチング反応が起こることが報告されている[1, 2]。しかし、固体 Al がボーキサイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のような水と酸化物を含む混合物) として天然に存在することを考慮して、 Al_N^+ を酸素だけでなく水分子とも反応させた研究は未だ報告されていない。 Al_N^+ と酸素の反応性に水分子が及ぼす影響について調べるとともに、エッチング反応とは異なる新たな反応が誘起されることを期待して、 Al_N^+ と酸素/水混合気体との反応実験を行った。その結果、特異的な化学種の生成を見出したので、その化学種の構造を考察するために衝突誘起解離実験と量子化学計算を行った。

【実験及び計算方法】 マグネトロンスパッタ法で真空槽中に Al_N^+ ($N=1-14$) を生成し、四重極質量選別器で目的のサイズのクラスターを選別した後、反応セルへと導いた。反応セルは室温に調整し、酸素分子と水分子を一定の流量で導入した。水分子の導入にはキャリアガスとして He ガスを用いた。反応後、生成したイオン種を第 2 の四重極質量分析計で同定した。

上記実験の反応生成物について、衝突誘起解離(CID)実験を行った。CID 実験では、反応ガスの代わりに Ar ガスを反応セルに導入し、イオンガイドに印加するバイアス電圧で衝突エネルギーを調節し、解離生成物を分析した。

量子化学計算は Gaussian09 プログラムを用い、構造最適化計算と振動解析を BPW91/LANL2DZ レベルで行った。エネルギーを求める際には、ゼロ点エネルギー補正を行った。

【結果と考察】 Al_N^+ ($N=6, 8$) を酸素/水の混合気体と反応させた結果の質量スペクトルを図 1 に示す。反応物である Al_N^+ に加え、質量数 157 amu の生成物とその水分子吸着物(175

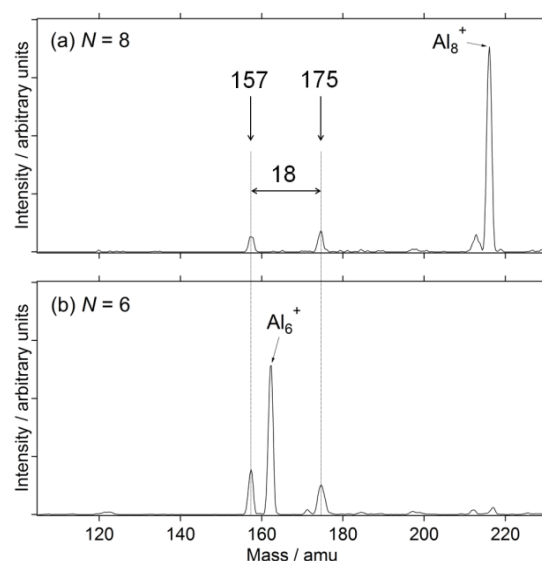
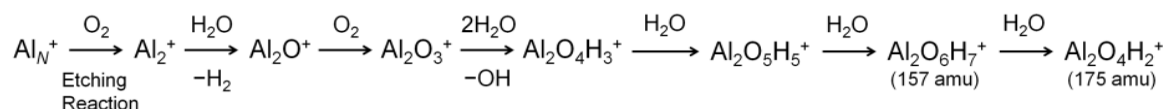


図 1 Al_N^+ ($N=6, 8$) と $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ の混合ガスとの反応で得られた生成物の質量スペクトル

amu)が主生成物として検出された。これら 2 つの生成物は、 $N=1$ を除く全てのサイズで観測されたため、特別に安定な生成物であると推定した。この O_2/H_2O 混合気体との反応で、 $N=1$ からは反応生成物が全く検出されなかったことから、これらの安定化学種は Al_N^+ ($N>2$)の酸素によるエッチング反応で生成した Al_2^+ を核とする化学種であると考えられる。一方で、 Al_2^+ を各反応気体 (O_2, H_2O)と独立に反応させた場合にはこれら安定化学種が生成しなかったことから、これらの生成には酸素と水分子の共存が不可欠であることが明らかとなった。次に、 Al_2^+ を酸素/水の分圧を制御して反応させ、反応生成物の質量分布を調べた結果、安定化学種 (157 amu)を $Al_2O_6H_7^+$ と同定し、反応のスキームを以下のように推定した。



続いて、 $Al_2O_6H_7^+$ の構造を調べるため、衝突誘起解離(CID)実験を行った。 Ar との衝突エネルギー(E_{col})を重心系で $E_{col} = 0.1-2.0$ eV の範囲で段階的に変化させ、それに応じて、衝突回数を一定 (5 回程度) に保つように Ar ガスの導入量を調整し、解離生成物の分布と生成量の変化を調べた。図 2 のように、 $Al_2O_6H_7^+$ からは水分子が最大で 2 個まで解離し、 $Al_2O_6H_7^+$ 中には 2 つの水分子が解離せずに吸着していることが示唆された。

これらの実験結果を説明するために、量子化学計算を行って $Al_2O_6H_7^+$ の構造を解析した。反応実験から推定された反応のスキームに沿って Al_2^+ に O 原子と H 原子を順次結合させて各中間生成物の構造を探索し、最終的に得られた $Al_2O_6H_7^+$ の安定構造を図 3 に示す。最安定構造は構造 a であり、各図中に構造 a とのエネルギー差を示した。構造 b-e では Al 原子に $Al\cdots OH_2$ として水分子が解離せずに吸着しており、結合エネルギーはそれぞれ 1.84, 1.77, 1.56, 1.01 eV であった。CID 実験の結果から、 $Al_2O_6H_7^+$ 中には水 2 分子が解離せずに吸着していることが示唆されたので、構造 b もしくは構造 c の可能性が高いと結合した。

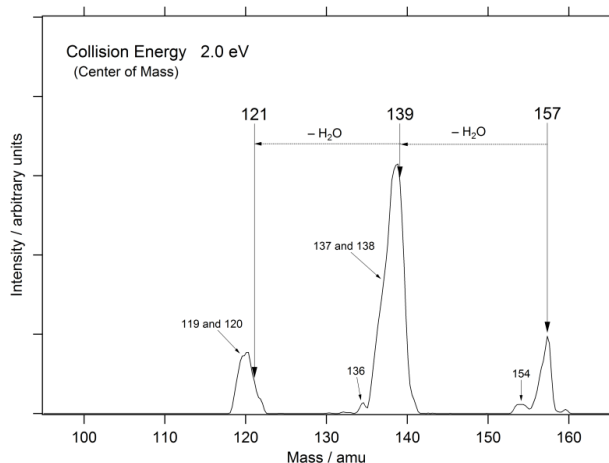


図 2 $Al_2O_6H_7^+$ (157 amu)を Ar に衝突させる前後で得られた解離生成物の質量スペクトル

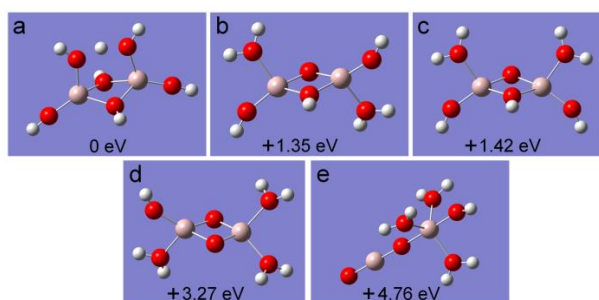


図 3 $Al_2O_6H_7^+$ の最安定構造および準安定構造
桃色 : Al 原子、赤色 : O 原子、白色 : H 原子

References:

- [1] M. F. Jarrold and J. E. Bower, *J. Chem. Phys.* **87**, 5728 (1987)
- [2] R. E. Leuchtner, A. C. Harms, and A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.* **94**, 1093 (1991)