

酸素・水共存環境でのアルミニウムクラスターの反応：
ボーキサイト組成クラスターの生成

(九大院理) ○荒川雅, 小原佳, 寺崎亨

Formation of bauxite-composition clusters from aluminum cluster cations
exposed to O₂ and H₂O

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

【序】生命の材料ともなる有機分子は、惑星形成の初期段階である星間雲や原始惑星系で形成されたと考えられている。特に、原始惑星系には鋳物粒子が存在し、その表面を反応場とする触媒反応が有機物生成の有力な説となっている。しかしながら、系の複雑さなどの理由から、原子惑星系での化学反応過程の理解は進んでいない。そこで、鋳物表面のモデルとしてクラスターを取り上げ、気相反応実験により鋳物表面での反応の素過程を解明し、有機分子の生成機構に迫ることを目指している。その第一段階として、鋳物組成を持つクラスターの生成実験に取り組んだ。まず、地球表層に豊富に存在し、宇宙空間でも比較的存在度の高いアルミニウムに着目した。

アルミニウムは、大気中で水・酸素と反応して速やかに不動態を形成するなど反応性の高い金属である。我々はこれまでに、特定のサイズのアルミニウムクラスター正イオン (Al_N^+) が水一分子と反応して Al_NO^+ と H_2 を生成することを報告した[1]。一方で、大気下のような水と酸素の共存下では O_2 と H_2O による酸化が競合的に起こり、特異的な化合物 $Al_2O_6H_7^+$ が生成することを見出した[2]。この化合物は、天然環境でのアルミニウムの存在形態である水和アルミナ鋳物の組成と類似している。そこで本研究では、 Al_N^+ と酸素もしくは水との反応を段階的に追跡して反応過程を探究し、大気下でのアルミニウムの酸化、水和反応について考察した。

【実験】 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サイズ選別した後、反応セルに導いた。反応セルには酸素と水を含む He ガスを定常的に導入した。 Al_N^+ が反応セルを約 200 μs で通過する間に酸素および水分子との反応で生成したイオン種を第 2 の四重極質量分析計で同定し、サイズ毎に反応生成物とその収量を測定した。さらに、得られた反応生成物の構造情報を得るために、これら生成物に対して Ar ガスによる衝突誘起解離実験を行い、解離イオン種を分析した。また、これら一連の反応を段階的に追跡した。具体的には、最終生成物に至る過程での各反応中間体をクラスターイオン源で生成し、 O_2 もしくは H_2O のどちらか一方との反応を観測して反応経路を同定した。

【結果と考察】 反応生成物の質量スペクトルを図 1 に示す。 $N=1$ を除く全てのサイズで質量数 157, 175 の生成物が観測された。 Al^+ では観測されないことから、これらの生成物は、 Al_N^+ ($N \geq 3$) が解離して生じた Al_2^+ を経由して生成したと推測される。 O_2 及び H_2O

の分圧を調整して Al_2^+ との反応を観測すると、反応中間体 (Al_2O^+ , Al_2O_3^+ , $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}_3^+$, $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_5^+$) が観測され、質量数 157, 175 の生成物が、それぞれ $\text{Al}_2\text{O}_6\text{H}_7^+$, $\text{Al}_2\text{O}_7\text{H}_9^+$ であると同定された。これらの生成物の化学組成 ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$) は、 H^+ を除くとベーマイト ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_1$)、ダイスポア ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_1$)、ギブサイト ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3$) などの水和アルミナの組成と類似している。水和アルミナは天然環境でのアルミニウムの存在形態であり、これらを主体とした鉱石はボーキサイトとして知られている。

次いで、水和アルミナクラスターの構造情報を得るために、不活性な Ar ガスを反応セルに導入し、Ar 分子との衝突で生じる解離物を分析した。その結果、157, 175 amu の水和アルミナクラスターには、それぞれ 2 個、3 個の分子状の水分子が含まれ、 $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$ として存在していることが分かった。

さらに、これら水和アルミナクラスターの生成過程を、 Al_2^+ が H_2O および O_2 と逐次的に反応するとの仮説の下、反応中間体と O_2 もしくは H_2O との反応を段階的に行って追跡した。図 2(a) に Al_2^+ と O_2 との反応生成物の質量スペクトル、図 2(b) に Al_2^+ と H_2O との反応生成物の質量スペクトルを示す。 O_2 との反応では、エッチング反応により生じた Al^+ のみが観測されるが、 H_2O との反応では Al_2O^+ の生成が観測された。従って、 Al_2^+ と H_2O との反応による Al_2O^+ の生成が、水和アルミナクラスター生成の初期過程であることが分かった。次に、 Al_2O^+ と O_2 もしくは H_2O との反応をそれぞれ観測した結果、 Al_2O^+ と酸素との反応により、アルミナ組成のクラスター、 Al_2O_3^+ が生成することが示された。さらに、 Al_2O_3^+ と水分子の反応で多段階の水酸化、水和が起こり、水和アルミナクラスターが生成することが見出された。以上のことから、天然環境でベーマイト、ダイスポア、ギブサイトなどの水和アルミナ鉱物が生成する過程において、酸素・水共存下でのアルミナ (Al_2O_3) 形成と、引き続く水との反応が一連のプロセスであると推論した。

References:

- [1] M. Arakawa, K. Kohara, T. Ito, and A. Terasaki, *Eur. Phys. J. D* **67**, 80 (2013).
- [2] 小原佳, 荒川雅, 寺寄亨, 第 7 回分子科学討論会 2013 京都, 2P34.

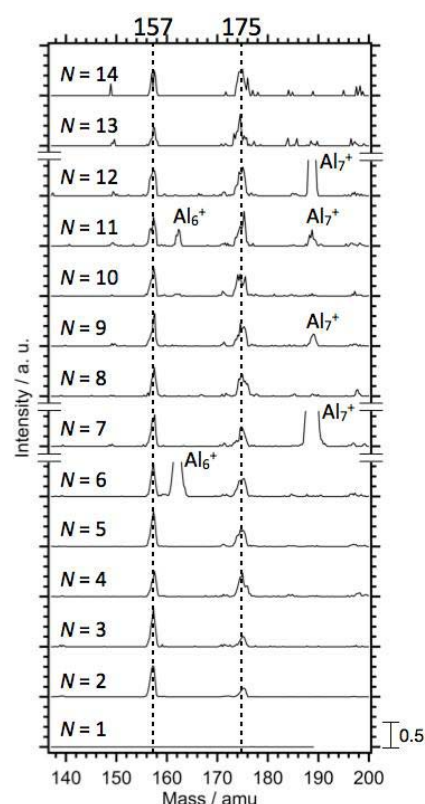


図 1. Al_N^+ と水・酸素混合気体との反応による生成物の質量スペクトル。

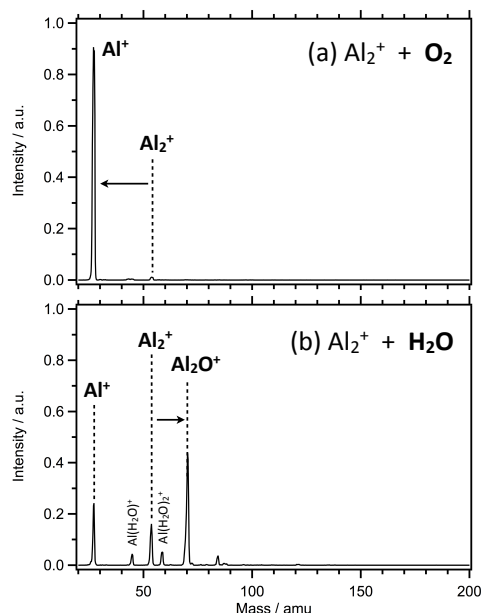


図 2. Al_2^+ と酸素(a), Al_2^+ と水(b)との反応による生成物の質量スペクトル。