

イオン移動度質量分析法を用いた 酸化アルミニウムクラスター正イオンの幾何構造の研究

¹東北大院理, ²東北大高教機構
○蛇口大揮¹, 中野元善^{1,2}, 美齊津文典¹

Structures of aluminum oxide cluster cations investigated by ion mobility mass spectrometry

○Daiki Hebiguchi¹, Motoyoshi Nakano^{1,2}, Fuminori Misaizu¹

¹ Graduate School of Science, Tohoku Univ., Japan

² Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku Univ., Japan

【Abstract】 Geometrical structures of aluminum oxide cluster cations, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$ and $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$ ($n = 2-5$), were studied by ion mobility mass spectrometry. These ions were generated by a laser vaporization method combined with a pulsed supersonic molecular beam. Collision cross sections (CCSs) of the cluster cations were obtained from the arrival-time measurements in the ion-drift cell. In the mass analysis, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$ and $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$ were predominantly observed as a result of collision induced dissociation inside the drift cell. Most of the arrival time distributions of the cluster ions are very broad and asymmetrical shape, and thus, it is concluded that there are some structural isomers. Geometrical structures of $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$ and $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$ were assigned by comparison between experimental and theoretical CCSs. By comparing with CCSs calculated from density of α - and γ -alumina, most of the assigned structures were concluded to corresponded to γ -alumina or amorphous. However, the most compact structural isomers have comparable densities with bulk α -alumina.

【序】 酸化アルミニウム(アルミナ、 Al_2O_3)は、バルク相において最安定な α -アルミナ(コランダム構造)や γ -アルミナ(欠陥スピネル構造)など多様な構造を有する。また、耐熱性や耐食性など優れた特性を持つため、セラミックスや研磨剤など幅広い用途に使われている。一般にクラスターは、構成原子数や構造に依存した特有の性質を示すため、新規ナノ材料への応用が期待されている。そのため酸化アルミニウムクラスターの実験・理論研究が盛んに行われてきた。 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}$ ($n \leq 37$)の赤外分光実験[1]では、バルク相で安定な α -アルミナではなく γ -アルミナに近い構造をとることが予想されている。しかし構造異性体の存在や詳細な幾何構造についての報告は少ない。任意のサイズのクラスターの幾何構造を系統的に明らかに出来れば、イオン結晶の成長過程やその他の分子との反応過程を原子レベルで議論することが可能となる。本研究ではイオン移動度質量分析法により $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$ 、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$ ($n = 2-5$)の衝突断面積の実験値(Ω_{exp})を求めた。また量子化学計算で求めた安定構造から算出した衝突断面積の理論値(Ω_{calc})と比較して $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$ 、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$ の幾何構造を帰属した。さらにそれらの密度をもとに、バルク構造との対応を議論した。

【方法】 イオン移動度分析法は、イオンと緩衝気体との相互作用を利用し構造を分析

する手法である。酸化アルミニウムクラスター正イオンを、レーザー蒸発法 (Al ロッド) と酸素 5% を含む He ガスを用いた超音速分子線法を組み合わせ生成した。生成したイオンは、緩衝気体 He を満たし静電場を印加したドリフトセル中にパルス電場を用いて入射した。イオンはセル中で電場による加速と He との衝突による減速を繰り返し、一定のドリフト速度となる。He との衝突頻度はイオンの構造のかさ高さ (衝突断面積) により異なるため、ドリフト速度によって定まる到達時間 (セルを通過するのに必要な時間) を計測することによりイオンの衝突断面積を求めることができる。セルを通過したイオンは飛行時間型質量分析計で質量分析した。また密度汎関数法 (B3LYP/6-31+G^{*}) を用いて各クラスターイオンの安定構造を計算し、その安定構造に対し MOBCAL プログラムを用いることで衝突断面積の理論値を得た。

【結果・考察】 ドリフトセルへのイオンの入射エネルギーを大きくすると、He との衝突による衝突誘起解離により安定組成が顕著に観測される。観測結果から、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$ と $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$ が安定組成であることが分かった。Fig. 1 に $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$ ($n = 2-5$) の到達時間分布 (ATD) を示す。得られた ATD は左右非対称な形をしている。また到達時間から理論的に求められる ATD の幅よりも広い分布をしているため、構造異性体の存在が考えられる。ATD を複数のガウス関数でフィッティングした結果、少なくとも $n = 2$ では 2 つ、 $n = 3-5$ では 3 つ、 $n = 6-7$ では 4 つの構造異性体を持つことが考えられる。 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{AlO}^+$ ($n = 2-5$) についても同様に複数の構造異性体の存在が示された。Fig. 2 に $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$ ($n = 2-7$) の衝突断面積の実験値 (Ω_{exp}) と理論値 (Ω_{calc}) を示す。またクラスターが球状の構造であると仮定したときの α -アルミナと γ -アルミナの密度から求めた衝突断面積をそれぞれ黄色破線、緑色実線で示す。帰属された構造の多くは Al_2O_2 で構成された 4 員環と、 Al_3O_3 で構成された 6 員環を持つ構造であった。帰属した構造とバルクでの密度を基に計算した衝突断面積を比較すると、帰属された構造のほとんどが γ -アルミナやそれよりも密度の小さいアモルファスなどの構造であると考えられる。一方で各クラスターサイズで最も小さい衝突断面積をもつ構造異性体の成分は α -アルミナに対応している。特に $n = 4$ で帰属された最も衝突断面積の小さい構造は α -アルミナのフラグメントイオン[2]であり、クラスター領域での α -アルミナの存在を支持する結果となった。

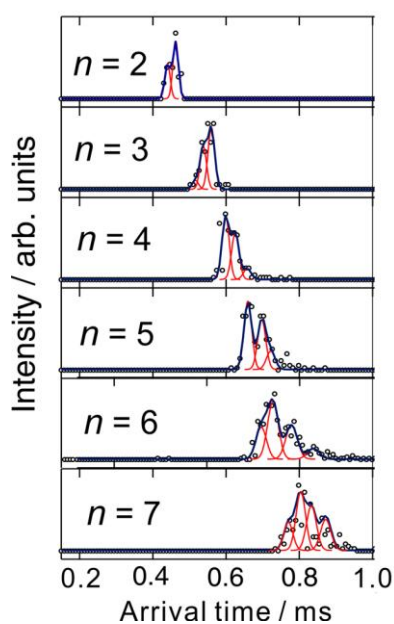


Fig. 1 Arrival time distributions (ATDs) of $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$ ($n = 2-7$).

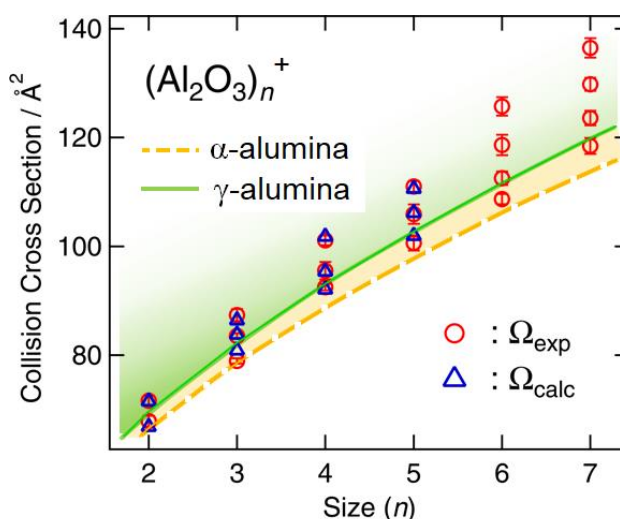


Fig. 2 Ω_{exp} and Ω_{calc} of $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^+$ ($n = 2-7$). Collision cross sections derived from densities of α - and γ -alumina are plotted by broken yellow and solid green line, respectively.

- 【参考文献】** [1] D. van Heijnsbergen et.al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2515-2519 (2003).
 [2] Amol B. Rahane et.al, *J. Phys. Chem. C* **115**, 18111-18121 (2011).