

レーザーアブレーションによる二炭化アルミニウムクラスターの生成とその触媒作用

東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻
准教授 小安 喜一郎
(平成 28 年度 奨励研究助成 AF-2016234)

キーワード：クラスター，レーザー蒸発法，質量分析法，光電子分光法，アセチレン，構造計算，電荷分布

1. 研究の目的と背景

数個から数百個の金属原子の集合体である金属クラスターは、対応するバルク金属とは異なり、構成原子数（サイズ）に特異的な幾何構造や電子構造を示す¹⁾。例えば、バルクでみられる最密充填の面心立方構造とは異なる正二十面体構造や、ナノサイズ化によって電子準位が離散化した電子構造をもつため、金属クラスターの性質はバルクの縮小化からは予測できないような物理化学的性質を示し、クラスター材料の構成素子として注目を集めている²⁾。離散化した電子準位は超原子軌道（1S, 1P, 1D など）を形成し、この軌道の閉殻が金属クラスターの安定性に大きな役割を果たすことが知られている。

アルミニウムクラスターは、そのサイズに依存した幾何構造、電子構造の変化に対する化学反応性の関係が積極的に研究されてきた³⁾。このうち魔法数クラスター（ Al_7^+ , Al_{13}^- , Al_{23}^- など）が示す特異な化学的・熱力学的安定性は、超原子モデルを用いて説明されている^{4,5)}。特に Al_{13}^- は、超原子軌道の閉殻化による電子的要因に加え、正二十面体型構造の形成による幾何的な要因によって特異な安定性が説明されており、新奇ナノ物質の構成単位として注目されている。

今回我々は、 Al_n^- とさまざまな有機分子との反応実験において、 $Al_nC_2^-$ クラスターが有機分子の種類によらず高効率で生成されることを見出した。そこで本研究では、新しい含炭素アルミニウムクラスター（ $Al_nC_2^-$ ）の生成、および応用展開を目指して、まず真空実験から、この幾何・電子構造を光電子分光および DFT 計算によって調査した⁶⁾。また、気相反応によって生成したクラスターを溶液中へと取り出すため、低圧雰囲気下でレーザー蒸発法を適用して生成したクラスターをそのまま溶液中に取り出すための手法の開発を進めた。

2. 実験方法

2・1 真空実験の概要

真空実験は、クラスター生成部（図 1）、飛行時間（TOF）型質量分析部、磁気ボトル型光電子スペクトル（PES）測

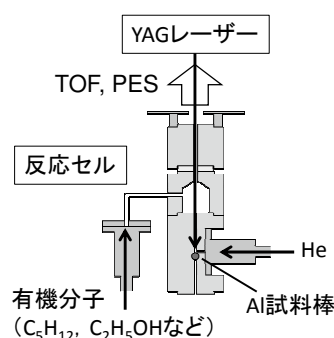


図 1. クラスター生成部. Al 試料棒のレーザー蒸発によって生成した Al_n^- クラスターを反応セル中で有機分子と反応させ、得られた $Al_nC_2^-$ の生成分布を TOF 型質量分析計で、電子構造を PES 測定装置で調べた。

定部で構成される、自作の質量分析装置を用いて行った⁷⁾。ここでは、図 1 に示すクラスター生成部において、アルミニウムロッド表面に集光した Nd:YAG レーザーの第 2 高調波 (532 nm) を照射してプラズマを発生させ、ヘリウムキャリアガスで冷却してアルミニウムクラスター負イオン (Al_n^-) を生成させた。これを反応セル中に満たした有機分子（ペンタン、エタノール、アセトンなど）の蒸気と反応させた。得られた $Al_nC_2^-$ ($n = 5-13$) を質量選別し、その電子構造を Nd:YAG レーザーの第 4 高調波 (266 nm) を用いた光電子分光法によって測定した。

また、 $Al_nC_2^-$ の安定異性体の幾何構造を密度汎関数計算によって探索した。計算レベルは B3LYP/6-311++G(d,p) とした。この際、 Al_n^- ($n = 5-13$)⁸⁾ および $Al_nC_1^-$ ($n = 5-13$)⁹⁾ について報告されている構造を参考にした。振動数計算から、得られた構造が安定構造であることを確認した。 $Al_nC_2^-$ の断熱電子親和力 (AEA) は、中性の Al_nC_2 の最適化構造を負イオンの最適化構造から計算し、得られた構造同士のエネルギー差として求めた。Gaussian 09 パッケージ¹⁰⁾ を用いて構造計算および NBO 電荷解析¹¹⁾ を行った。また、得られた構造の描画には PyMOL パッケージ¹²⁾ を用いた。

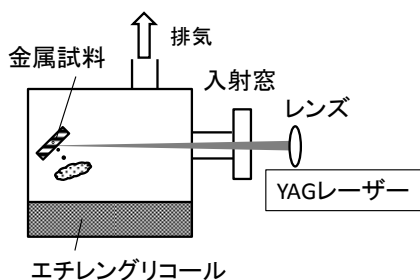


図 2. 低圧レーザー蒸発用装置の概略図. 真空排気可能な容器中にエチレングリコールを入れ, 低圧に排気しながら入射窓から金属試料に集光したレーザー光を照射してプラズマを発生させ, エチレングリコール中に取り込む.

2・2 低圧レーザー蒸発実験の概要

低圧雰囲気下でのレーザー蒸発法の適用には, 図 2 に概略を示した装置を製作して用いた. 容器中にエチレングリコールを入れ, ロータリーポンプを用いて排気しながら, 金属試料 (Ag または Al) に集光した YAG レーザーの光を照射してプラズマを発生させた. プラズマ蒸気は凝集しながらエチレングリコールに向かって飛行し, ナノ粒子やクラスターが溶液中に取り込まれた. 得られた溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定して生成物の粒径を見積もった.

3. 実験結果

3・1 真空実験によるアルミニウムカーバイドクラスター Al_nC_2^- の生成と構造解析

図 3 に Al_n^- とペンタンの反応前後の質量スペクトルを示す. ペンタンとの反応によって, 炭素原子を 1 個または 2 個含む Al_nC_m^- ($m = 1, 2$) が観測されたが, 3 個以上の炭素原子を含む Al_nC_m^- ($m \geq 3$) はほとんど得られなかった. また, Al_nC_2^- の強度分布はサイズに依存せずなだからであ

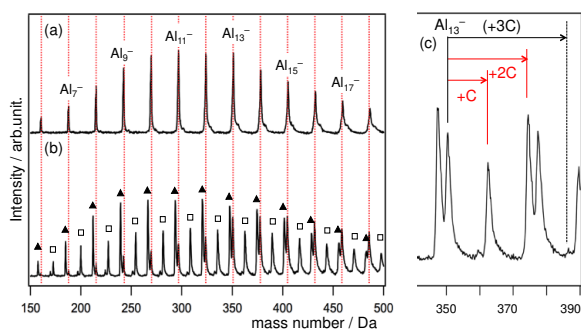


図 3. ペンタンとの反応前 (a) および反応後 (b) の Al_n^- の質量スペクトル. □ および ▲ を付したピークはそれぞれ Al_nC^- および Al_nC_2^- に対応している. (c) Al_{13}^- 周辺の拡大図. 炭素原子が 1 個および 2 個付加したクラスターが生成するものの, 3 個以上付加したクラスターはほとんど観測されなかった.

り, 魔法数的な挙動は観測されなかった. さらに, 反応させる有機分子として, ペンタンの他にメタノール, エタノール, アセトニトリル, アセトンといった有機試薬を用いた場合にも同様の質量分布が得られた. 本研究で得られた Al_nC_2^- の生成は, Al_n^- とアルコールの反応の既報¹³⁾で観測された, 脱水素反応の生成物 $\text{Al}_n(\text{RO})_m^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$) や, $\text{Al}_n(\text{CH}_2)^-$ を生成する脱酸素反応とは異なる結果であり, レーザー蒸発法によって生成した高温の Al_n^- が Al_nC_2^- 生成に重要であると考えられる.

電子構造を調べるため, ペンタンとの反応によって生成した Al_nC_2^- ($n = 5-13$) を質量選別し, 光電子スペクトルを測定した (図 4). 断熱電子親和力 (AEA) は, 図 4 の矢印で示すように, 光電子スペクトルが立ち上がる値から求めた. また, Al_nC_2^- に対して得られた AEA をプロットしたところ (図 5), AEA の値に偶奇性が得られた. すなわち, $n = 5-10$ のサイズ領域において Al 原子数 n が奇数の時は AEA が大きく, n が偶数の時は AEA が小さいという傾向が観測された (図 5). この偶奇性は, Al 原子の価電子数が 3 個であるため, クラスター負イオンでは n が奇数の時に電子的に閉殻となり, n が偶数の時に開殻となるためであると考えられる. また, $n = 11$ よりも大きいサイズで偶奇性が得られていないことから, このサイズ領域で構造モチーフが変化していることが示唆された.

そこで, DFT 計算を用いて Al_nC_2^- ($n = 5-13$) の安定構造を求めた. 生成分布において, 炭素原子は 2 個までが含まれ Al_nC_3^- がほとんど得られなかったことから, 炭素原子 2 個が C_2 ユニットとして含まれる構造を仮定して構造探索を始めた. 各サイズに対して得られた異性体の構造を図 6 に示す. これらの異性体を, C_2 ユニットの位置によって, I 型, S 型, O 型の 3 つのタイプに分類した. I 型では C_2 ユニットは Al クラスターのカゴに内包されている. S 型では C_2 ユニットはクラスターの表面に存在している. O 型では C_2 ユニットは Al_n^- 骨格に外接している. 図 6 から

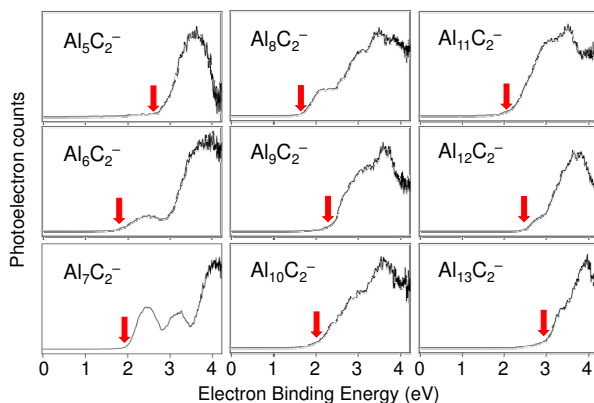


図 4. Al_nC_2^- ($n = 5-13$) の光電子スペクトル. 矢印は AEA 値を示す.

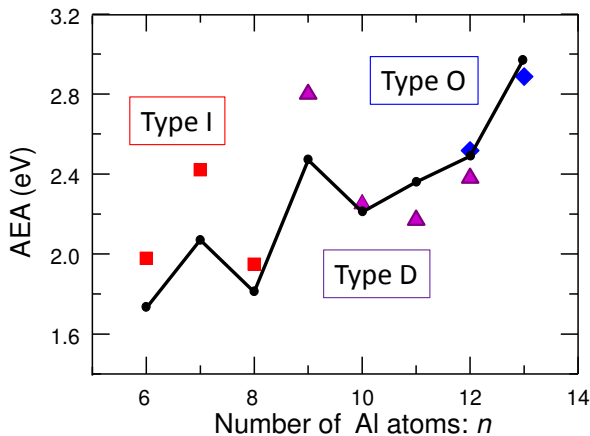


図 5. $Al_nC_2^-$ の AEA の実験値 (●) のプロット. ■, ▲, ◆のプロットは, それぞれ I 型, D 型, O 型異性体の AEA の計算値を示す.

わかるように, I 型および S 型においては, C_2 を含まない Al_n^- とは大きく異なる構造が得られた. これに対して O 型では, $n = 13$ を除いて C_2 ユニットの付加によって Al_n^- の構造モチーフはほとんど変化しなかった. 全体を通してみると, クラスタサイズ増加に伴って C_2 ユニットの付加はクラスタ内部から表面を経て, 外部へと移動していくという様子が観測された. C-C 結合は C_2 ユニットの負電荷の増加とともに長くなることわかった. この結果は, 負電荷が C_2 ユニットの反結合性軌道に移動することによって結合が弱まり, 結合長が増加したためと説明できる. また C_2 ユニットの付加に伴って, C_2 ユニットの付加はアルミニウム-アセチリドクラスタの類縁体とみなすことができる.

アルミニウムカーバイドはバルクでは Al_4C_3 の組成をもち, Al_2C および Al_2C_2 層が交互に組み合わさって構成されており, 炭素原子には 5 または 6 個の Al 原子が配位している¹⁴. また, これまでに報告されている $Al_nC_1^-$ は C 原子が Al クラスタに内包されている構造が提唱されている. これらのことから, C_2 ユニットの付加はクラスタが分裂している構造, すなわち, それぞれが C 原子を内包した 2 つの Al クラスタが連結している構造 (D 型) の可能性についても調べるため, まずは $Al_{11}C_2^-$ から構造最適化を進めたところ, 1 つの Al 原子である「頂点」を共有したクラスタよりも, 2 つの Al 原子からなる「辺」を共有した構造が安定であることがわかった. 3 つ以上の Al 原子からなる「面」を共有した異性体は安定構造としては得られなかった. そこで, 他のサイズのクラスタについても D 型としては辺を共有した異性体を探索したところ, 図 6 に示すような異性体がさらに見つかった. D 型異性体の 2 つの C 原子上の NBO 電荷を調べたところ, I 型, O 型, S 型よりも電

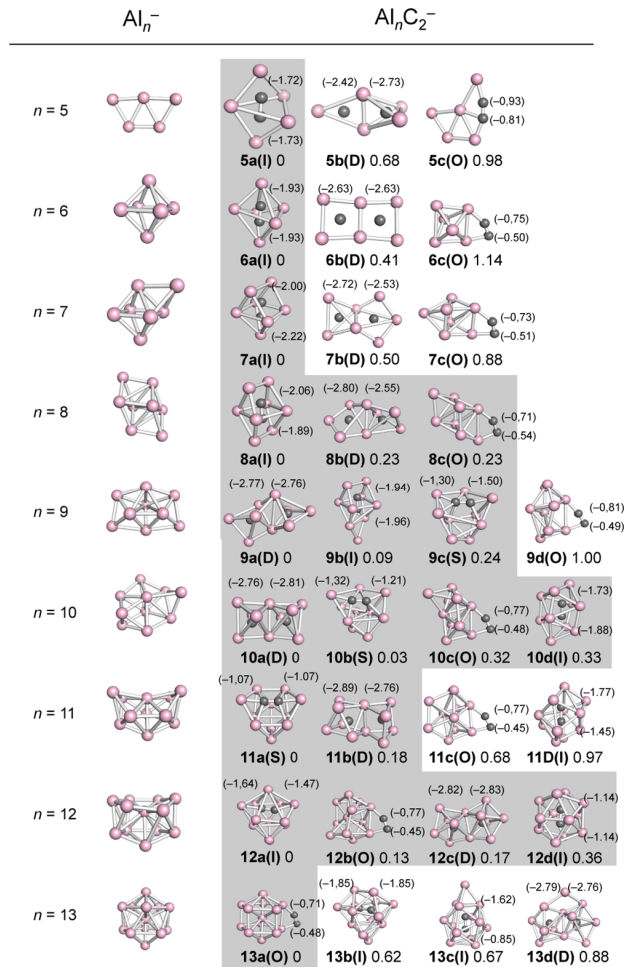


図 6. Al_n^- および $Al_nC_2^-$ ($n = 5-13$) の最適化構造. 色の濃い球体が C 原子を示す. 得られた複数の異性体を I 型, S 型, O 型, D 型に分類した. 図中の数値は最安定異性体からのエネルギー差 ΔE (eV) を示す. また, 括弧内の数値は C_2 ユニットの NBO 電荷を示す. 得られた異性体のうちで, $\Delta E < 0.4$ eV に該当するものをグレーで示した.

荷が大きかった. このことから, 多くの電荷移動によって C_2 ユニットの解離が誘起されていることが示唆された.

DFT 計算の結果をまとめると, 各サイズに対して 2 種類に大別される, 複数の局所安定構造をとることが明らかになった. 一方は C-C 結合を持たない炭素原子がそれぞれ Al ケージに包含されている構造であり (D 型), もう一方は C-C 結合をもつ構造であった. 後者はさらに, C_2 ユニットの付加は Al クラスタに内包されるもの (I 型), 表面を構成するもの (S 型), Al クラスタに外接するもの (O 型) の 3 種類に細分された. 光電子スペクトルより求めた断熱電子親和力 (AEA) を計算結果と比較することにより構造を決定した. すなわち $n = 5-8$ では I 型を, $n = 9-11$ では D 型を, $n = 12$ では D 型または O 型を, $n = 13$ では O 型をとるという傾向が観測され, サイズ増加に伴い構

造変化があることが明らかになった (図 5). 小さいクラスター ($n=5-12$) では, Al-C 結合の数を最大にするためにアセチリド様 C_2 ユニットまたは炭素原子を Al ケージで取り囲む一方, 大きいクラスター ($n=12, 13$) では Al-Al 結合の数が最大になるように Al_n^- クラスターが形成され, その外側に C_2 ユニットが吸着する構造をとることが示唆された.

3.2 低圧レーザー蒸発法による金属クラスターの生成と同定

近年の金属クラスターの合成においては, レーザー蒸発法による真空中での生成および分析といった方法とは異なり, 化学的な還元法による合成が適用されており, 実際に溶液へとクラスターを取り出して, 紫外可視吸収スペクトルや透過型電子顕微鏡測定などの分析法や, 一般的な触媒反応性が調べられ, サイズ特異性が報告されている¹⁵⁾. これらのクラスターを合成する際には, 塩化物イオンなどの対アニオンが多量に存在するため, 一般にクラスターの生成後には, 再結晶法などの精製法, または遠心分離による脱塩処理が必要となる. また, 本研究で注目している $Al_nC_2^-$ などのように, 真空中のレーザー蒸発実験でのみ生成が確認されているような金属クラスターも存在する. そこで本研究では, レーザー蒸発法で金属試料からクラスターを生成し, これを直接取り出すための装置を設計・製作した.

レーザー蒸発法によって得られる金属クラスターを溶液中に取り出すため, 図 2 に示すような装置を設計・製作し, プリズム, ミラー, レンズといった光学系を用意して合成実験に着手した. これまでに, このような手法を用いて数 nm の粒子が得られることが報告されており¹⁶⁾, 用いる溶媒の種類や圧力条件, 温度などを制御してクラスターサイズ領域 (2 nm 以下) の金属クラスター生成を目指している. 実際に, Ag をターゲットとし, 溶媒として蒸気圧の低いエチレングリコール (EG) を用いて実験したところ, 薄い褐色の溶液が得られた. また, この溶液の紫外

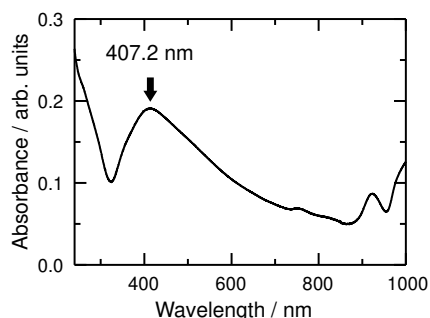


図 7. 低圧レーザー蒸発法で得られたナノクラスターを含む溶液の紫外可視吸収スペクトル.

可視吸収スペクトルを測定したところ, 図 7 に示すスペクトルが得られた. ピークが 407 nm であったことから, 粒径が 10 nm 程度のナノクラスターが得られていると考えられる.

今回は Ag クラスターへの適用によって手法の有用性が検証できた. 今後, この生成法を用いて気相中でしか観測されていない金属クラスターを合成するだけでなく, 遷移金属などの酸化されやすい金属クラスターについても嫌気雰囲気下での合成を進め, サイズと触媒活性相関の解析を行う.

4. 結論

本研究では, 真空実験によって気相孤立系におけるアルミニウムクラスター Al_n^- と有機分子の反応によって炭化アルミニウムクラスター $Al_nC_2^-$ が支配的に生成することを見出した. 光電子スペクトル測定と DFT 計算を組み合わせることによって, $Al_nC_2^-$ の C_2 の位置がサイズの増加とともに移動し, $n=5-8$ では I 型を, $n=9-11$ では D 型を, $n=12$ では D 型または O 型を, $n=13$ では O 型をとるという傾向が明らかになった. このような C_2 ユニットの位置の変化は, Al-C 結合および Al-Al 結合の形成による安定化のバランスに起因すると考えられる. また, 低圧雰囲気下でレーザー蒸発法を適用するためのシステムを製作し, Ag ナノクラスターをエチレングリコール中に取り出すことができた. 今後, レーザー蒸発法のみで生成が観測されているクラスターの生成と応用展開が期待できる.

謝辞

本研究を遂行するにあたり, 公益財団法人天田財団より奨励研究助成 AF-2016234 を賜りました. 厚く御礼申し上げます. また, 量子化学探索研究所からも研究助成をいただき, 一部の構造計算には自然科学研究機構 計算科学研究センターも利用させていただきました. この場をお借りして厚く御礼申し上げます.

参考文献

- 1) W. A. de Heer, *Rev. Modern Phys.*, **65** (1993), 611–676.
- 2) Z. Luo, A. W. Castleman, Jr., and S. N. Khanna, *Chem. Rev.* **116** (2016), 14456–14492.
- 3) A. C. Reber and S. N. Khanna, *Acc. Chem. Res.* **50** (2017), 255–263.
- 4) J. Akola, M. Manninen, H. Häkkinen, U. Landman, X. Li, and L.-S. Wang, *Phys. Rev. B* **62** (2000), 13216.
- 5) K. Koyasu and T. Tsukuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014), 21717–21720.
- 6) K. Tsuruoka, K. Koyasu, S. Hirabayashi, M. Ichihashi, and T.

- Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **122** (2018), 8341–8347.
- 7) T. Watanabe and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013), 6664–6668.
- 8) B. K. Rao and P. Jena, *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 1890–1904.
- 9) J. Zhao, B. Liu, H. Zhai, R. Zhou, G. Ni, and Z. Xu, *Solid State Commun.* **122** (2002), 543–547.
- 10) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, *et al.* Gaussian 09, Revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- 11) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, University of Wisconsin: Madison, WI, 1996.
- 12) The PyMOL Molecular Graphics System, version 1.8; Schrödinger, LLC: New York, 2015.
- 13) Z. Luo, J. C. Smith, W. H. Woodward, and A. W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012), 3818–3821.
- 14) V. L. Solozhenko and O. O. Kurakevych, *Solid State Commun.* **133** (2005), 385–388.
- 15) S. Yamazoe, K. Koyasu, and T. Tsukuda, *Acc. Chem. Res.*, **47** (2014), 816–824.
- 16) T. Tsuji, S. Ozono, T. Mizuki, M. Tsuji, T. Doi, and J. Yamaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009), 095006.