

## 機能性多成分クラスターの気相合成と コンビケムによる探索の試み

(東大院総合) ○宮島 謙, 福島 直弥, 真船 文隆

### 【序】

1980年代以降、レーザー・分子線技術の進歩によって気相中に孤立したクラスター(原子・分子が数個~数百個集まった集団)を容易に生成できるようになり、ナノメートルサイズのクラスターの研究が進歩した。その結果、ナノクラスターの物性値(幾何・電子構造、比熱、触媒反応性等)はバルクと異なり、構成原子数によってこれらが劇的に変化することがわかった。また炭素クラスターの中のフラーレン( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ )のように、他の原子数のクラスターに比べて特異的に安定な「魔法数」が存在する場合もあり、これらがクラスターの特徴である。クラスター研究の草創期においては単一元素からなるクラスターが研究の中心テーマであり、クラスターの構成原子の数(サイズ)を変えたときの物性値の変化を測定・解釈することが進められ、アルカリ金属・遷移金属のクラスターにおいて存在する魔法数を、幾何構造・電子構造の観点から説明することに成功している。

一方で、合金クラスターの研究も行われており、金属-ケイ素、金属-炭素そして金属-金属クラスターにおいて特異的に安定あるいは反応性が著しく高いクラスターが発見されている。さらに成分を原子や分子に広げ多成分化・複合化したクラスターではサイズというパラメーターに加えて組成や結合様式で区別される莫大な組み合わせが可能である。現在までにさまざまな複合クラスターが気相クラスター研究の中から発見され、一部はその幾何構造や電子構造が解明されている。

多成分・多元素で構成される物質群の構成原理を探求するにあたり、さまざまな成分比をもった多成分クラスターを生成し、それらの物性を評価する実験から多くの知見が得られるものと期待できる。そこで我々は現実的な時間スケールで膨大な組み合わせのクラスター混合物から特徴的な物性を有するクラスターを迅速に発見する方法論としてコンビナトリアルケミストリーの概念を用いることを提案する。“コンビケム”は生物科学や創薬においていち早く導入され、また材料科学でも用いられている。物理化学の分野での適用例はまだ知られていないが、気相クラスターの実験では、任意の元素からなるクラスターを多種類同時に生成することが原理的には可能であり、目的とする性質を持つクラスターを選択的に分離した後、質量分析によって同定することができる。

### 【実験方法】

図1のような3台のターボ分子ポンプで排気される真空装置を構築した。金属試料棒を内径2 mmのチャンネル内で $Nd^{3+}$ :YAGレーザーの第2高調波によりパルスレーザー蒸発し、同期させたパルスバルブからヘリウムガスを噴出させ金属蒸気を押し流すことでクラスターを生成した。10 mJ/pulse程度のパルスエネルギーで、正イオンが生成した。生成部の温度

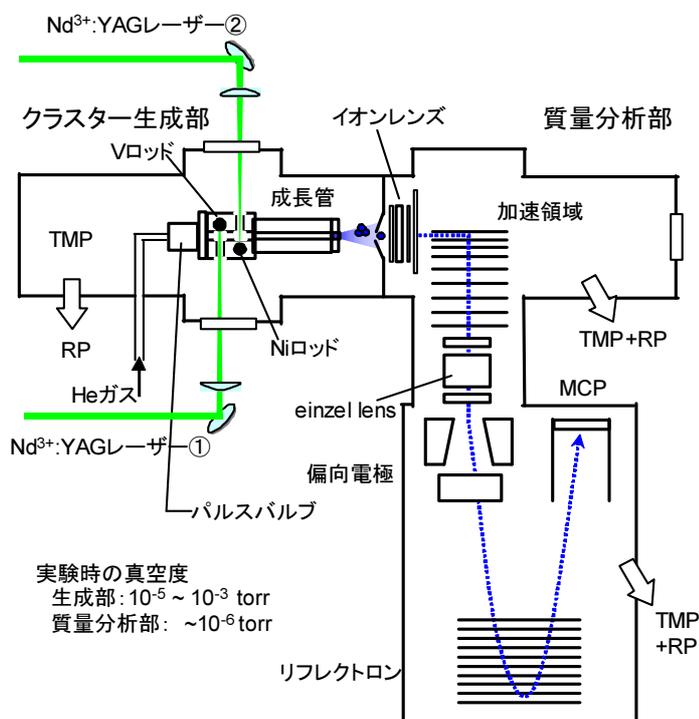


図1 実験装置概略

調整は行っていない。φ 2.4 mm のスキマーで切り出しクラスタービームとし、ビーム内の正イオンを +3.2 kV のパルスで加速し、リフレクトロン型飛行時間型質量分析計で検出した。

### 【結果および考察・展望】

#### (i) 二成分クラスターの生成

図 2 に Ni と V クラスターの質量スペクトルを示した。クラスター生成に用いる He キャリアガスの背圧は 11 気圧で実験を行った。Ni は 58 amu (68%)、60 amu (26%) および 62 amu (4%) の同位体分布をもっていることから(c)では  $Ni_n$  に対応するパターンが見られた。2 台の蒸発用レーザーを同時に用いることでスペクトル(b)に示した二成分混合クラスターの生成を確認できた。(a)と(c)の純粋クラスターの質量と中間の位置に混合クラスターのピークができていく。各金属の蒸発用レーザーのパルスエネルギーを調節することで Ni と V の供給量が制御できる。図 2(b)は V の供給量が(a)よりも少ない条件で生成したものである。また、各蒸発用レーザーの蒸発ポイント間は 8 mm 離れており混合クラスターをうまく生成させるには時間差が必要になる。スペクトル(b)を観測した条件ではパルスレーザーの時間差 7  $\mu$ s であったが、これはバルブから出た He ガスの通過時間とほぼ一致する。

クラスターの生成分布は大きく原子側に偏っているが、これはクラスター成長管の形状(現在は長さ 50 mm 内径 2.1 mm)に起因するものと考えており、現在より大きなクラスターの生成が促進されるように条件検討を進めている。

#### (ii) コンビナトリアルケミストリーへの展開

本研究では、なるべく多種類の成分を含むクラスターを多種類生成する、すなわちライブラリーの品揃えを豊かにすることに重点を置いている。多成分クラスターの各成分の混合比を自在に制御するために複数のレーザー蒸発源を用いることで、今まで開拓されてこなかった多成分クラスターを研究対象としてゆく。現時点では二成分クラスターを生成させ質量分析する装置を構築し動作を確認したところであるが、まず膨大な多成分クラスターの混合物から目的の性質にかなうクラスターをコンビケム概念を用いて選ぶために、十分な組み合わせの種類を生成・検出できるようにしなければならない。具体的には反応性実験を行うのに十分な生成量のクラスターの構成原子数を図 2 の 4 個から 10 個以上にすること、および質量分解能を現時点の ~200 から ~1000 以上にするを目標としている。その上で蒸発レーザーの出力や He ガスの量、各成分が混合できるタイミングといった敏感なパラメーターの範囲を見極め、さらに目的とする多成分クラスターの最適生成条件を多次元探索することを考えている。今後、対象を多成分クラスターと有機分子の反応性に絞り、反応活性の高いクラスターを多光子イオン化で選択的に評価する手法を確立する。

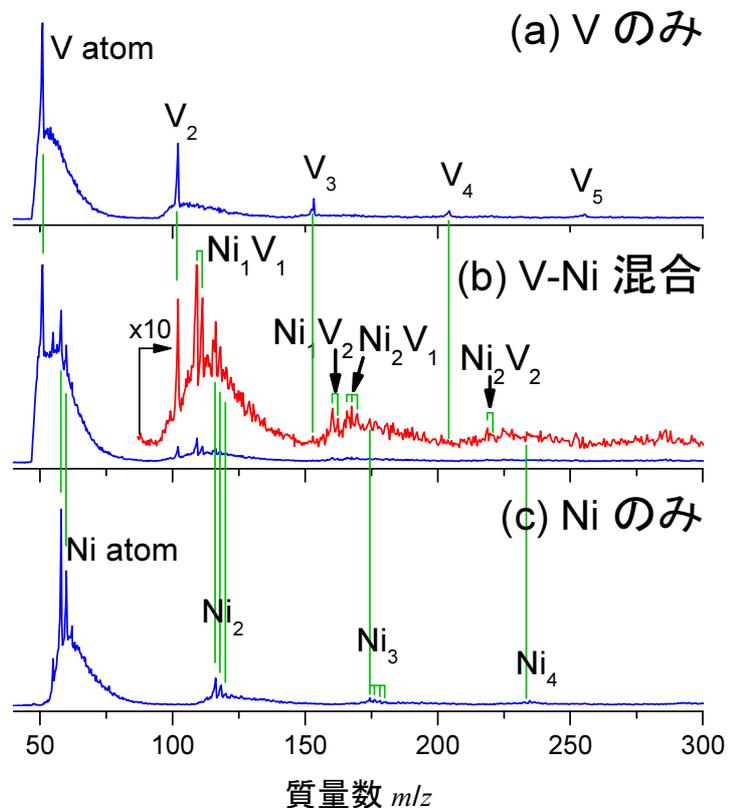


図 2 Ni と V 試料の片方および両方をレーザー蒸発した場合の正イオンクラスターの質量スペクトル  
 緑色の線は対応するピークおよび同位体分布を示している