

固体表面に担持されたクラスターの化学反応性

(豊田工大¹・コンポン研²) ○安松久登¹、冬木正紀^{2a}、早川鉄一郎²、近藤 保¹

【序】複数の電荷が 1 nm 程度以下の空間に局在した系では、強い電場が生じたり電子放出や他分子への電子移動の効率が著しく高くなると考えられる。その結果、例えば、電荷移動や分極を伴う化学反応が、著しく大きな速度で進むと期待できる。このような電荷局在を実現させる系として、固体表面上に支持された数十個以下の金属原子から成る構造体が考えられる。金属原子と固体表面原子の組み合わせを電気陰性度などの観点から適切に選ぶことにより、原子構造体と固体表面両者の界面や構造体の内部などの 1 nm 以下の空間に電荷を局在させることができる。特に、単原子層構造体（ナノディスク）は界面積と体積との比が大きいので、界面の効果が顕著に現れる。

このような電荷が局在した構造体の化学反応性は、基板表面の特性以外に、それを構成する原子の種類や数（すなわち組成）、および、配置形状により決定される。従って、これらを精密に規定した構造体を構築する必要がある。その最も有効な手段は、質量分析法により組成選別された多元素クラスターイオンを、解離しない程度の速度で種々の修飾を施した固体表面に衝撃させることである[1,2]。配置形状は、衝突エネルギー、ならびに、クラスターと固体表面との相互作用により決定される。実際に、相互作用が非常に強い組み合わせであるシリコン(111)表面上に担持された白金クラスターは、サイズ（白金原子数）が 5 - 40 の領域で単原子層状のナノディスクであることを STM 観測により明らかにした[3]。さらに、5 - 20 のサイズでは、サイズとともに白金原子間距離が減少し、20 以上で最密充填になることをつきとめた[3]。このような特殊な幾何構造は、HOMO-LUMO ギャップがサイズ 20 で半減したり[4]、価電子が空間的に局在するなどの特徴的な電子構造を与える。以上の観点から、固体表面上への多元素原子構造体の構築ならびに化学反応性を調べるための装置を開発した[5]。この装置では、組成選別後の強度が数十 pA 以上の高輝度多元素クラスターイオンを衝突エネルギーの半値全幅 0.5 eV 以下で固体表面に衝撃させることができる。さらに、反応生成物の同定と定量を行うことを目的として、高感度の昇温脱離質量分析型反応解析装置を備えている。

【実験】図 1 に装置の平断面図を示す。複数のマグネトロンにより複数元素の原子やイオンを大量に生成し、低温ヘリウムとの衝突により凝集させて大強度の多元素クラスターイオンとする。四重極ディフレクターで正イオンを中性種や負イオンから分離し、四重極質量フィルターで組成選別する。八重極高周波イオンガイド中で約 100 K のヘリウムと衝突させてクラスターイオンの並進エネルギー幅を狭くする。イオンの質量に応じてイオンガ

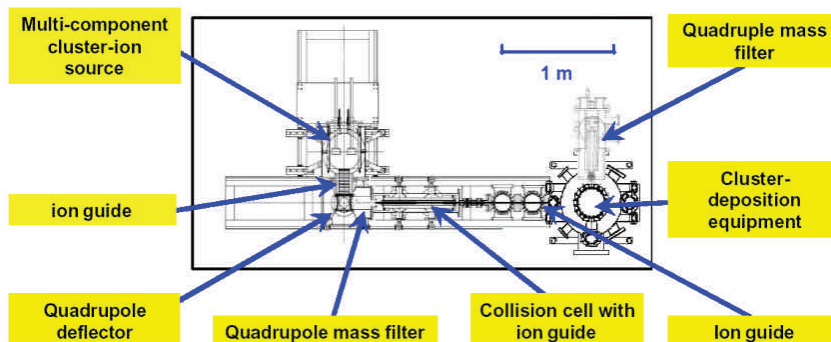


図 1：固体表面上への多元素原子構造体の構築、ならびに、その化学反応性を調べるための装置の平断面図。

^a 現所属：神戸大学分子フォトサイエンス研究センター

イドに印加する高周波電圧 (150–400 V_{p-p}) および周波数 (450–1200 kHz) を調整することにより、3組のイオンガイドの透過率を最適化した。平行平板レンズによりクラスターイオンの速度を調整して、固体表面に衝撃させる。これに反応気体を低温で吸着させた後、試料の温度を上昇させながら表面から脱離した分子種をイオン化して質量分析する。固体表面は液体窒素により 100 K以下に冷却できる。また、シリコン試料は通電により 1500 K まで、金属試料はタンタルヒータにより 1100 K まで加熱できる。

【結果と考察】 図 2 に白金 - 銀混合クラスター正イオン、Pt_NAg_M⁺、の質量スペクトルを示す。どの組成でも 10 pA 程度以上の強度で生成することに成功した。この質量スペクトルは、2000 amu (Pt₁₀⁺に相当) でイオンガイドの高周波電圧・周波数やレンズ電位などを最適化して測定した。これらの実験条件を調整することにより、例えば、Ag₉₀⁺ (約 9800 amu) を 20 pA 程度の強度で生成することにも成功した。イオンの質量が大きいかほど、より低い周波数で透過率が高くなった。

図 3 に、Ag₄₄⁺の並進エネルギー分布を示す。他のサイズに対しても測定した結果、並進エネルギー幅 (FWHM) は衝突室圧力にほぼ反比例して減少し、2 - 5 Pa で 0.5 eV 程度に飽和した。さらに、このような高压でも、クラスターイオンは解離することなく、全てが衝突室を通過することがわかった。クラスターとヘリウムとの衝突過程を分子動力学シミュレーションで調べた結果、両者が 1000 - 3000 回衝突すれば、クラスターの並進・振動エネルギーがヘリウムの温度で平衡になることがわかった。この値は実験結果をほぼ再現する。さらに、単結晶白金(111)表面での一酸化炭素の酸化反応を昇温脱離質量分析した結果、既報の実験結果を再現した。以上より、本装置は設計性能を満足して動作していると結論した。

参考文献

- [1] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783-1832 (2003).
- [2] 安松久登, *Mol. Sci.* **106**, 509-520 (2008).
- [3] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005).
- [4] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006).
- [5] H. Yasumatsu, M. Fuyuki, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Phys. Conf. Ser.* in press (2009).

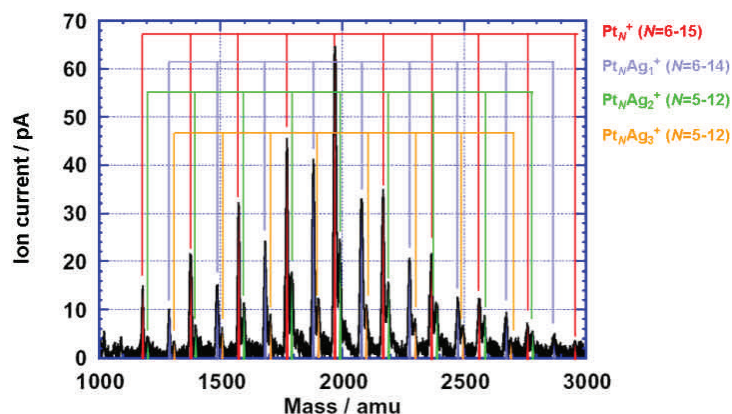


図 2: 白金 - 銀混合クラスター正イオン、Pt_NAg_M⁺、の質量スペクトル

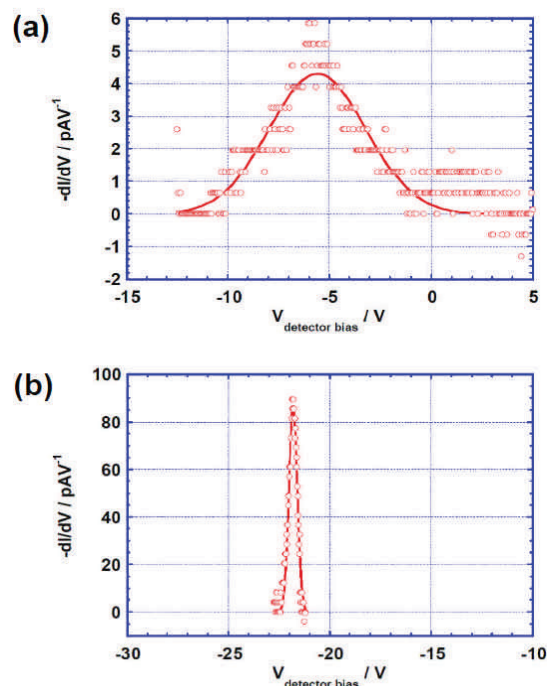


図 3: 阻止電場法を用いて測定した Ag₄₄⁺の並進エネルギー分布。微分形で示す。衝突室圧力は、(a) 1×10⁻⁴ Pa, (b) 10 Pa。白丸は実験結果、実線は正規分布による実験値の回帰結果。