

2S03 クラスターと固体表面との相互作用：担持クラスターのサイズ依存特性と衝撃ダイナミクス (豊田工大) 安松 久登

【序】原子・分子クラスター（以下、単にクラスターと呼ぶ）は、数個から数千個の原子・分子が集合した新奇な物質系である。その特性は、構成粒子数（クラスターサイズ）に依存して著しく変化する。このような特徴を持つクラスターが固体表面と相互作用すると、孤立クラスターには存在しない性質や現象が現れる。固体表面に対してクラスターを高速で衝突させると、クラスターが瞬間的に圧縮される。その結果、クラスターを構成する粒子に衝撃力が働く。この衝撃力とクラスターの持つ集団的な特性とを適切に組み合わせることにより、新奇な化学反応を誘起することができる（**クラスターインパクト反応**）。一方、固体表面にクラスターを担持すると（**クラスターデポジション**）、クラスターの電子準位が移動したり、新しい準位が形成されたりする。また、クラスターが表面原子と化学結合を形成することにより、サイズは等しいが構造や性質の異なるクラスター（構造異性体）を安定に存在させることができる。このような特徴は、例えば、一つの物質系が複数の機能を併せ持つ現象の本質につながる。

【**クラスターデポジションと単一クラスター観測**】固体表面に担持されたクラスターの特性は、クラスターの担持される場所に著しく依存する。当然、クラスターのサイズや幾何構造によっても変化する。従って、クラスターに特徴的な特性を明らかにするためには、一つ一つのクラスターを区別して観測する必要がある。本講演では、代表的な触媒金属である白金のクラスター、 Pt_n ($n=5-40$) を清浄なシリコン(111)- 7×7 表面に担持し、走査トンネル顕微鏡（STM）を用いた単一金属クラスターの電子構造観測に関する研究結果を紹介する。

白金原子あたりの衝突エネルギーを 1.5 eV にすると、クラスターと表面との間に強い結合が形成される。その結果、300 K でも、クラスターは移動・解離・融合を起こさない。図 1 に、シリコン表面に担持された Pt_{23} の STM 像を示す。シリコン表面上にクラスターが白いスポットとして観測されている。図 2 にシリコン表面に担持された Pt_{10} の中心直上で測定したトンネルスペクトルを示す。トンネル電流 (I) の試料バイアス電圧 (V_s) に対する微分 (dI/dV_s) を I/V_s で規格化した値、 $dI/dV_s / (I/V_s)$ 、を V_s の関数として示す。この量は、クラスターの局所電子状態密度にほぼ比例する。正および負の V_s で観測されたピークは、それぞれ、クラスターの非占有電子準位および占有電子準位が関与する局所状態密度の極大値を表す。 $V_s = 0$ の付近にトンネル電流がゼロとなる V_s 領域（幅 0.13 V）が存在することから、クラスターの最高占有軌道と最低非占有軌道の間にはエネルギーギャップが存在する。従って、このクラスターは非金属的であると考えられる。エネルギーギャップはサイズの増加と共に減少することから、大きなクラスターは金属に近い性質を持つと考えられる。トンネルスペクトルの観測位置をクラスターの中心から周辺部へ移動させると、白金クラスター由来のピークが徐々に減少し、代わって、シリコン(111)表面由来のピークが強くなる。この結果は、クラスターと担持表面との電子相互作用がクラスター内部の場所により変化していることを示している。

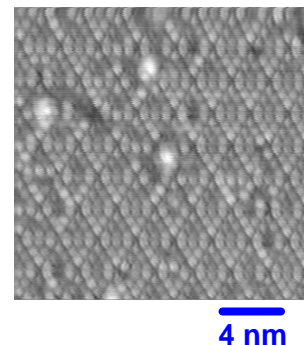


図1：シリコン(111)- 7×7 表面に担持された Pt_{23} のSTM像。

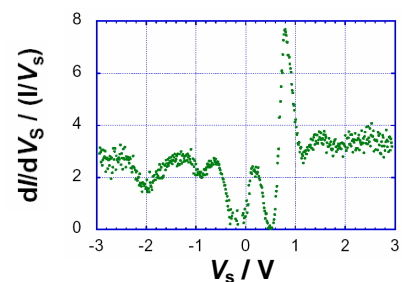


図2：シリコン(111)- 7×7 表面に担持された Pt_{10} の中心直上で測定したトンネルスペクトル。

【**クラスターインパクト反応**】 クラスターの固体表面に衝突する速度が、クラスター全体の变形する振動速度よりも大きな場合には、クラスター構成粒子に衝撃力が作用する。その結果、非断熱的な集団的化学反应が進行する。このような一連の反応を「**クラスターインパクト反応**」と命名した。以下に、クラスターインパクト反応の特徴と制御因子に関して述べる。

代表例として、 I_2 が CO_2 により取り囲まれたクラスター、 $I_2(CO_2)_n$ 、をシリコン表面に衝突させた研究を取り上げる。 I_2 あたり 30 eV 以上の衝突エネルギーで衝突させると、クラスター中の CO_2 分子数（クラスターサイズ、 n ）によって I_2 の解離反応速度が増減することを見出した。図 3 に、実験により得た I_2 の解離分岐比をクラスターサイズの関数として示す。サイズが 4 以下では、 CO_2 が I_2 結合のくびれの位置にあることと、このサイズ領域で解離反応速度がサイズとともに増加することから、 CO_2 がくさびのように I_2 結合間に割り込むことにより I_2 結合を切断すると結論し、「くさび効果」と命名した。また、サイズが 16 付近に見られる解離速度の落ち込みは、 CO_2 溶媒和殻の中で I_2 が再結合することにより解離が阻止される（かご効果）ためであると結論した。これらは溶媒分子が動的に反応に寄与する現象、「動的溶媒効果」であり、クラスターインパクト反応の特徴の一つである。

くさび効果により特定のモードに局在したエネルギーは、その後、他の自由度に分配される。並進自由度は連続状態であるため、生成物の並進エネルギー分布にエネルギー移動過程が最も強く反映される。そこで、生成物の並進エネルギーを測定した結果、クラスター負イオンの構成原子とシリコン原子とが何度も多体衝突し、これらの原子系で統計的なエネルギー分配（擬平衡状態）が達成されることがわかった。その温度は時間と共に減少し、表面衝突から数 ps 後には 5000–15000 K になる。さらに、これら一連の衝突過程に関する計算機シミュレーションを行い、クラスターインパクト反応の特徴を再現した。

以上をまとめると、クラスターの衝突直後（数百フェムト秒）には、エネルギーが特定のモードに局在する。その後（数ピコ秒）クラスターおよび近傍表面の内部自由度に再分配される。このような過程は、クラスター内化学反応やクラスターから表面への電子移動に対する溶媒効果やサイズ依存性にも観測された。例えば、一酸化窒素クラスター負イオンの不均化反応や二硫化炭素クラスター負イオンの原子引き抜き反応では、クラスター内エネルギー移動により反応が進行し、その速度は溶媒和構造により変化することがわかった。一方、 $I_2(CO_2)_n$ からシリコン表面への電子移動では、トンネル電子移動速度が溶媒和構造に依存することを見出した。衝突エネルギーの大きな領域で起こる過程も調べた。サイズの大きな二酸化炭素クラスター正イオンをグラファイト表面に 5–14 keV のエネルギーで衝突させると、エネルギーが表面の極微小領域に局在するため、表面から大きなサイズの炭素クラスター負イオンが放出されることを発見した。

【**まとめと将来展望**】 固体表面と相互作用しているクラスターの特性は、クラスターサイズ・クラスターの幾何構造・固体表面の特性・衝突エネルギーによって著しく変化することがわかった。これを出発点として、クラスターの特性とその決定要因との相関を定量的に示していくことは、原子・分子スケールの集団現象に普遍的な問題に対して、根本的な解および方策を与えることに等しい。

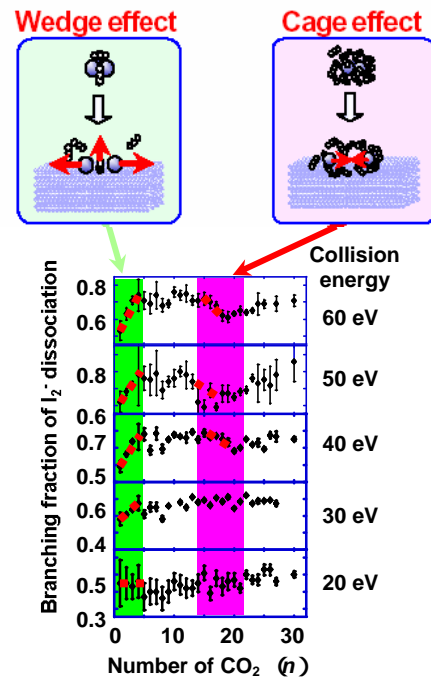


図 3：シリコン表面に対する $I_2(CO_2)_n$ 衝突における I_2 の解離分岐比のクラスターサイズ (n) 依存性。衝突エネルギーは I_2 あたりの値を示す。挿入図は、くさび効果とかご効果の概念を示す。