分子クラスタとその応用技術

Molecular Clusters and Their Applications

小 竹 進*
Susumu KOTAKE

Key Words: Phase Change, Molecular Cluster, Nucleation, Condensation Materials

1. 分子クラスタとは

分子クラスタとはどういうものであるかを考える前に、気体・液体・固体の分子構造がどのようなものであるかを考えておく必要がある。ここでは一応簡単に、気体は完全に孤立した原子・分子よりなり、その並進・回転・振動運動はほかの原子・分子の影響を受けないもの、液体は原子・分子間の距離がより短くなり並進運動がほかの原子・分子により拘束されているもの、固体はさらに原子・分子間距離が小さくなり並進・回転運動ともに拘束され振動運動のみが自由である状態と考えることにする。したがって、液体・固体は気体の状態から見れば原子・分子がより集団化した状態、凝縮相と見ることができる。

気体がこうした凝縮相になる場合の気体分子について考えてみると、気体原子分子は2個、3個、…と寄り集まって最終的には液体あるいは固体になるわけであるが、その中間に気体とも液体・固体とも言えない状態が存在することになる。この状態では、分子運動は気体のように自由でもなく、また液体・固体のように並進あるいは回転運動が強く拘束されているわけではない。したがって、この状態の分子集合体の物理化学的性質は気相のものでも液相・固相のものでもない特異な性質をしめす。一般に、こうした分子集合体を総

称して「分子クラスタ」と呼ぶ。単原子分子の場合は原子クラスタということになるが、ここでは簡単のためこれらも含めて分子クラスタということにする(図1)。

クラスタ分子の会合の基本となる力はファンデルワールス力であり、これは分子内電子の運動により生じる静的および動的な電気分極性の相互作用にもとづくものである。したがって、この分子間力はひじょうに弱く、化学的な結合力に対して1~2けた小さく、分子クラスタはひじょうに弱い結合の不安定な原子・分子集団であるということになる。このことは、凝縮や蒸発などという相変化現象が少量の熱の出入りで起こっており、日常的な現象として簡単に観察されることから理解できる。

凝縮過程のほとんどはこうした分子クラスタの状態を経るが、この過程を人為的に制御することは通常困難である。これは上述の理由でその特性

図1 相変化と分子クラスタ

* 正員、東京大学工学部付属境界領域研究施設(〒153 東京都目黒区駒場4-6-1)。

寿命がひじょうに短い ($10^{-12} \sim 10^{-10}$ s) ことと、そのエネルギーレベルが小さい ($0.01 \sim 0.1$ eV) ことのために、制御するにはひじょうに短時間に小さいエネルギーの精度の高い操作が必要であるからである。しかし、もし何らかの方法でこのクラスタ過程の制御が可能になったとしたら、ある程度任意の構造ないし性質をもつ凝集相をつくることができることになり、理工学的な利用価値は計り知れない。最近、分光学・レーザ技術・質量分析などの計測技術の進歩により不安定な分子クラスタの検出が可能になったことと、種々な方法により比較的安定な分子クラスタの生成が可能になったことにより、分子クラスタそのものの基礎的な研究とともにその応用の研究が急速に発展している^{(1)~(4)}。

2. 分子クラスタの構造と物性

分子クラスタの生成は上述したように、主として分子間に働くファンデルワールス力によって分子が1個、2個、…と凝集していくことにある(図

図2 分子クラスタの生成過程

図3 ダイマの生成過程：原子間距離の時間変化
 $\text{Ar} \cdot \text{Ar}^* + \text{Xe} \rightarrow \text{A} \cdot \text{A} + \text{Xe} \quad (T=37.5 \text{ K})$

2)。この分子が寄り集まっていく過程において、まず基本となるのは1個の分子と1個の分子が結合して2個の分子からなるクラスタ(ダイマという)をつくることである。簡単であるがこれが最も難しい過程である。これは単に分子A、Bが衝突しても、A、Bの並進運動エネルギーを吸収してくれるものがなければ、ついにはまたA、Bは離れていってしまい、そのダイマA・Bは生じない。A、Bを結びつけるためには、さらにほかの第3体分子がこれらに衝突してその運動エネルギーを持ち去ってくれる必要がある(図3)。すなわち、ダイマの生成には分子の3体衝突がつねに必要である。これに対して、分子3個からなるクラスタ(トリマという)をつくる場合はより簡単である。ダイマA・Bは回転および振動の内部自由度をもち、ほかの分子Cが衝突する場合、Cの運動エネルギーはA・Bの回転あるいは振動エネルギーとして吸収することができ、CをA・Bの近傍に捕獲することができるからである。このように、分子が3個以上のクラスタでは、クラスタ自体が運動の内部自由度をもつために、分子が1個衝突するだけでより大きな分子数のクラスタになる確率が大きくなる。この傾向はクラスタの分子数が大きくなればなるほど強くなる。

こうした分子クラスタの生成過程は一種の動力学過程であるので、クラスタに分子が凝集していくばかりでなく、クラスタから分子が蒸離していく過程も同時に進行する。したがって、ある時刻のクラスタの大きさの分布はこうした正負の生成過程の差できまり、クラスタ分子の熱力学的状態の初期条件に依存した分布となる(図4)。十分な時間的な余裕があれば、これらの正負の生成過程は平衡になり、クラスタの濃度分布は静的な平衡関係から求められる。厳密には証明されていないが、この平衡濃度は、クラスタ生成の自由エネルギーが最小になるところで最大となり、平衡論がなり立つ範囲ではこの大きさのクラスタを凝縮の出発点として凝縮核と称している。こうした平衡論が成り立つのは、気体分子を急冷する場合はその冷却速度が約 10^6 K/s 以下の場合であり、通常の気象・地質などの自然現象、凝縮器・蒸気タービンなどの工学的現象はほぼこの範囲に入る。

しかし、それ以上の急冷をする場合は平衡論では間に合わず、非平衡なクラスタ生成過程の動力学を問題にしなければならないが、現在のところクラスタの大きさが小さくなるほどこのクラスタ生成過程はよくわかっていない。これはクラスタの大きさが小さくなるほど分子一個一個の結びつきが重要になり平均化した状態（構造）が考えにくくなるからである。すなわち、クラスタの大きさが小さくなるにつれてクラスタの表面を形づくる分子の数が内部の分子の数に比して大きな割合をしめ、表面分子の働きが重要になる。表面分子はその結合状態によって種々な働き方をするが、その状態を平均化することはクラスタの大きさが小さくなるほど難しくなる。クラスタ分子数が大きくなれば、表面分子の数の割合は小さくなり、クラスタ全体の性質は内部の分子でほとんどきまり、表面分子の絶対数も多くなるため平均化された構造をもつようになる。

クラスタの大きさがどの位の大きさになったら凝集相のバルクの性質をしめすのかということは興味あることである。例えば金属クラスタの場合、クラスタの大きさが小さくなるにしたがって溶解温度は低下し、ついには気相のそれに近くなって

しまう。こうしたクラスタの性質はその分子構造で主としてきまるので、クラスタの分子構造の詳細を知る必要がある。前述したように分子クラスタは一般に不安定で、ひじょうに弱いエネルギーで分子が結びついているため、こうしたクラスタの分子構造を調べることはひじょうに難しいが、最近の分光技術の進歩により電子線回折・電子スペクトル解析・マイクロ波分光解析などを用いて調べられている。図5は水（ H_2O ）分子クラスタの電子線回折の例であるが、気体源の圧力が増加するにつれてクラスタ化が進み、気体分子の状態から非晶質状クラスタになり、最後に結晶状クラスタになっていくことがわかる。クラスタ過程が非平衡的なものであっても、分子数の大きなクラスタでは状態に応じて最もとりやすい平均的な構造が存在することを意味している。

表面の分子は内部の分子とは分子間結合エネルギーが異なっているので、分子数の小さいクラスタになるほど表面分子の構造はクラスタの物理化学的性質に大きな影響を及ぼす。分子数の小さいクラスタでは、さらにエネルギー準位がひじょうに離散的になること、大きさが電子自由平均行程や磁壁の厚さより小さくなることなどのために、光学・熱・電磁的に特異な性質をしめすようになる。金属クラスタの場合は、表面活性が強く触媒

図4 クラスタの大きさの分布[He中の H_2O クラスタ： $(\text{H}_2\text{O})_n$]

図5 H_2O クラスタの電子線回折パターン

作用がある，融点が低く低温で焼結性が良い，保磁力・飽和磁化の高い磁性をしめす，超電導遷移温度が上昇する，赤外領域で強い吸光性をもつなどの性質をもつ超微粒子として注目を浴びている。

3. 分子クラスタの生成

前述したように分子クラスタは身近な所に存在するものであるが，任意の大きさ・構造をもつものを得ようとするのが困難であり，超微粒子の適当な製造方法が確立されていないのもこの辺に原因がある。分子クラスタの生成法としては，物理的なものに限ると，基本的には (i) 液体・固体の凝縮体の蒸発・分解・分裂によるもの，(ii) 気体からの凝縮・凝集によるものが考えられる。純度・制御性などの点からは後者が有利であり，気体あるいは液体・固体からの加熱蒸気の凝縮が利用されている。この方法は，図 6 にしめすようにさらに二つに大別され

- (i) 低速分子拡散法 (effusive oven beam)
- (ii) 高速分子気流法 (nozzle beam)⁽²⁾

がある。前者は歴史が古く，気体分子が気体・蒸気源から単に拡散し冷却されクラスタ化するのに対し，後者では気体分子はノズルあるいはオリフィスを通して膨張し比較的断面積の小さい超音速流となり急冷却されクラスタ化する。したがって，

(a) 低速分子拡散法 (オープンビーム)

(b) 高速分子気流法 (ノズルビーム)

図 6 気体からのクラスタ生成法 (分子ビーム法)

後者の方が大きく急冷却できるためにクラスタ生成には有利であり

- (i) クラスタ分子数の分布幅が狭い
- (ii) クラスタのエネルギー分布の幅が狭い
- (iii) クラスタ流の数密度・エネルギー密度が大きく，指向性が強い
- (iv) 気体源状態・膨張条件によりクラスタの分子数・エネルギーを制御できる

という特長をもつ。これらが後述するクラスタ応用技術の基礎となっているが，特に最後の特長はクラスタの生成・構造を研究する上で重要である。

一般にこの超音速分子流法では，1~10 bar の気体を膨張ノズル (径 10^{-5} ~ 10^{-3} m) を通して 10^{-3} ~ 10^{-5} Torr の真空中に噴出する。ノズル出口で発生した膨張波は周囲気体から圧縮波となって反射され，これらの圧縮波群は噴出流を取り囲む境界を形成し，一方，主流方向には適当な位置に垂直衝撃波が発生し，これら二つの衝撃波で取り囲まれた領域には外部の乱れの影響が及ばない超音速分子流が形成される。この流れの中では，気体分子は断熱膨張により熱エネルギーが並進運動エネルギーに変化した非平衡な高速低温な分子流となりクラスタ化が進む。この領域内に先細コーン状の細管 (スキマと呼ぶ) を挿入し，こうした分子流をさらに高真空中に噴出し自由分子流にすれば，その位置でのクラスタをある程度凍結状態にして取り出すことができる (図 7)。

生成するクラスタの大きさ・エネルギーは気体源の圧力・温度・ノズル径に大きく関係し，気体源圧力・ノズル径が大きくなるほど大きくなり，温度が低くなるほど大きくなる。周囲の気体はクラスタ化のときに余剰な並進エネルギー (凝縮熱) の吸熱源となるため影響は大きく，構造が複雑で寸

図 7 超音速ノズルビームによるクラスタ生成

法の大きい分子ほどクラスタ化を促進する傾向にある。一方、気体の比熱比は膨張過程を大きく左右し、比熱比が大きくなるほど温度降下が大きくなりクラスタ化には有利となるので、この影響も考慮する必要がある。

4. 分子クラスタの応用技術

分子クラスタは、凝縮過程の非平衡的な分子状態であるとともにそれ自体気体と凝縮体の中間的な存在であるために

- (i) 凝縮の基本的な素過程の研究
- (ii) 気相と凝縮相の中間相の物性の研究
- (iii) 分子集合の基礎であるファンデルワールス力の研究

に大きく役立ってきている⁽³⁾⁽⁴⁾。一方、こうしたクラスタそのものの研究とは別に、分子クラスタの特異な物性とエネルギーの応用はひじょうに魅力あるものであり、その発展性ははかり知れない^{(5)~(8)}。

4.1 高エネルギービーム 分子クラスタ流は単なる気体分子の分子流に比べて、質量密度が大きいことはもちろんであるが、イオン化し電場加速することにより容易にそのエネルギーを高めることができる。この方法で1 MeVのオーダーのエネルギーを得ることが可能であり、核融合の熱プラズマなどの高エネルギー源として考えられている。こ

れより低いエネルギーのクラスタでは、原子・分子の注入 ($10^4 \sim 10^5$ eV)、ドーピング、エッチング、スパッタリング ($10^2 \sim 10^4$ eV) などへの応用が考えられる (図8)。

4.2 低エネルギービーム 物理的な蒸着や化学反応の原子・分子間結合のエネルギーはeVのオーダーの領域であり、たかだか0.1~10 eVの範囲である。しかし、この領域のエネルギーをもつ原子・分子を得ることは簡単でない。熱的な運動エネルギーはせいぜい0.1 eVのオーダーであり、イオン化加速では空間電荷効果のため10 eV以下のエネルギーを得ることは難しい。これらの中間領域のエネルギー粒子を得る方法として種々提案されているが、超音速ノズルビームによる方法が最も有利であり⁽⁶⁾、

- (i) 衝撃波やアーク放電などを用いて気体源を予備的に加熱しておく方法 (<1 eV)
- (ii) 少量の重い分子を軽い分子流に混合し、重い分子のエネルギーを増加させる方法 (<10 eV)

による超音速ノズルビームが用いられている。このようなエネルギー範囲のクラスタを用いて、その表面分子効果による活性作用を利用した薄膜形成、超微粒子の製造、通常合金を作らない金属間の人工合金、通常不可能な金属・非金属の表面処理など種々な応用が考えられている。

4.3 薄膜形成 クラスタの物性はサイズが小さくなるほどバルクの物性より外れて、例えばバルクの物性では触媒作用がないのにクラスタでは強力な触媒作用をしめすなどの性質をもつ。この性質はクラスタをフィルム状にしたらどうなるのか。同様な性質をもつとすると、クラスタを蒸着した薄膜も当然特異な物性をもつことが考えられる⁽⁷⁾。また、クラスタビームによると単分子では不可能な(中性)分子の蒸着が可能であり、こうした分子の蒸着や2種以上の分子の同時蒸着あるいは二・三次元多層構造の蒸着膜の形成の可能性がでてくる。

分子クラスタを利用した薄膜形成にはこのほかにクラスタをイオン化したクラスタイオンビーム法がある⁽⁸⁾⁽⁹⁾。この方法では、加熱炉からのクラスタビームをイオン化し加速して薄膜基板に衝突させる。衝突したクラスタは基板上で原子分子状に

図8 各分子流のエネルギーレベルと特性時間

分裂し飛散する。このクラスティオンは電荷/質量化が小さく空間電荷や基板上での電荷蓄積の問題を軽減させるが、この基板上での分裂飛散効果は原子分子の表面拡散を増加させ、より一様な高品質極薄膜を形成する事ができるといわれている。

4.4 超微粒子形成 超微粒子は分子クラスタの一種であり、分子クラスタの生成法と同様な超微粒子製造法が考えられるが、工業的な問題が現在の所解決されていない。超微粒子は一般に蒸発拡散冷却法によって作られているが、この方法では粒子の大きさ・構造したがって物性の点で一様均質なものを得ることが困難である。それらを制御する自由度が少ないことに問題がある。したがって、超音速ノズルビーム法などのように、クラスタのサイズ・構造をある程度制御できる製造法の開発が必要である。

4.5 分子分離 超音速分子流の一つの特徴として、慣性効果のために軽い分子ほど噴流の半径方向に移動し、中心軸上により重い分子が残る

性質があり、分子の分離に利用されようとしている。分子がクラスタ化する場合はこの傾向がより強くなり、クラスタ化する分子の分離にはより有利である。

以上、分子クラスタとその応用についてひじょうに概略的な解説を試みたので、かえって理解が困難になった部分もあると思われるが、急速な発展が予想されるこの分野について大まかな把握がいただけたら幸甚である。

(原稿受付 昭和60年3月8日)

文 献

- (1) Kotake, S. and Glass, I.I., *Prog. Aerospace Sci.*, 19 (1981), 129.
- (2) Hagen, O.F., *Surface Sci.*, 106-1 (1981), 101.
- (3) 富宅・茅, 科学, 52-10 (昭57), 648.
- (4) 朽津, 化学と工業, 36-11 (昭58), 786.
- (5) Fenn, J.B., *Appl. Atomic Collision Phys.*, 5 (1981), 349.
- (6) Fenn, J.B., *Entropie*, 18-6 (1967), 11.
- (7) Stein, G.D., *Proc. Int. Ion Eng.*, (1983), 1165.
- (8) 高木, 化学と工業, 35-12 (昭57), 848.
- (9) Yamada, I., *Proc. Int. Ion Eng.*, (1983), 1175.

科学技術庁・創造科学技術推進制度検討会設置

科学技術庁は、創造科学技術推進制度の新たな展開方策を探るため、庁内に学識経験者をメンバーとする検討会(座長:杉本光男氏=埼玉大学工学部教授)を設置した。これは同制度に基づいて研究を進めてきた4プロジェクトが、来年9月で一応終了することから、それに合わせて①研究途上のプロジェクトの取扱い、②研究成果の活用の問題、③研究期間や研究体制の評価、などについて、今後の方向づけを行うのが狙いである。同庁では検討会の討議を受けて、研究継続のための受け皿づくりや研究成果の移転問題に積極的に取り組んでいくことにしている。

創造科学技術推進制度は、わが国の研究体制を従来の導入技術参考形から脱却させ、自主的、独創的な開発を重視する体質に改めることを目的に、その基盤となるシステムづくりを目指して創設されたもので、科学技術庁の新技术開発事業団をその推進母体として56年10月から研究がスタートした。同制度は、今後の技術革新の源泉となりうるような科学技術のシーズを効果的に発掘するため、これまでの研究体制にはない仕組みをもっているのが特徴である。

具体的には①優れた研究指導者をプロジェクトリーダーとして、研究運営に関する裁量権を与え、その下で総合的推進を図る。②研究に当たっては、産・学・官各界から、その研究分野の優秀な人材を選抜して、

研究グループを組織する。③研究者は、所属研究機関に在籍のまま、または復帰することを前提に、事業団と契約して一定期間、研究プロジェクトに参加する。④研究プロジェクトの推進に当たっては、研究テーマの展開に重点をおき、予想されない発明や発見を引き出すことを優先させ、研究目標の変更を認めるなど柔軟な運営を行う、など、研究プロジェクトに参加する研究者の独創性を最大限に引き出すようなシステムを採用している。各研究プロジェクトの研究期間は一応5年、同期間が終了次第、研究グループも解散するのが建て前である。初年度の56年度にスタートしたプロジェクトは「超微粒子」、「特殊構造物質」、「ファインポリマ」、「完全結晶」の4テーマで、来年度が最終年度になる。

科学技術庁によれば、これらの研究プロジェクトからすでに百数十件の特許出願が生まれるなど大きな成果を上げている。その半面、今後、一層研究を深める必要がある研究テーマが明らかになったり、研究成果を工業化させるためにどのような対策を講じればよいかなど、同制度の進展に伴って新たな課題も生じた。こうしたことから、同庁では、今回「創造科学技術推進制度検討会」を新設し、同制度の今後の方向づけを中心に検討することになったものである。

(服部 敏夫)