REVIEW

液体中のクラスターと表面に安定化されたクラスター

Clusters in the Liquid and on the Surface

脇坂昭弘*・古賀健司*・竹尾陽敏*

Akihiko WAKISAKA, Kenji KOGA, and Harutoshi TAKEO

(Received May 9, 1996)

Clusters, ensemble of atoms and/or molecules with less number enough to form stable bulk, are thought to play important roles in various phenomena such as, crystallization, phase separation, chemical reactions, *etc.* Several techniques to produce clusters have been developed and studies in this field are becoming active. Two new methods to produce clusters and the investigations on their characteristics are described in this paper. One is the characteristics of clusters formed from liquid (solution), and the other is the formation and the stabilization of clusters on the surface and their structural investigation.

1. はじめに

産業技術融合領域研究所は1993年1月に通産省工業技術院の中で新たな形態の研究所として発足した。最大の特長は、期間を限り異なる分野の研究者を集め境界領域の研究を行うことにある。現在三つのプロジェクトが進行中で、産・学・官の集中共同研究としてのアトムテクノロジー、と国際共同特別研究としてのバイオニックデザインとクラスターサイエンスである。今回質量分析の誌面をおかりして、クラスターサイエンスにおける研究の一部を紹介させて頂ける機会を与えて頂いた。

クラスターという言葉は、最近ではなじみ深い言葉になっているが、使う人によりその意味するところもかなり異なっているように思われる。我々はクラスターを以下のように考えている。原子や分子が集まったものがクラスターであるが、バルクと呼ばれ安定な存在形態を示すものよりは数が少ない集合体である。このようなクラスターの最大の特長は、安定に単離しては存在できないことにある。数が少ない原子・分子の集合体は、表面に存在する原子・分子の割合が非常に多く反応性が高いことが予想される。このため、クラスターどうしが衝突すれば分解や成長し、他のものと衝突すると反応したりして変化する。このクラスターの特長は、クラスターの生成にあたり、特定のサイズのもののみを生成することが困難となり、そのサイズが広い範囲にわたって分布することになる。このようなクラスターが、“原子や分子自身と、またバルクとどのように異なるか、そしてそれは何故か”が研究の主題である。全ての物質は原子・分子からなっているわけで、クラスターサイエンスはすべての物質を扱う科学と結びついているといっても過言ではない。我々のグループでは、以下のような研究を行っている。

クラスターの基本的な特性は、孤立したクラスター（気相）を調べることにより得られる。ただ、特定サイズのクラスターはその量が少ないので、感度が高い計測システムを用いる必要がある。電子基底

*^a 産業技術融合領域研究所 (〒305 茨城県つくば市東 1-1-4)

National Institute for Advanced Interdisciplinary Research (1-1-4 Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305, Japan)

状態でのクラスターの構造は、赤外領域のスペクトルに反映される。クラスターのスペクトルを赤外—REMPI (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization) 共鳴と質量分析器による検出システムを組み合わせて行い、最近アニリン ($C_6H_5NH_2$) と種々の分子のクラスターのスペクトルを観測することに成功した。この研究については、近い将来この誌面で紹介させて頂く予定である。

クラスターを構成する原子や分子により結びつけている力は異なる。強い共有結合や金属結合により結びついたクラスターや、これと比較すると弱いかなり強い水素結合で結びついた分子クラスター、非常に弱いファンデルワールス力で結びついたものなどがある。水素結合やファンデルワールス力によるものは、バルクとの関連では液体というイメージに結びつく。液体（溶液）中でのクラスターの状況を調べることににより、溶液や液体の特性を明らかにしたいと考えている。この研究を2節で紹介する。

クラスターは安定に単離できないので、その特性を調べるのも、また興味ある特性を利用することも難しい。クラスターを安定化できればこの問題が解消される。安定化するには母体が必要となり、母体とクラスターとの相互作用が問題となる。母体とクラスターの相互作用が小さい場合には、クラスターの特性が反映されるので、種々の手法によりクラスター特性を調べることが可能となる。バルクを小さくすると構造や特性がどのように変化するかを、クラスターの発生、表面への固定、状況を変化させずX線回折によりその構造を調べる研究について3節で紹介する。

一方、母体との相互作用が大きい場合には、母体を含めた新たなクラスターの特性となる。積極的にこの母体との相互作用を利用して新たな物質設計が可能となる。ナノサイズの空間が規則正しく配列したゼオライト中にクラスターを生成すると、量子サイズ効果を反映した興味ある特性を示す。この新たな特性と発現の機構・理由についても調べている。

2. 液体クラスターの構造研究

2.1 はじめに

先に述べられたクラスターの定義から考えると、液体状態は最もクラスターを形成しやすい環境と言える。つまり、分子間の距離が短く、しかも自由に配向を変えることができるため、静電的相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合相互作用、疎水性相互作用などによって、種々のクラスターが容易に生成する。また、液体状態は分子の活発な熱運動を伴うため、いったん生成したクラスターが同じ構造を取り続ける時間は非常に短く 10^{-12} 秒以下と言われている。しかしながら、大きな集団として、液滴のスケールで考えると、その中でのクラスターのサイズ分布は一定の環境では定常状態を示すと考えられる。

西（分子研・九大）らは微小液滴を真空容器内で膨張、破裂させ、そのとき生じた断片を質量分析することにより、液体中のクラスター構造に関する研究を行った。特に、アルコールや有機酸の水和構造に関する研究は先駆的と言える^{11,2)}。我々も同様の測定が可能な質量分析計を製作し、液体のミクロ構造に関する研究を行っている。以下、液体断片化質量分析法の概略に続いて、混合溶媒の微視的構造、溶媒和・脱溶媒和を経た秩序構造の形成について述べる。一連の研究から、溶液中におけるわずかな分子間相互作用の違いがクラスター構造の大きな違いを生むことが見いだされ、秩序構造の形成と制御の観点からマテリアルサイエンスへの応用も期待される。

2.2 液体断片化質量分析法

液滴を真空容器内で膨張、破裂させ、その断片を質量分析する装置の概略を Fig. 1 に示す。真空容器は4段の差動排気系より構成され、第1, 2, 3, 4室の圧力は測定中において、 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-5} , 10^{-7} Torr 台を維持する。試料の液体は、一定の流速 (0.08 ml/min) で、加熱したノズルから第1室に噴出される。このときノズル内で液体の一部が気化し、気液の混合状態となり、液滴のスプレーが生成す

Fig. 1. Schematic picture of mass spectrometer for clusters generated from solution (refs. 3 and 4).

る。液滴は差圧によって第2、第3室へと吸い込まれ、その過程で膨張、破裂が起こる。このとき相互作用の大きな分子同士は、クラスターと成るが、相互作用の弱いものは単分子として飛散する。第3室において、クラスターおよび分子は20～30 eVで電子イオン化され、四重極質量分析計でその質量スペクトルを測定する。

2.3 クラスター構造から見た液体の混合

アセトニトリルやメタノールなどは水と任意の割合で混ざり合い、いずれも極性の高い含水有機溶媒としてよく用いられる。しかし、液体の混合状態を表す部分蒸気圧の混合比依存性をアセトニトリル-水混合系とメタノール-水混合系で比べると両混合系で大きな違いが見られる。

Fig. 2 はアセトニトリル-水混合溶媒中の水とアセトニトリルの各部分蒸気圧を、混合溶媒の水のモル分率(X_w)に対してプロットしたものである^{3), 5)}。ラウールの法則に従う理想混合系からは大きく上にずれており、アセトニトリルと水が微視的には不均一な混合系であることが示唆される。0.2 < X_w < 0.8において各部分蒸気圧が純溶媒の値に近く、しかもほぼ一定値を示すことから、水とアセトニトリルのそれぞれが純溶媒に近い構造を保持していると考えられる。

Fig. 3 は水とアセトニトリルをほぼ同体積ずつ混合した $X_w = 0.74$ の混合溶媒から液体断片化法により得られたクラスターの質量スペクトルである⁶⁾。水分子だけから成るクラスター： $H^-(H_2O)_n$ (n は水分子数を表す)、およびアセトニトリル1分子または2分子と水分子から成るクラスター： $H^+(CH_3CN)_1(H_2O)_n$, $H^+(CH_3CN)_2(H_2O)_n$ が観測された。各シリーズのピーク強度の水分子数 n に対する依存性は、非常によく似ており、マジックナンバーとしてよく知られる水の21量体は、各シリーズとも強いピークとして観測されている。このことは水にアセトニトリルを加えても、水の水素結合ネットワークに大きな変化が無く、クラスターレベルでは水分子のみの集団が多く存在することを示唆し、Fig. 2 の部分蒸気圧の結果と対応する。

これに対して、メタノール-水混合系では理想混合系に近い部分蒸気圧の混合比依存性が見られ、液

Fig. 2. Partial vapor pressures of acetonitrile–water for acetonitrile–water mixtures as a function of water mole fraction (X_w). Each value is normalized by the value of pure solvent (refs. 3 and 5).

Fig. 3. Mass spectrum of clusters generated from a acetonitrile–water mixture of $X_w=0.74$. The numbers above the peaks: n , $1-n$, and $2-n$ represent the clusters: $H^-(H_2O)_n$, $H^+(CH_3CN)_1(H_2O)_n$, and $H^-(CH_3CN)_2(H_2O)_n$, respectively (ref. 6).

体断片化法で得られたクラスターの質量スペクトルから、水分子クラスターの水素結合ネットワークの一部がメタノールで置換されたと考えられるクラスターが存在すること⁶⁾が認められた。

アセトニトリルは水と吸熱的に混合するのに対し、メタノールは水と発熱的に混合する。このような熱力学的特性の違いの源がクラスターレベルの構造の違いによって説明されるのではないかと考えられる。

2.4 溶媒とクラスターと溶媒効果

溶液中のほとんどの化学反応は、溶媒効果を示すといっても過言ではないにもかかわらず、溶媒効果に関する研究は巨視的な溶媒の特性に基づいたものが多く、分子レベルの研究には至っていないのが現状である。我々は、溶液中はクラスターレベルで見て不均一であるとの認識から、基質周辺の環境に着

目した溶媒効果の検討を行った。溶媒効果を微視的に理解することは、化学反応をより精密に制御することにつながり、高効率の反応系の設計にとって重要である。

先に述べたアセトニトリル-水混合溶媒中における溶媒効果を例に、クラスター構造との関連を紹介する。種々の混合比のアセトニトリル-水混合溶媒中で、式 (1), (2) に示すプロトン解離反応や、加水分解反応 (S_N1) の反応速度定数を調べたところ、混合溶媒中の水のモル分率 (X_w) が 0.8 付近を境にして、急激な変化が見られ、いずれの速度定数も $X_w > 0.8$ において急激な増加を示した⁵⁾。

いずれの反応系も水が関与し、基質の溶媒和圈における水分子の存在割合が、反応速度定数を支配している可能性がある。また、異なる反応系において、同様の混合比依存性が得られたことは、アセトニトリル-水混合溶媒のクラスター構造がこれら基質の溶媒和に影響を与える可能性を示唆する。これについてフェノールを溶質に用い、その周辺の微視的環境を質量スペクトルにより検討した⁵⁾。

Fig. 4a は水とフェノールをモル比で 500 : 1 に混合した溶液から得られたクラスターの質量スペクトルである。水分子クラスター: $\text{H}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の他にフェノールモノマー、ダイマー、トリマー各々の水和クラスター: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_m^+(\text{H}_2\text{O})_n$ および $\text{H}^-(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$, $m=1, 2, 3$, の強いピークが観測され、水分子クラスターとフェノールとの強い相互作用が見られた。この溶液にアセトニトリルを加えていくと、フェノール水和クラスターが生成しにくくなる。水とほぼ同体積のアセトニトリルを加えた $X_w = 0.75$ においては (Fig. 4b), 溶液中に相当量の水が存在するにもかかわらず、フェノール水和クラスターはほとんど生成せず、代わりにアセトニトリルの水和クラスター $[\text{H}^+(\text{CH}_3\text{CN})_1 \text{ or } 2(\text{H}_2\text{O})_n]$ が生成した。これは混合溶媒中でアセトニトリル同士の会合が進むにつれて、フェノールがアセトニトリルで溶媒和され、水とフェノールの相互作用が起りにくくなることを示している。このことは、Fig. 5 に示した温度依存性によっても支持された。つまり、 $X_w > 0.8$ において観測されたフェノール水和クラスターは温度の上昇とともに分解するのに対し、 $X_w < 0.8$ においては、温度の上昇とともにアセトニトリル溶媒和圈が乱れるため、逆にフェノール水和クラスターが生成することを認めた^{4), 7)}。

これらの質量分析の結果は、クラスターレベルで不均一な溶液構造が、種々の化学反応に対する溶媒効果と関連することを示している。溶媒和クラスターの中での化学反応が反応の溶媒効果と密接に関連している。

2.5 脱溶媒和を経た秩序形成

前節で液体断片化法で得られるクラスターは、温度に依存し、脱溶媒和がクラスター構造を変化させることを示した。これは水素結合のドナーとアクセプターとなる芳香族化合物を含む溶液においていっそう顕著に観測され、クラスターレベルで興味ある構造が形成されることを見いだした。典型的な例として、フェノール-ピリジン-水 (モル比: 1 : 10 : 10) の 3 成分混合溶液から得られたクラスターの、質量スペクトルに対する温度依存性を示す (Fig. 6)⁸⁾。この系では、フェノールが水素ドナー、ピリジンがアクセプターとして働く。

液体を真空中に噴出するノズル (Fig. 1 参照) の温度を 130~200°C の間で変化させると Fig. 6 の

Fig. 4. Mass spectra of clusters generated from phenol solutions in which water ($X_w=1$) and a water-acetonitrile mixture ($X_w=0.75$) are used as solvents. The numbers above the signal represent the number of water molecules, n , of the respective clusters (ref. 5).

質量スペクトルが示すような、顕著なクラスター構造の変化が観測された。(ここで液滴の温度はノズル温度より $70\sim 90^\circ\text{C}$ 低いと考えられる。) 130°C で観測されたクラスターには水分子が多く含まれている。低質量領域にはフェノールとピリジンから成るクラスターが見られるが、高質量領域のピークは Fig. 6a の挿入図に示すように主にピリジンと水から成るクラスターに同定される。温度の上昇とともに、水を含んだピークは消滅し、 200°C (Fig. 6b) ではすべてのピークがフェノールとピリジンから成るクラスターに同定される。この温度では、水は液滴の膨張・破裂時に蒸発するものと考えられる。Fig. 6b の点線はクラスター中に同数のフェノール分子を含むピークを結んだものである。各シリーズのピークとなるクラスターは、1-2, 2-2, 3-3, 4-3, 5-4, 6-4, 8-4, 9-5, 10-5 となり、クラスターのサイズとともにクラスター中のフェノールとピリジンの組成が 1:1 から 2:1 にシフトしていることがわかる。ピリジンが水素結合のアクセプターとしてのみ機能することを考えると (フェノール)₁(ピリジン)₁ あるいは (フェノール)₂(ピリジン)₁ などが積層した構造を考えるのが妥当であろう。

種々の水素結合系の測定から、この積層構造は $\text{OH}\cdots\text{N}$ 間の水素結合の分極の程度に著しく依存することが判明した。例えば、フェノール/ピラジン、シクロヘキサノール/ピリジンなどの $\text{OH}\cdots\text{N}$ 水素

Fig. 5. Schematic picture for the solution of phenol in acetonitrile–water mixtures. In $X_w > 0.8$, phenol hydrate clusters are stabilized by the hydrogen bonding; on the other hand, in $X_w < 0.8$, phenol is preferentially solvated by acetonitrile. The temperature effect on the phenol–hydrate formation in $X_w > 0.8$ is quite different from that in $X_w < 0.8$ (ref. 4).

結合の分極は、いずれもフェノール/ピリジンのそれよりも小さい。これらの場合には積層構造が生成しにくく、主にフェノールあるいはシクロヘキサノールのみから成るクラスターが生成した。つまり $\text{OH} \cdots \text{N}$ 間の水素結合の分極が大きい場合には、静電的相互作用により移層構造を作るのに対し、分極が小さい場合は、むしろ OH どうしが水素結合を作った方が安定となることを示している。このような分子間の水素結合の分極の程度によるクラスター構造の変化は、秩序構造の生成制御の手法として興味深い。また、これらのクラスターは、溶媒として水またはアセトニトリルを用いたときにのみ生成し、溶媒を用いない系、例えばフェノールとピリジンのみの系からは生成しない。

今回は混合溶媒中のクラスター構造、溶媒和・脱溶媒和によるクラスター形成機構について述べた。液相から秩序構造を作り出す手法は、生体内における自己組織化のプロセスに学ぶところが多く、溶媒、特に水クラスターが果たす役割の重要性については、今後の研究により明らかになっていくであろう。

3. 固体クラスターの構造研究

3.1 はじめに

古くから、数ナノメートルの大きさをもつクラスターが、バルクの結晶構造とは異なる特異構造を示すことが、示唆されてきた。そこでは、結晶状態によって制約される並進対称性が払拭され、少数原子集団であるからこそ現れる特異な構造が存在すると考えられる。物理、化学両分野にまたがるクラスター研究の中で、クラスターの構造を実験的に決定することは非常に重要なテーマである。また、どの

Fig. 6. Mass spectra of clusters generated from a solution containing phenol, pyridine, and water (molar ratio 1 : 10 : 10) at the nozzle temperatures 130°C (a) and 200°C (b) (ref. 8).

程度の大きさから通常の結晶構造へ転移するのといった結晶成長の根源的な問題も包含している。

クラスター構造を実験的に決定するために古くから用いられている手段は、気体電子回折法を応用したものである。クラスターのための電子回折装置は、気体用の装置のノズル部分を超音速ジェットノズルに置き換えたもので、Raoult and Farges⁹⁾により開発された。彼らは、これを用いてアルゴンのクラスターについて詳細な電子回折実験を行った。彼らの結果によれば、アルゴンクラスター^{10), 11)}は小さいときは正 20 面体型構造 (icosahedron) を基本とした構造であるが、数千個程度以上の大きさになるとバルク結晶と同じ fcc 構造へ転移する。電子回折法は、クラスターが自由状態 (substrate の影響が存在しない) での構造決定が可能なことが最大の利点である。しかし、その反面、装置は非常に複雑である。電子線回折強度が散乱ベクトル s に関して s^{-4} で減衰するため、回転セクターが不可欠なことや、残留ガスによる影響を防ぐための液体ヘリウムトラップも不可欠である。このような S/N 比を改善させる工夫は、通常の気体の場合と比べはるかに厳しいものとなる。さて、以上のような気相のクラスターの構造研究の他に、固体表面上に担持されたクラスターの構造研究が透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて行われてきた。その代表的なものとして、飯島と市橋¹²⁾による金クラスターの直接リアルタイム像観察は、非常なインパクトをもたらした。これら固体基板上のクラスターは、真空蒸着またはガス

Fig. 7. (a) Schematic horizontal-plane view of the apparatus. (b) A blowup around the crucible.

中蒸発法で作成されている。TEMにおける実像観察では、従来から主にクラスターの外形観察が上田らのグループ^{13), 14)}によってなされてきた。しかし非常に小さいクラスターについては、電子線照射の構造に与える影響や分解能などの問題で、未だ十分な構造解明はなされていない。

一方、電子線よりはるかに原子に対する相互作用が弱いX線による研究のメリットは、電子線に比べ照射効果が非常に少ないこと、回折強度は完全に運動学理論で記述できることにある。また、デメリットは、有意な信号を得るには多量のクラスターが必要となるため、気相での実験は非常に困難で、クラスターを担持させた状態が必要となることである。X線回折による研究は、初期に原田ら^{15), 16)}によって行われた。彼らはガス中蒸発法によって最小で平均サイズ60Åの金クラスターの堆積物を室温で作成し、X線回折を測定し、バルクの金と比較して非常に大きな温度因子を示すことを明らかにした。しかし、実験上、金では50Å程度より小さいサイズでは、個々のクラスターの形状を良く保った状態で堆積物を作ることは困難となる。このサイズより小さいクラスターは表面原子の占める割合が全体の半分以上にもなるため、堆積によってクラスターが表面同志で結合してしまうと、容易に融合して大きなクラスターへと成長してしまう。そのような小さいクラスターについてX線回折実験を行うためには、クラスターの堆積から測定まで常に基板を低温に保持しなければならない。そのような低温堆積では、気相での形状、構造を良く保ったクラスター堆積膜が作成できると期待できる。我々は、ガス中蒸発法で生成したクラスターを冷却基板上に堆積させ、その場でX線回折を行う装置を作成し、数ナノ程度のクラスターの低温堆積膜からの回折パターンを測定することに成功した。

3.2 クラスター低温堆積膜のその場X線回折システムの開発¹⁷⁾

Fig. 7(a)に装置の概略図を示す。この装置は大きく三つの部分から成り立っている。第1は、ガス中蒸発法によりクラスターの生成を行うクラスター生成室、第2は、固体基板上にクラスターの低温堆積を行わせるクラスター堆積室、第3は、クラスター低温堆積膜のX線回折を行うX線回折装置である。生成室と堆積室は1本のノズルによって結合されており、両チャンバーはメカニカルブースターポンプ(MBP)およびターボ分子ポンプ(TMP)によって真空中に引き、到達真空度は 5×10^{-7} Torr以下である。クラスター生成の際は、一度高真空中に引いた後、生成室に高純度ヘリウムを導入し、生成室から堆積室へのガス流を起こしている状態で行い、この際の排気はMBPのみによる。

ガス中蒸発法では、るつぼからの原料蒸気はヘリウムによって冷却され、核形成が引き起こされる。るつぼの中心付近では、比較的小さいサイズのそろったクラスターが生成されることが知られている。

Fig. 8. A histogram of the cluster size obtained from the TEM image taken under 1.9×10^5 magnifications, which is drawn by 5 Å step. The average diameter is about 15 Å and most of clusters are existing within 15 ± 10 Å.

サイズ分布ができるだけ狭いクラスターを堆積させるため、Fig. 7(b) に示すようにノズル下部にスキマーを取付けた。堆積室の圧力は常に生成室の圧力より低くし、ヘリウムを生成室から堆積室へと流し、クラスターはこの気流に乗って運ばれる。スキマーを通してノズルへ吸い込まなかったクラスターは、ノズルと同芯になっている排気管によって排気した。

堆積室中には液体窒素クライオスタットが設置してあり、これに銅製のマウントに固定された固体基板を取付ける。基板温度はマウントの後ろに設置されたヒーターによって、80 K から 325 K までコントロール可能である。温度はシリコンダイオード温度センサーによって測定され、温調器によって制御される。ノズルから出て堆積室へ入ったクラスタービームは、ヘリウムとともに拡散しつつ鉛直線にある固体基板にランダムに、むら無く堆積し、堆積量はシャッターによって調節する。Fig. 7(a) に示してあるように、クライオスタット自体には回転機構が備わっており、真空外部から 90 度回転させることができる。この機構は、堆積終了後、真空を破らず、クラスター堆積膜の温度を低温に保ったまま、基板位置を X 線回折計の回転中心へと移動させるための工夫である。また、固体基板には酸化膜を除去するために、フッ化水素 3% 水溶液で 5 分程度エッチングしたシリコンウェハ ($40 \times 25 \times 0.5$ tmm) を用いている。

X 線発生装置は最大電力 18 kW で、銅のターゲットの回転対陰極型を用いている。クラスター堆積膜へ真空外部から X 線を入射し、それからの回折線を真空外部で検出できるように、堆積室に半円筒形の耐真空のカーボン繊維製の窓を取付けた。X 線回折には、すれすれ入射法を採用して、測定感度を上げた。この方法で、基板上のクラスター堆積膜からの Debye-Sherrer パターンを計測した。

3.3 実験と結果¹⁷⁾

我々は、この装置のテストとして、金クラスターの生成を行い、サイズ分布を測定した後に、低温堆積膜からの X 線回折を測定した。金クラスターのサイズ分布は、TEM (JEOL-100CXII) による実像観察から得た。ここでは、アモルファスカーボン薄膜上に、室温でクラスターがお互い接触せず孤立している程度に希薄に堆積させた試料を用いた。クラスター生成条件は、るつぼ温度 1350°C、生成室圧力 20 Torr、堆積室圧力 4 Torr、原料表面からスキマーの先端までの距離 15 mm で、堆積時間 2 分で行った。倍率 19 万倍で撮られた写真から得たサイズ分布のヒストグラムを Fig. 8 に示す。平均サイズは約 15 Å で、 ± 10 Å 以内にほとんどが含まれている。

次に、クラスターの生成条件は上記のサイズ分布測定と同じとし、基板温度 92 K にて、金クラス

Fig. 9. *In-situ* X-ray diffraction pattern from gold clusters deposited on the low-temperature substrate. It shows an amorphous-like pattern which is much different from the bulk crystalline one. This was well explained with the icosahedron structure model.

ターの堆積を60分間行った。堆積終了後、82 KにてX線回折測定を行った。X線の測定条件は、X線回折装置の出力 50 kV-300 mA, 2θ の測定ステップ 0.1° 、計測時間は1点3秒であった。こうして得られたパターンからバックグラウンドを差し引いた結果を Fig. 9 に示す。回折パターンは通常のバルクの構造とは非常に異なり、アモルファス的なハローパターンが得られた。クラスターの構造モデルとして、fcc と icosahedron を考え、それらの計算回折パターンを作り、実験値との比較を行ったところ、icosahedron が良い一致を示した。従来から、比較的大きな金クラスターは、5 回対称軸を持った多重双晶構造^{18), 19)}を示すことがわかっている。我々の結果は、多重双晶構造ができる核形成の段階の構造を示していると考えられる。我々の結果を別の見地からみると、低温堆積法は、気相でのクラスターの構造が良く保持できることを示している。

3.4 おわりに

X 線回折によるクラスターの構造解析手法は、電子顕微鏡による直接構造観察と相補的な関係にある。しかし、実際に高分解能の電子顕微鏡によって、クラスター内の原子配列を詳細に見ることは容易なことではない。金属クラスターでは、電子線照射効果によって起こる構造ゆらぎの問題や、絶縁体クラスターではチャージアップの問題が存在する。一方、本研究での X 線回折の場合は、いろいろなサイズのクラスターの平均値を見ている問題があるが、1 回の測定でほぼ構造決定が可能である。照射の影響やチャージアップの問題は電子線に比べ非常に小さく、構造決定の信頼度は大きい。また、必ずしも超高真空中でなくても良く、さまざまなガス雰囲気（低真空または大気圧下）での計測も可能である。この点は、電子顕微鏡や電子線回折では不可能で、クラスターの構造と化学反応性の関係など、工業的に重要な機構を見いだすには、本研究の手法は有効と考えられる。

文 献

- 1) N. Nishi, K. Koga, C. Ohshima, K. Yamamoto, U. Nagashima, and K. Nagami, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5246 (1988).
- 2) K. Yamamoto and N. Nishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 549 (1990).
- 3) A. Wakisaka, *J. Org. Syn. Chem. Japan*, **52**, 478 (1994).
- 4) 脇坂昭弘, “有機反応論の新展開 (現代化学増刊 26),” 奥山 格, 友田修司, 山高 博編, 東京化学同人, 東京 (1995), Chapter 13, p. 106.
- 5) A. Wakisaka, Y. Shimizu, N. Nishi, K. Tokumaru, and H. Sakuragi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 1129 (1992).
- 6) Manuscript in preparation.
- 7) A. Wakisaka, S. Takahashi, and N. Nishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 4063 (1995).
- 8) A. Wakisaka and Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2105 (1994).
- 9) B. Raoult and J. Farges, *Rev. Sci. Instrum.*, **44**, 430 (1973).
- 10) J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5067 (1983).

- 11) J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *J. Chem. Phys.*, **84**, 3491 (1986).
- 12) S. Iijima and T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 616 (1986).
- 13) S. Yatsuya, S. Kasukabe, and R. Uyeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**, 1675 (1973).
- 14) S. Kasukabe, S. Yatsuya, and R. Uyeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**, 1714 (1974).
- 15) J. Harada and K. Ohshima, *Surf. Sci.*, **106**, 51 (1981).
- 16) K. Ohshima and J. Harada, *J. Phys.*, **C17**, 1607 (1984).
- 17) K. Koga and H. Takeo, *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 4092 (1996).
- 18) S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 346 (1966).
- 19) K. Kimoto and I. Nishida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**, 940 (1967).

Keywords

Solvated clusters

Cluster formation

Structure of clusters

Low temperature clusters deposition

Liquid spray mass spectrometry

X-ray diffraction on clusters