

金属クラスターの表面科学

中 嶋 敦・茅 幸 二

慶応義塾大学理工学部 ㊟223 横浜市港北区日吉 3-14-1

(1993年2月10日受理)

Surface Science of Metal Clusters

Atsushi NAKAJIMA and Koji KAYA

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University
3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, 223

(Received February 10, 1993)

近年、数原子から 1000 原子程度から構成される金属クラスターは、固体金属と原子とを結ぶ中間相として、また固体表面のモデルとして注目され、電子構造や幾何構造、さらには吸着反応性が明らかにされてきた。金属クラスターの吸着反応は、クラスターの電子状態と幾何構造との両者に支配されており、吸着反応を各原子数ごとに調べるとクラスターの構造が明らかにできる。また、合金クラスターの吸着反応では、イオン化ポテンシャルを指標とすることにより、それぞれ元素の混ざり方を知ることができる。コバルトとバナジウム (Co_nV_m) またはナトリウム (Co_nNa_m) の二つの合金クラスターでは、金属元素同士は混ざり合いながら、安定な幾何構造へ再編されるが、シリコンとナトリウムのクラスター (Si_nNa_m) では、半導体元素と金属元素は混ざり合わず別々に存在していることが明らかになった。

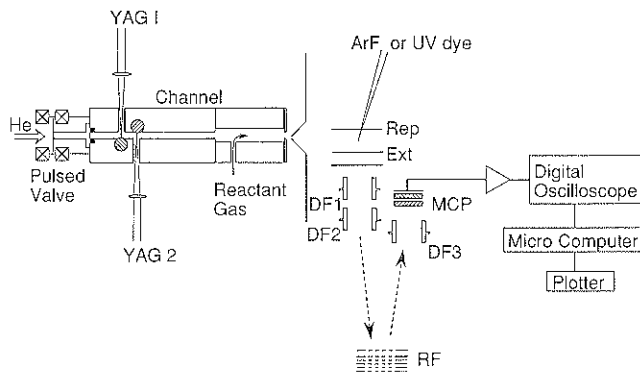
1. はじめに

固体金属は表面に囲まれているが、表面に露出している原子数はほんのわずかであり、 10^7 個に 1 個程度の割合である。しかし、その表面の性質は固体物性を理解するうえで重要であり、また、多種多様である。一方、固体金属を細かくするとその表面原子の割合は増大し、金属原子が数個から 1000 個程度まで凝集してできた塊りでは、数十% 以上の原子が表面原子として存在する。この大きさの塊りを金属クラスターと呼び、近年、金属原子と固体金属とを結ぶ中間相として興味を集めている。金属クラスターはほとんどが表面で構成されているため、大きな反応活性や特異的反応性を有する。たとえば写真フィルムでは臭化銀 (AgBr) から銀のクラスター (Ag_n) を生成することにより写真が得られるが、最近の研究から銀の 4 量体 (Ag_4) が還元触媒の最低単位となって、現像液によって AgBr の還元を進行して像が得られることがわかった¹⁾。また、鉄クラスター (Fe_n) と水素分子 (H_2) との吸着反応では、20 量体以下のクラスターは、原子数が 1 原子変化しただけでその反応性は 1 桁

以上も異なる。

また、金属クラスターを複数の金属元素から作ると、クラスターサイズ (構成原子数) 以外に、その組成比もパラメーターとして取り扱うことができ、新物質創製の範囲を格段に増大させることができる。身の回りで利用されている金属はそのほとんどが複数の金属元素から構成されており、ステンレス、ジュラルミン、炭素鋼、ハンダなど、合金化することによって一成分ではもたなかった優れた性質を有するようになる。また、生体中では鉄とモリブデンとの合金骨格 (Fe_7Mo) をもつナイトロゲナーゼ酵素が窒素と水素からアンモニア合成を行っており²⁾、合金クラスターは幅広い可能性を秘めている。

さらに、金属クラスターと同様に、炭素、シリコンなどの半導体クラスターも C_{60} の発見以来、注目されている。この C_{60} の研究についてはよい解説がすでに出ているので³⁾、本稿では金属および合金クラスターの構造と吸着反応性との重点を置いて最近の研究を中心に紹介する。

図1 レーザー蒸発法の実験装置図⁵⁾

2. 金属クラスターの生成法と吸着反応性の測定

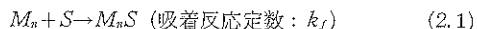
金属クラスターの生成には大きく分けて、①坩堝で固体金属を加熱し金属蒸気とする、②金属表面にパルスレーザー光を集光する、という二つの方法がある。特に、後者はレーザー蒸発法と呼ばれ、Smalley らと Bondebey らとによって独立に開発され、一般的で有効な方法として用いられている⁶⁾。また坩堝を用いる方法は、比較的融点の低いアルカリ金属などのクラスターの生成に用いられる。このほかにも固体金属との間で放電させたり、固体表面に加速したイオンを衝突させるなどの方法もある。

図1はわれわれの研究室で使用しているレーザー蒸発法の実験の概略図である⁵⁾。装置は大きく分けて金属クラスター生成部、イオン化室、質量選別部の三つからなる。まず、直径5mm程度の細い筒の中で、回転している金属棒に数十mJ程度のパルスレーザー光を集光して照射する。すると固体金属は蒸発して高温の金属プラズマが生成される。このとき、パルスノズルから高密度のヘリウムガスをこの筒の中に流して金属プラズマを冷却すると、金属蒸気は凝結して、いろいろな原子数の金属クラスターに成長する。また、合金クラスターの生成では図1に示したように複数の金属棒を別々にレーザー蒸発させる(YAG1とYAG2の部分)。このレーザー蒸発法の長所は、対象の金属が高融点であってもクラスターをパルスの高密度に生成できる点である。一方、短所としては、高価なレーザーを用いる点と試料の形状が棒や円盤に限られる点である。

生成した合金または金属クラスターは、原子数を区別(質量選別)して検出される。パルスの生成された金属クラスターを、大きな質量数のものまで効率よく検出する方法として、飛行時間型質量分析法が用いられてい

る。まず、生成させたクラスタービームにパルス紫外レーザー光(ArF or UV dye)を照射して、クラスターを正イオン化する。そして、この電荷をもったクラスターを約2kV/cmの電場の中で加速して、さまざまな質量のクラスターをその飛行時間(Time of Flight)によって分離する。リフレクトロン(RF)と呼ばれる折り返し電場を併用すると、得られた質量スペクトルの分解能($m/\Delta m$)は2000程度になり、検出器からの信号は1000回ほど積算して質量スペクトルとして保存する。

金属クラスターの反応性の測定では図1のような流通型の反応セルをクラスター源の直後に設け、セルに満たした反応気体との吸着反応性を調べる⁶⁾。反応セル内では金属クラスター M_n は反応気体 S と



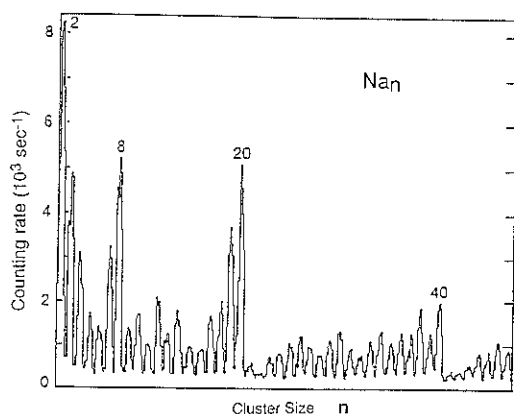
に従って吸着反応する。反応気体があるときとないときのそれぞれの場合について、未反応のクラスター M_n の量 (I_t および I_0) を測定する。この比 (I_t/I_0) は k_f と反応気体との接触時間 t を用いて、

$$I_t/I_0 = \exp(-k_f[S]t) \quad (2.2)$$

と表わせるので、ある反応気体の濃度 (S) と反応セルの長さを決めると反応定数 k_f を求めることができる。

3. 金属クラスターの電子殻効果

質量スペクトル上できわめて存在量の多いクラスターサイズを“魔法数”と呼んでいる。魔法数の金属クラスターは電子的に、または幾何的に安定であると考えられるので、魔法数を系統的に調べると金属クラスターの電子構造と幾何構造について知ることができる。電子状態と関連した魔法数は、①アルカリ金属元素や②貴金属元素および③アルミニウム、インジウムなどの13族元素の金属クラスターで見出されている。前2者のグループの元素はともに最外殻 s 軌道に1個の価電子をもつ金属元素であり、また後者は最外殻に s^2p^1 の電子配置をも

図 2 Na_n クラスターの質量スペクトル⁷⁾

ち、価電子が3個の金属元素である。

米国カリフォルニア大学のナイト (Knight) らは、ナトリウムクラスター (Na_n) の質量スペクトルを測定して、Na 原子の数が 2, 8, 20, 40, 58, 92 個のときに魔法数であることを明らかにし(図 2)、なぜこれらのサイズのクラスターが安定であるのかを電子殻モデルで説明した⁷⁾。このモデルは、価電子を除いた内蔵正イオンを球状に一樣分布させ、このポテンシャルの中で価電子が量子的に振舞うと考える。すなわち、クラスターの中の電子は球対称な井戸型ポテンシャルに束縛されており、このときのシュレディンガー方程式の解(軌道)は、エネルギーの低いほうから順に $1s(2)$, $1p(6)$, $1d(10)$, $2s(2)$, $1f(14)$, $2p(6)$, $1g(18)$, $2d(10)$, $3s(2)$, ... となる。ここで、() 内の数は、その軌道に電子を最大限収容できる数である。そして、エネルギーの低い軌道から電子を順に詰めると、 $1p$ 軌道までが8電子、 $2s$ 軌道までが20電子、 $2p$ 軌道までが40電子、というように、総価電子数が特定の電子殻を閉殻にすると、そのクラスターは電子的に安定化される。Na 原子は1価であるから価電子数は原子数と一致し、先に述べた魔法数のクラスターが電子的に安定化されることが説明される。

この3, 4年ではイオン化ポテンシャル (Ionization Potential, IP と略記) または電子親和力 (Electron Affinity, EA と略記) などの物性値の測定から電子殻効果が定量的に明らかにされた。次節では、電子殻効果を物性値の上で定量的に明らかにした例を取り上げながら、金属原子から固体金属への移り変わりについて述べる。

4. 金属原子から固体金属への変遷

金属クラスターのサイズが大きくなると、最後には固体金属になる。では何原子ぐらいの金属クラスターから固体金属の性質をもつのであろうか。この問いに答える

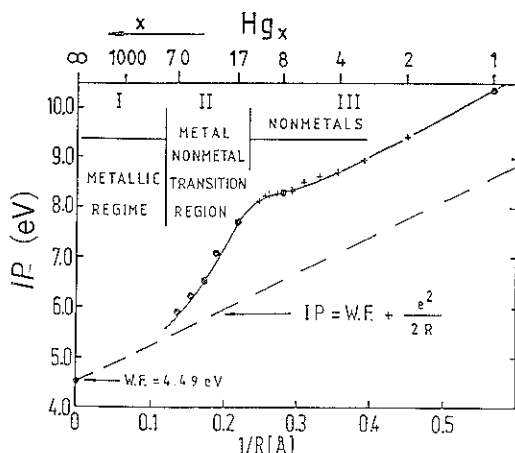
ためには、何をもって金属であるとするのかを定義する必要がある。金属クラスターの物性を IP, EA, 磁性、吸着反応性などの点から調べると、サイズが20量体以下では物性値は不連続な変化を示し、20~100量体で少しずつその不連続な変化は小さくなり、さらに大きくなるとサイズと共に滑らかに変化するようになる。滑らかな変化の極限は多くの場合に固体金属の物性値に一致する。したがって固体金属の値に収束するような物性値の変化を示すようになるサイズが、金属クラスターが固体金属的であるかの目安になる(ただし、金属クラスターの研究が進展してきている現在でも“金属的である”ことに対する明確な尺度はない)。この目安にしたがって物性量の変化を調べると答えは単純ではなく、対象とする物性量によってそのサイズは異なる。ここでは金属クラスターの IP または EA がサイズの増加とともに固体金属の仕事関数 (Work Function, WF と略記) に近づく様子を述べる。

まず、電磁気学の考察から、半径 R の導体球から1電子を無限遠に引き離す際に必要なエネルギー (IP に相当) は、固体金属 ($R=\infty$) の WF とつぎのように関係づけられる。

$$IP = WF + \alpha e^2/R \quad (4.1)$$

ここで、 α は $1/2$ または $3/8$ である。したがって、金属クラスターの IP が (4.1) 式に従うならば、その金属クラスターは固体金属的になったと IP の上からは考えることができる。

まず、水銀クラスターの IP をとりあげ、そのクラスターサイズ変化について概説する⁷⁾。水銀原子は最外殻電子が $6s^2$ であり、電子構造が閉殻である。このため水銀原子の IP は 10.43 eV と高く、また、水銀の2量体の結合はファンデルスワールス結合で弱い。一方、バル

図 3 Hg_n クラスターの $IP^{8)}$

クでは水銀は液体金属であり、その仕事関数は 4.49 eV と水銀原子の IP とは 6 eV もの大きな差がある。図 3 は、ラーデマン (Rademann) らによって測定された IP をクラスターの半径 R の逆数に対してプロットしたものである⁹⁾。図中の破線は (4.1) 式から予想される IP の値である。この破線の原子への外挿値は実測の IP よりも 2, 3 eV 小さい。そして、実測の IP のクラスターサイズ依存性は、この破線と平行に 12 量体付近までゆっくりと低下し、その後、急に低下して 70 量体付近から (4.1) 式に従って金属水銀の IP に近づいていく。このことは、クラスターサイズの小さいときには弱い分子間力 (ファンデルスワールス力) によるクラスターであるのに対し、70 量体以上では金属水銀と類似したバンド構造が形成されていることを示している。つまり 20 ~ 70 量体の中間領域では、水銀原子の最高被占軌道の 6s 単位と最低空軌道の 6p 単位とが重なり始め、バンド構造を形成しつつあり、さらに完全な金属としてのバンド構造は 1000 量体以上でなされると結論される。

遷移金属元素のクラスターの場合については、米国アールゴン国立研究所の Knicklbein らによって鉄、コ

バルト、ニッケル、ニオブ (Nb) の金属クラスターの IP が測定されている。図 4 は、Nb_n クラスタ (2~76 量体) の IP と Nb 固体金属の WF との差をクラスターの半径 R の逆数に対してプロットしたものである⁹⁾。50 量体以上のクラスターでは IP の変化は滑らかになり、その傾きも (4.1) 式の予想に近くなる。しかし、実測値の収束する値は 3.8 eV で、実際の仕事関数 (4.3 eV) よりも 0.5 eV ほど小さい。これは金属クラスターの幾何構造が固体金属の表面構造とは同一ではないためである。固体表面でも表面構造によって仕事関数が異なることと同様に、金属クラスターの IP も幾何構造に依存するものと考えられ、結合距離、結晶系などが固体金属と同一でないことを示している。

同様の測定は、 EA のクラスターサイズ変化について得られている。 EA と WF とは、(4.1) 式と同様にして

$$EA = WF - \beta e^2 / R \quad (4.2)$$

のように関係づけられる。ここで β は 1/2 または 5/8 である。図 5 には銅クラスターの負イオン (Cu_n⁻) の 4s バンド、3d バンドのそれぞれのエネルギーしきい値をクラスターサイズ (1~411 量体) 別に示した¹⁰⁾。4s バンドのエネルギーはそのクラスターの EA に相当する。図中の破線は (4.2) 式で $\beta=1/2$ としたときの変化である。クラスターサイズが小さいときには、4s バンドの位置はサイズが変化すると大きく変化する。これは前節で述べた電子殻効果によるもので、負イオンの場合にはイオン電荷の電子も含めて電子殻を形成する。したがって、銅クラスター 7 量体、19 量体、39 量体の負イオンがそれぞれ総価電子数 8, 20, 40 個となり、電子殻効果で安定化され、一方、8, 20, 40 量体の負イオンは総価電子数が閉殻構造よりも 1 個余分になるので不安定化される。このため、安定化された銅クラスターの EA は大きい、1 個余分に電子をもつクラスターでは EA は小さい。そして、この電子殻効果はサイズの小さなきに現れる特異的な電子構造で、50 量体以上では 4s バンドの位置は滑らかな変化を示し、(4.2) 式の予想とも一致する。また、3d バンドの位置は滑らかな変化を示し、20 量体以上で (4.2) 式と一致する。つまり、d バンドと s バンドとは異なるサイズ依存性を示し、d バンドは比較的小さいサイズから固体金属的な挙動を示す。

クラスターサイズが大きくなると電子殻効果の寄与が小さくなり、原子の配列構造による安定化が顕在化することが明らかにされている。ドイツのマックスプランク研究所の Martin らは 22000 量体程度までの大きな Na_n クラスタを生成させ、その質量スペクトルをイオン化光の波長を変化させて測定した (図 6)¹¹⁾。そして、

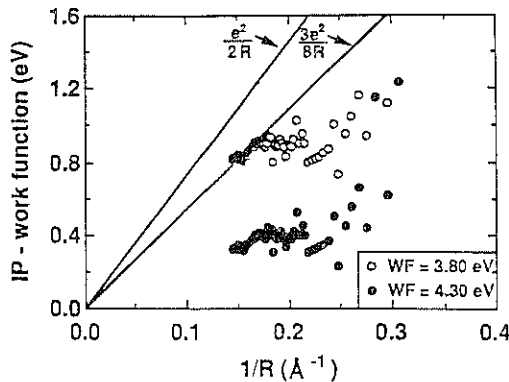


図 4 Nb_n クラスタの IP ⁹⁾

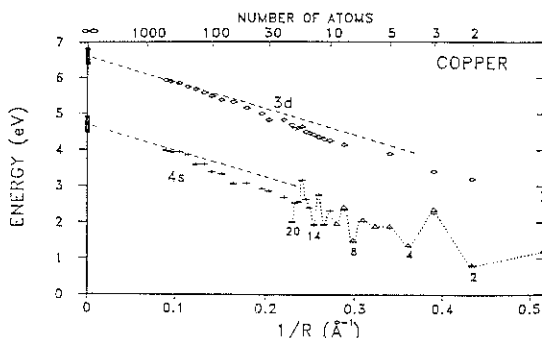


図 5 銅クラスター負イオンの 4s バンドと 3d バンドのエネルギーしきい値のクラスターサイズ依存性¹⁰⁾

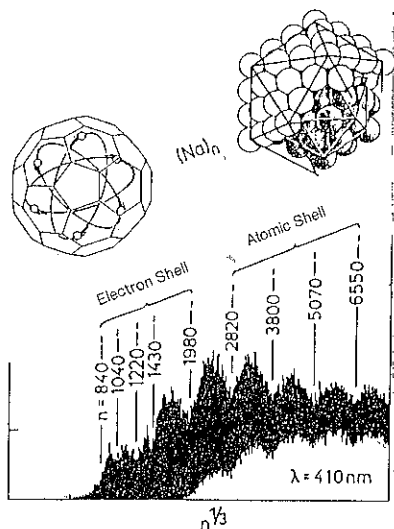


図 6 大きな Na_n クラスターの光イオン化質量スペクトル¹¹⁾

410 nm の光 (3.02 eV) でイオン化すると周期的な質量スペクトルが得られた。これは 3 eV 以上の IP をもつクラスターとそれ以下の IP をもつクラスターとが周期的に現れることを示しており、 IP が高く安定なクラスターは質量スペクトルの谷に対応する。そして、クラスターサイズが大きくなるところでは Na 原子の配列が安定化されるようなサイズに対応することがわかった。つまり、1500 量体位までは電子殻構造が、それより大きなサイズでは原子配列の構造が、クラスターの安定性を支配している。

以上のように、価電子が s 電子だけで、クラスターサイズが小さいときには、電子殻効果によって金属クラスターの安定性が現れる。この殻効果は、表面原子の占める割合が大きいこととエネルギー準位の間隔が比較的広いことに基づく性質である。そして、クラスターがさらに成長して表面原子の占める割合が低下し準位が密に詰まってくると、 Na_n クラスターの例にあるように、電子的な安定性よりも原子配列さらには結晶格子による安定性が顕在化する。つまり、電子殻効果は Na_n クラスターでは 1000 個程度まで、また Cu_n クラスターでは 100 個程度までの金属クラスター特有の性質であることがわかる。

5. 金属クラスターの吸着反応性と IP および幾何構造

金属クラスターは大半が表面原子から構成されているので、固体金属表面のモデルとして、また触媒作用を考える上からは、固体表面の活性サイトを知るよい手が

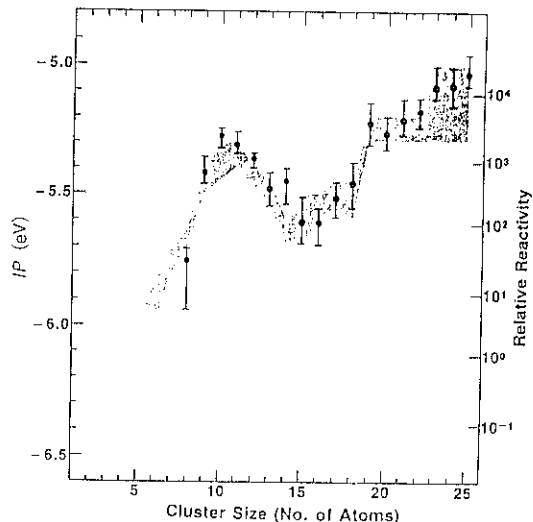


図 7 Fe_n クラスターの IP (黒丸) と H_2 分子との吸着反応性(帯)¹²⁾

りになると考えられる。金属クラスターの吸着反応性はスモーリーらによって Co_n クラスターと水素分子との系で初めて研究され、その後 Kaldor らや Riley らが続いた。なかでも Co_n クラスターや Fe_n クラスターの水素分子 (H_2) 吸着反応では、クラスターの IP が小さいほど反応性が高く、また逆に IP が大きいほど反応性が小さいことがわかった (図 7)。そして、Whetten らは、吸着反応の第一段階はクラスターから気体分子の反結合性軌道への電子授与であると考え、イオン化ポテンシャルと H_2 分子との反応性との間には負の相関、つまり、クラスターの IP が小さいほど反応性が高いと説明した¹²⁾。金属クラスターの反応がクラスターの電子状態に依存していることが明らかになった。

その後、米国アルゴンヌ国立研究所の Riley らのグループは、金属クラスターと気体分子との吸着反応性を定量的に調べて、反応性の大きさや吸着分子の結合力が金属クラスターの幾何構造にも依存していることを明らかにした¹³⁾。図 8 は、ニッケルクラスター (Ni_n) とアンモニア分子 (NH_3) との吸着反応において、各サイズの Ni_n クラスターに吸着する NH_3 分子数をグラフにしたものである。全体としてはクラスターサイズの増加に伴って吸着分子数も増加するが、局所的に吸着分子数の少ないクラスターサイズが存在する。これは、クラスターサイズが増加すると一般には表面原子数が増加して吸着サイトが増加するが、安定な幾何構造をとりうるクラスターサイズでは逆に吸着サイトが減少するためである。そして、この 55, 71, 83, … といった吸着 NH_3 分子数が極小となるクラスターサイズは icosahedron 構

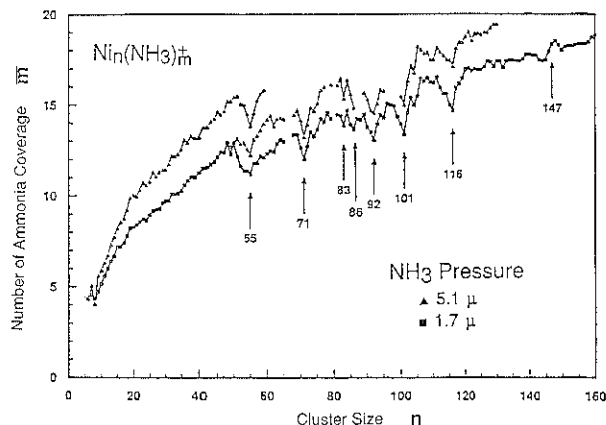


図 8 Ni_n クラスタへのアンモニア分子の平均吸着分子数¹³⁾

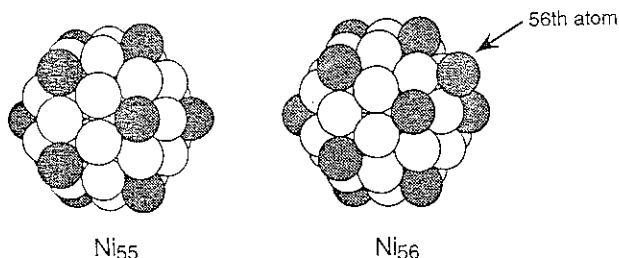


図 9 Ni_{55} クラスタの icosahedron 構造と Ni_{56} の幾何構造¹³⁾

造もしくはその部分閉殻構造に対応するうえ、その際の吸着分子数はそれらの構造の頂点の数と一致することから、このクラスターサイズ (30~150 量体) の Ni_n クラスタは icosahedron 構造 (図 9) をとっていることがわかった。

6. 合金クラスターの吸着反応性と IP

6.1 コバルト-バナジウム合金クラスター

複数の金属元素を含む合金クラスターの研究は触媒科学と強く結びついている。ここではわれわれの研究を中心に合金クラスターの吸着反応について、特に、吸着反応性と IP との相関について述べる。バナジウム (V) とコバルト (Co) は周期表の左右に位置する遷移金属元素であり、一般に V 金属は Co 金属よりも高い反応性をもつことで知られている。図 10 に、 Co_n クラスタに V 原子をドーピングしたときに、水素分子の吸着反応速度がどのように変化するかを示した¹⁴⁾。 Co_n クラスタ中の Co 原子を V 原子で置き換えていくと、V 原子の高い反応性を反映して吸着速度は著しく大きくなっていく。しかし、 Co_{13} クラスタの Co 原子を 1 個だけ V 原子に置き換えて $Co_{12}V_1$ にすると、その吸着速度は数百分の一にまで低下し、もう 1 原子を V 原子に置き換えて $Co_{11}V_2$ とすると、再び高い吸着反応性を示す。この激

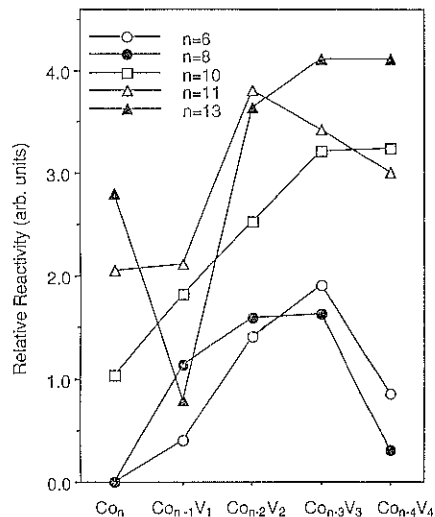


図 10 $Co_n V_m$ 合金クラスターと H_2 分子との吸着反応性¹⁴⁾

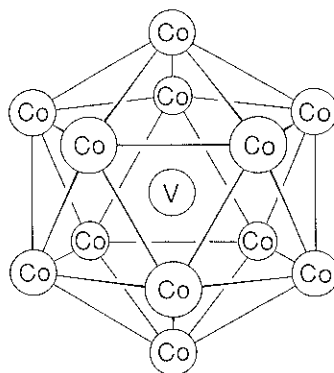
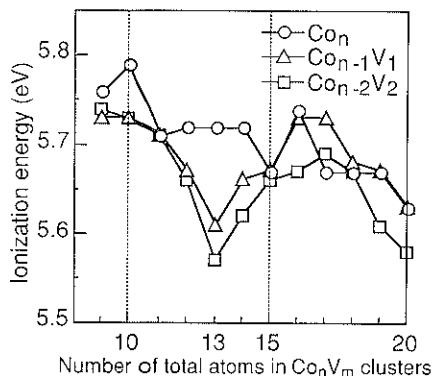
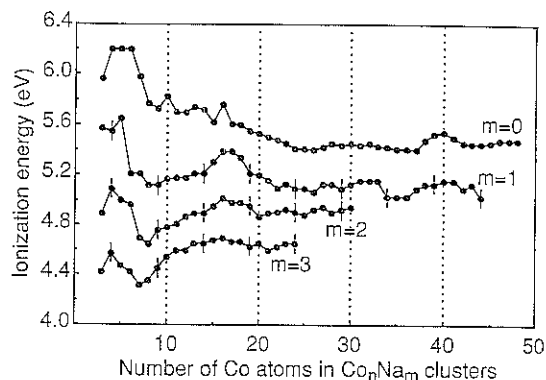


図 11 $Co_{12}V_1$ の幾何構造

しい吸着速度の変化は、 Co_{13} の幾何構造が、1 個の Co 原子を中心に 12 個の Co 原子が取り囲んだ構造、icosahedron 構造 (図 11) をとっていることで以下のように説明できる。1 原子を V 原子に置き換えると中心の Co 原子が置き換わり、この V 原子は周囲の Co 原子から電荷を引き寄せる。その結果、クラスター表面上の電子密度が小さくなり、吸着反応性は著しく低下する。ここに 2 番目の V 原子が入ると、V 原子は必ずクラスター表面上に現れるので、活性の高い V 原子の効果によって吸着反応性は再び増大するのである。この結果は 1 個の正電荷を帯びた Co-V 合金クラスターイオンでも見出され、理論計算 (DV-X α -LCAO 法) によっても確かめられている¹⁵⁾。その計算結果によると、 Co_{13} を icosahedron 構造と仮定して中心の Co 原子を V 原子に置き換えると、クラスターの表面電子密度は低下して水素分子の吸着エネルギーを低下させてしまう。

図 12 Co_nV_m 合金クラスターの $IP^{16)}$

つぎに、 Co_nV_m クラスターの IP をサイズ、組成ごとに測定し H_2 分子の吸着反応性とを比較した。図 12 は、 Co_nV_m クラスターの IP を全原子数 ($n+m$) を横軸にとってグラフにしたものである¹⁶⁾。Co から V への置換をするにつれて IP は減少する傾向がある。これは、Co 原子と V 原子の IP を比較すると、Co 原子のほうが 1 eV ほど V 原子よりも大きいためである。また、前に述べた IP と反応性との負の相関は成り立たず、この Co_nV_m クラスターでは $\text{Co}_{13} \rightarrow \text{Co}_{12}\text{V}_1 \rightarrow \text{Co}_{11}\text{V}_2$ と Co を V に置換すると、反応性は高→低→高となるが、 IP は高→低→低となる。このことは、合金クラスターでは HOMO からの電子移動だけでは反応性が説明できないことを示

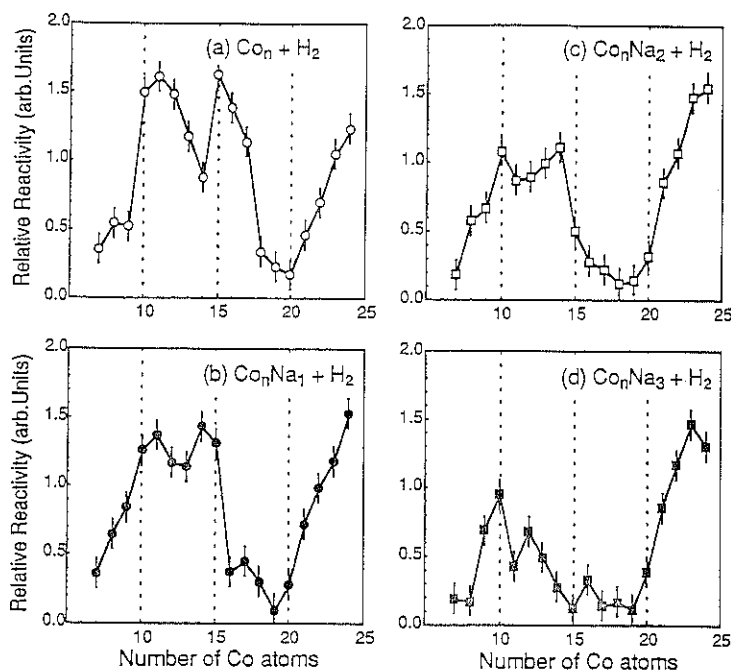
図 13 Co_nNa_m 合金クラスターの IP 変化 (m : ナトリウム原子の個数)¹⁷⁾

している。このような多成分から構成される金属クラスターでは、その幾何構造や局所的な電子密度なども反応性を決めるうえで重要な因子であると考えられる。

6.2 コバルト-ナトリウム合金クラスター

金属固体表面などにアルカリ金属元素を蒸着させると、その仕事関数が大きく減少することが古くから知られ、最近では清浄な固体表面にアルカリ金属蒸着させてその規則的な配列構造や表面と気体分子との反応性について、盛んに研究されている。そこで、Co-Na 合金クラスターについて、その IP 変化と H_2 分子との吸着反応性とを調べた。

図 13 には、 Co_n クラスターに Na 原子を 3 個まで付

図 14 Co_nNa_m 合金クラスターと H_2 分子との反応性¹⁷⁾

加させたときの IP 変化を示した¹⁷⁾。Na 原子を1個、2個と付加させるにつれてその IP は単調に減少することがわかる。このことは、アルカリ金属を蒸着させた固体表面と同様に、 IP の小さなアルカリ金属原子から電荷が流れ込んでクラスターの IP を低下させることを示している。この図で特に注目されるのは、Na 原子を1個付加させたときには、小さなクラスターサイズでの IP の減少が大きく、18 量体以上ではほぼ一定の減少 (約 0.4 eV) を示すことである。

このような 18 量体付近を境とした減少の変化は、 H_2 分子との吸着反応性でも観測され、図 14 に示したように Na 原子の付加に伴って、18 量体以下では反応性が減少するのに対し、18 量体以上では反応性は逆に少しずつ増加している。この変化は幾何構造の変化として考えることができる。すなわち、18 量体以下では Na 原子を中心にした構造であるのに対し、18 量体以上では Na 原子がクラスター表面に位置する構造であると推測できる。

また、さきに述べた IP と H_2 分子との反応性との負の相関は、18 量体以下の小さなところでは成立っていないが、これよりも大きなクラスターサイズでは負の相関が成立っている。これは、大きなクラスターサイズでは Na 原子がクラスターの表面に位置して Co_n クラスターの骨格を変えないためであると考えられる。多成分クラスターでは一成分クラスターとは異なり、異原子の混入によって大きく幾何構造が変わりうるので、 IP と反応性との相関は必ずしもよい指標ではない。しかし、クラスターの構造が強固になったうえで異原子が混ざっ

た場合には、幾何構造はほとんど変わらずに Na 原子がクラスター表面に付着するためにその電子的な効果 (IP の変化) が吸着反応性を支配すると解釈できる。

6.3 シリコン-ナトリウム二成分クラスター

ここでは半導体元素のシリコン (Si) の二成分クラスターの結果について紹介する¹⁸⁾。図 15 は Si_n クラスターに Na 原子を4個まで付けたときの IP である。Si 原子だけからなるクラスターは 20 原子程度まででは、 IP が 7 eV 以上と高いが、Na 原子を多く含むクラスターほど IP が下がる。これは、 Co_n クラスターと同様に、 IP の低い Na 原子から Si_n クラスターへの電子の流れ込みにより、HOMO 軌道のエネルギー単位が上がるためであると考えられる。図 16 a からわかるように全般的には、Na 原子を付加するほど、 IP は単調に減少しているが、 $n=7, 10$ の場合は、 IP の単調な減少は見られない (図 16 b)。7, 10 量体では Na 原子が奇数個のときは IP が大きく減少し、Na 原子が偶数個のときは、 IP が逆に増大している。 Si_n クラスター負イオンの光電子スペクトルを調べると 7 量体および 10 量体は、他のサイズではみられないような大きい最高被占準位 (HOMO)-最低非占有準位 (LUMO) ギャップをもつことがわっている。したがって、 Si_n クラスターの 7 量体と 10 量体に Na 原子が奇数個加わるときには、Na 原子の価電子がクラスターの高い LUMO 軌道に入るために IP が大きく減少し、Na 原子が偶数個加わるときには、電子が対をつくることによりその軌道が安定化されて、 IP が増加すると考えられる。

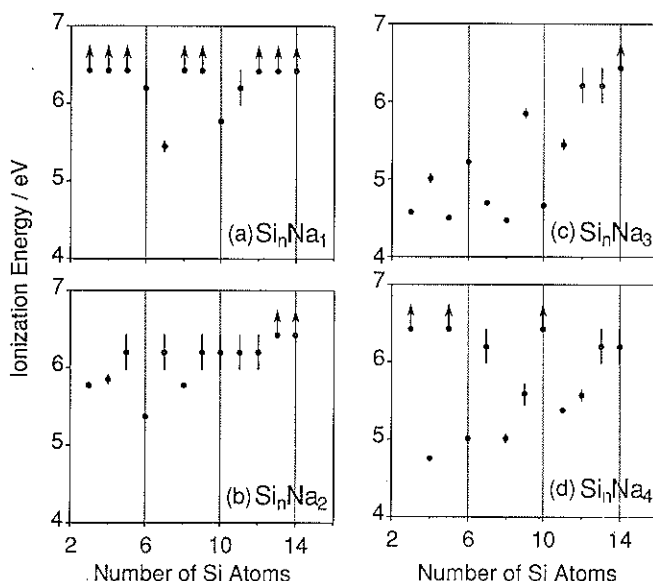


図 15 Si_nNa_m クラスター ($m=1, 2, 3, 4$) の IP ¹⁸⁾

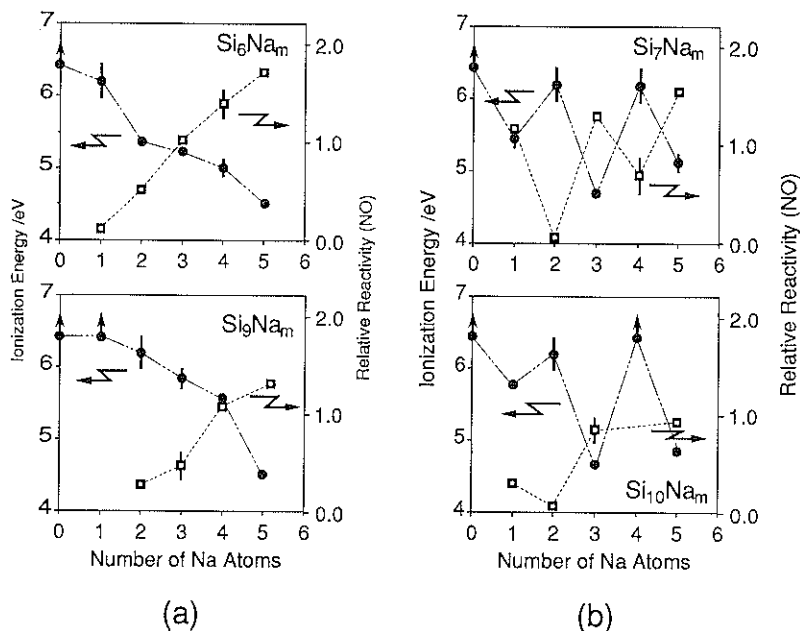
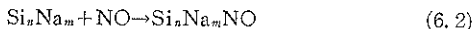


図 16 Si_nNa_m クラスタ (n=6, 7, 9, 10) と NO 分子との反応性および IP¹⁸⁾

一方, Si_nNa_m クラスタと NO 分子との吸着反応は,



というように進行し, Na 原子の付加によって SiO の脱離が抑えられることがわかった。このことから, Si_n クラスタ中に Na 原子が存在する場合には, クラスタに吸着した NO 分子の O 原子は Na 原子と結合すると考えられる。また, 反応性と IP との相関関係では, IP の低いクラスタほど反応性が高く, IP とのよい相関が得られる(図 16)。つまり, Si_nNa_m クラスタと NO 分子との反応性は, クラスタの HOMO 軌道から反応分子への電子移動により決定されると考えられる。前に述べた Co_nNa_m クラスタや Co_nV_m クラスタでは IP と反応性との間には良い相関がないことと対比すると, Si_nNa_m クラスタでは Si_n クラスタの骨格が Na 原子の付加によって変化しないと考えられる。Si 原子同士は共有結合を介して結びつき, 金属性の Na 原子を中に取り込むことがないと考えられる。

7. む す び

金属クラスタの物性も定量的に調べられるようになり, その電子状態や幾何構造が明らかにされ, 特に, 100 量体以下のクラスタについては詳しい知見が得られている。今後は, さらに大きなサイズの金属クラスタについての研究が必要であると同時に, 磁性や電子励起状態に関する実験が望まれる。一方, これまでの吸着

反応性の研究から 20 量体以下のクラスタに特異的な活性をもつものが多いことがわかってきた。クラスタの特異性を生かした触媒や材料を開発するうえでは, 比較的小さなサイズのクラスタを化学的修飾することにより空気中に取り出す方法を開発する必要がある。また, 複数の金属元素を含む合金クラスタに関してはその組成だけではなく, その幾何構造を制御することも重要である。生成法などの実験手段の改良とともに理論計算の進展により, 近い将来には金属および合金クラスタの物性を設計し, それを製作することが可能になると考えている。

文 献

- 1) P. Fayet, F. Ganzer, G. Hagenbart, E. Moizer, B. Pischel and L. Woste: Z. Phys. **D 3**, 299 (1986).
- 2) T. G. Spiro: "Iron-Sulfur Proteins" (John Wiley & Sons, New York, 1982).
- 3) (a) 現代化学 4 月号 (1992).
(b) 化学 **46** (12) (1992).
- 4) (a) D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, A. C. Pulu, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. P. Langridge-Smith and R. E. Smalley: J. Phys. Chem. **86**, 2556 (1982).
(b) V. E. Bondybey and J. H. English: J. Chem. Phys. **74**, 6978 (1981).
- 5) A. Nakajima, K. Hoshino, T. Naganuma, Y. Sone and K. Kaya: J. Chem. Phys. **95**, 7061 (1991).

- 6) M. E. Geusic, M. D. Morse, S. C. O'Brien and R. E. Smalley : *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 2123 (1985).
- 7) W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou and M. L. Cohen : *Solid State Phys.* **40**, 93 (1987).
- 8) K. Rademann : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93**, 653 (1989).
- 9) M. B. Knickelbein and S. Yang : *J. Chem. Phys.* **93**, 5760 (1990).
- 10) K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky and R. E. Smalley : *J. Chem. Phys.* **96**, 3319 (1992).
- 11) T. P. Martin, T. Bergmann, H. Gohlich and T. Lange : *J. Phys. Chem.* **95**, 6421 (1991).
- 12) R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor and A. Kaldor : *Surf. Sci.* **156**, 8 (1985).
- 13) E. K. Parks, B. J. Winter, T. D. Klots and S. J. Riley : *J. Chem. Phys.* **94**, 1882 (1991).
- 14) S. Nonose, Y. Sone, K. Onodera, S. Sudo and K. Kaya : *J. Phys. Chem.* **94**, 2744 (1990).
- 15) N. Fujima and T. Yamaguchi : "Physics and Chemistry of Finite Systems" (P. Jena et al. eds. **II** 1095, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1992).
- 16) K. Hoshino, T. Naganuma, K. Watanabe, Y. Konishi, A. Nakajima and K. Kaya : 第 65 日本化学会春季年会 3D104, 東京 (1993).
- 17) K. Hoshino, T. Naganuma, Y. Yamada, K. Watanabe, A. Nakajima and K. Kaya : *J. Chem. Phys.* **97**, 3803 (1992).
- 18) T. Sugioka, T. Taguwa, R. Kishi, A. Nakajima and K. Kaya : 第 65 日本化学会春季年会 3D103, 東京 (1993).