

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光および分子集合体の構造
中項目	1-7. クラスタ
小項目	1-7-4. 金属クラスタの光解離・光電子分光

概要（200字以内）

原子1個の増減で物質の特性を自在に操作する究極の物性制御を目標の一つとするクラスタ化学の中で、光解離・光電子分光はこれらサイズ効果を電子構造の視点から解明する強力な実験手段である。電子の局在性、電子相関など導電性や磁性に関わる電子物性のほか、特異的に安定なクラスタ種の発見などの成果が挙げられてきている。さらに、化学反応の鍵を握る電子の挙動から、特異な触媒特性や反応動力学の解明が期待されている。

現状と最前線

光解離分光・光電子分光は、孤立クラスタの電子スペクトルを実験的に得るための有力な手段である。非常に高い測定感度が特長の一つであり、質量分析法と組み合わせて、規定された原子数（サイズ）のクラスタを測定対象とする実験に適している。原子数1個の増減で物性・反応性が劇的に変化するサイズ効果の研究推進に中心的な役割りを果たしている。

実験方法の概略と特長は以下の通りである。

**光解離分光**：質量分析計でサイズを揃えたクラスタイオンにレーザー光を照射し、光を吸収して内部エネルギーが増加したクラスタが構成原子を放出する光解離過程を捉える。この実験で、（1）光解離が起きる最小の光子エネルギーから、クラスタの安定性を示す指標の一つである原子結合エネルギーを決定できる。（2）光解離収率の波長依存性から、クラスタの光吸収スペクトルが得られる。試料前後の光の透過率を測定する通常の吸収測定法では感度が足りず、この手法で初めて測定が可能である。

**光電子分光**：レーザー照射で脱離する電子の運動エネルギーを測定する（光電子スペクトル）。光電子の運動エネルギーは、離散的な電子準位に対応するとびとびのエネルギー値を示し、これら電子準位の構造を決定できる。

光吸収スペクトル・光電子スペクトル（総称して電子スペクトルと呼ぶ）を量子化学理論に基づいてさらに解析することにより、クラスタの電子構造・幾何構造が明らかになる。

代表的な研究成果を数例あげる[1, 2]。(1) 金属クラスターでは、サイズの増加とともに価電子帯-伝導帯間のギャップが狭まり、次第に金属性が発現する。このギャップを光電子分光で実測し、水銀では原子数 400 でギャップが閉じることが見出された。一方、バナジウムやコバルトなどの遷移金属では 10 原子程度で金属性が発現する。(2) 固体マンガンは反強磁性体であるが、原子が 2 ないし 3 個のマンガングラスターでは、局在スピンの強磁性結合することが光吸収スペクトルの測定・解析で突き止められ、原子数で磁性が顕著に変化する現象が見出された。(3) 光を精密な熱源とし、光解離時の放出原子数で温度上昇を見積もる巧妙な手法で、ナトリウムクラスターの融点や比熱など熱力学量のサイズ依存性が実測され、幾何学的な構造との相関が見出された。

最前線の課題として、新奇磁性クラスターの特性を磁場中で分光学的に捉えるチャレンジングな実験が開始されている。同時に、原子数は同じだが原子配置構造やスピン状態が異なる異性体を区別して捉える研究も進められている。これは、内部エネルギー（温度）の増加とともに種々の準安定構造をとるクラスターのダイナミクスと関連し、この挙動を解明する熱力学特性の一般的な研究手法の開拓も課題である。さらに、電子構造・振電相互作用と化学反応性とを関連づける反応動力学研究への展開が重要視されている。

数千個もの原子からなるナノメートル寸法の物質を扱う現行のナノテクノロジーに対して、クラスター化学は、原子数が数えられるサブナノサイズ領域で原子 1 個単位のサイズ効果を究明し、次世代のナノサイエンスの開拓を目指している。光解離・光電子分光は、これら究極のサイズ効果を電子の視点から解明する中心的な実験手段である。

【参考文献】

[1] 寺寄 亨：「遷移金属クラスターの物性と反応性 ー実験からのアプローチ」、菅野 暁、近藤 保、茅 幸二編「新しいクラスターの科学：ナノサイエンスの基礎」第 4 章（講談社サイエンティフィック、2002 年）pp. 69-102.

[2] 寺寄 亨：「孤立クラスターの構造・物性・ダイナミクス」、日本化学会編 先端化学シリーズ IV「理論・計算化学／クラスター／スペースケミストリー」（丸善、2003 年）pp. 82-88.

将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

(1) 電場・磁場など外場中の電子スペクトル測定、(2) クラスターの電子特性の体系化、(3) 原子数は同じだが原子配置構造やスピン状態が異なる異性体の分離と物性測定、(4) 反応動力学の解明

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

(1) 孤立クラスターの温度測定法、(2) クラスターの熱力学特性の体系化、(3) 自由電子レーザーによる内殻電子分光、(4) 以上を総合して原子単位で物質の特性を自在に制御する次世代ナノサイエンスの開拓

キーワード

サイズ効果、電子物性、磁気特性、熱力学特性、反応動力学

(執筆者： 寺寄 亨 )