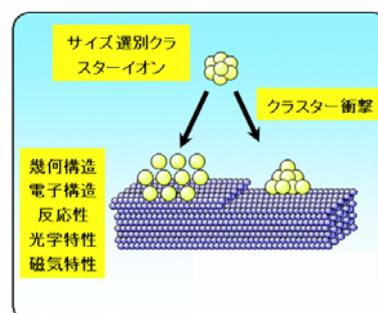


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-7. クラスタ
小項目	1-7-5. クラスタデポジション

概要（200字以内）

質量選別されたクラスターイオンを半導体や酸化物の表面に衝突（クラスター衝撃）させることにより、同表面に単一サイズのクラスターを堅固に担持できるようになった。現在、担持クラスターの電子構造や化学反応性と、サイズ・原子配置との関係が明らかになりつつある。今後は、金属や分子により修飾された表面に対するクラスター担持法や単一構造を持つクラスターの担持法の開発、ならびに反応過程、電子・光学・磁気特性の時間・空間分解測定などが望まれる。

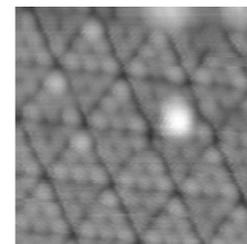


クラスター衝撃によるクラスターデポジションとその特性。

現状と最前線

固体表面上に担持されたクラスターおよびその近傍では、電子がクラスター内外の有限領域に局在したり、そのエネルギー準位がシフトしたりするため、独特な物性・反応性を示すと考えられる。さらに、それらの特性は、系を構成する元素の種類が同じでも、クラスターを構成する粒子の数（クラスターサイズ）や空間配置により、特徴的に変化すると考えられる。従って、担持クラスターは新規な機能物質の有望な候補である。近年、100 程度以下のサイズ領域で、サイズが正確に定まった金属クラスターを、半導体および酸化物表面に堅固に担持したという報告がなされた。例えば、300 K でも動かない単一サイズ担持クラスターとしては、シリコン表面上の白金、ニッケルクラスター、酸化マグネシウム表面上の白金、金、パラジウム、ニッケルクラスター、酸化チタン表面上の金クラスター、サファイア表面上のイリジウムクラスターなどが報告されている。これらの系の調整には、質量選別されたクラスターイオンを固体表面に衝突させる方法（クラスター衝撃）が用いられている。基板およびクラスターの適切な組み合わせの選択と、その組み合わせに応じた適切な速度でクラスターを固体表面に衝突させることが堅固なクラスター担持の鍵である。スパッタリングなどにより前処理されたグラファイト表面に対するタングステンクラスター担持も研究されている。

担持クラスターの特性を決定する要因は、クラスターサイズ・原子配置・固体表面の特性である。表面に担持された単一サイズクラスター一つ一つに対して、幾何構造および電子構造の測定が成されている。例え

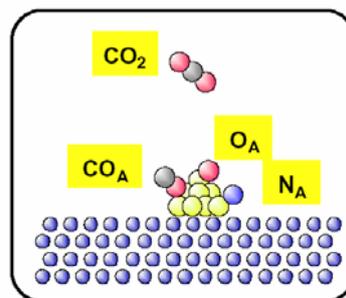


シリコン表面に担持された単原子層白金クラスター30量体のSTM像。

ば、シリコン表面上に担持された白金クラスターは、サイズ領域 5-40 で単原子層 2 次元構造を持つ。サイズの増加と共に白金原子間距離が減少し、20 以上では最密充填となる。これと相関し、サイズ 20 以下では HOMO-LUMO ギャップが 0.4 eV であるのに対し、それ以上のサイズでは 0.3 eV と突然減少する。バルクの白金ではギャップが存在しない点と比べると、ギャップの存在自体もクラスターの特徴である。その他に、石英表面上に担持された複数の単一サイズ金クラスターの光吸収スペクトルが、キャビティリングダウン法を用いて測定されている。

複数の単一サイズクラスターに関して、その触媒反応性も測定されている。例えば、酸化マグネシウム表面上に担持されたパラジウムクラスターでは、一酸化炭素と一酸化窒素との反応により二酸化炭素と窒素が生成されることが報告されている。それによると、140 K では、クラスターに分子状吸着した一酸化炭素と一酸化窒素とが直接反応するのに対し、300 K では、一酸化窒素の解離吸着により生成された吸着酸素原子と一酸化炭素とが反応する。後者の反応でも、パラジウムナノ粒子やパラジウム清浄表面での反応よりも 150 K 以上低い温度で進行する。さらに、反応速度はサイズとともに増加し、15 量体で極大を、19 量体で極小を示し、それよりも大きなサイズで再び増加する。その他、アセチレン 3 分子の環化によるベンゼン生成、ヒドラジンの分解、窒素と水からの亜酸化窒素生成などの触媒活性も報告されている。

理論的な研究も行われている。主に、密度汎関数法を用いて、担持クラスターの電子基底状態での幾何構造が計算されており、固体表面の点欠陥と金属クラスターの相互作用などが解明されつつある。一方、光吸収や触媒反応性に強く関係する電子励起状態に関する計算は、あまり進んでいない。



一酸化炭素と一酸化窒素から二酸化炭素を生成する担持パラジウムクラスター触媒の概念図。

【参考文献】

‘Reactive Scattering of Clusters and Cluster Ions from Solid Surfaces’,
Hisato Yasumatsu and Tamotsu Kondow, *Reports on Progress in Physics*, **66**, 1783-1832 (2003).
‘Metal Clusters at Surfaces’, Karl-Heinz Meiwes-Broer (ed.), Springer-Verlag, (2000).
‘Nanocatalysis’, Ulrich Heiz and Uzi Landman (eds.), Springer-Verlag, (2007).

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
清浄金属表面や分子吸着表面に対するサイズ選別クラスターの堅固な担持、単一構造を持つ担持クラスターの調整、定常状態にある担持クラスターの電子構造の第一原理計算手法の確立。
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
反応過程や電子・光学・磁気特性の時間・空間分解測定、ならびに第一原理計算機シミュレーション（時間発展）。

キーワード

クラスター、固体表面、クラスターデポジション、クラスター衝撃、サイズ選別

(執筆者： 安松 久登)