

分光と反応による孤立金属クラスターの電子構造研究

九大院理
○寺寄 亨

Electronic Structures of Free Metal Clusters Studied by Spectroscopy and Chemical Reactivity

○Akira Terasaki
Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Development of novel experimental approaches is presented for studies of electronic structures of free metal clusters. The techniques are based on ion traps to accumulate dilute samples of size-selected clusters and on highly sensitive methods of laser and X-ray spectroscopy as well as reactivity measurement. The topics include size-dependent optical responses of silver clusters, magnetic properties of transition-metal clusters and doped systems, chemical analysis of oxidation states of metals in catalytic clusters, and other related studies on astrochemistry, liquids in a vacuum, etc. These topics will lead to perspectives of cluster science.

【序】 クラスター科学は、物質を構成する原子・分子の数（サイズ）とその性質との相関解明を主題としている。とりわけ、固体には現れない性質や、原子数によって顕著に変化するサイズ特異性が、新たな物質群としての魅力である。我々は、機能材料への展開を念頭に金属元素のクラスターに注目し、物性・反応性の根幹である電子構造の解明を主眼に実験研究を進めている。従来、既存の光解離分光法と光電子分光法で成果を上げてきたが[1]、さらに先端的な物性解明のために、新たな実験手段の開発が必須であった。その幾つかを実現した独自の実験と研究成果を紹介する。

【イオントラップによるクラスターの蓄積・制御】 孤立クラスターの実験の難しさは主に試料の希薄さにあり、(1)試料の高濃度化と(2)測定感度の改善の両面が課題である。前者について、サイズ選別されたクラスターイオンとの適合性から、イオントラップ技術を取り入れた。特に、RF電極の配置で蓄積イオンの空間分布を制御し、蓄積容量の大きな円筒状分布、レーザー等との相互作用を最適化した線状分布など、用途に適した調節を工夫した[2]。さらに、バッファHeガスを介した数Kまでの冷却や、磁場の印加など、実験条件の制御性を付加し、物性測定幅を広げた[3,4]。

【レーザー吸収分光：光解離から直接吸収測定へ】 測定感度の面では、溶液試料では容易な吸収スペクトルの測定さえも困難であり、光解離法による間接的な測定に限られた状況だった。この手法は吸収した光子エネルギーでクラスターが確実に解離することが前提のため、内部自由度が増える大きなサイズの測定は依然として困難だった。実際にAgクラスターの紫外吸収では、14量体以上は1光子で解離せず、得られたのは2光子解離スペクトルだった[5]。そこで、光吸収を直接測定する手段が是非とも必要となった。この問題に対して、高Q値の光共振器の中にイオントラップを配置して、共振器内の光の寿命を測定する光閉じ込め分光法[3,4]を開発し、1ppm以下の微弱な光吸収を捉えた[6]。これで大きなサイズへの研究展開が可能となり、Agクラスターにおいて、20量体を超えると徐々にナノ粒子の表面プラズモン共鳴に類似した電子励起が発現することを見出した[7]。さらに磁場下の実験で、孤立イオンのスピン量子数・軌道量子数を測定する磁気光学分光を実現した[3,4]。

【X線分光：磁性と化学状態の分析】 レーザー分光が精力的に行われてきた一方で、X線領域の内殻分光は、吸収断面積がさらに小さく、立ち遅れていた。ただし、ひとたび実現すると研究の幅が大きく広がる。特に、X線磁気円二色性 (XMCD) は固体の磁性研究の常套手段であるが、ビーム状のクラスターへの適用は不可能と思われていた。そこで、極低温で磁場を印加できる我々のイオントラップ技術を、高輝度な軟X線を有するベルリンの放射光施設 (BESSY II) に持ち込んで、この実験に挑戦した。その結果、まず Fe クラスターの測定に成功し[8]、次々と実験を進めて新事実を見出してきた。特に、過去に光解離スペクトルの解析で Mn の 2, 3 量体イオンは高スピン状態をとると推定していたが[9]、XMCD でその確証を得た[10]。こうして、反強磁性元素が強磁性を示し得ることを、十数年をかけて突き止めた。さらに、X線吸収分光を触媒材料の金属酸化物クラスターに適用し、組成による金属酸化状態の変化を、X線吸収のシフトと形状から元素選択的に検知することを可能にした[11]。

【化学反応による電子構造探究】 希薄磁性合金のように、遷移金属 d 電子がホスト金属の伝導性 s 電子中にドーピングされた系は、近藤効果など、金属電子論の重要な研究対象である。ここで、ホスト金属がクラスターの場合には、s 電子が離散的な電子殻を形成し、電子殻を占める電子の数に依存して s-d 相互作用に大きな変化が予想される。先行研究で、正イオン種の光解離過程で発生する魔法数クラスターの議論から、18 電子系で s-d 混成が顕著となり d 電子が非局在化して磁性が消失するとの報告がある。そこで、電子数の効果を実証する狙いで正・負両方のイオンに着目し、これらを同じ手法で評価できる化学反応実験を開始した。酸素分子との反応性の大小でクラスターの開殻／閉殻を議論し、まず正イオン種 Ag_NM^+ ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$) について 18 電子系の特異性を確認した[12]。現在、さらに負イオン種 Ag_NM^- の実験を進めている[13]。

【関連する研究展開】 以上のクラスターの物性研究に加えて、関連する周辺領域の研究を進めている。一つには、宇宙における分子進化のモデル系にケイ酸塩など鉱物組成のクラスターを取り上げ、有機分子合成の鍵となる反応過程の探究に取り組んで他分野との連携を広げている[14,15]。一方で、クラスターの材料化に際して、気相クラスターの液相への導入が有力な手段の一つと考えている。気相化学と液相化学との融合を目指す視点から真空中の液滴を取り上げ、その熱力学研究を進めている[16,17]。

【参考文献】

- [1] A. Terasaki, *J. Phys. Chem. A* (Feature article) **111**, 7671 (2007).
- [2] T. Majima *et al.*, *Phys. Rev. A* **85**, 053414 (2012).
- [3] A. Terasaki, T. Majima, and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* (Communication) **127**, 231101 (2007).
- [4] 寺寄, 間嶋, 江頭, 近藤, 日本物理学会誌 **63**, 702 (2008).
- [5] 伊藤, 飛田, 荒川, 寺寄, 第8回分子科学討論会, 1P024 (2014). <優秀ポスター賞>
- [6] A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, and T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **52**, 43 (2009).
- [7] 清村, 飛田, 荒川, 寺寄, 第10回分子科学討論会, 1P075 (2016). <優秀ポスター賞>
- [8] M. Niemeyer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 057201 (2012).
- [9] A. Terasaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **114**, 9367 (2001); *ibid.* **118**, 2180 (2003).
- [10] V. Zamudio-Bayer *et al.*, *J. Chem. Phys.* **142**, 234301 (2015).
- [11] T. Hayakawa *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49**, 075101 (2016).
- [12] S. Sarugaku *et al.*, *Chem. Lett.* **46**, 385 (2017).
- [13] 南川, 堀岡, 河野, 猿楽, 荒川, 寺寄, 本討論会, 3P056 (2017).
- [14] 小原, 荒川, 寺寄, 第7回分子科学討論会, 2P034 (2013). <優秀ポスター賞>
- [15] M. Arakawa, T. Omoda, and A. Terasaki, *J. Phys. Chem. C* **121**, 10790 (2017).
- [16] 安東, 荒川, 寺寄, 第9回分子科学討論会, 1P011 (2015). <優秀ポスター賞>
- [17] K. Ando, M. Arakawa, and A. Terasaki, *Chem. Lett.* **45**, 961 (2016).