

# 原子クラスターが切り開く 金属の未知の特性とその応用

高橋啓介\* 大貫惣明\*\*

## 1. はじめに

原子クラスターは原子数が数個から数十個からなる原子の集合体である。原子クラスターの物性は原子の数及び構造に依存し、そのためバルクともナノ粒子とも異なった物性を持っている。例えば元来バルクの鉄は水素と結合することは特殊な環境下を除いては起こりえないが、数個からなる鉄クラスターは水素と結合することが起こりえる。このように原子クラスターはバルクやナノ粒子とは異なる物性を持っており、特に触媒、磁性、エネルギー貯蔵などにおいて活躍が期待される。しかしながら原子クラスターに対する研究は欧米を中心に活発化しており、日本ではあまり知られていないのが現実である。

数個から数十個からなる原子の集合体である原子クラスターを現存の実験手法だけで研究するのは困難なため、理論計算と実験の両方からアプローチする必要がある分野である。本稿では、密度汎関数理論を用い、様々な金属原子クラスターの特性(磁性、反応性、エネルギー貯蔵、融点、光学特性)の紹介、更に理論計算を用いたクラスターの構造決定方法を紹介する。また、実験によるクラスターの作成と解析方法および結果、計算結果との整合性などを紹介する。理論及び実験の両方から原子クラスターを理解することにより、私たちの知っている金属とは全く異なった材料の開発を可能にすることができ、それは金属の新しい未来の指針となることを期待する。

## 2. 原子クラスターの定義

クラスターの定義を辞書で調べると、“集合体”と定義さ

れている。つまり原子クラスターとは原子の集合体のことを意味している。しかしながら、“原子の集合体”といってもかなりあいまいな定義になってしまう。例えば酸素などの分子やナノ粒子も原子の集合体と定義することができるため、原子クラスターの定義をより厳密にしなければならない。では最初に、原子クラスターと分子はどう異なるのかを表1にまとめてみた。表1に示すように原子クラスターは分子と比べて多様な状態を持つことがわかる。また多数の原子クラスターは非常に高い反応性を持っており、真空または不活性環境で存在することが安定させる条件となる。更に異性体の数も多く、原子数が増えるにつれて異性体の数も急激に増えていく。構成する原子数も物質も多様なため、結合状態も多様である。例えば $C_{20}O_{10}$ のような想像もしないようなものも原子クラスターでは起こり得る。言い換えれば、分子は原子クラスターに含まれると言える。

原子クラスターとナノ粒子の違いを定義するのは実は難しい。図1はバルクの物性がサイズが小さくなるにつれてどのように変化していくかをグラフにしたものである。わかりやすい例として金を例にする。バルクの金は図1に示したように面心立方格子構造を持っている。このバルクの金のサイ

表1 原子クラスターと分子の違い。

	原子クラスター	分子
存在条件	真空又は不活性環境	大気中
異性体	多数	少数
原子数	多様	固定
結合状態	多様	イオン又は共有結合
構成原子	多様	固定

\* JSPS 特別研究員・PD, 北海道大学工学院工学研究科(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

\*\* 北海道大学特任教授; 工学院工学研究科

Atomic Clusters: Unveiling New Properties of Metal and Applying Them to Modern Engineering Applications; Keisuke Takahashi and Somei Ohnuki (Division of Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: *atomic cluster, density functional theory, global optimization, catalysis, magnetism, hydrogen storage, tailored materials*

2014年10月31日受理[doi:10.2320/materia.54.91]

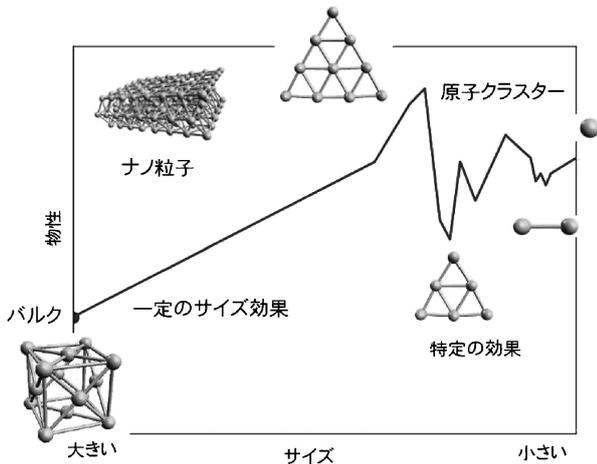


図1 サイズによるバルクから原子クラスターまでの物性変化. 原子モデルは金.

ズを小さくしていくと図1に示したようにナノ粒子となる。この時、ナノ粒子の物性は原子数に関係なく一定を保つ傾向にある。しかしながら、ある一定のサイズまで小さくなったとき、ナノ粒子の物性が原子数によって著しく変わる境界線がある。この境界線以降の物質を原子クラスターと定義する。この時原子クラスターの物性は原子数、構成物質及び構造に非常に強く依存するため、原子レベルでの理解が必要となってくる。例えばある原子数7個のクラスターは磁性を持っているが、原子数8個の時は磁性を持たないなど、原子数によって物性が変わる。しかしながら、現存の実験手法だけでは、原子クラスターの物性や構造を特定することが困難なため、第一原理計算などの理論計算を使つての研究が非常に重要になる<sup>(1)(2)</sup>。

このように原子クラスターはバルクやナノ粒子とは全く異なる物性を持っているため、材料の根本的な概念が覆ることすらありえる。例えば、導電体の金属が絶縁体になったり、磁性を持たないものが強磁性をもったり、不活性な材料が活性になったり、不透明なものが透明になったりすることが可能になってくる。そのため、原子クラスターの原子数、構成原子、そして構造を制御する実験手法が確立されれば、思いのままの材料を設計し生成することが可能になる。そうすることで原子クラスターは材料工学の分野において無限の可能性を導き出してくれる。

### 3. 構造決定

原子クラスターの構造の決定手法は現在3つ知られている。(1)手動で存在しえる構造を予測し密度汎関数理論<sup>(3)(4)</sup>で計算し安定したものを探す。(2)遺伝的アルゴリズム法<sup>(5)</sup>。(3)ベイシンホッピング法<sup>(6)(7)</sup>。(1)に関しては多大な労力を要し、原子クラスターの構造は非対称の構造のものも多く、すべての構造を予測するには限界がある。(2)の遺伝的アルゴリズム法は生物学の“遺伝”を元に開発されたものである。(3)のベイシンホッピング法は3つの手法の中で現在最も基底状態及び多数の準安定構造を予測するのに適した手法である。

ベイシンホッピング法は、現在原子クラスターの構造決定に最も多く用いられている方法であり、原子数が数百からなる原子クラスターの構造も見つけ出すことが可能となっている。ベイシンホッピング法の流れを下記に示した。

1. ランダムな構造を生成する。
2. 密度汎関数理論を用いてその構造を緩和させる。この時のエネルギーを  $E_0$  とする。
3. 緩和した構造を下記の2つの方法を用いて壊す。
  - (a)シェイク-全原子を同時にランダムに動かす。
  - (b)交換-ランダムに選ばれた2つの原子を交換する(特に元素が2個以上の時)。
4. 3.で壊した構造を2.と同様に緩和する。この時のエネルギーを  $E_1$  とする。
5. ここでモンテカルロ法とメトロポリス法を用い、 $E_1$  と  $E_0$  の評価をする。
  - (a)もし  $E_1 \leq E_0$  であれば  $E_1$  を受け入れる。
  - (b)もし  $E_1 \geq E_0$  であれば、メトロポリス法を用い  $e^{-\Delta E/kBT} \geq$  (ランダムに選ばれた0か1)の時  $E_1$  を受け入れる。
 いずれの場合も  $E_1$  を受け入れたとき、 $E_1$  を  $E_0$  と再定義する。
6. 2から5のステップを繰り返す(ステップが多いほど安定した構造を見つけ出す確立が高くなる)。
 

こうすることによって、常に安定した構造を自動で確実に見つけ出すことが出来る。

よりわかりやすくするため、ベイシンホッピング法の手順を図2に示した。それぞれの緩和後の極小の部分が“たらい(ベイシン)”の底のようで、それが次の極小へと跳ねているように見えるため、ベイシンホッピング法という呼び名がつけられた。

ベイシンホッピング法と密度汎関数理論を用いて得られた代表的な原子クラスター(金<sup>(7)</sup>、プラチナ<sup>(7)</sup>、ルテニウム<sup>(7)</sup>、鉄<sup>(8)</sup>)の構造を図3に示した。金クラスターはその高い反応性により触媒効果が期待されている原子クラスターである。基底状態の金の構造は特殊なもので2次元状態で三角形の形に向かって成長していくことがわかる。プラチナクラスターも金クラスターと同様に2次元状態の構造を持っているが、原子数が4個と9個の時は正方形になり、原子数が6個の時は三角形と不規則に成長することがわかる。さらに興味深いのは原子数が10個の時、3次元の構造をとることである。ルテニウムクラスターは原子数が8個のとき立方体になり、原子数が12個のときは立方体が2つ結合した構造になることがわかる。鉄クラスターにいたっては、原子数が4個のときから3次元の構造を持ち、対照的な構造を維持しながら成長することがわかる。このように原子クラスターは不規則に成長するため先に述べた大域的最適化手法を用いることが必須となる。また、合金クラスターもバルクやナノ粒子では考えられないような事象が起こりえる。例えばルテニウムと銅はバルクの状態では混ざり合うことはないが、ルテニウムと銅の合金クラスターは非常によく混ざり合う<sup>(7)</sup>。こ

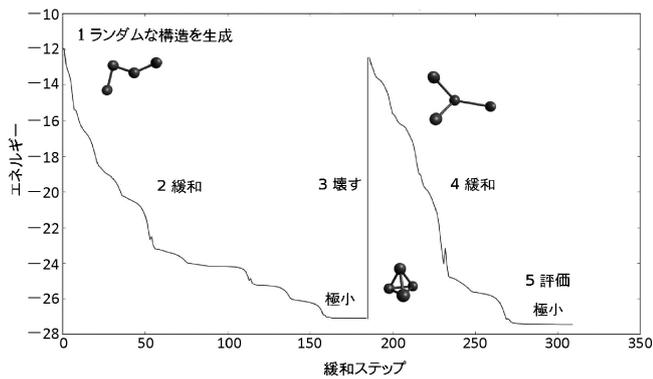


図2 ベイシンホッピング法の手順.

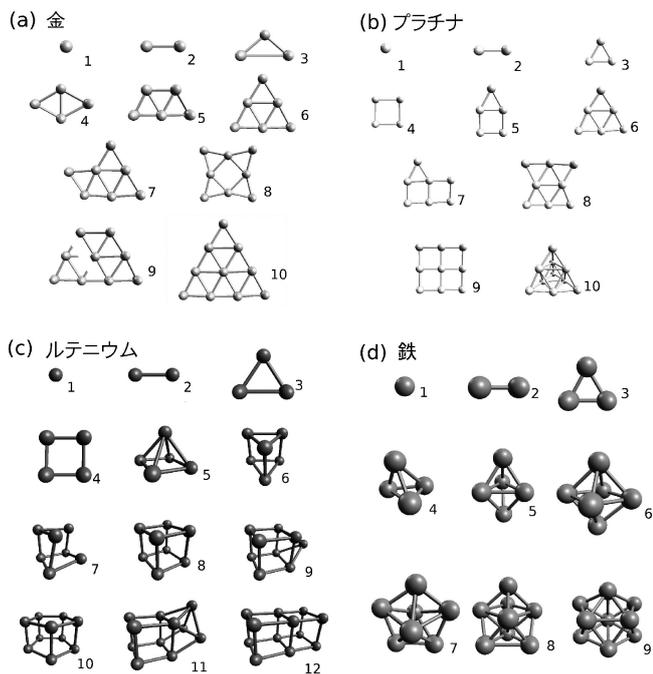


図3 基底状態の原子クラスター; (a)金<sup>(7)</sup>, (b)プラチナ<sup>(7)</sup>, (c)ルテニウム<sup>(7)</sup>, (d)鉄<sup>(8)</sup>.

のようにバルクで作出すことが不可能とされていた合金も原子クラスターを使うことによって作り出すことができる。そのため、特殊な物性を持つ合金クラスターの発見が期待される。

#### 4. 実験との比較

実験による原子クラスターの研究はここ10年で飛躍的に成長している。原子クラスターの生成には大きく分けて2つの方法がある。1つはレーザーアブレーションを用いて金属の一部を飛ばし、それを分子線の中に閉じ込めて分析する方法である。2つ目はコロイドからの生成である。コロイドの利点は原子数の制御が比較的容易であることがあげられるが、生成された原子クラスターは気体状態ではないので、基板上に担持した原子クラスターとなる。そのため、気体状態の原子クラスターの分析には前者のレーザーアブレーション

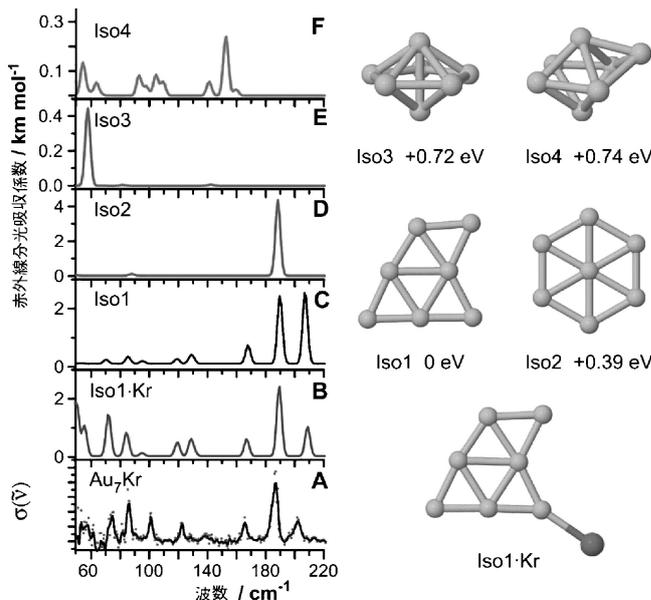


図4 (A)赤外線分光法によるAu<sub>7</sub>に対するスペクトル, (B)密度汎関数理論計算による基底状態のAu<sub>7</sub>とAu<sub>7</sub>の異性体(C-F)<sup>(9)</sup>.

が用いられることになる。

気体状態の原子クラスターの理論計算と実験の比較は下記のような実験手法によって行われることが多い。一番多い例は赤外分光法を使った方法である<sup>(9)</sup>。密度汎関数理論を用いて計算した振動準位とレーザーアブレーションで生成した原子クラスターを分子線内に閉じ込め赤外分光法を用いて測った振動準位を比べると、どのような形の原子クラスターが実験によって生成されたかを理解することができる。もちろん構造決定した原子クラスターの物性は密度汎関数理論によって明らかにすることができる。図4は金クラスターの原子数が7の時(Au<sub>7</sub>)の密度汎関数理論計算と実験の比較である。図3(a)に示したようにAu<sub>7</sub>は三角形に金原子が1個ついた様な構造をしている。実験上クリプトンの単原子が不純物としてついていているため、Au<sub>7</sub>Krの実験と理論計算の振動準位を比べた。準安定なAu<sub>7</sub>も生成されている可能性があるため、異性体のAu<sub>7</sub>(図4(C-F))の理論計算の振動準位も求める。図4(A)と(B)で比べると、振動準位が一致しているのがわかる。このように理論計算と実験を併用することで原子クラスターの構造を明らかにすることができる。

赤外線分光法他に光電子分光を用いることによって理論計算と実験との電子親和力を比較することも可能である<sup>(7)(10)</sup>。図5(a)はスズクラスターの実験<sup>(10)</sup>と密度汎関数理論計算<sup>(7)</sup>の電子親和力をグラフ化したものである。図5(a)の示すように、実験と理論計算は似た傾向を示すことがわかる。それに対応する基底状態のスズクラスターの構造は図5(b)に示している。このように電子親和力からもクラスターの構造決定をすることができる。

図4と図5で示した金クラスターとスズクラスターは気体状態における原子クラスターの構造分析であるが、近年の収差補正透過型電子顕微鏡の急速な発展により基板上に担持

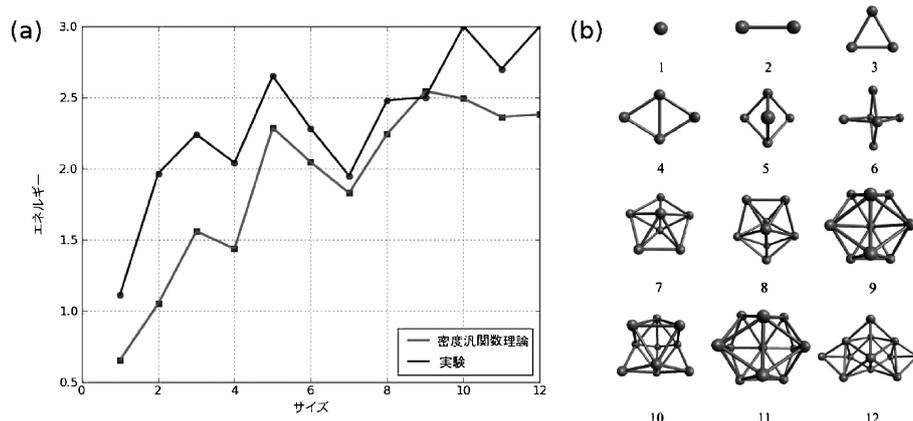


図5 (a)スズクラスターの電子親和力の実験<sup>(10)</sup>と(b)密度汎関数理論計算<sup>(7)</sup>による比較, またそれに対応する(b)スズクラスター原子数1個から12個の基底状態の構造<sup>(7)</sup>.

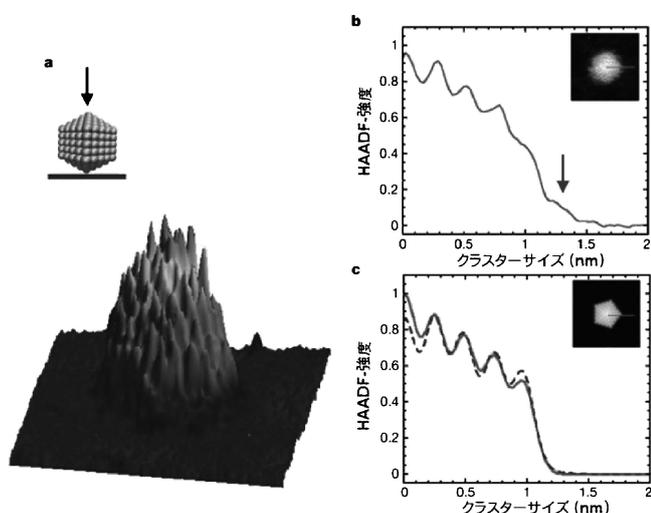


図6 (a) Au<sub>309</sub> のモデル, (b) Au<sub>309</sub> の走査型透過電子顕微鏡による暗視野像(矢印はサイズを示している), (c)シミュレーションによる Au<sub>309</sub> の走査型透過電子顕微鏡による暗視野像<sup>(11)</sup>.

した原子クラスターの解析が可能となってきた。例えば Au<sub>309</sub> の構造は理論計算の結果と透過型電子顕微鏡の結果が一致するのが図6に示されている<sup>(11)</sup>。原子クラスターはスパッタリングによりアモルファス上の炭素上に吸着させることができる<sup>(12)(13)</sup>。原子数の確認には飛行時間質量分析計を用いることによって原子数の特定をする<sup>(14)</sup>。図6に示された通り、理論計算と透過型電子顕微鏡の解析で Au<sub>309</sub> の構造一致が確認された。このように近年の実験の急速な追いつきにより、原子クラスターは理論上の議論から現実世界での応用につながりつつある。今後の実験の更なる発展に期待したい。

## 5. 原子クラスターの物性

原子クラスターはバルクやナノ粒子とは全く異なる物性を持っているため、いままでに想像すらできなかった未知の物性が眠っていると考えられる<sup>(15)</sup>。ここでは様々な原子クラ

スターの物性について、特に磁性、反応性、エネルギー貯蔵特性、融点、光学特性を最近の研究も含め紹介していく。

### (1) 磁性

磁性は現代社会において最も重要な地位を占めている。磁性を応用したものには、ハードディスク、核磁気共鳴画像法(通称MRI)や電気モーターなど分野を越えて扱われている。磁性の起源は対を持たない電子のスピンである。周期表を見てみると半分の元素は少なくとも1つの不対電子を持っていることがわかる。しかしながら、実際に強磁性を持つものは、鉄、コバルト、ニッケル、ガドリニウム、ジスプロシウム等の限られた元素だけである。その他の磁性を持つものは常磁性や反磁性を持っている。さらに、上記の5つの強磁性を持つ元素はバルクの状態になると周りの原子と結合状態を作るため単体の原子よりかなり小さい強磁性になってしまう。例えば単体の鉄原子はd軌道上に4つの不対電子があるため磁気モーメントは $4.0 \mu_B$ と非常に強い強磁性を持っている。しかし、体心立方格子内の鉄原子は1個あたり約 $2.2 \mu_B$ とほぼ半減してしまう。そのため、様々な金属と合金を作ることで、より強い強磁性を持つ材料の研究が現在もなされている。特にネオジム磁石(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B)の発見は非常に大きな影響をもたらした。密度汎関数理論計算で計算するとネオジム磁石内のネオジム原子は $3.1 \mu_B$ を持ち、鉄原子は $2.1 \mu_B$ から $2.9 \mu_B$ の磁気モーメントを有している<sup>(16)</sup>。しかしながらネオジムはレア・アース金属であり、その希少性からネオジム磁石に代わる磁石が必要となってくる。また、もしネオジム磁石より更に強い強磁性の磁石が発見されれば、今より大容量の記憶が可能なハードディスクの開発が可能となってくる。それゆえに、さらなる強磁性材料が今後必要となってくる。

磁性の強さは周囲の元素との結合状態、原子間距離、更に次元に依存する<sup>(17)</sup>。例えば原子間距離が短く、共有結合を作っていれば、不対電子の数が減るため、結果として弱い磁性になる。また、2次元の構造は3次元の構造より強い磁性を持っている。その理由は1原子あたりの周囲の原子数が2次元の状態のほうが少ないため、結果として結合に使われる

不対電子の数が少なく、強い磁性を持ちやすい傾向にある。それゆえに、原子クラスターはバルクやナノ粒子と比べて強い磁性が起りやすいといえる<sup>(18)(19)</sup>。また、バルクで常磁性であるバナジウムやロジウムは、原子クラスターでは強磁性になるなど磁性の性質までもがバルクとは異なることさえある<sup>(20)-(22)</sup>。さらにマンガンに関しては、バルクでは一般的に反磁性だが、原子数が7個の時には強磁性と、原子数が1個異なるだけで全く真逆な磁性を持つこともある<sup>(23)</sup>。

異性体のなかでも異なる磁性を持つことがある。原子クラスターは多数の異性体が存在することで知られているが、ここで言う異性体とは原子数が同数であるが、構造が異なることを表している。代表的なのがLi<sub>4</sub>クラスターである。図7(a)に示したようにLi<sub>4</sub>クラスターは四面体の構造が基底状態であるが、図7(b)のような準安定な正方形の異性体が存在する。この時のそれぞれの磁気モーメントを見ると更に興味深いことがわかる。Li<sub>4</sub>クラスターが四面体の時、頂点のスピンは下に向いているが底の3原子のスピンは上を向いている。そのため一組の電子が対を作り磁性がなくなり、結果的に四面体のLi<sub>4</sub>は2.00 μ<sub>B</sub>の磁気モーメントを持つ強磁性であることがわかる。しかしLi<sub>4</sub>クラスターが正方形の構造を持つとき、2原子のスピンの向きが上を向き、他の2原子のスピンは下を向いている。それによって、それぞれ電子対を作り、磁気モーメントが0となり、反強磁性であることがわかる。このように異性体の中には真逆の磁性を持つものもあるため、基底状態の磁性だけでなく準安定の原子クラスターの磁性に着目することが重要である。

先に述べたように現時点で最も強い磁性を持つ材料はネオジム磁石であるが、それと同等かそれ以上の磁性を持つ原子クラスターがある。鉄クラスターの磁気モーメントを図8に示した。図8(a)は鉄クラスターの原子数が25個から700個までの120 Kでの磁気モーメントの実験データを示している<sup>(18)</sup>。図8(a)が示すようにバルクの磁気モーメントと比べて鉄原子数25個から300個の時、かなり高い磁気モーメントを示している。図8(b)は密度汎関数理論計算で鉄クラスターの原子数が2個から9個の磁気モーメントである。実験結果同様、原子数が2個から9個の時、極めて高い磁気モーメントを示していることがわかる。特に原子数が1つ変わるだけで磁性も変化し、磁性の変化も一定ではないことがわかる。もちろん応用するには様々な問題があるが、単純な気体状態の鉄クラスターの磁性をみるかぎりネオジム磁性と同

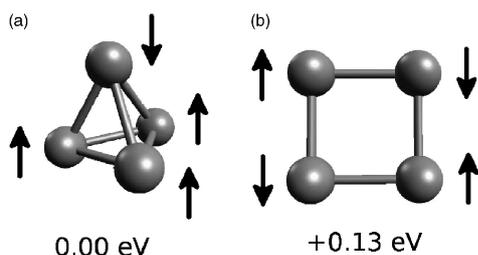


図7 Li<sub>4</sub>クラスターの(a)基底状態構造、(b)準安定の異性体。

様且つそれ以上の磁気モーメントを持っていることがわかる。このように、バルクの状態では強磁性のもつ物質は鉄、コバルト、ニッケル、ガドリニウム、ジスプロシウム等の限られた元素だけであるが、原子クラスターの磁性を原子数単位で探ることによって強磁性材料が大量に発見されることが期待される。

## (2) 反応性

原子クラスターのもう1つの重要な物性に反応性がある。一般に物質が活性化する因子の1つに表面積がある。物質の表面積と体積の比で表面積が大きいほど物質は活性化される。原子クラスターはバルクやナノ粒子と比べて、この表面積比が圧倒的に大きいため、より活性化される<sup>(24)</sup>。代表的な例として金クラスターがある。バルクの金は不活性であるが、特定のサイズの金の原子クラスターは非常に活性であり触媒としての効果が期待されている<sup>(25)</sup>。このように、バルクの状態では不活性なものが、原子クラスターでは活性化になることがある。そのため、現在使用されているプラチナなどの高価な触媒も、安価な元素の原子クラスターに置き換えることも可能となりえる。原子クラスターの反応性をさらに向上させるために、合金クラスターにすることが効果的ということが知られている<sup>(26)</sup>。例えばルテニウムクラスターは様々な水素化反応で効果的な触媒効果を持つことで知られているが、スズとの合金クラスターを作ることで触媒効果が劇的

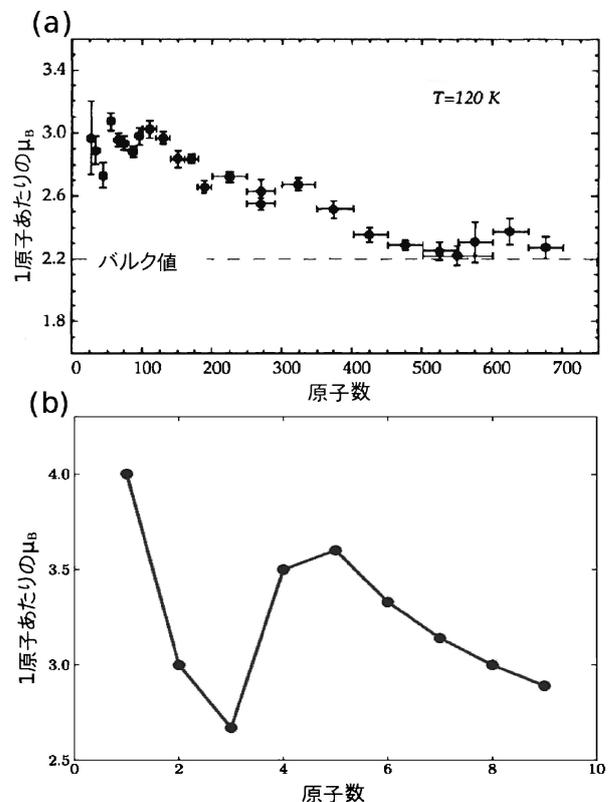


図8 (a)実験による120 Kでの原子数が25個から700個の鉄クラスター磁気モーメント<sup>(18)</sup>。理論計算による原子数が1個から9個の鉄クラスター磁気モーメント。

に向上することが示されている<sup>(27)</sup>。この他にもコア・シェルクラスターという研究も行われている。例えば  $\text{Al}_{13}$  クラスターを  $\text{Pt}_{42}$  で覆うことによってプラチナの酸素還元反応が飛躍的に向上するという実験結果が示されている<sup>(28)</sup>。このように単純に合金クラスターにするだけではなく、コア・シェル構造の合金クラスターの生成など構造に変化を加えることによって反応性を更に向上させる可能性を秘めている。

### (3) エネルギー貯蔵特性

原子クラスターは水素貯蔵材料としての大きな可能性を持っているが、理論計算上で原子クラスターの水素貯蔵特性は予測できるが、実験のほうが追いついていないというのが現状である<sup>(29)</sup>。例えば一般的にバルクの鉄は水素と反応しないが、鉄クラスターは水素に対してとても活性することが実験により知られている<sup>(30)</sup>。更に最近の研究で、鉄の原子クラスターは大量の水素を吸着し、安定した鉄の水素化物が原子クラスターとして存在するという予測が理論計算から図9に示されている<sup>(8)</sup>。鉄が原子クラスターの時、水素を大量に吸着するという、バルクとは正反対の現象が起こりえる。また、最近の研究でチタン鉄合金クラスターはバルクのチタン鉄同様、常温で水素を吸蔵および放出ができ、さらにバルクと比べて6倍の水素を吸蔵することが明らかになった<sup>(31)</sup>。鉄やチタン鉄クラスターなどの遷移金属クラスター及び合金クラスターはバルクでは想像も出来ないほどの水素貯蔵量を誇ることが予測される。

### (4) 融点

原子クラスターはバルクと違う融点を持っていることが明らかになってきた。一般的に材料の融点はナノ粒子や、バルクと比べて小さくなることが知られている<sup>(32)</sup>。しかし、数多くの原子クラスターの融点はバルクの状態より低いという結果が示されている<sup>(33)</sup>。もちろん原子クラスターの融点は原子数によってかなりのばらつきがあることもわかっている。ところがガリウムクラスターはバルクのガリウムと比べて約250度ほど高い融点を示している<sup>(34)</sup>。今後バルクの状態より融点が高くなるクラスターがまだ他に見つかるのではないかと期待される。

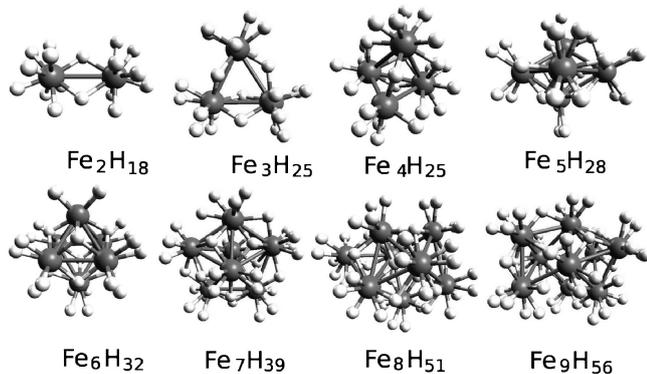


図9 原子数2個から9個の鉄クラスターの水素化物<sup>(8)</sup>。原子コード：鉄-黒色、水素-白色。

### (5) 光学特性

物質の光学特性はバンドギャップによって決定されるが、原子クラスターは原子数や構造によって様々なバンドギャップを持っている。例えば金クラスターは更に合金クラスターにすることによってバンドギャップを制御することも明らかになっている。更にシリカクラスターに対し金原子を加えることによってシリカクラスターのバンドギャップが縮まり、赤外線を吸収できることが示された<sup>(35)</sup>。また、金クラスター自体は光の吸収を抑えることができるため、全光リミッターとしての応用が期待されている<sup>(36)</sup>。このようにバルクとは違った光学特性も原子クラスターではみることが可能である。

## 6. 原子クラスターの担持

原子クラスターの構造と特性を維持するために様々な基盤が試されたが、炭素をベースにした材料が原子クラスターの物性や構造を保持するということが近年わかってきた<sup>(37)</sup>。更に密度汎関数理論計算によるスクリーニングの結果、2次元材料であるグラフェン<sup>(38)</sup>が原子クラスターを保持するのに適した材料であることが示された<sup>(37)</sup>。しかし、単層グラフェンは炭素原子1層からなる材料のため、グラフェンを担持しなければならない。近年の研究で、単層グラフェンは銅基盤上で安定し、大量生産に適しているという観点から銅はグラフェンの担持に用いられる<sup>(39)</sup>。図10は銅基盤上に単層グラフェンを担持し、鉄クラスターと水素化した鉄クラス

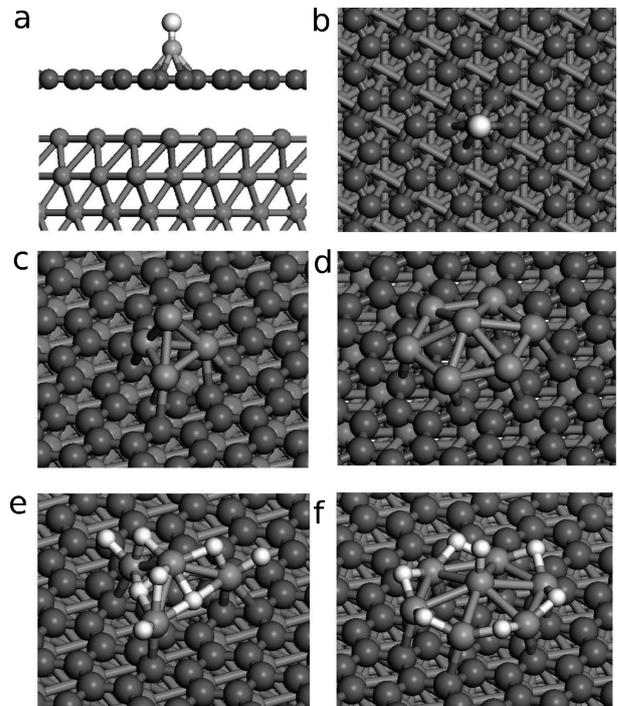


図10 銅基板上の単層グラフェン上の(a) FeH(横から) (b) FeH(上から) (c)  $\text{Fe}_4$  (d)  $\text{Fe}_7$  (e)  $\text{Fe}_4\text{H}_8$  (f)  $\text{Fe}_7\text{H}_7$ 。原子コード：水素-白、鉄-灰色、炭素-黒、銅-黒<sup>(37)</sup>。

