

【1】

講義概要

【到達目標】

クラスターの構造・基礎物性の理解を通して、ナノ物質の機能発現の起源に迫る。

【授業概要】

原子や分子が会合したクラスターの構造や物性を解明することは、凝縮相での諸現象の微視的な理解を深めるだけでなく、機能性ナノ物質を開発するための合理的な設計指針を与える。本講義では、さまざまな独創的な実験方法を通して確立されつつあるクラスター科学の基礎から、近年急激な進展をみせるナノ物質化学の最先端までを概説する。

【内容】

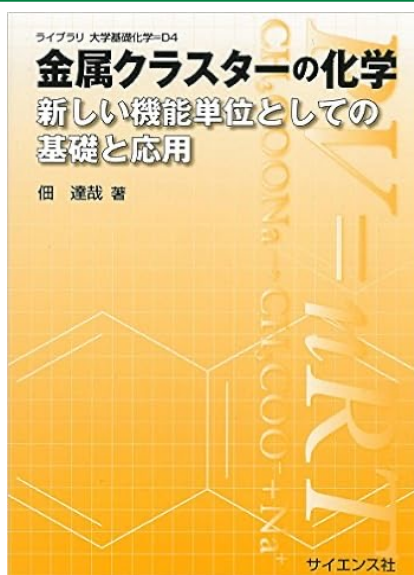
- §1. 孤立金属クラスター
- §2. 安定化金属超原子：精密合成と構造評価
- §3. 安定化金属超原子：物性

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

1

【2】

参考書



京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

2

【3】

§1. 孤立金属クラスター

1.1. 研究の動機

1.2. 一般的特徴

1. 幾何構造
2. 電子構造
3. まとめ

1.3. 研究事例

1. 実験方法
2. 安定性
3. 電子構造
4. 幾何構造
5. 化学反応性
6. その他（融点、磁性）

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

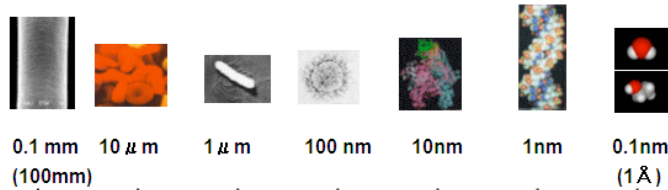
3

【4】

クラスターとは？

1.1. 研究の動機

髪の毛 赤血球 大腸菌 ウイルス タンパク質 DNA 分子 原子



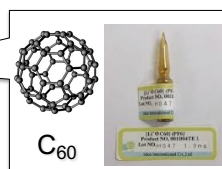
ファンデルワール He, Ne, Ar, Xe, ...

水素結合 H₂O, CH₃OH, ...

共有結合 C, Si, ...

イオン結合 NaCl, ...

金属結合 Au, Pd, ...



京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

4

【5】
1.1. 研究の動機

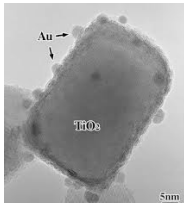
金属ナノ粒子

Lycuurgus Cup (リュクルゴスの杯)



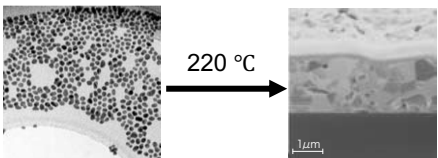
大英博物館収蔵
1,600年前古代
ローマ時代

ナノ触媒 春田ゴールドHPより



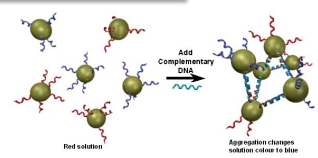
金をナノ粒子化することで、低温酸化触媒として機能

電子材料・無電解メッキ ハリマHPより



220 °C
低温焼成で金属並みの伝導度達成

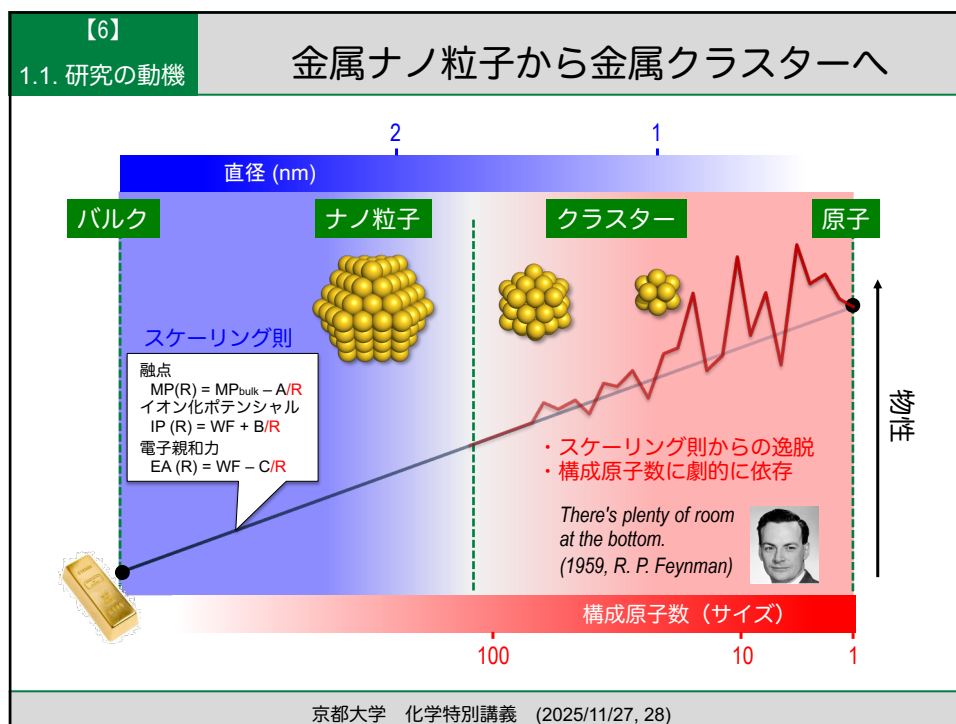
DNAセンシング



DNAセンシング
近赤外光イメージング
フォトサーマル治療

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

5



6

【7】
1.1. 研究の動機

真空中に孤立した金属クラスター

【動機】

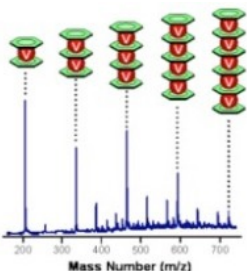
1. 金属クラスター固有の性質やサイズ依存性の理解
2. 新しいナノ物質の探索
3. クラスターを利用した物質開発の設計指針の構築

Metcars



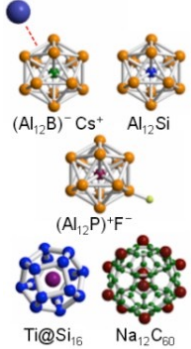
Ti_8C_{12}

多層サンドイッチ



Mass Number (m/z)

多成分複合クラスター



$(\text{Al}_{12}\text{B})^- \text{Cs}^+$ Al_{12}Si
 $(\text{Al}_{12}\text{P})^+ \text{F}^-$
 $\text{Ti}@\text{Si}_{16}$ $\text{Na}_{12}\text{C}_{60}$

A.W. Castleman, Jr.
慶應大・茅幸二、中嶋敦

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

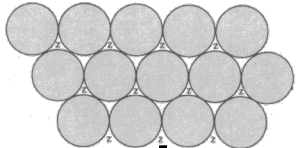
7

【8】
1.2. 一般的特徴

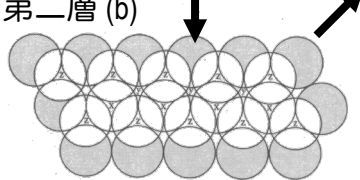
幾何構造

最密充填構造

第一層 (a)



第二層 (b)



第三層の位置

Xの場合 (ababab...)
 六方最密充填
hexagonal closed-packed structure

yの場合 (abcabc...)
 立方最密充填
cubic closed-packed structure
 面心立方
 face-centered cubic structure

最近接原子数 = 12.

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

8

【9】 幾何構造

1.2. 一般的特徴

切頭による安定化

fccナノ結晶
(最密充填構造)

切頭
truncation

立方八面体
cuboctahedron

典型的な構造モデル

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

9

【10】 幾何構造

1.2. 一般的特徴

【1】 表面積の割合が大きい

立方八面体の場合

クイズ1
空欄を埋めよ。

シェル数 n	1	2	3	4	5
内部の原子数	1	13	55	147	309
表面原子数	12	42	92	162	252
全原子数	13	55	147	309	561
表面原子の割合 (%)	92	76	63	52	45
金の場合の粒径 (nm)	0.8	1.3	1.8	2.3	2.8

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

10

【11】
1.2. 一般的特徴

幾何構造

【2】配位不飽和度が大きい

中心
12配位(配位飽和)

多種多様な
配位不飽和な
サイトの出現

面内A
面内B

コーナー
エッジ

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

11

【12】
1.2. 一般的特徴

幾何構造

クイズ 2 下線部、空欄を埋めよ。

面内A コーナー 面内B エッジ

	13	55	147	309	561
全原子数	13	55	147	309	561
内部の原子数 (12)	1	13	55	147	309
コーナー原子数 (5)	12	12	12	12	12
エッジ原子数 (7)	—	24	48	72	96
面内A原子数 (8)	—	6	24	54	96
面内B原子数 (9)	—	—	8	24	48
平均配位数	5.5	7.9	9.0	9.6	10.1

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

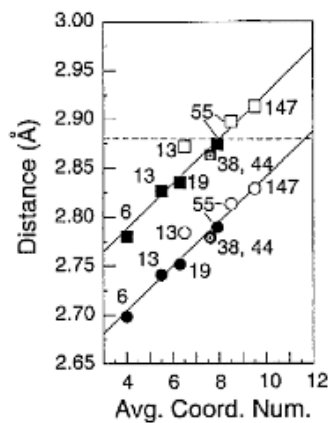
12

【13】

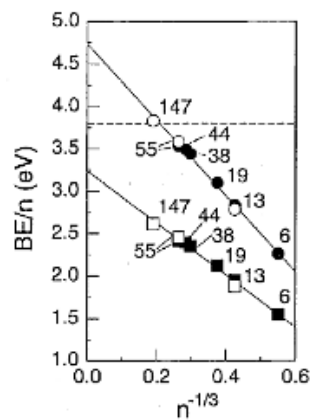
1.2. 一般的特徴

幾何構造

結合距離の低下



結合エネルギーの低下

O.D. Haberen, et al., *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 5189.

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

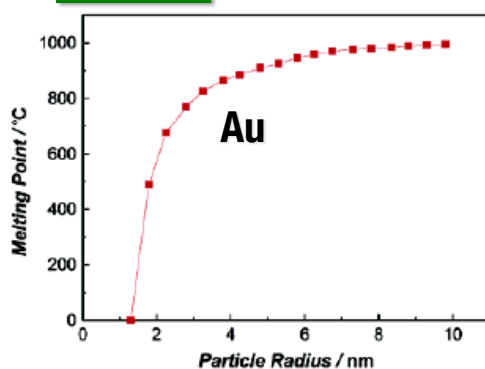
13

【14】

1.2. 一般的特徴

融点の低下

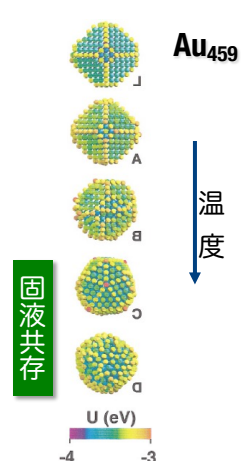
融点の低下



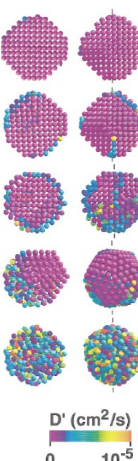
クイズ 3

クラスターはどこから融解し始めるか？なぜか？

ポテンシャルE



拡散係数

C.L. Cleveland et al. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2036 (1998)

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

14

【15】

1.2. 一般的特徴

構造異性体

異性体の出現

魔法数自体は共通

立方8面体
cuboctahedron

最密充填

M_{13} M_{55}

正20面体
icosahedron

非最密充填

5回対称性

M_{13} M_{55}

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

15

【16】

1.2. 一般的特徴

構造の揺らぎ

構造異性体の出現・構造ゆらぎ

A: 切頭五角十面体 多重双晶

B: 切頭八面体

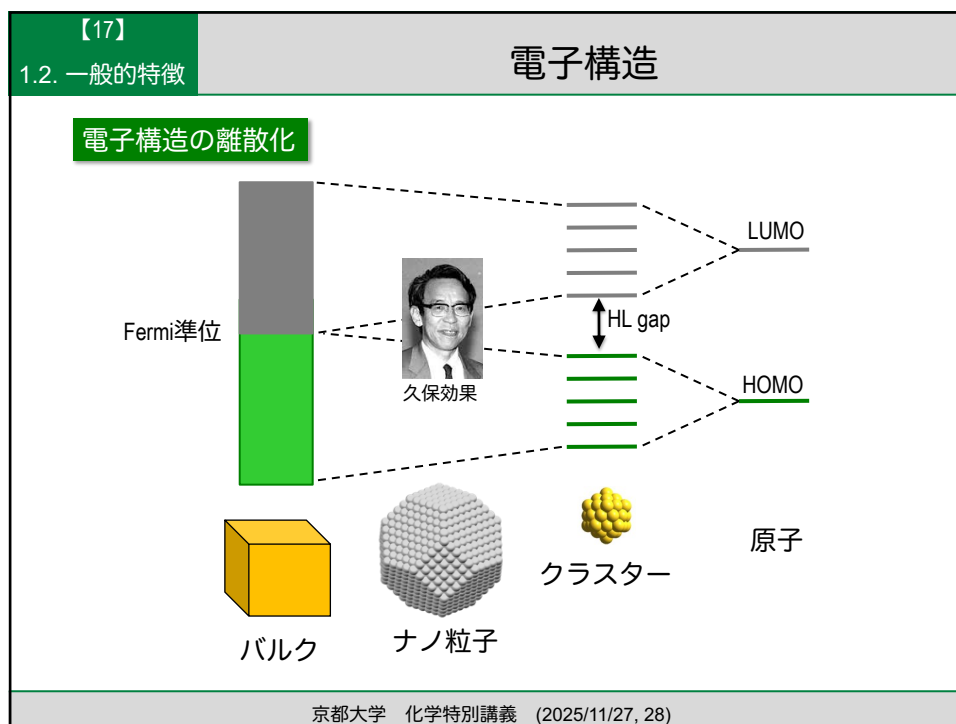
C: 双晶切頭八面体

D: 正二十面体 多重双晶

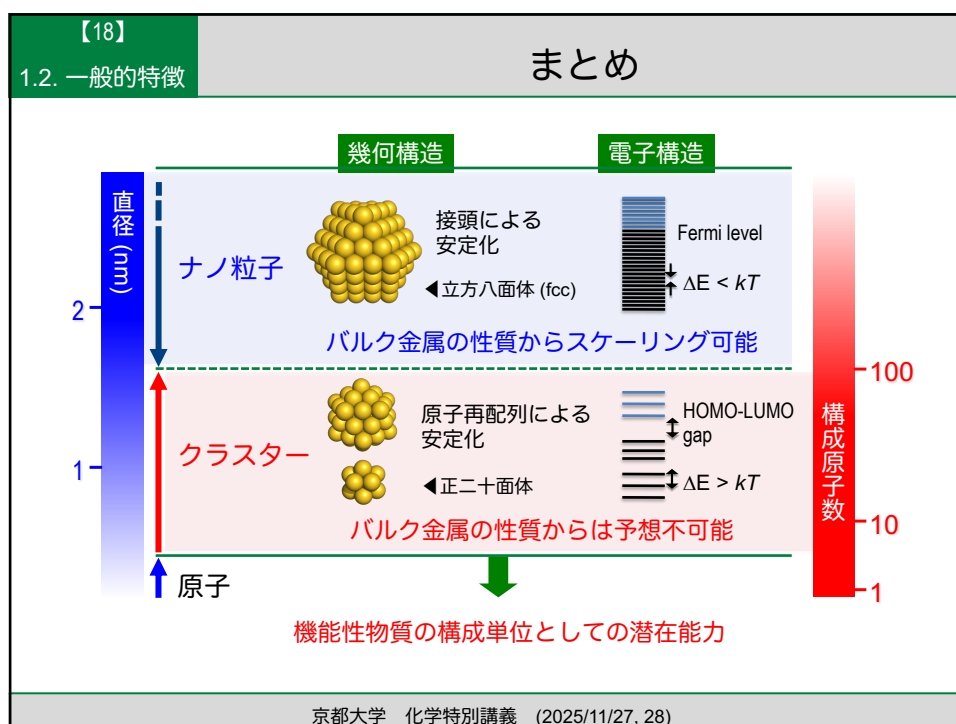
S. Iijima and T. Ichihashi, Phys. Rev. Lett. 56, 616 (1986).

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

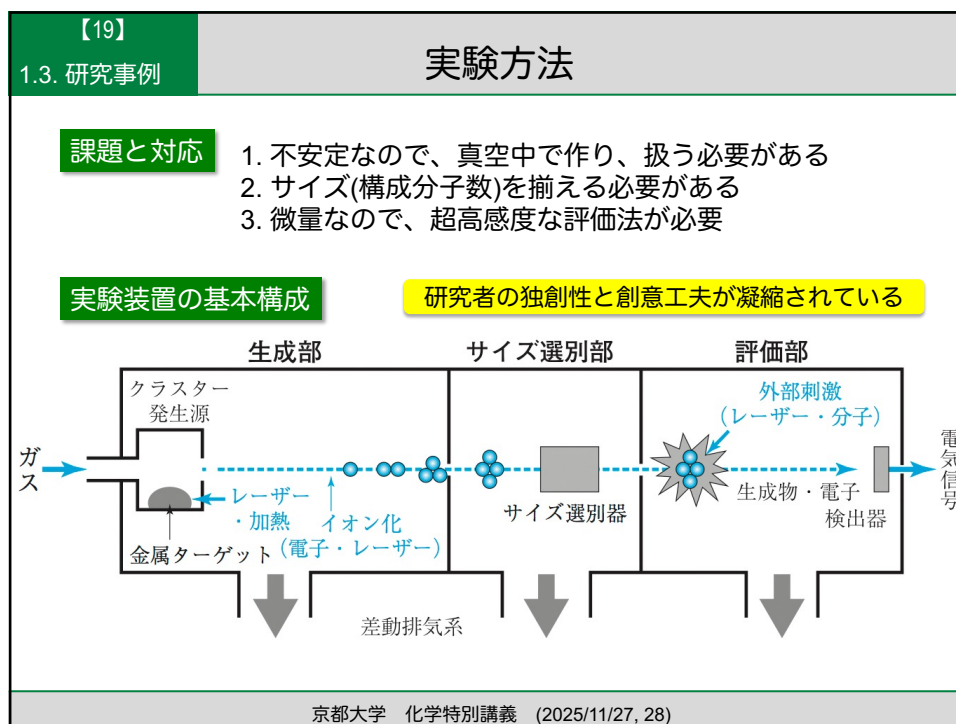
16



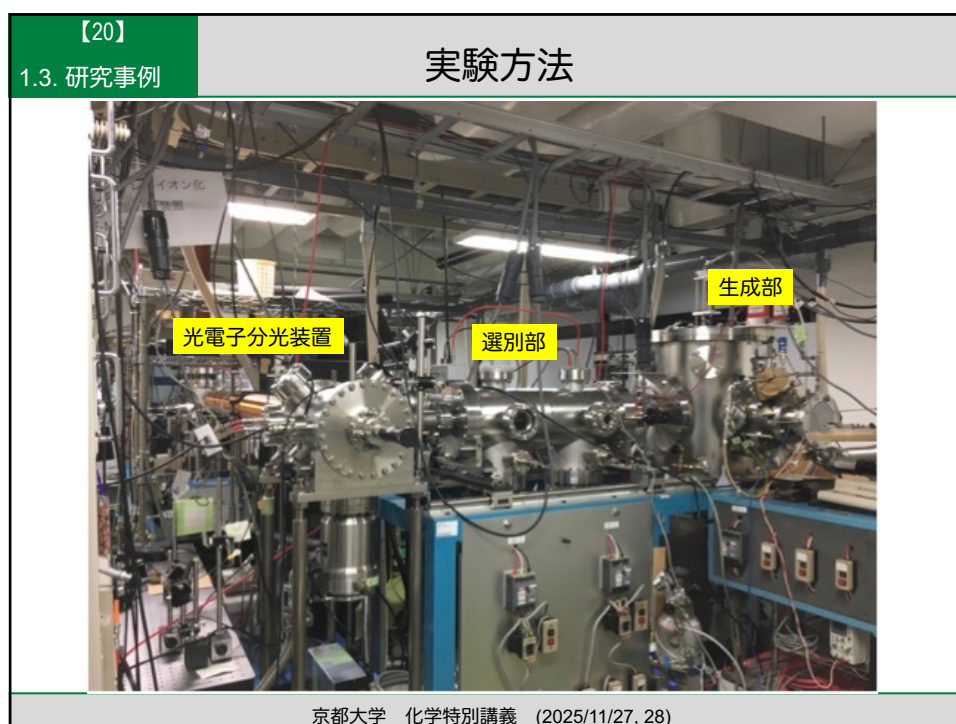
17



18



19



20

【21】

1.3. 研究事例

実験方法：生成

ガス中凝集法
Gas aggregation method

ヒーター
Melt
Heat shields
金属試料
熱電対

K. Sattler, et al. Phys. Rev. Lett. 45, 821 (1980).
T.P. Martin, et al., J. Chem. Phys. 90, 6664 (1989).

低沸点金属：ナトリウム (mp 98°C) など

レーザー蒸発法
Laser ablation method

パルスレーザー光
パルスバルブ
成長室
高圧ガス (He, 10atm)
金属ターゲット (ディスク, ロッド状)

R.E. Smalley
ノーベル化学賞 (C60の発見)

V.E. Bondybey, et al., J. Chem. Phys. 76, 2165 (1982).
R.E. Smalley, Laser Chem. 2, 167 (1983).

高沸点金属：金 (mp 1064°C) など

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

21

【22】

1.3. 研究事例

魔法数の起源

電子シェルモデル

(a) Counting rate vs. N

(b) $\Delta(N+1) - \Delta(N)$, eV vs. N

Knight et al PRL 52, 2141 (1984)

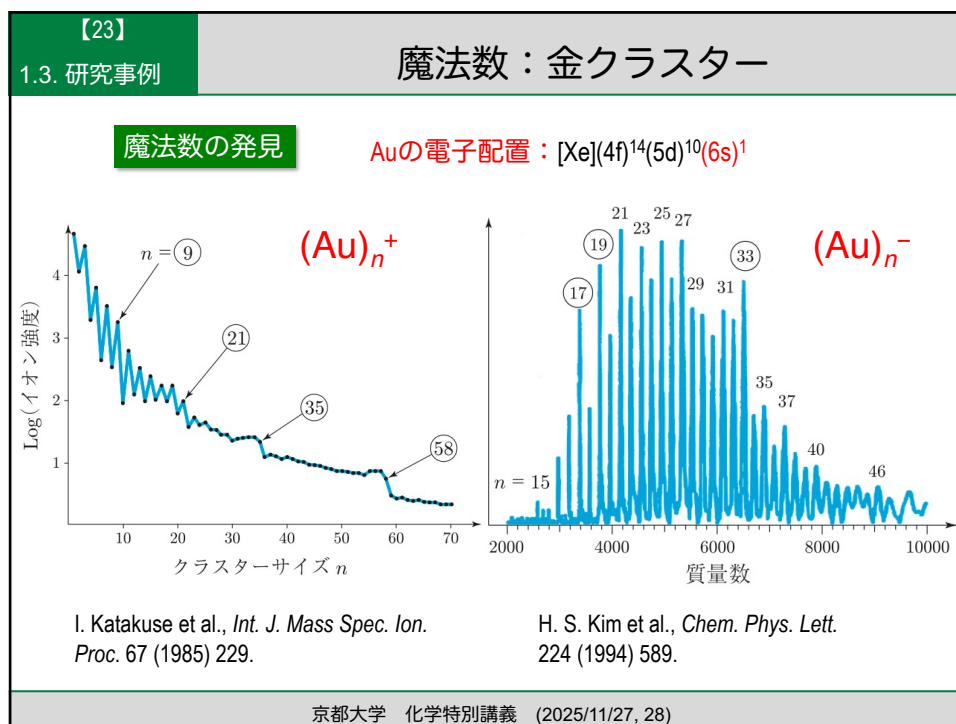
Naの電子配置：[Ne](3s)¹

n	調和振動	中間	井戸型	(v, l)
6	168	156	156	2g
5	112	138	138	3p
4	70	112	106	1f
3	40	92	92	2f
2	20	70	68	3s
1	8	40	40	1h
0	2	20	20	2d
		16	16	1g
		8	8	2s
		4	4	1f
		2	2	1d
				1p
				1s

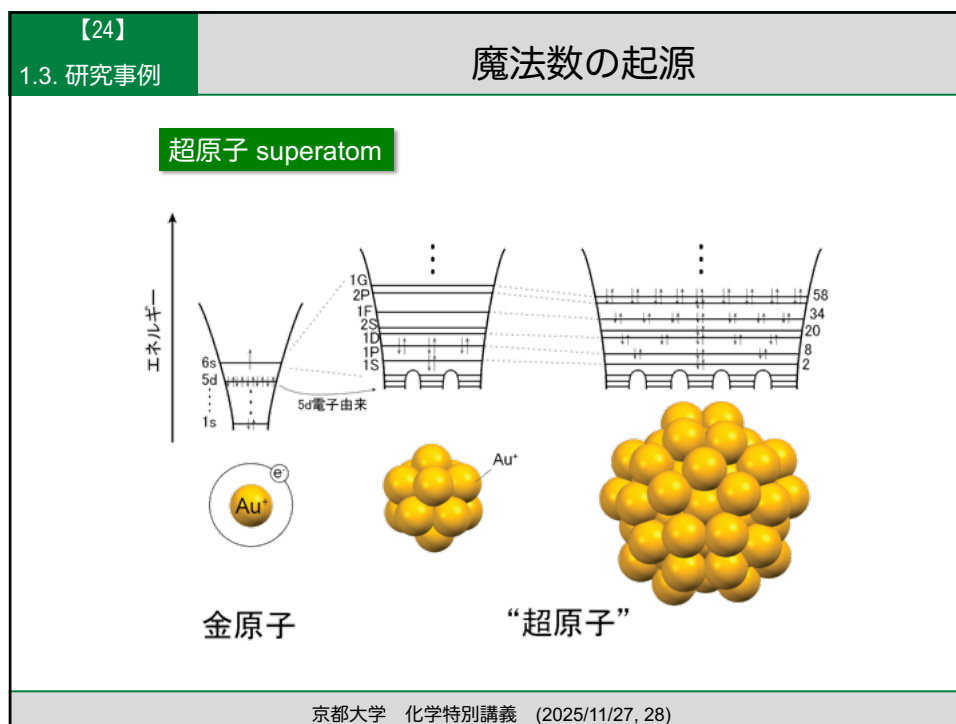
de Heer, Rev. Mod. Phys. 65 1993 611

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

22



23



24

【25】

1.3. 研究事例

Superatoms (超原子) とは?

はじめての提案

Superatom: A Novel Concept in Materials Science
H. Watanabe and T. Inoshita
Optoelectronics, **1986**, 1, 33.

電子ドナーを含む球状コア

電子親和力の大きいマトリックス

量子化された準位

E_c

電子配置の模式図

M殻(1): 価電子

L殻(8)

K殻(2)

原子核

Na: [Ne](3s)¹

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

25

【26】

1.3. 研究事例

電子親和力と魔法数の関係

電子シェルモデルの実証

イオン強度 (任意単位)

Au_n^-

電子親和力 (エレクトロンボルト)

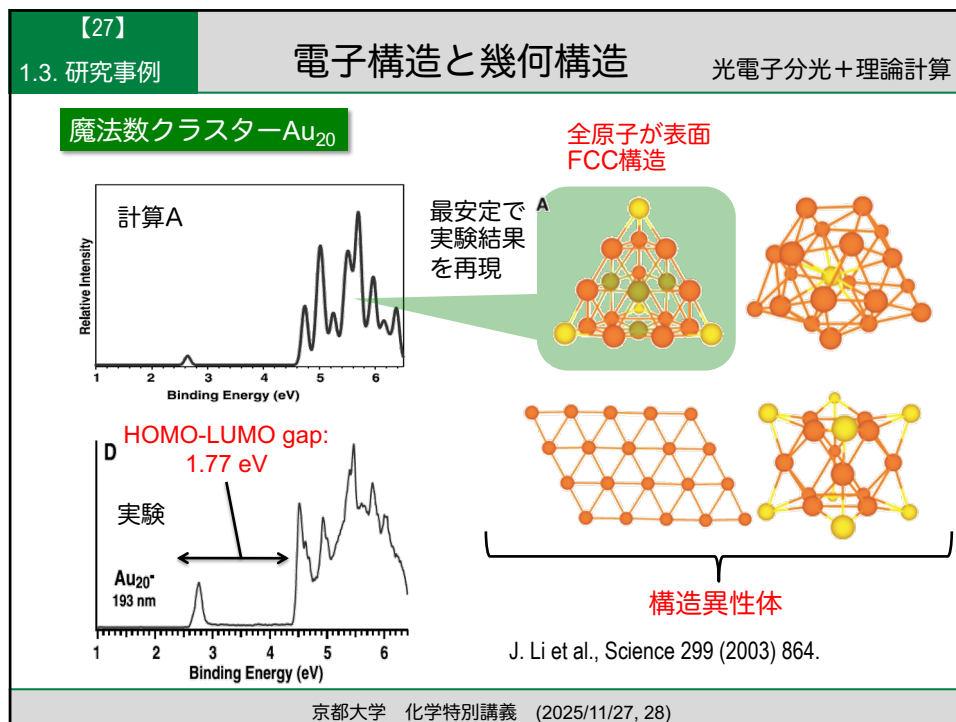
Au_n

クラスターサイズ, n

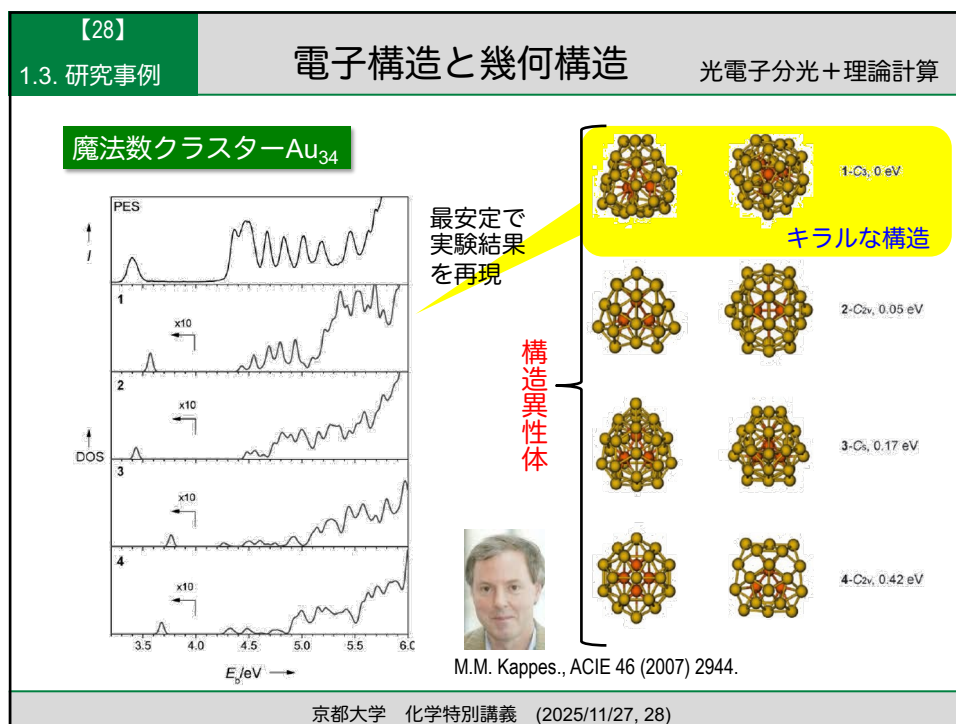
魔法数クラスターは電子親和力が小さい。

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

26



27



28

【29】

1.3. 研究事例

電子構造と幾何構造

光電子分光 + 理論計算

魔法数クラスター Au_{58}

C

D

E

F

$\text{Au}_1 + \text{Au}_{11}$

Au_{46}

球状の電子の入れ物

W. Huang et al., ACS Nano 2 (2008) 897.

R. Ouyang, Y. Xie, D. Jiang, Nanoscale 7, 14817 (2015).

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

29

【30】

1.3. 研究事例

電子構造と幾何構造

光電子分光法 + 理論計算

Au_{55}

立方8面体モデル

10面体モデル

正20面体モデル

モースモデル

グルーモデル

サットンチェンモデル

実験

binding energy [eV]

幾何構造

相対的安定性 (eV)

1.56

1.51

0.74

0.18

0.16

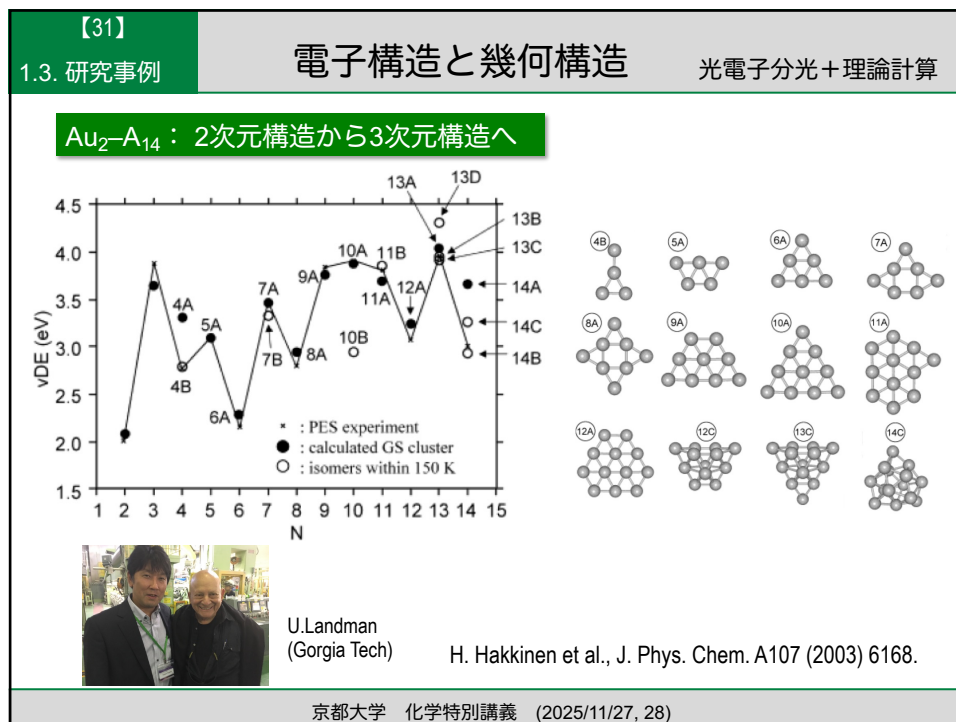
0.00

Au_{55} はアモルファス

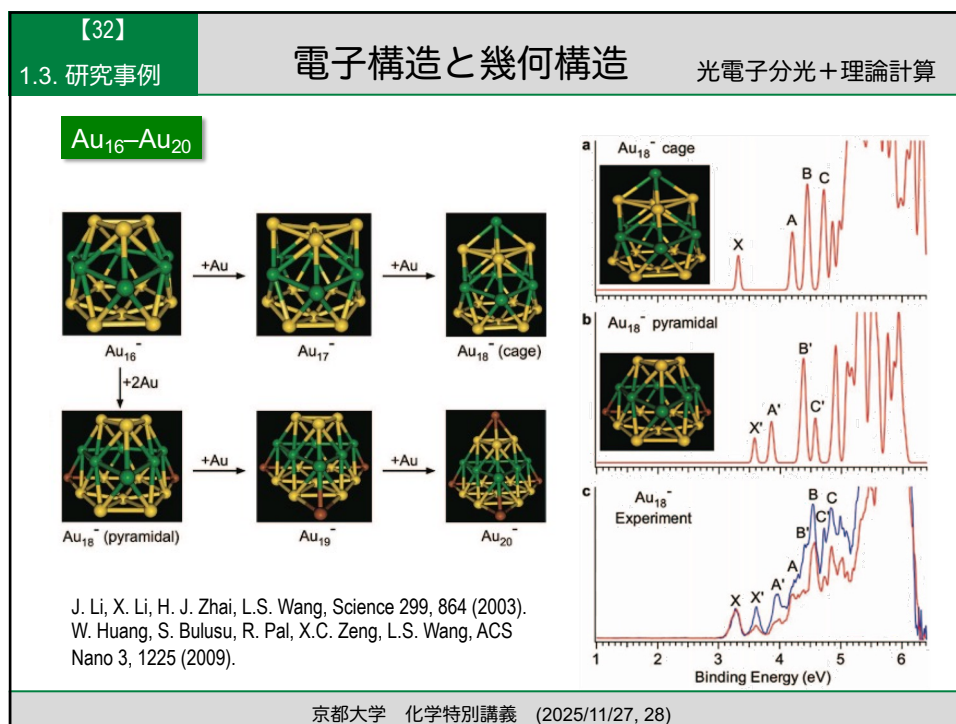
H. Hakkinen et al., PRL 93 (2004) 093401.

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

30



31



32

【33】
1.3. 研究事例

幾何構造の変遷

光電子分光 + 理論計算

Au₂₀-A₃₅

Au₂₀⁻ Au₂₁⁻ Au₂₂⁻ Au₂₃⁻ Au₂₄⁻ Au₂₅⁻ Au₂₇⁻ Au₂₈⁻ Au₃₀⁻ Au₃₂⁻ Au₃₃⁻ Au₃₄⁻ Au₃₅⁻

S. Bulusu, X. Li, L.S. Wang, X.C. Zeng, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4190 (2007).
N. Shao, W. Huang, Y. Gao, L.M. Wang, X. Li, L.S. Wang, X.C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6596 (2010).

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

33

【34】
1.3. 研究事例

電子構造の評価：光励起エネルギー

光吸収分光法

Lambert-Beerの法則 **光の減衰から吸光係数をもとめる。**

$I/I_0 = \exp(-\epsilon c L)$

濃度 c
光路長 L
波長 (nm)

気相に生成できるクラスターの濃度が希薄なので、光強度の減衰は観測できない。

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

34

【35】

1.3. 研究事例

電子構造の評価：光解離分光法

光解離分光法

電子励起状態

蒸発

$h\nu$
可視紫外光

結合
エネルギー

電子基底状態

中性分子

解離イオン

電子遷移に共鳴したエネルギーの光を吸収すると、クラスター内の振動モードにエネルギーが再分配され、量子収率 1 で解離 (蒸発evaporation) がおきる。

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

35

【36】

1.3. 研究事例

電子構造の評価：光解離分光法

メッセンジャー法

蒸発

電子励起状態

$h\nu$
赤外光

結合
エネルギー

振動基底状態

身代わりとなって蒸発する (messenger)

Arなどの希ガスを付着してもクラスターの構造に影響しない (spectator)

A. Fujii

M. A. Johnson

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

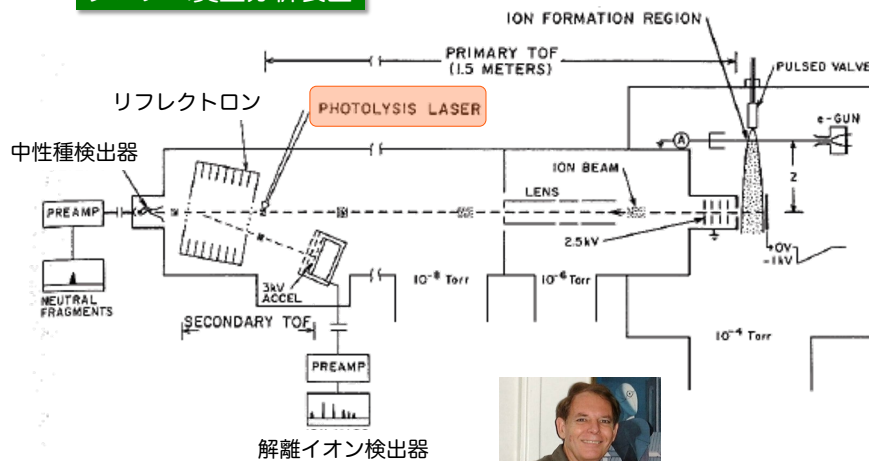
36

【37】

1.3. 研究事例

電子構造の評価：光解離分光法

タンデム質量分析装置



M. L. Alexander et al., J. Chem. Phys. 88 (1988) 6200.



W.C. Lineberger

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

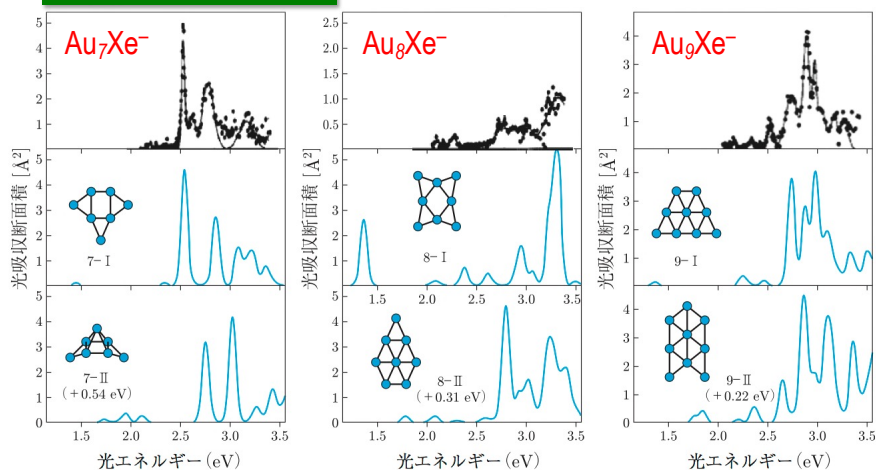
37

【38】

1.3. 研究事例

電子構造と幾何構造

光解離分光 + 理論計算

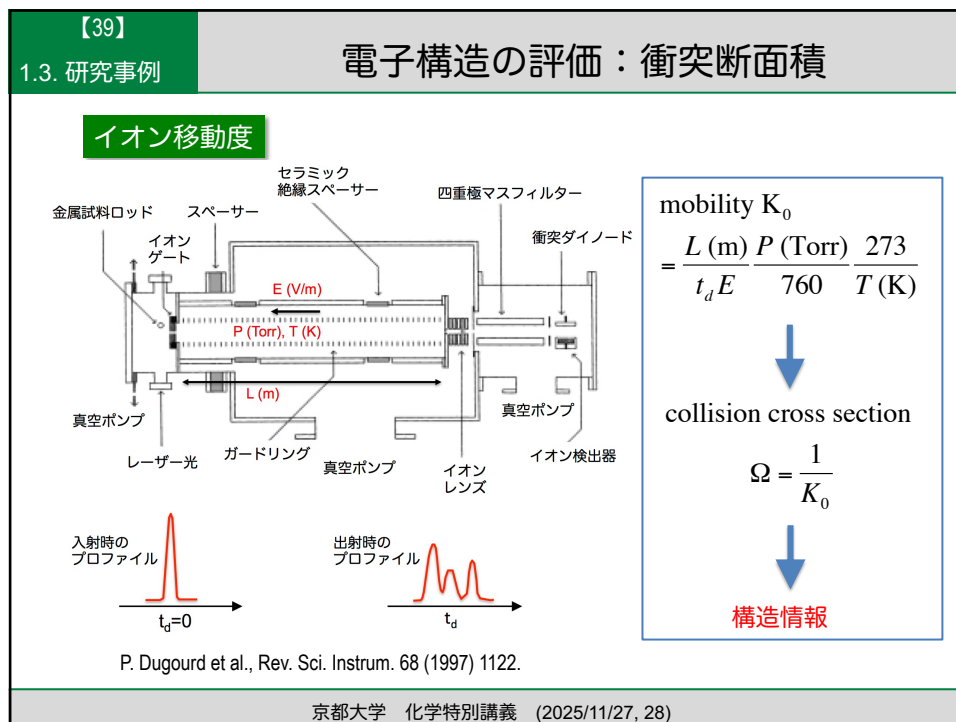
Au₇₋₁₁ : 2次元平面構造

クイズ 6 Xeの役割？

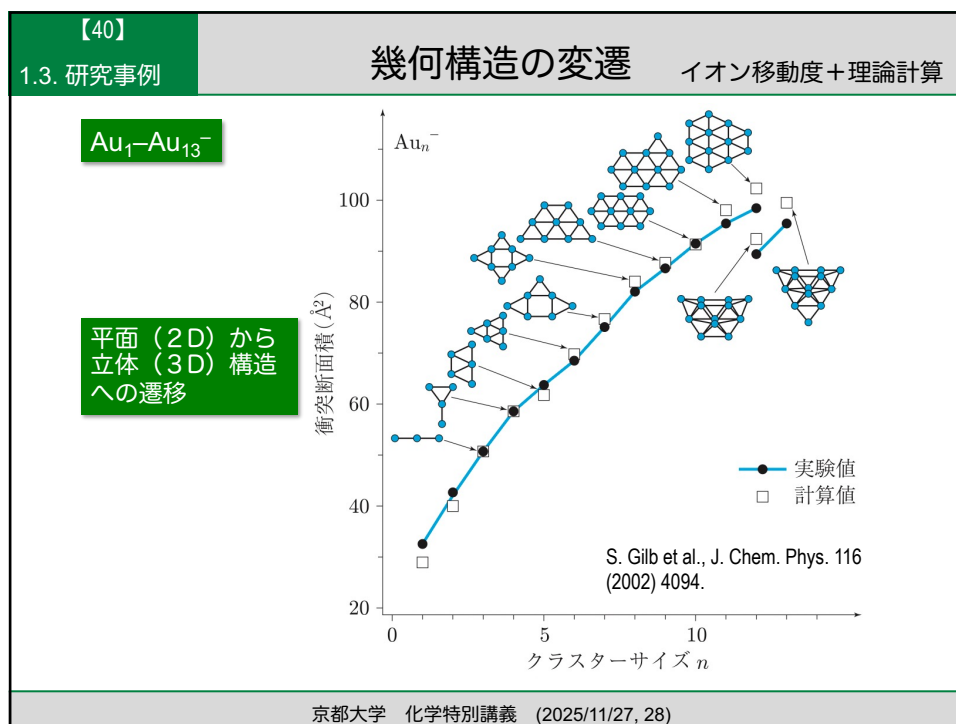
S. Gilb et al., J. Chem. Phys. 121(2004) 4619.

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

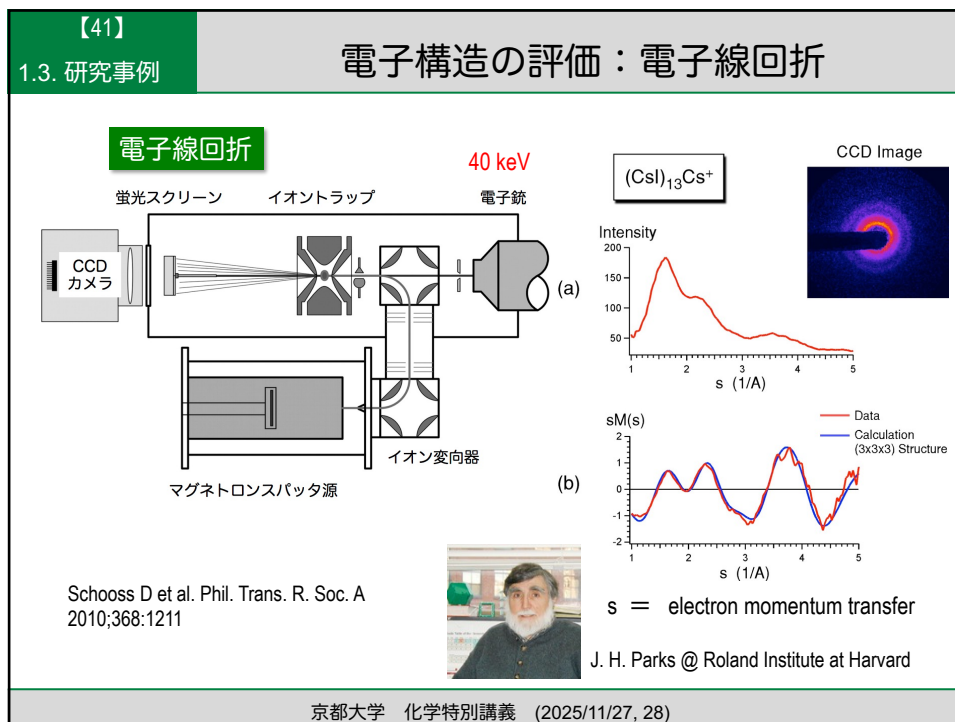
38



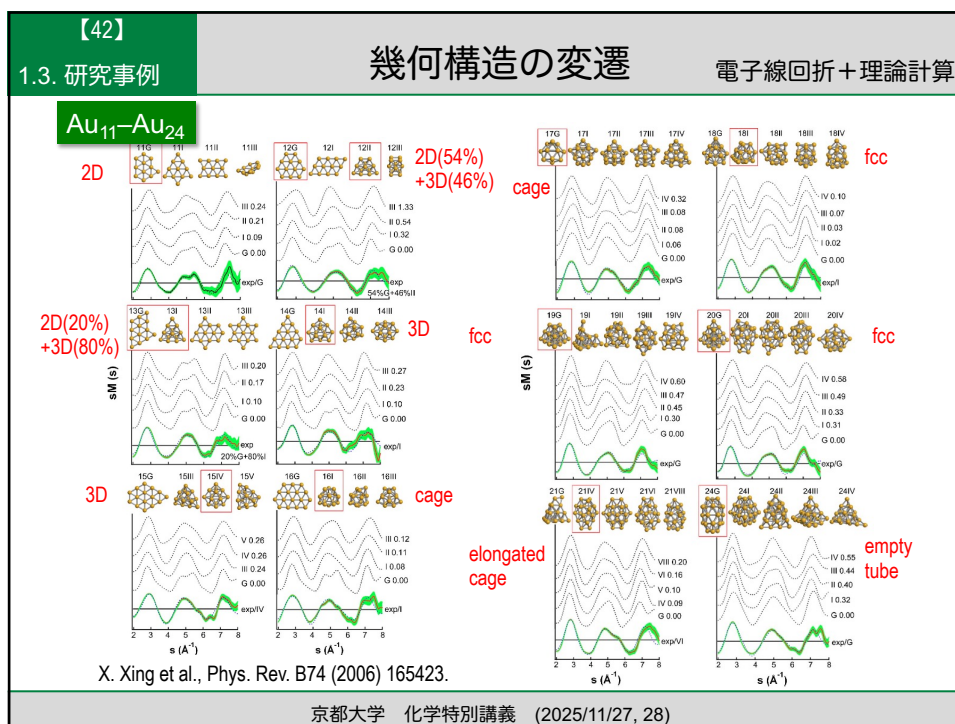
39



40



41

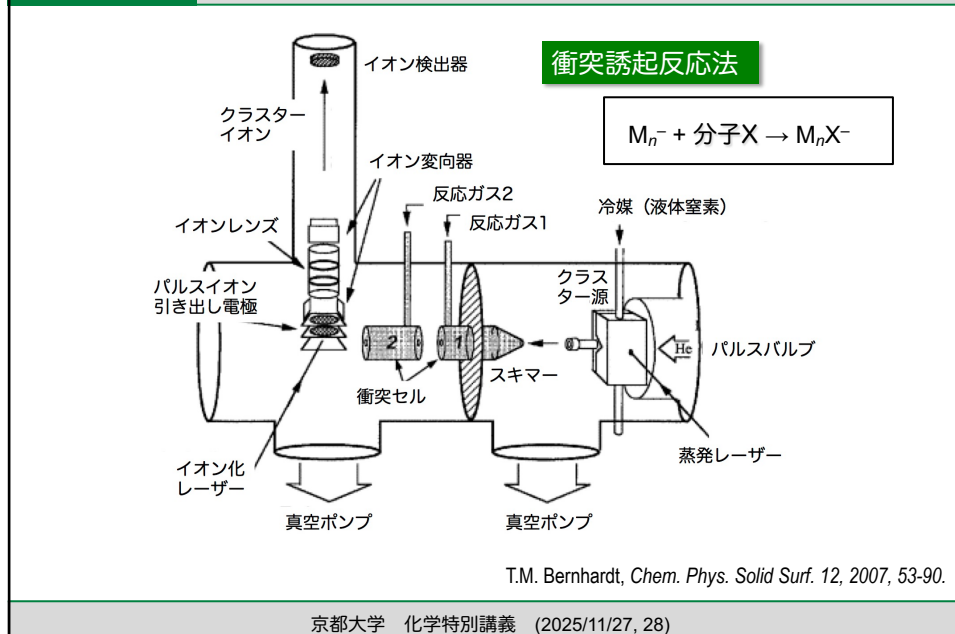


42

【43】

1.3. 研究事例

化学反応性の評価：衝突誘起反応法



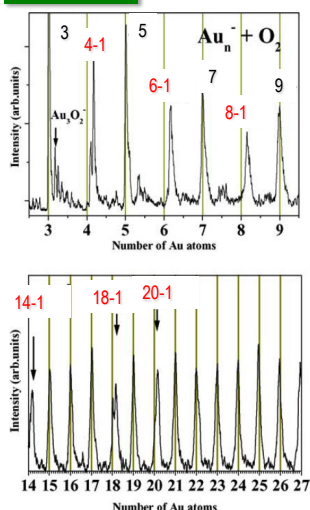
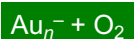
43

【44】

1.3. 研究事例

金クラスターとO₂の反応

衝突誘起反応法



◀ 金クラスター負イオンと酸素の反応後の質量スペクトル

電荷状態とサイズに依存した反応性

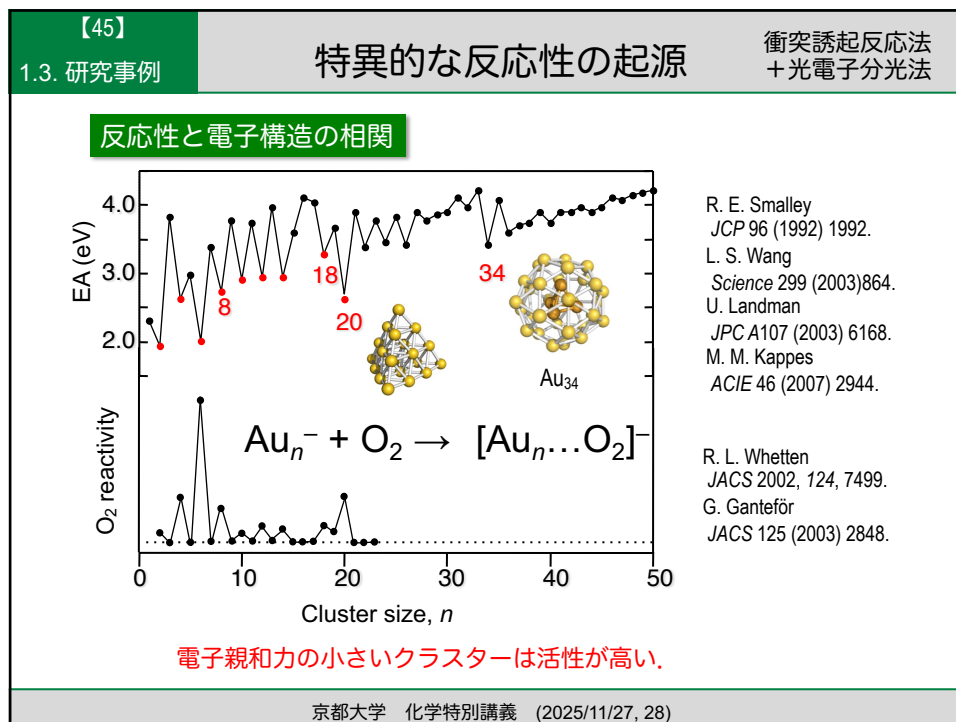
負イオンの場合、14量体以下の偶数サイズと魔法数クラスター (Au₁₈⁻, Au₂₀⁻) のみ反応する。

金クラスター正イオンと酸素は反応しない

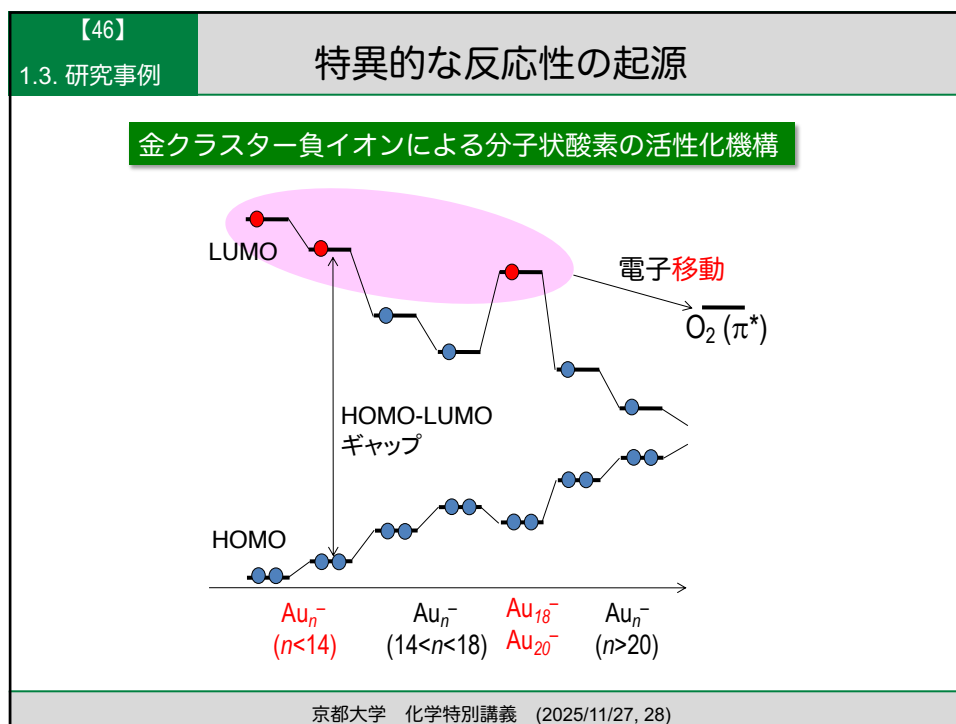
Y.D. Kim / *International Journal of Mass Spectrometry* 238 (2004) 17-31

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

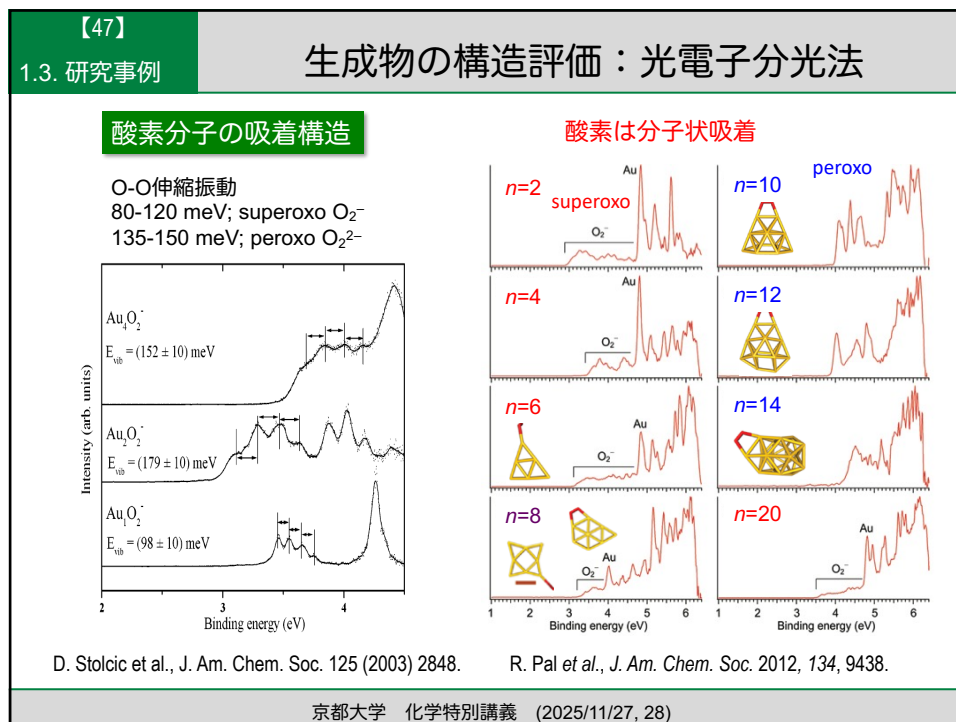
44



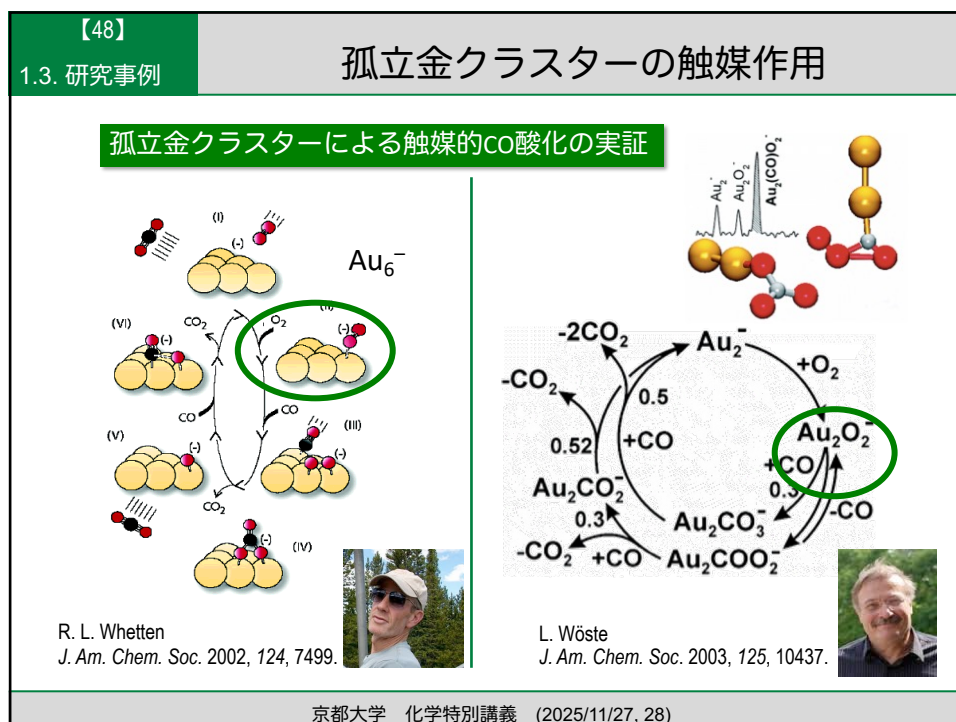
45



46



47



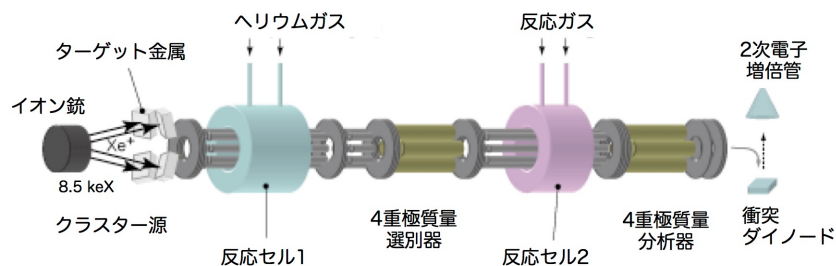
48

【49】

1.3. 研究事例

化学反応性の評価：衝突誘起反応法

衝突誘起反応装置



制御因子

1. クラスターサイズ
2. 衝突エネルギー
3. 反応回数

観測量

1. 生成物
2. 反応断面積
3. 反応分岐比



豊田工大・市橋正彦

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

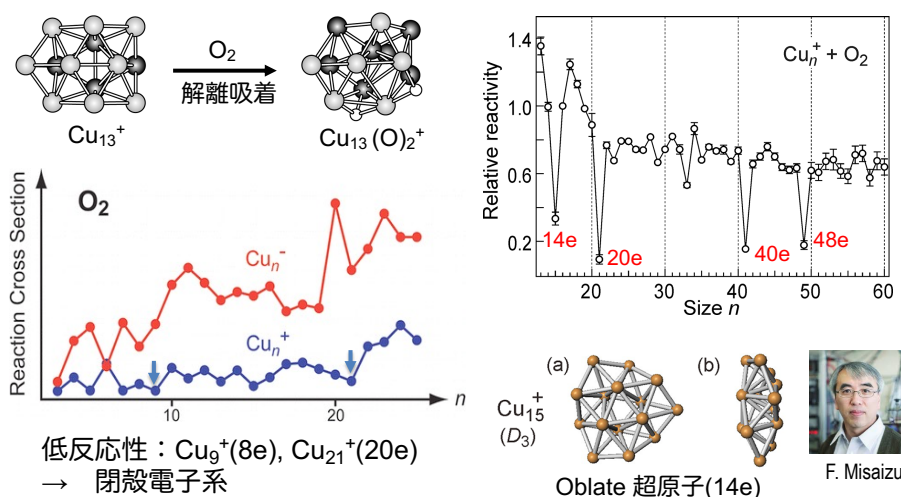
49

【50】

1.3. 研究事例

銅クラスターとO₂の反応

衝突誘起反応法



M. Ichihashi et al., J. Phys. Chem. A, 2012, 116, 8799. K. Ohshimo et al. J. Phys. Chem. A, 2018, 122, 2927.

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

50

【51】

1.3. 研究事例

化学反応性の評価：ソフトランディング法

Soft landing法

Nd:YAGレーザー
532 nm, 100 Hz

分析チャンバー

質量分析器
(昇温脱離用)

FTIR

UPS/XPS/AES

モデル触媒の作成

Well-defined surface

クイズ7

どのような困難さが
予想されるか？それ
を防ぐ方法を考え
よ？

U. Heiz, E.L. Bullock, J. Mater.
Chem. 14, 564 (2004).

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

51

【52】

1.3. 研究事例

担持金クラスター上でのCO酸化反応

Au_n/MgOによるCO酸化

(b)

Number of CO₂

n[Number of atoms per cluster]

欠陥による固定化+電子注入

F center on MgO

(a)

U. Heiz

U. Landman, B. Yoon, C. Zhang, U. Heiz, M.
Arenz, Top. Catal. 44, 145 (2007).

A. Sanchez et al., J. Phys. Chem. A 103 (1999) 9573.

京都大学 化学特別講義 (2025/11/27, 28)

52