

巨大クラスター負イオンにおける固-液相転移の観測

(慶大理工¹、分子研²)○小久保慎介¹、安藤直人¹、三井正明¹、

中嶋敦¹、茅幸二²

【序】有限多体系であるクラスターには固相と液相が共存する状態（固-液共存状態）が存在することが理論的に予測されてきた。^[1]この状態はバルク系には見られないクラスター特有の状態であり、有限多体系における“相”とはいかなるものか？ということを理解する上で非常に興味をもたれる。しかしながら、これまでクラスターの固-液共存状態が観測された例はほとんどなく、クラスターの“相”に対する理解は未だに進んでいない。このような現象を実験的に観測するためには、クラスターの内部温度をうまく制御しながら数十から数百量体におよぶ幅広いサイズのクラスターを生成させ、それらをサイズ選別して考察することが必要となる。そこで我々は、超短パルス高圧ノズルを用いることにより百量体を越える巨大分子クラスターの生成を実現し、^[2] 余剰電子の付与によりクラスターを負イオン化することでクラスターのサイズ選別を容易にした。余剰電子の挙動をクラスターサイズ毎に光電子分光法によって検出し、サイズ増大に伴う余剰電子の局在状態の変遷を追跡することによって、クラスターの“相”に対する知見を得ることを試みた。本発表では、ナフタレンクラスター負イオンの結果について報告する。

【実験方法】 140 °Cに加熱して得られたナフタレン (Np) 蒸気を He ガス (5–110 atm) に混入し、真空中に断熱膨張させ電子衝撃イオン化によりナフタレンクラスター負イオン: $(\text{Np})_n^-$ を生成させた。生成した $(\text{Np})_n^-$ を飛行時間型質量分析器によりサイズ選別し、特定のクラスターに $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザー光 (532 nm) を照射した。その結果放出される光電子の並進エネルギー分布を磁気ボトル型エネルギー分析器によって計測し、 $(\text{Np})_n^-$ の光電子スペクトルをサイズ毎に測定した。

【結果と考察】 図1に $(\text{Np})_n^-$ ($n = 10\text{--}200$) の光電子スペクトルを示す。 $n \leq 60$ の小さなサイズ領域では1つのピークが観測され (図1中の“バンド I”), その垂直脱離エネルギー (VDE) はサイズとともに増加した。Np の電子親和力は負 (-0.19 eV) であるが、Np が2分子以上集まると余剰電子が Np 分子の最低非占有軌道 (LUMO) に安定に局在化し、クラスター負イオンを形成することが知られている。^[3]このバンド I は、その Np 分子の LUMO に占有された余剰電子の脱離に由来するもので、LUMO の安定化がサイズ増大とともに徐々に進行していることがわかる。ところが 60 量体を越えたサイズ領域で、バンド I より 0.5 eV 程度低エネルギー側に突如 “バンド II” が出現し始めた。その強度はサイズとともに増大し、 $n \geq 150$ ではバンド I の強度はかなり弱くなり、バンド II が主要なピークとしてスペクトルに観測されるようになった。

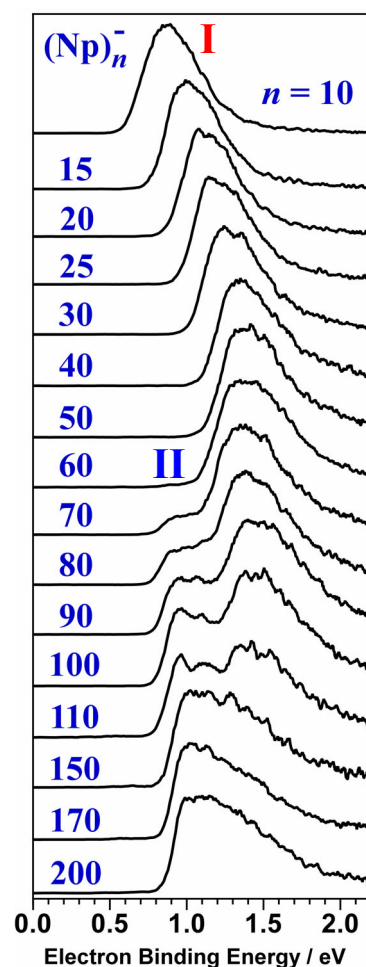


図1. $(\text{Np})_n^-$ ($n=10\text{--}200$)の
光電子スペクトル

ここで、バンド I と II の状態について知見を得るために、それぞれの VDE 値をクラスターの粒径 ($n^{-1/3}$) に対してプロットした (図 2)。最小二乗フィッティングにより求めたバンド II のバルク VDE の外挿値は 1.22 eV となった。この値は、Np の固体に対して見積もった VDE 値 (1.17 eV) [4] と非常に良く一致したことから、バンド II は“固体的な状態”のクラスターに由来するバンドと考えることができる。一方バンド I の外挿値は 1.61 eV となり、バンド II よりも 0.4 eV 程度大きくなったことから、固体的な状態であるバンド II よりエネルギー的に不安定な“相”、すなわち“液体的な状態”の Np クラスターに由来するものと推測される。

バンド I と II の共存が固-液共存状態に対応しているのであれば、バンド I と II を与える 2 つの状態はエネルギー的に極めて近接しているはずである。よって、バンド I と II の強度比はクラスターの内部温度を変化させることによって大きく変化することが予想される。そこで $(\text{Np})_{100}^-$ に対し、クラスター負イオンの生成条件を様々に変えて、バンド I と II の強度比がどのように変化するかを光電子スペクトルで測定した (図 3)。この結果、ピーク幅の広いバンド I (半値幅 0.6 eV) のみが観測される図 3 (a) から、バンド II の強度が徐々に増大し、両者の強度比が逆転する図 3 (f) までの著しいスペクトルの変化が観測された。バンド I のブロードなピーク幅は、準安定構造の間を行き来する動的な構造変化に起因していると考えられ、クラスターが“液体的な状態”であることを示唆している。一方、バンド II (図 3 (f) から図 3 (a) のバンド I 成分を差し引いたもの) は、ナフタレン単量体負イオンのピークプロファイルと極めて類似したシャープな形状 (半値幅 0.3 eV) を有している。これはバンド II が、ナフタレン単量体負イオンをコアとした構造揺らぎの小さなクラスター、すなわち“固体的な状態”のクラスターに由来するバンドであることを強く示唆するものである。

以上のことから、光電子スペクトルで観測されたサイズ増大に伴う一連の変化は、 $(\text{Np})_n^-$ の状態が液体的な状態から固-液共存状態を経て固体的な状態へと相転移していく過程を反映したものと結論した。

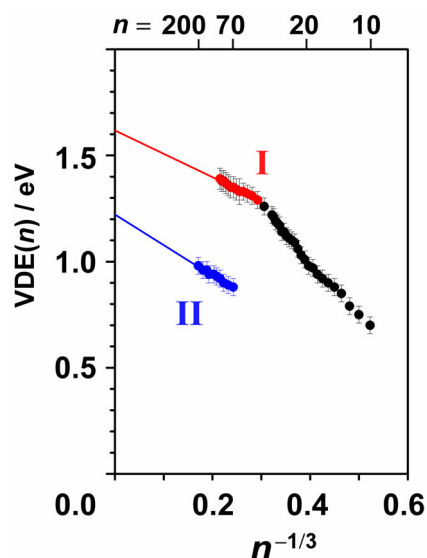


図 2. VDE vs $n^{-1/3}$ のプロット

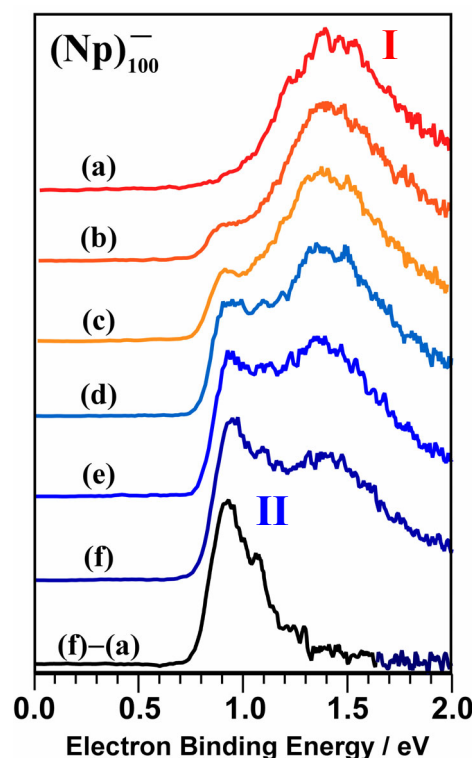


図 3. 生成条件を変えて測定した $(\text{Np})_{100}^-$ の光電子スペクトル

【参考文献】

- [1] R. S. Berry, *Clusters of atoms and molecules I*, Springer Series in chemical physics 52, Springer-Verlag (1998) p.187
- [2] M. Mitsui *et. al.*, *J. Chem. Phys.*, **115**, 5707 (2001)
- [3] S. K. Kim *et. al.*, *J. Chem. Phys.*, **116**, 4477 (2002)
- [4] P. J. Bounds and R. W. Munn, *Chem. Phys.*, **59**, 47 (1981)