

## 気相分子クラスターにおける固体-液体類似相の共存

(慶大理工<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, 理研<sup>3</sup>) 三井正明<sup>1</sup>, 安藤直人<sup>1</sup>, 松本由生乃<sup>1</sup>, 中嶋敦<sup>1,2</sup>, 茅幸二<sup>3</sup>

巨視的な系における異なる相の間の変化は、ある点で不連続に起る。それに対して、ナノメートル (nm) 程度の有限多体系であるクラスターでは、融点( $T_m$ )と凝固点( $T_f$ )が一致せず、 $T_f < T < T_m$ の温度範囲において固体と液体状態が共存すること(固-液共存)が理論的に予測されてきた<sup>[1]</sup>。

van der Waals クラスターの固-液共存や相転移に関する研究は 1990 年前後に盛んに行われ、例えば Gough らによる  $SF_6-Ar_n$  の赤外解離分光<sup>[2]</sup>、Whetten らによる (benzene)- $Ar_n$  の多光子イオン化分光<sup>[3]</sup> が、クラスターの固-液共存を観測した研究として報告されている。これらの研究では、吸収線の幅やシフト量からアルゴンクラスターが固体的か液体的かを判別していたが、その後の理論研究から、線幅に対するクラスターサイズ分布の影響<sup>[4]</sup>や不均一拡がりの影響<sup>[5]</sup>が指摘されている。一方、Bartell らは、10 nm 程度の粒径の様々な分子クラスターに対して電子回折測定を行い<sup>[6]</sup>、生成条件に応じて液体的あるいは固体(結晶)的クラスターが生成することを実証した。しかしながら、固-液共存を示唆する結果は得ていない。結局、クラスターにおいて固-液共存相が存在するのか? という問題は実験的には曖昧なままになっており、nm サイズの分子集合体の状態(相)変化に対する理解が進んでいない。

我々は分子クラスターの固-液共存を実験的に観測するための新たな手段として、電子付着によって液体的クラスターと固体的クラスターを負イオン化し、構造異性体として観測することを試みた。一般に固体では、電荷によって誘起される構造緩和は液体に比べてかなり小さいため、液体的クラスターへの電子付着は中性構造から負イオン安定構造へ大きく構造緩和した負イオン状態(異性体 I)を与え、固体的クラスターに対する電子付着では中性構造からほとんど構造が緩和していない負イオン状態(異性体 II)が生成すると予想される[図 1(a)]。このような中性-負イオン状態間の平衡構造の違いは、結果的に負イオン光電子スペクトル中の垂直脱離エネルギー(VDE)に反映されるので、異性体 I と II に由来するバンドは、エネルギー的に分離されて光電子スペクトル中に現れるはずである[図 1(b)]。

本研究では、このような視点から 20 種類以上の室温で固体の芳香族化合物(融点: 50–400°C)に対して 100 量体を超える巨大クラスター(粒径にして数 nm)を気相中に生成し、負イオン光電子分光法によるサイズ選択的な電子状態の観測から、固-液共存現象の系統的な探索を行った。

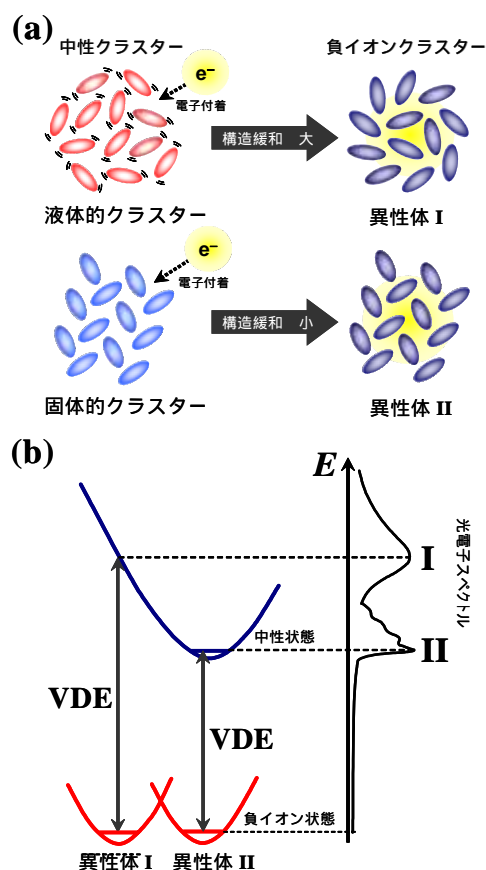


図 1 (a) 液体的、固体的クラスターへの電子付着。(b) ポテンシャル模式図と光電子スペクトル

図2にアントラセン (Ac) クラスター負イオン:  $(Ac)_n^-$  の結果を示す。40 量体を超えるサイズにおいて、小さなサイズから存在していたバンド(I)の低エネルギー側に新たなバンド(II)が現れはじめ、サイズとともにその強度が増大した[図 2 (a)]。図 2(b)に示したように、クラスターがあまり冷却されない低よみ圧条件下では振動構造のないブロードなバンド I、クラスターがより冷却される高よみ圧条件下では振動構造ともなった低エネルギー側のバンド II が強く観測された。なお図 2(a)の光電子スペクトルはすべて後者の条件で測定したものである。またバンド II の VDE 値 (1.47 eV) はサイズ依存性がほとんどなく、Ac 単結晶の電子親和力 (1.54 eV) に近い値である。以上のことから、バンド I は液体的クラスターへの電子付着、低エネルギー側のバンド II は固体的クラスターへの電子付着によって生成した負イオンクラスターと考えられ、クラスターの固-液共存を示唆する結果を初めて得ることに成功した。

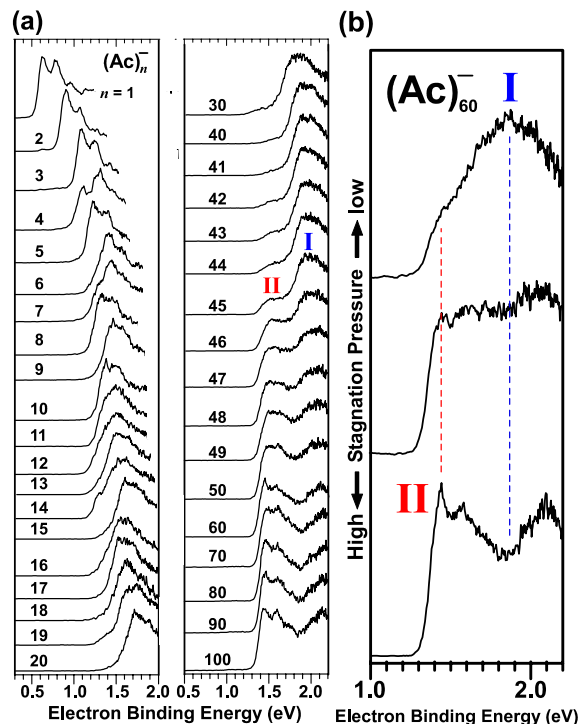


図2 (a) アントラセン負イオンクラスターの光電子スペクトル  
(b) 光電子スペクトル (60 量体) のよみ圧依存性

本研究では芳香族分子クラスターを対象としているので、固-液共存現象に対する分子形状の影響、置換基導入の効果、バルク固体の融点との対応などを系統的に調べることができる。図3にこれまでに調べた芳香族化合物のバルクの融点と固体的状態の発現の有無をまとめた。Ac 誘導体では、Ac とほぼ同程度の融点を持つ 2-メチルアントラセン (2-MA) でのみ固体的状態 (バンド II) が観測されたが、より低いバルク融点を持つ Ac 誘導体では観測されなかった。また Ac とほぼ同じ融点を持つ *p*-ターフェニル (*p*-TP) でも固体的状態の生成は見られなかった。またナフタレン (Nph) やテトラセン (Tc) では、Ac の場合と同様に固体的状態の顕著な生成が見られたが、アズレン (Az)、フェナンスレン (Phe)、クリセン (Chry) などの多環式芳香族分子では生成しないことから、アセン系芳香族分子である Nph、Ac、Tc のクラスターの融点、凝固点が特異的に高いと推測される。

以上のように、クラスターにおける固体状態の生成やすさには、バルク融点との相関性がある程度認められるものの、その安定性は分子構造の対称性・平面性・異方性などに大きく依存することが明らかとなってきた。今後、本研究を契機に nm サイズ分子集合体の状態 (相) への理解が大きく進展していくことが期待される。

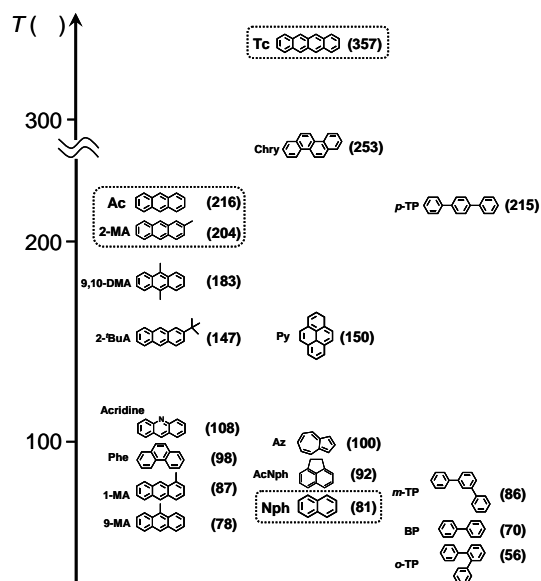


図3 バルク融点 (括弧内の値) と固体的状態の発現の有無。点線で囲まれた分子の巨大クラスターにおいて固体的状態 (バンド II) が観測された。

- [1] R.S. Berry, *Chem. Rev.* **93**, 2379 (1993).  
 [2] T.E. Gough et al., *Chem. Phys. Lett.* **97**, 155 (1983).  
 [3] M.Y. Hahn and R.L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1190 (1988).  
 [4] D.Eichenauer and R.J. LeRoy, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2920 (1986).  
 [5] L.E. Fried and S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2340 (1991).  
 [6] L.S. Bartell, *Chem. Rev.* **86**, 491 (1986).