

オリゴフェニルクラスター負イオンの光電子分光： 電子構造と集合構造形態に対するサイズ効果と分子形状の影響

(慶大理工¹、JST-CREST²) ○松本由生乃¹、安藤直人¹、三井正明¹、中嶋敦^{1,2}

【序】 数十から数百個程度の分子で構成されるクラスターは、バルクとは異なる集合構造や構造転移現象を示すことが予想される興味深いナノメートルスケールの集合体である。特に分子形状、分子集合数(サイズ)、内部温度などがクラスターの集合構造様式や構造転移現象にどのような影響を与えるかを解明することは、ナノサイズにおける分子の自己集合や自己組織化に対する分子論的な理解へ繋がる事が期待される。本研究では、分子形状、特に分子構造の異方性が集合構造形態にどのような影響を及ぼすのかを明らかにするため、同一の内部自由度を持つターフェニル(TP)の位置異性体 *o*-, *m*-, *p*-TP のクラスターに対して負イオン光電子分光法を適用し、サイズ選択的な電子構造の観測から集合構造形態について考察した。その結果、分子構造の異方性が特に高い *p*-TP の巨大クラスターにおいて、2次元-3次元集合構造転移を示唆する結果が得られた。

【実験】 試料蒸気を He ガスに混入し、超短パルス高温高压バルブを用いて真空下で断熱膨張させ、電子衝撃イオン化法によってクラスター負イオンを生成した。時間分解型質量分析器でサイズ選別をし、特定のクラスター負イオンに光電子脱離レーザー(Nd: YAG レーザー, 532 nm)を照射した。脱離光電子の並進運動エネルギー分布を磁気ボトル型エネルギー分析器で測定し、サイズ毎の光電子スペクトルを得た。

【結果と考察】 図1に *o*-, *m*-, *p*-TP クラスター負イオン: (*o*-TP)_n⁻ (*n* = 2-60), (*m*-TP)_n⁻ (*n* = 2-60), (*p*-TP)_n⁻ (*n* = 1-60) の光電子スペクトルを示す。(*p*-TP)_n⁻ では単量体負イオン(*p*-TP⁻)の生成が確認され、*p*-TP 分子の電子親和力(EA)を初めて 0.39 ± 0.01 eV と決定した。一方、(*o*-TP)_n⁻, (*m*-TP)_n⁻ は2量体から生成し、単量体負イオンの生成は確認されなかった。よって *o*-, *m*-TP 分子の EA は極めて小さな値あるいは負と考えられる。*o*-, *m*-, *p*-TP 分子が負イオン化した際に最も顕著に変化が起こるのはベンゼン環をつなぐ C-C 結合の距離であり、負イオンから中性状態への光電子脱離過程ではこの C-C 結合の伸縮振動 (inter-ring C-C str.) が強く励起される。実際、*p*-TP⁻ の光電子スペクトルには inter-ring C-C str. ($1283 \text{ cm}^{-1} \approx 0.16 \text{ eV}$) による振動構造が観測された。

次に各クラスターのスペクトルに注目すると、(*p*-TP)_n⁻ のスペクトルでは 20 量体を超える比較的大きなサイズまで inter-ring C-C str. に基づく明瞭な振動構造が観測されているのに対し、(*o*-TP)_n⁻, (*m*-TP)_n⁻ のスペクトルには振動構造は観測されないことが分かる。これは *o*-, *m*-TP クラスターでは、光電子脱離過程において多数の分子間振動や分子内ねじれ振動が励起し、振動構造が密になって重なっているためであると考えられる。以上の結果は、負イオン化によるクラスター構造緩和が、*o*-, *m*-TP では比較的大きく、*p*-TP では極めて小さいことを示唆している。

さらに垂直脱離エネルギー (VDE) のサイズ依存性にも、*o*-, *m*-TP と *p*-TP の間に大きな違いが見られた(図2)。*o*-, *m*-TP では VDE 値はサイズ増大とともに単調に増加したが、*p*-TP では *n* = 12 まで VDE 値は不規則にシフトしながら増大し、それ以上のサイズでは VDE 値は ~1.17 eV でほとんど変化しない。さらに *n* = 17 以降で ~1.17 eV のピーク(I)の強度が徐々に弱くなり、高エネルギー側のピーク(II)が強く観測されるようになった。これらのスペクトル変化[図1右]を詳細に検証するために、*n* = 17-60 についてピーク I と II のよどみ圧依存性を調べたところ、高よどみ圧条件、

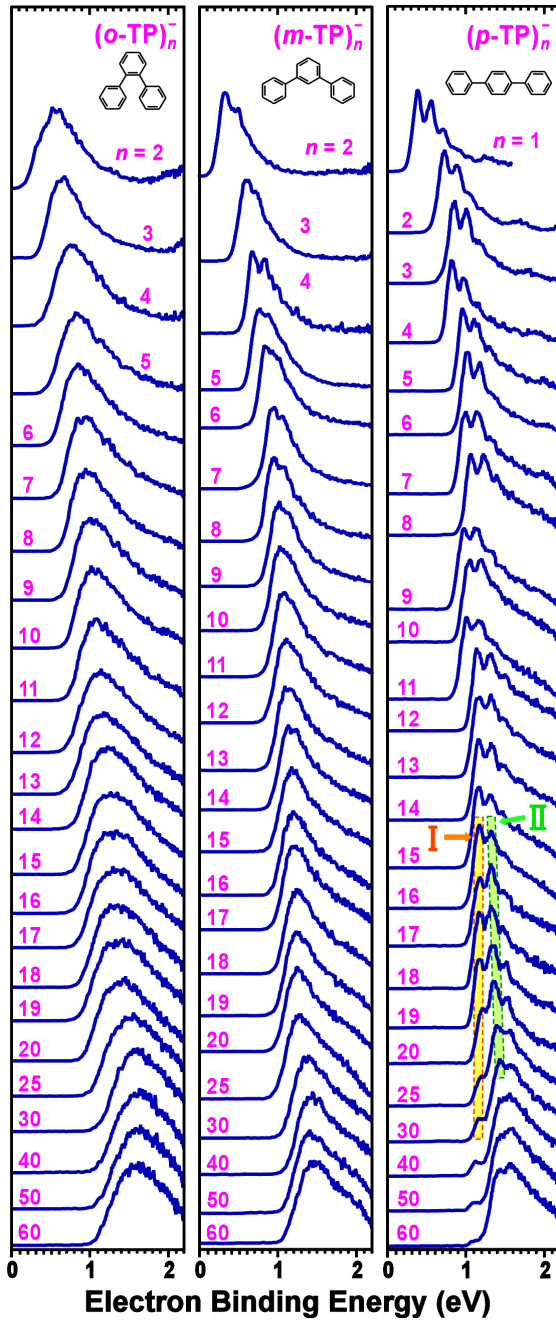


図1 (a) $(o\text{-TP})_n^-$, $(m\text{-TP})_n^-$, $(p\text{-TP})_n^-$ のクラスター負イオンの光電子スペクトル

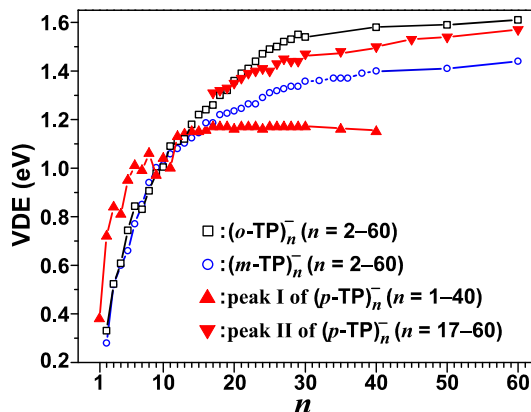


図2 $(o\text{-TP})_n^-$, $(m\text{-TP})_n^-$, $(p\text{-TP})_n^-$ のVDEシフト量

即ちクラスターをより冷却した条件において低エネルギー側のピーク I が強く観測されることがわかった。このようなよどみ圧依存性とサイズ増大に伴う一連のスペクトル変化から、 $(p\text{-TP})_n^-$ ($n \geq 17$) において観測されたピーク I と II はエネルギー的に近接した構造異性体由来のもと考えられる。これらの異性体について考察するため、ピーク I と II の VDE 値のサイズ依存性を図2に示した。先に述べたようにピーク I の VDE 値はサイズによってほとんど変化しない。ところがピーク II の VDE 値はサイズとともに徐々に増大し、そのサイズ依存性は $(o\text{-TP})_n^-$ や $(m\text{-TP})_n^-$ のものと比較的類似している。このような VDE のサイズ依存性の大きな違いは、図3に示したようにピーク I と II を与えるクラスターの集合構造形態が異なっていることが原因と考えられる。つまり2次元的な構造成長をするクラスターでは、3次元的な構造成長に比べ、新たに凝集する分子は電荷コアからより遠方に配位することになり、電荷コアの安定化およびそのサイズ依存性は3次元構造の場合に比べて小さくなると考えられる。またピーク I が大きなサイズにおいて徐々に消失し、ピーク II が強く観測されるようになったのは、安定なクラスター構造形態が2次元的なものから、より表面エネルギーの小さい3次元的なものへと移行したためと考えられる。一般的に2次元構造は3次元構造に比べ表面エネルギーの点で不安定な集合構造であるが、高い分子構造異方性をもつ $p\text{-TP}$ では、異方的な分子間相互作用が強く働くことによって分子長軸を平行に揃えた2次元構造形態が比較的大きなサイズまで安定であり、3次元集合構造との共存が幅広いサイズ領域にわたって観測されたと考えられている。

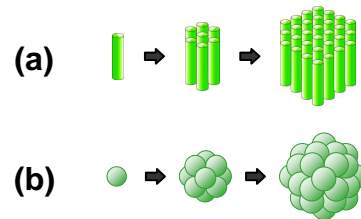


図3 (a) 2次元的、(b) 3次元的集合のモデル図