総説と解説

ク ラ ス タ ー の 化 学

山内 薫*・近藤 保**

* 東京大学教養学部基礎学科 目黒区駒場 (〒153)

** 東京大学理学部化学教室 文京区本郷 (〒113)

(1986年9月11日受理)

Chemistry initiated by cluster beams

Kaoru YAMANOUCHI* and Tamotsu KONDO**

* Department of Pure and Applied Sciences, College of Arts and Sciences,
The University of Tokyo, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153, Japan.** Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo,
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan.

(Received September 11, 1986)

1. 序

原子・分子は希薄気体中では孤立した状態にある。気体の密度が増加するとお互いに衝突する回数が増え、会合体（クラスター）が形成されるようになる。さらに密度が増えると粒子間の相互作用のためついには凝縮を起こし、液体や固体となる。この凝縮過程に現われるクラスターには、どのようにその構成原子・分子の性質が反映されるのだろうか。凝縮相としての性質は構成粒子の数“ n ”がどの程度になると現われるのだろうか。クラスターには、原子・分子にも凝縮相にもない特色ある性質があるのだろうか。

ひとくちにクラスターといってもその n の大きさによって性質は異なるであろう。 $n < 10$ の領域では、とりうる安定な幾何学的構造の数はそれ程大きくはないので、クラスターは準分子としてとりあつかうことができる。一方、 $10^1 < n < 10^2$ の領域では、エネルギーの比較的近い多くの準安定構造が存在し、クラスターは分子でも固体でもない新しい物質系を形成すると考えられる。これら $n < 100$ の領域のクラスターについての研究は、ノズル分子線技術の発展とあいまって、ここ数年急速に進展

してきた。

本総説では、 $n < 100$ のクラスターについて、その性質が n によってどのように変化するかという点に着目し、ノズル分子線を用いたクラスターについての最近の研究を紹介する。また、クラスターはその構成粒子間の結合様式によってその生成法や特性が異なるので、以下の章では、金属原子クラスター（第2章）、共有結合クラスター（第3章）、分子クラスター（第4章）に分類して述べる。現在発展中のこの分野の全体にわたるさらに詳しい内容については、現在発行されている優れた総説¹⁻¹⁰や国際会議のプロシーディング¹¹⁻¹³を参照されたい。

2. 金属原子クラスター

2.1 アルカリ金属クラスター

2.1.1 生成法

Naなどのアルカリ金属は低温でも蒸気圧が高いので、炉の内部に金属試料を置いて加熱することによって金属クラスターを生成するのに十分な蒸気圧にすることができる。それを真空中に噴き出させることによってクラスターを生成する^{14,15}。近年では、10気圧程度までに加圧した希ガスなどをキャリアーガスとして用いることによ

Fig. 1 Schematic of the seeded-beam apparatus [Ref. 16].

(Kappes et al.: Chem. Phys. Lett. **91**, 413 (1982), Fig. 1)

り、さらに効率よくクラスターを生成させる方法も用いられるようになっている¹⁵⁻¹⁷⁾。Fig. 1 に、Schumacher ら¹⁷⁾の用いているクラスター発生装置を示した。クラスターの生成効率をあげ、生成したクラスターが他の気体との衝突によって解離することを防ぐため、差動排気を用いて真空度を良くすることが必要となる。そのため排気系が大規模になる。また、生成するクラスターのサイズ分布は、よどみ圧、ノズル孔径、金属の蒸気圧(炉の温度)によって変化させることができる。以下では、主に $n \geq 3$ 以上のクラスターの研究について述べる。アルカリ金属二量体 ($n=2$) については加藤の総説¹⁸⁾を参照されたい。

2.1.2 イオン化ポテンシャル

イオン化ポテンシャルは金属クラスターの電子状態に関連する比較的得やすい情報のひとつである。Na クラスター (Na_n) のイオン化ポテンシャルは、はじめ

Fig. 2 Plots of experimentally determined photoionization potentials for sodium clusters against $1/R$. R represents the radius of a sphere with the same volume as an n -atomic cluster [Ref. 17].

(Kappes et al.: J. Chem. Phys. **84**, 1863 (1986), Fig. 4)

Robbins ら¹⁹⁾によって $n=8$ まで測定された。Schumacher ら¹⁷⁾のグループは測定を改良し、さらに $n=65$ までのクラスターについてもその値を求めた。その結果をまとめたものが Fig. 2 である。この図では、クラスター、 Na_n ($n=1-15, 19, 35, 55, 65$) のイオン化ポテンシャルをその有効半径 R の逆数に対してプロットしてある。この球形金属モデル²⁰⁾にもとづくと、仕事関数 $W(R)$ は古典的表現、

$$W(R) = W_\infty + 3e^2/8R, \quad (1)$$

で与えられる。この理論式(1)を図中に直線で示す。 n が20より小さな領域ではいくぶんこの直線からはずれる部分があるものの、この式は実測のイオン化ポテンシャルのサイズ依存性をかなり良く再現している。また、この直線の外挿値から、 $W_\infty \cong 2.6 \text{ eV}$ となり、Na 金属の仕事関数 (2.7 eV) に近い値となる。

イオン化によってクラスターが分解することや緩和などによる効果を見積るために、波長可変のレーザーを用いてイオン化ポテンシャルのサイズ依存性を精密に決定する試みが報告されている。最近 Brechignac と Cahuzac^{21,22)} はカリウムクラスター K_n ($n=1 \sim 8$) の

Fig. 3 Normalized one-photon ionization efficiency curves for the odd-numbered (a) and even-numbered (b) clusters. In the inset is shown a semi-logarithmic plot for the K_8^+ ion signal in the pre-threshold region [Ref. 22]. (Brechignac and Cahuzac: Chem. Phys. Lett. **117**, 365 (1985), Fig. 4)

Fig. 4 Photoionization potentials for K_n clusters. The dashed lines are calculated from the small metallic sphere picture: $W(R) = W_\infty + (3/8)e^2/R$ where W_∞ is the bulk work function, e the electron charge and R the cluster radius taken as $R_n = r \cdot n^{1/3}$. For the curve ① r is deduced from the diatomic equilibrium distance; for the curve ② the nearest neighbor distance in the bulk metal is considered [Ref. 21]. (Brechignac and Cahuzac: *Laser Chem.* **5**, 321 (1986), Fig. 5)

光イオン化効率曲線をレーザーを用いて測定した。それによると、 n が偶であるか奇であるによってイオン化効率曲線が全く異なる。すなわち、Fig. 3に示した様に、イオン化レーザーの波数の増加に伴い、 n が奇のものは1次に依存するのに対して、 n が偶のものは2次以上の依存性を持つことがわかる。このことは、偶と奇ではイオンと中性での平衡核配置の関係が異なるためであるとしている。この効率曲線を、イオンの信号がゼロになる方向に外挿することによりイオン化ポテンシャルが求められる。ただし、 n が偶の場合にはイオン化ポテンシャルの値は正確には求まらず、その上限しかわからない。得られた値を $1 \leq n \leq 8$ についてプロットしたものがFig. 4である。ここで破線は理論式(1)を示しており、 W_∞ としてカリウム固体の仕事関数を用いている。 $n \leq 8$ では式(1)からのずれが大きい。イオン化のしきい値付近でのこの様なふるまいを観測した例としては他に、 K_n クラスターについてのSaundersら²³⁾の研究($3 \leq n \leq 30$)、 Na_n クラスターについてのPetersonら²⁴⁾の研究($2 \leq n \leq 8$)、Herrmannら¹⁴⁾の研究などがある。

2.1.3 マジック数

Knightら²⁵⁾は、Arをキャリアガスとする超音速自由噴流中で作成した Na_n ($4 \leq n \leq 100$)の質量スペクトルを測定し、強度が特に大きくなるサイズ n (マジック

Fig. 5 (a) Mass spectrum of sodium clusters, $N = 4-75$. The full scale intensity in the main figure is approximately 20000 counts/s. Source conditions: $P(\text{Ar}) = 750$ kPa, $P(\text{Na}) = 24$ kPa. The inset corresponds to $N = 75-100$. (b) The calculated change in the electronic energy difference, $\Delta(N+1) - \Delta(N)$, vs N . The labels of the peaks correspond to the closed-shell orbitals [Ref. 25]. (Knight et al.: *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984), Fig. 1)

数)が存在することを見出した。Fig. 5に示すように、マジック数は、8, 20, 40, 58, 92である。Knightら²⁵⁾およびChouら²⁶⁾は、マジック数を持つ Na_n クラスターが安定であることを殻模型を用いて説明した。すなわち、電子状態をその非局在化する3s電子を用いて表わし、クラスター内部の有効ポテンシャルを球対称ポテンシャル

$$u(r) = -u_0 / \left(\exp \left(\frac{r-r_0}{\epsilon} \right) + 1 \right), \quad (2)$$

で近似する。ここで u_0 はバルクでのフェルミエネルギーと仕事関数の和、 r_0 は有効クラスター半径、 ϵ は球面の内側と外側でのポテンシャルの変化を決めるパラメーターである。それぞれの n について全エネルギー $E(n)$ を求めて、 $\Delta E = E(n+1) - E(n)$ をプロットしたものが

Fig. 5(b)である。ちょうど閉殻構造をとる n の値でピークが見出され、それはマジック数をほぼ完全に再現している。クラスターを検出するための光イオン化には、Hg および Xe ランプにフィルターを組み合わせたものを光源として用いている。フィルターを交換することにより光イオン化の波長をかえてもマジック数の値は変化しなかったで、実測の質量スペクトルの強度分布は中性の Na_n クラスターの安定性を反映していると主張している。Knight ら²⁷⁾は同様の実験を K_n クラスターについても行ない、やはり、 $n=2, 8, 20, 40$ にマジック数を見出した。このことは、アルカリ金属クラスターの電子状態は価電子の殻模型である程度推定できることを示している。このような比較的単純な殻模型がスピンの配置を含めた電子状態の計算にどの程度有用であるかはこれからの問題である。アルカリ金属クラスターのマジック数の理論的とりあつかいについては、石井らの最近の報告^{28, 29)}を参照されたい。

2.1.4 電子状態

K_n , Na_n クラスターについては、最近、電場による偏向の実験³⁰⁾が行なわれ、クラスターサイズによって、その構成原子 1 個あたりの平均分極率がいかに変化するかが調べられている。これによると、閉殻構造をとる n の付近で分極率が極小となることが見出されている。また、磁場による Stern-Gerlach タイプの偏向実験^{31, 32)}によると、 n が偶の場合には不均一磁場によって偏向しないが、 n が奇となると偏向が観測される。これは、 n が偶のときは全電子スピンの和はゼロであるが、 n が奇となると、1 つの電子が電子対をつくることができずに常磁性となるためと考えられる。Knight ら²⁵⁾の実験結果と考えあわせると、この電子対が 1, 4, 10 となるとときに特に安定な閉殻構造となる。Brechignac と Cahuzac^{21, 22)}は K_2 のような二量体が単位となってクラスターが形成されるとしてイオン化のしきい値付近での奇と偶のクラスターのふるまいを説明している。しかしこれは殻構造の考え方とは必ずしも一致するものではない。低次元系に見られるパリエル不安定性などが構造を支配しており、殻模型が成立しなくなっている可能性を示唆している。

2.2 遷移金属クラスター

2.2.1 生成法

Fe などの遷移金属は通常融点も高く、アルカリ金属クラスターの生成に用いられたような炉を用いてはクラスターを作るのに十分な蒸気圧を得にくい。このような高融点物質のクラスタービームを可能としたのは、Smalley らおよび Bondybey らのグループが発展させたレーザー蒸発法^{33, 34)}である。この方法では、Fig. 6 に

Fig. 6 Schematic cross section of a pulsed metal cluster nozzle. Metal vaporization is accomplished by a Q-switched green second harmonic laser beam from a Nd: YAG laser focused to a 0.15-cm diameter spot on a copper rod. This rod is rotated and translated continuously by a screw drive mechanism so as to avoid drilling a deep hole with the laser. The ejected copper plasma produced by the laser is entrained in helium flowing at near sonic velocity in a 0.2-cm diameter channel 0.4-cm upstream from the point of free expansion into a vacuum. Gas feed to this vaporization channel is through a fast solenoid-actuated pulsed valve [Ref. 35]. (Powers et al.: J. Phys. Chem. 86, 2556 (1982), Fig. 1)

示したように試料となる金属のロッドをノズルの直前に置き、レーザー光を窓からロッドに集光して金属を蒸発させることによりプラズマ状態を生成させる。同時に、上流のバルブより He などの希ガスを噴出させ、金属蒸気とともにノズルから真空中に自由膨張させる過程でクラスターを生成させる。通常、ロッドを回転しながらスライドし、常に新しい面から蒸発できるようにする。レーザーによる金属表面のスパッタリングによりプラズマ状態が生成されることは、Pt, Al, W, Be などについて以前から知られており^{36, 37)}、また、金属ロッドを回転しながらレーザーを照射する方法についても報告がある³⁸⁾。このレーザー蒸発法は、1980年代になると、Smalley ら、Bondybey ら、Kaldor ら、Riley らのグループなどで金属をはじめとする様々なクラスターの生成に用いられるようになった。この方法によれば、パルス状のビームを作ることが可能であるし、3章で述べるように、共有結合クラスターの生成にも有効である。また、Fig. 7 に示すように、ノズルの下流に反応管を付けることによってクラスターと他の分子との反応や吸着といっ

Fig. 7 Schematic of a gas-phase metal cluster reaction device. Metal clusters are generated by focusing a 30–40 mJ, 6 ns-duration laser beam (Nd: YAG 2nd harmonic) to a 0.1 cm-diam. spot on a pure target rod of the desired metal. Helium carrier gas is pulsed over this rod such that the density above the rod at the time of vaporization is 1–2 atom. Metal clusters in the 2–20 atom size range are formed and thermalized in the near-sonic flow of this helium carrier as it passes down a 0.2-cm-diam, 1.8-cm-long thermalization channel (shown here in cross section). This helium-metal cluster mixture then flows through a 1-cm-diam 10-cm-long reaction tube into which reactants are injected through four needles. As seen in the end view, these four needles are fed from an annular ring which, in turn, receives reactant gas from any of four independent pulsed solenoid valves [Ref. 39] (Geusic et al.: Rev. Sci. Instrum. **56**, 2123 (1985), Fig. 1)

た過程を調べることができる³⁹⁾.

2.2.2 イオン化ポテンシャル

ここでは遷移金属クラスターの代表例として Fe_n クラスタについて述べる. Rohlffing^{40, 41)}は Nd YAG レーザーの 2 倍波 (532 nm) を用いたレーザー蒸発法によって Fe_n クラスタを生成させ、それを別の波長可変のレーザー光を用いて光イオン化して検出している. $n=2\sim 25$ の範囲のイオン化ポテンシャルを求めたところ Fig. 8 に示したようなサイズ依存性が見出された. n が大きくなるにつれてイオン化ポテンシャルが減少し、バルクの仕事関数に近づくという大まかな傾向が見られる. さらに, $n\sim 10$ で極小となり $n\sim 16$ で極大となるような比較的ゆるやかな変動が見出される. Fe_n の電子状態は単純ではなく、この変動の定性的な説明はまだ与えられていない. 電子状態が複雑であるひとつの理由は電子スピンの配置とスピン-スピン相互作用を考慮しなけ

Fig. 8 The ionization potentials of iron clusters determined from the photoionization spectra plotted vs. cluster size. The work function of bulk iron is also indicated [Ref. 41]. (Rohlffing et al.: J. Chem. Phys. **81**, 3846 (1984), Fig. 3)

ればならないという点である⁴¹⁾.

金属クラスター、特に遷移金属クラスターの電子状態を実験的に調べる最も有力な手段の一つは帯磁率や磁気共鳴 (たとえばレーザー磁気共鳴) などの測定である. 現在ではサイズのそろったクラスタービームを作ることには困難であるので、特定の n のクラスターの検出方法を工夫する必要がある. 理論的には比較的 n の小さなクラスターの電子状態は電子移動相互作用や電子相関によって特徴づけられていると思われる. 菅野らの Hubbard モデル⁴²⁾は小さなクラスターの電子構造の特徴をとらえていると考えられ、電子状態が Jahn-Teller ひずみなどを通じてクラスターの構造と関連することを説明する. クラスターのサイズが大きくなっても、電子状態の特徴を予想する基本的な考え方の枠組は変わらないように思われるが、集団的な内部運動との関連など大きなクラスター特有の問題が生じて来るであろう.

2.2.3 Fe_n クラスタと H_2 の反応

Fe_n クラスタについては, H_2 との反応性においても、イオン化ポテンシャルに見られたのと類似したサイズ依存性のあることが Richtsmeier ら⁴³⁾によって確認されている. 彼らは Fig. 7 に示したものと同一タイプの反応管のついたノズルを用いて, Fe_n と H_2 の反応過程の研究を行なった. レーザー蒸発には XeCl エキシマーレーザーを、また、光イオン化には ArF エキシマーレーザーを用いている. 得られた質量スペクトルの一例を Fig. 9 に示した. $\text{Fe}_{11}\sim\text{Fe}_{26}$ の範囲については、反応

Fig. 9 A portion of the cluster time-of-flight mass spectrum showing Fe_{11} to Fe_{26} species. The lower panel is the bare cluster signal (no reagent gas). Satellite peaks are impurities, mostly cluster oxides and dioxides. For the upper panel, 7 sccm (std. $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) of He was added to the reagent line. Note the small extent of reaction shown by Fe_{15} through Fe_{18} , and the varying degrees of reaction for the other clusters [Ref. 43]. (Richtsmeier et al.: J. Chem. Phys. **82**, 3659 (1985), Fig. 2)

領域に H_2 を加えると、それまでなめらかであった n に関する分布が顕著に変化し、 Fe_n が減少して Fe_nH_m 型の水素化物のピークに移行する。また、 $\text{Fe}_{15} \sim \text{Fe}_{18}$ では他のサイズのクラスターに比較してその反応性が低い。この Fe_n の減少を H_2 の濃度を变化させて測定し、 Fe_n に H_2 が 1 分子だけ反応するときの速度定数 $k(n)$ を求めると、 $8 \leq n \leq 62$ の範囲で、はっきりとしたクラスターサイズ依存性がある (Fig. 10)。すなわち、 $k(n)$ は $n \sim 11$ で極大、 $n \sim 17$ で極小となったのち $n \sim 23$ からほぼ一定となる。

Whetten ら⁴⁴⁾ は同様の実験を Fe_n クラスターについて行ない、イオン化ポテンシャルのクラスターサイズ依存性と比較した。その結果、イオン化ポテンシャルの極大と極小は、反応速度の極小と極大と良く対応することがわかった。これは、Fig. 8 と Fig. 10 を比較することによってもわかる。このことから、 Fe_n クラスターから H_2 への電子移行が反応に寄与することが示唆された。

一方、 H_2 分子が Fe_n クラスターに解離吸着するのかどうかについても調べられている。Liu ら⁴⁵⁾ は、 H_2 が吸着した Fe_n クラスターを光解離させることによって、

Fig. 10 Cluster size dependence of the rate constants for reaction with H_2 [Ref. 43]. (Richtsmeier et al.: J. Chem. Phys. **82**, 3659 (1985), Fig. 4)

H_2 の吸着が解離吸着であることを示した。すなわち、ArF レーザーの 1 光子ごとにおよそ 5 個の H_2 分子が解離されることがわかり、1 個あたりの解離エネルギーが約 1.3 eV と求められた。これは Fe 金属表面上での H_2 の解離エネルギー (0.8~1.1 eV) より少し高いものの、Fe-H の強い結合 (~ 2.8 eV) が形成される解離吸着であることを示している。

また、反応領域での H_2 の圧力を変化させると生成する水素化物 (Fe_nH_m) に含まれる水素濃度が変化することが見出された⁴⁶⁾。 H_2 の圧力が比較的低い 100 Torr 以下の場合には、検出される Fe_nH_m の m の値は特定の n についてはほぼ一定で、圧力の変動に敏感でないことが示された。この“飽和水素化合物”の n と m をプロットしたものが Fig. 11 である。この図から明らかなように、 $n \leq 30$ では $m/n \sim 1$ であるが、 $n \geq 30$ では $m/n < 1$ となる傾向にある。この n と m の関係は、球を仮定した Fe クラスターの表面の第一層の Fe 原子にのみ H_2 が吸着するモデルによってほぼ再現できることがわかった。一方で、 $\text{Fe}_{14}\text{H}_{18}$ 、 $\text{Fe}_{22}\text{H}_{19}$ のように $m \sim n$ が成り立たず、その n の前後で m の値が大きく変化するものもあり、 $n = 14, 22$ はマジック数と考えられる。 H_2 の圧力をさらに上げていくと m が増加しはじめる。これは表面がすでに H 原子でおおわれている上にさらに H_2 が吸着した“物理吸着”的なものではないかと予想されている。

Fe_n 、 Co_n 、 Ni_n 、 Cu_n 、 Nb_n などの遷移金属クラスターと H_2 、 N_2 、 CO といった分子との反応についても研究がなされている^{47,48)}。 Fe_n 、 Co_n 、 Nb_n クラスターでは、 H_2 との反応において顕著なサイズ依存性が見出されてお

Fig. 11 Composition of the cluster hydrides Fe_nH_m . For $n < 60$, the plotted symbols correspond to the hydrides that have appreciable intensity in the mass spectra. For $60 < n < 100$, the center of each symbol corresponds to the center of the observed mass peak (individual hydrides are not resolved above $n=60$) and the height gives the range of m values that contribute to the peak. Above $n=100$ only the peak center is indicated [Ref. 46].

(Parks et al.: J. Chem. Phys. 82, 5470 (1985), Fig. 1)

り、 Ni_n クラスターでは反応はするものの明確なサイズ依存性はない。一方、 Cu_n クラスターは H_2 とはほとんど反応しない。このことは、 H_2 分子の解離吸着が開いた d 軌道を持つ遷移金属に特有であるということに対応する。 N_2 は H_2 と類似した反応性を示すが、 CO はいずれの金属クラスターとも反応するもののサイズ依存性は見出されなかった。 CO が分子の形で吸着しているのか、それとも解離吸着しているのかについてはまだ明らかではない。

2.2.4 Fe_n クラスターに関するその他の研究

Brucat ら⁴⁹⁾はレーザー蒸発法によって生成した Fe_n クラスターを ArF エキシマーレーザーでイオン化したのち TOF 法によって特定の Fe_n^+ ($n=2\sim 8$) クラスターを分離した。これを Nd YAG レーザー励起の色素レーザーによって解離させ、そのフラグメントを再び TOF 法によって検出した。その結果、1 光子による光解離では、いずれも 1 個の Fe 原子が解離することが見出された。このことは、 Ni_n , Nb_n クラスターについても確かめられた。また、中性の Fe_2 と Fe_3 の解離エネルギーがそれぞれ、0.83~1.32 eV, 1.17~2.18 eV の範囲にあることがわかった。このような、質量分離された金属クラスターイオンの光解離実験は、中性の金属クラスターの結合エネルギーを与える有効な手法と考えられる。ま

た、金属クラスターの解離過程には数多くの電子励起状態のポテンシャルエネルギー面が関与すると考えられ、普通の分子の単分子反応過程とは異なった理論的取扱いが必要であることが指摘された。

一方、Cox ら⁵⁰⁾は、 Fe_n ($n=2\sim 17$) クラスターについて Stern-Gerlach タイプの磁場偏向実験を行ない、クラスターの電子状態に関する知見を得た。彼らは、レーザー蒸発法によって生成した Fe_n クラスターを不均一磁場で偏向させたのち ArF エキシマーレーザーによってイオン化し、そのイオンを TOF 法によって質量分析した。その結果、 Fe_2 , Fe_3 クラスターの磁気モーメントはそれぞれ $6.5(1) \mu_0$, $8.1(1) \mu_0$ であり、 $n \geq 3$ についても、クラスターサイズにほぼ比例して磁気モーメントが増加することがわかった。Fe 原子 1 個あたりになおすと、Fe 金属での値 $2.2 \mu_0$ よりもいくらか大きい程度であるので、これら Fe_n クラスターは磁氣的性質だけから見れば、強磁性体である Fe 金属の前駆体と考えられる。また、 Fe_n クラスターについては、理論的にもスピンの偏極を考慮した電子状態およびバンド構造の計算が行なわれており⁵¹⁻⁵³⁾、磁気モーメントについては、Cox らの実験値と矛盾のない結果が得られている。

2.2.5 その他の金属クラスターの研究

Sb_n , Bi_n , Pb_n などのクラスターの生成については、アルカリ金属と同様の高温炉を用いる方法が利用されている^{54, 55)}。電子衝撃によるイオン化の後に質量スペクトルを測定したところ、 Sb_n では n が 4 の倍数ごとに強度の大きなピークが観測された。これは、 Sb_4 が単位となってクラスターが形成されることを示唆している。また、 Ag_n クラスターについては、電子回折法⁵⁶⁾によってその構造に関する知見が得られている。金属状態での fcc 構造を仮定すると、 n が小さいクラスターほど fcc 構造からのずれが大きいことが見出された。

3. 共有結合クラスター

共有結合性を持つ様々なクラスターについてもレーザー蒸発法を利用した研究が行われはじめた。この章では、特に Si_n , Ge_n , C_n についての研究を紹介する。

3.1 Si, Ge クラスター

Bloomfield ら⁵⁷⁾は、Si のロッドをレーザー蒸発させ、生成した Si_n クラスターを ArF エキシマーレーザーでイオン化した。さらにそのイオンを質量分析して注目するサイズのイオンクラスターのみを選別し、Nd YAG レーザー光を用いて光解離を起こさせた。そして、光解離レーザーの強度に対するフラグメントイオンの強度変化から、特定の n を持つイオンクラスターの光解離がどの

Fig. 12 A spectrum of small to medium cluster ions. An example of the preselection of cluster size is shown on the upper right where a single ion mass, Si_{12}^+ , is isolated and fragmented with 266-nm radiation to produce the fragmentation spectrum shown on the upper right [Ref. 57].

(Bloomfield et al.: Phys. Rev. Lett. 54, 2246 (1985), Fig. 2)

ように進行するのかを調べた。典型的な質量スペクトルと Si_n^+ の光解離スペクトルを Fig. 12 に示す。この実験から、a) $n \leq 12$ のイオンクラスターの光解離では、正電荷はサイズの大きい方のクラスターに残る傾向にある、b) $n = 7 \sim 11$ の場合には特に Si_6^+ の生成が支配的である、c) Si_n^+ の光解離の断面積は、特に $n = 4, 6, 10$ で極小となる、ということが明らかにされた。 Si_{10} はアダマントン型を、また、 Si_6 も対称性の高い形をしており、これらの構造が特に安定である可能性が指摘された。 Si_n クラスターの構造については、Phillips⁵⁸⁾ が幾何学的モデルを用いて考察している他、いくつかの理論計算^{59, 60)}がある。

上記のように Si_n クラスターの光解離は“蒸発的”でなく“開裂的”に起こると考えられる。この結果は、Heathら⁶¹⁾によっても確認されている。HeathらはArFレーザーによる多光子イオン化の結果得られた Si_n , Ge_n の質量スペクトルが Fig. 13 に示すように互によく似ていることを見出した。このスペクトルは、 $n = 6 \sim 11$ のイオンが、より n の大きいクラスターの開裂の結果生成することを示している。また、 $n = 6 \sim 11$ の Si_n , Ge_n クラスターを Nd YAG レーザーの2倍波を用いて2光子励起するか、あるいは3倍波を用いて1光子励起し、時間おくれをおいてイオン化した。その結果、クラスター

Fig. 13 Time-of-flight mass spectrum of germanium and silicon clusters. The clusters were ionized with a moderate fluence (0.5 mJ/cm^2) ArF excimer laser (6.4 eV). All cluster peaks shown are results of multiphoton ionization. The right-handed tails on the peaks for clusters containing 6-11 atom indicate that fragmentation from higher masses contributes to these channels. The instrument is optimized to observe clusters in the size range 6-20 [Ref. 61].

(Heath et al.: J. Chem. Phys. 83, 5520 (1985), Fig. 2)

が 100 ns 程の長い寿命を持つ励起状態に励起されることがわかった。この長寿命励起状態の存在は、クラスターにおけるバンドギャップの存在を示唆している。

Si の比較的大きなクラスター ($n \geq 100$) については、槽谷と仁科⁶²⁾、および Brus⁶³⁾ の報告がある。

3.2 C_n クラスター

C_n クラスターについても光イオン化に伴って解離が起こることが見出されている。ただし、解離の特徴は Si_n や Ge_n とは少し異なっている。Rohlfing ら⁶⁴⁾はグラファイトロッドをレーザー蒸発することによって、 $n = 2 \sim 190$ の C_n クラスターを観測した。光イオン化に KrFエキシマーレーザーを用いた場合には、 n の比較的

小さい ($n \leq 25$) クラスターは3光子でイオン化する。レーザーのフルーエンスを増加させると解離が進行し、質量スペクトルは、ほとんど $n \leq 5$ のイオンクラスターのみとなる。 C_3^+ の強度が特に大きいことから、これがイオン化のフラグメントとして特に安定であると推定されている。異なった波長の光でイオン化し、得られた質量スペクトルのレーザーフルーエンス依存性を調べたところ、 $n < 12$ ではイオン化ポテンシャルが $10 \sim 12$ eV であるのに、 $n > 40$ では n が偶のクラスターのみが見出され、そのイオン化ポテンシャルは 5 eV 以下であることがわかった。このことは、 n が大きい領域と小さい領域ではクラスターの構造が基本的に異なることを示している。Rohlfing らによる C_n クラスターの質量スペクトルを Fig. 14 に示す。 n の小さい領域ではクラスターイオ

ンの強度が4個おきに強くなるという周期性が現れること、また、KOH で処理したグラファイトロッドを用いた実験から $K_n C_{2n}$ の一連のピークが質量スペクトルに見出されたことから、 $-C \equiv C-$ のような直鎖鎖のクラスターではないかと推定されている。

この C_n クラスターについて、 n の大きい領域でクラスターの構造を推測する手がかりを与える実験が Kroto ら⁶⁵⁾によって行なわれた。彼らは、Fig. 15 に示すように先端に反応カップをつけたノズルを用いて He キャリヤガスと C_n クラスターとの接触時間を増加させたところ、 $n=60$ 以外のクラスターがほとんど消滅することを見出した (Fig. 16)。 C_{60} のピーク強度が他の n のものよりも大きいことは、Fig. 14 の Rohlfing らのスペクトルにも、また、Bloomfield ら⁶⁶⁾による C_n クラスタ

Fig. 14 Time-of-flight mass spectra for carbon clusters obtained with 40 mJ doubled Nd: YAG vaporizing laser energy and with 1.6 mJ unfocused ArF (193 nm) ionizing laser energy. This spectrum is a combination of two different spectra. For C_n^+ , $1 \leq n \leq 30$, the vertical deflection plate voltage used 300 V which optimized C_{20}^+ collection while for C_n^+ , $20 \leq n \leq 50$, 600 V was used, optimizing C_{100}^+ . The gain in the latter instance was also increased by a factor of 10. The signal intensities of the two distributions cannot be compared directly since the small clusters are two-photon ionized while the large clusters are single photon ionized [Ref. 64].

(Rohlfing et al.: J. Chem. Phys. 81, 3322 (1984), Fig. 1)

Fig. 15 Schematic diagram of the pulsed supersonic nozzle used to generate carbon cluster beams. The vaporization laser beam (30–40 mJ at 532 nm in a 5-ns pulse) is focused through the nozzle, striking a graphite disk which is rotated slowly to produce a smooth vaporization surface. The pulsed nozzle passes high-density helium over this vaporization zone. This helium carrier gas provides the thermalizing collisions necessary to cool, react and cluster the species in the vaporized graphite plasma, and the wind necessary to carry the cluster products through the remainder of the nozzle. Free expansion of this cluster-laden gas at the end of the nozzle forms a supersonic beam which is probed 1.3 m downstream with a time-of-flight mass spectrometer [Ref. 65].

(Kroto et al.: Nature 318, 162 (1985), Fig. 2)

一の質量スペクトルにも見出すことができる。この C_{60} の構造としては、対称性の高いサッカーボールの形 (Fig. 17) が Kroto ら⁶⁵⁾によって提案されている。n の大きいクラスターでのイオン化ポテンシャルがグラファイトのそれに近づき約 5 eV となるという Rohlffing らの結果と考えあわせると、n=60 以外の他の n の大きいクラスターについても球状の共鳴構造を伴うものであることが推定される。また、 C_n と NO , SO_2 の反応性についての研究が行われ⁶⁸⁾、 C_{60} は非常に反応性が低いことがわかった。一方、 C_n クラスターの負イオン質量スペクトルを測定すると、 C_{60}^- の強度が他のサイズのものよりもはるかに強いことが見出された⁶⁹⁾。このように、 C_{60} および C_{60}^- の両方のイオンが非常に安定であることから、 C_{60} が際立って安定であること予想される。 C_{60} が Fig. 17 のような構造をとる場合、球の中央に直径 7 Å 程の空隙があることがわかる。Heath ら⁷⁰⁾は、 $LaCl_3$ の水溶液で処理したグラファイトを用いることにより、 LaC_{60} の質量スペクトルを見出し、その空隙に La 原子がはめこまれた化合物の存在を予想している。 LaC_{60} については、Cox ら⁷¹⁾もその質量スペクトルをさらに詳しく測定している。

Fig. 16 Time of flight mass spectra of carbon clusters prepared by laser vaporization of graphite and cooled in a supersonic beam. Ionization was effected by direct one-photon excitation with an ArF excimer laser (6.4 eV, 1 mJ/cm²). The three spectra shown differ in the extent of helium collisions occurring in the supersonic nozzle. In (c), the effective helium density over the graphite target was less than 10 torr—the observed cluster distribution here is believed to be due simply to pieces of the graphite sheet ejected in the primary vaporization process. The spectrum in (b) was obtained when roughly 760 torr helium was present over the graphite target at the time of laser vaporization. The enhancement of C_{60} and C_{70} is believed to be due to gas-phase reactions at these higher clustering conditions. The spectrum in (a) was obtained by maximizing these cluster thermalization and cluster-cluster reactions in the ‘integration cup’ shown in Fig. 15 [Ref. 65].

(Kroto et al.: Nature 318, 162 (1985), Fig. 3)

共有結合クラスターについては、 Si_n , Ge_n , C_n の他にも、 S_n , Se_n , Te_n ⁷²⁾, As_nP_{1-n} ⁷³⁾, SiC_2 ⁷⁴⁾, Ga_nAs_m ⁷⁵⁾ などの報告がある

Fig. 17 An ORTEP drawing of C_{60} [Ref. 67].
(Disch and Schulman: Chem. Phys. Lett. 125, 465 (1986), Fig. 1)

4. 分子クラスター

4.1 分子クラスターの特徴

希ガスのような閉殻の電子構造を持つ原子や通常の分子も、ノズルから真空中に噴出した超音速ジェット中ではクラスターを形成する。このようなクラスターでは、その構成原子・分子間の結合はファンデルワールス結合などの弱い結合であるため、分子が異方性を持つ場合には、その分子の配向する方向によって安定化エネルギーのほぼ等しい複数の異性体が存在すると考えられる。弱く異方的な結合、異性体の存在などがクラスターの構造や反応性に対してどのような役割を持っているかを示すいくつかの例を以下に述べる。

4.2 分子クラスターの構造

超音速ジェット中で生成した分子クラスターの構造を調べるには、(1) 分子線電場共鳴法、(2) フーリエ変換マイクロ波分光法、(3) レーザー誘起蛍光 (LIF) 法など

Fig. 18 Low-resolution LIF spectra of the 0_0^0 band for aniline and its vdW complexes with one rare gas atom (peaks 1-4) and those with two rare gas atoms (peaks 2'-4'). Peaks 1 and 1' are assigned to the transition to the $v'=1$ and $v'=2$ states of the vdW bond stretching mode of the He-aniline complex, respectively, and a peak, $\circ$ is assigned to that to the $v'=1$ state of the Ne-aniline complex.

の手法が用いられている. ここでは, (3) の LIF 法を用いた研究を紹介する. この方法は, 電子基底状態ばかりでなく, 電子励起状態でのクラスターの構造も決定できるという特色がある. また, 溶液中の電子スペクトルに見られる溶媒効果を溶媒分子を含んだ分子クラスターの電子スペクトルを調べることにより明らかにすることができる. したがって, 溶媒効果という巨視的な現象を分子間力という微視的な量に結びつけることになる. なかでも, 芳香族化合物に希ガスが付着したクラスターは, 分子間相互作用を調べるための最も単純なモデルであり, 実験的・理論的に多くの研究が行われている. われわれは, そのようなクラスターとしてアニリン希ガス

クラスターをとりあげ, その構造と波長シフトについて研究した⁷⁶⁻⁷⁸⁾.

アニリンの基底状態 $S_0(\tilde{X}^1A_1)$ から励起状態 $S_1(\tilde{A}^1B_2)$ への 0_0^0 遷移は, 293.7 nm にある. He などの希ガスに微量のアニリン (~ 0.5 Torr) を混合し, よどみ圧 2 atm で直径 d が 400 μm のパルスノズルから真空中に噴出した. ノズルから下流への距離 x が約 10 mm のところで分子流に垂直に紫外レーザー光を照射し, レーザー波長を掃引しながら LIF を測定した. この分子流中には, アニリンの他にシードに用いた希ガスとアニリンとのクラスターが存在する. クラスターの形成に伴う安定化の程度が S_0 状態と S_1 状態で異なるため, クラスターの 0_0^0 遷移は Fig. 18 に示すようにアニリンの 0_0^0 遷移と異なる波長に観測される. Fig. 18 の波長シフトしたピーク (1~4) を高分解能 (0.04 cm^{-1}) で測定したところ, Fig. 19 に示すようなそれぞれのクラスターに固有な回転構造を得た. これらの回転構造の解析から, Fig. 18 の 1~4 のピークはいずれもアニリンに希ガス 1 原子が付着したクラスターの遷移であり, Fig. 20 に示す簡単なモデルを用いてクラスターの構造が表わされること, また, He を除く希ガス原子とのクラスターでは, S_1 状態でのファンデルワールス結合距離 R が S_0 状態のときよりも $0.1\text{ \AA}$ 程度短いことがわかった. 波長シフトが長波長側であり, その大きさが希ガスの分極率にはほぼ比例することを考慮すると, S_1 状態でのファンデルワールス力は S_0 状態のときより大きく, その結果として平衡核間距離も短くなると考えられる. S_0 と S_1 での R が異なることは, 他の希ガス芳香族分子クラスターでも見出されている⁷⁹⁻⁸³⁾. また, 希ガスの分極率と波長シフトの関連は, さまざまな希ガス芳香族分子クラスターで報告されており⁸⁴⁻⁸⁹⁾, 分散力の寄与を見積る近似法について議論がなされている^{90,91)}. Ne-アニリンおよび Ar-アニリンクラスターでは, 回転構造の解析により傾きの角度 θ (Fig. 20 参照) をそれぞれ $8(4)^\circ$, $10(8)^\circ$ と求めた. これは, 希ガスとアミノ基の間にも弱い引力相互作用があることを示している. 類似のファンデルワールス結合の傾きについては, Ar-フラン⁹²⁾, Ar-フルオレン⁹³⁾ クラスターについて報告がなされている. Fig. 19 に示した回転構造は, いずれもクラスターの回転温度が $2\sim 1\text{ K}$ 程度と極低温であることを示している. アニリン単量体の回転構造を x/d の値を変化させて測定したところ, $x/d \geq 2$ の領域ですでに回転温度は 5 K 以下となることがわかった⁷⁷⁾.

最近われわれは, アニリンを H_2 , N_2 , CH_4 などの無極性分子とのクラスターを前述と同様の方法で生成し,

Fig. 19 Rotational structure for the 0_0^0 transition of (a) aniline in a supersonic free jet and those for (c) Ne-aniline, (d) Ar-aniline, and (e) Kr-aniline van der Waals complexes. For the He-aniline complex, its rotational structure (b) is that for the transition to the $v' = 1$ state of a van der Waals bond stretching mode. The rotational temperature is in the range between $1.0\text{--}1.5\text{ K}$.

Fig. 20 A structural model for a rare gas-aniline complex. The rare gas atom is expressed by a circle on the Y-Z plane; θ is the angle between the Z axis and the line connecting the origin and the rare-gas atom, the positive direction being taken as shown, and R represents the van der Waals bond length.

その LIF スペクトルを測定した⁹⁴⁾。N₂-アニリン錯体の場合には、アニリンに N₂ 分子が 1 個付着したクラスターに帰属できるピークが 2 つ見出された。波長シフトと N₂ 分子の分極率とを考えあわせると、N₂ 分子のアニリンに対する方向が異なる 2 つの異性体の存在が示唆された。すなわち、N₂ 分子の 2 つの窒素原子を結ぶ軸が、アニリンのベンゼン環のつくる平面に垂直な異性体と平行な異性体の 2 つである。このような異性体を伴うファンデルワールスクラスターとしては、Levy らのグループによる S-テトラジン 2 量体⁹⁵⁾、ベンゼン-アセチレンクラスター⁹³⁾が知られている。芳香族分子を含むファンデルワールスクラスターでの異性体の構造については、Jortner ら⁹⁷⁾および Bernstein ら^{98,99)}のグループが、原子対ポテンシャルを計算することによって推定している。しかし、これらのクラスターにみられる浅く異方的な分子間ポテンシャルを定量的に見積ることは難しいと思われる。

芳香族分子を含むクラスターとしては、ファンデルワールスクラスターの他に、水素結合クラスターがあり、伊藤らのグループによって、インドール-ジオキサン¹⁰⁰⁾、フェノール-水、フェノール-ベンゼン¹⁰¹⁾などの水素結合クラスター系が調べられている。この他、最近では、Hg 原子と希ガス¹⁰²⁻¹⁰⁵⁾、メトキシラジカルと Ar¹⁰³⁾、9-シアノアントラセンと希ガス¹⁰⁷⁾、H₂O 二量体¹⁰⁸⁾などの分子クラスターが研究されている。また、尾崎らは、Ar₂ や (CO₂)₂ などの二量体クラスターの生成について報告している¹⁰⁹⁾。

4.3 分子クラスターの電子移動過程と反応過程

分子クラスターの場合には、分子間の相互作用が弱い

ので、構成分子は比較的独立しているように見える。しかし、この分子間力のために、クラスター内における反応には、孤立分子系の反応（気相反応）では見られない特徴が導入される。これは、構成分子が相互に働く分子間力を通じて影響を及ぼしあっているために起こるものであり、一種の協力現象である。クラスター内反応の特徴は、気相中の反応のように、他の分子が偶然に衝突してくるのを待つのではなく、必要な反応分子をクラスターの中にあらかじめ入れておく (built-in) ことができるという点である。したがって、三体反応や溶媒効果が顕著になるような反応がクラスター中で効率よく進行すると予想できる。

その built-in の例として、梶本ら¹¹⁰⁾による NO のファンデルワールス二量体の光解離過程の研究がある。193 nm の光を用いると、(NO)₂ は解離して NO* (A) および NO* (B) が 1:2 の割合で生成することがわかった。このことは、NO-NO* (A) と NO-NO* (B) の 2 つのポテンシャルが交差していることを示している。三体反応の例としては同著者による O+(NO)₂ → NO₂*+NO の反応^{110)(b)}が、溶媒効果の例としては 9,9'-bianthryl について研究^{110)(c)}がある。また、Castleman ら¹¹¹⁾のグループは、分子線電場共鳴法と質量分析法と組みあわせることにより、SO₃ 分子が水のクラスター (H₂O)_n と反応する過程を調べた。その過程は、

で示され、H₂O が配位している状態で H₂O·SO₃ が効率よく H₂SO₄ に異性化されていると報告している。

クラスター内の反応の特徴的ふるまいは、イオン化に伴う緩和過程にも見出される。質量分析法を用いてクラスターを検出するには、クラスターをイオン化する必要があるが、このイオン化に伴い、分解や built-in 型のイオン-分子反応などの緩和過程が起こる。この緩和過程は、以下に示すように、正イオンが生成する場合と負イオンが生成する場合とで顕著に異なっている。

4.3.1 クラスター正イオンの生成と緩和・反応

電子衝撃や光などによってクラスターをイオン化すると、かなりの確率で解離や反応が起こる。Echt と Recknagel ら¹¹²⁾は、キセノンクラスター (Xe)_n を電子衝撃によってイオン化し、イオンの解離過程、

を調べた。彼らは、reflectron 質量分析計を用いて、親

イオン $(\text{Xe})_n^+$ 中に含まれる娘イオン $(\text{Xe})_m^+$ を飛行時間の差を利用して除去し、親イオンのみによる質量スペクトルを得た。その結果、 $(\text{Xe})_{57}^+$ が99% 解離するのに対して、 $n=13, 19, 25$ のクラスターイオンはあまり解離しないことがわかった。そのため、質量スペクトル上では、 $n=13, 19, 25$ の強度が大きく、 $n=57$ ではピークがほとんど観測されない。クラスターイオンが安定であるこれらの n の値、13, 19, 25 はマジック数と考えられる。このようなクラスターイオンの解離にみられる n 依存性は、 H_2O の分子クラスターでも観測されている¹¹³⁾。また、 H_2O や NH_3 などの水素を含んだ分子からなるクラスターでは、 H^+ を含んだクラスターイオンが多く見られる¹¹⁴⁾。これは、クラスター内におけるイオン分子反応の結果である。

最近 Bernstein ら¹¹⁵⁾ は、 $(\text{CH}_3\text{F})_n$ を電子衝撃してイオン化すると、カスケード型のクラスター内イオン分子反応が起こると報告している。すなわち、

となる。このことは、クラスター内のイオン-分子反応では、気相のイオン分子反応とは異なって、クラスター内部での多重衝突が起こることを示している。また、鷲田¹¹⁶⁾ は、シクロヘキサン ($\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}$) とアセチレン (C_2H_2) との 1:1 ヘテロクラスターをつくり、10.03 eV の真空紫外光を用いて $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}$ のみをイオン化し、以下の反応が起こることを質量スペクトルにより確認した (Fig. 21):

Fig. 21 A sample gas, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_2$, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}$, or C_2H_2 seeded in He gas which was expanded through a nozzle into a vacuum chamber and was ionized by a Kr-resonance radiation. A variety of de-hydrogenated ions of $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}$ are observed in the mass spectra, arising from intracuster ion-molecule reactions between $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}^+$ and C_2H_2 (panel (a)). As shown in panels (b) and (c), the Kr-resonance radiation can ionize $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}$, but not C_2H_2 .

気相中のイオン分子反応では, cyclo-C₆H₁₂⁺ から最大 2 個の H を引抜く反応しか起こらないが, クラスター内の反応では, ここで示したように, H が 3 個以上引抜かれる反応が効率よく進んでいる. このことから, 式(13), (14)で表わされる反応は, クラスター内部での 2 回以上の衝突によって進行すると推定される. アセチレンのかわりにエチレンを用いたヘテロクラスターや, クラスターを生成するときのシード気体による効果についても検討されている.

4.3.2 クラスターへの電子付着による負イオン生成

中性のクラスター, (M)_n に電子を付着させるとクラスター負イオン, (M)_n⁻ が生成する. この電子付着過程における断面積や緩和過程は, 付着電子の運動エネルギーやクラスターの垂直電子親和力, EA_v などに強く依存している. 一般的には, EA_v > 0 で電子の運動エネルギーが小さいと, 電子付着の断面積が大きくなり, 電子付着に伴う緩和もおだやかに起こる. たとえば, 篠野⁹⁾のグループは放射線で低速電子線をつくり, O₂ クラスターなどに電子を付着する実験を行なっている. 一方, 著者らは, 主量子数が 20-40 の高いリユードベリ状態にある希ガス原子 (Rg^{**}) の最外殻電子 (リユードベリ電子) が, ≤20 meV 程度の非常に小さな運動エネルギーを持つことに着目し,

と表わされる反応によってクラスター負イオンを生成する実験をすすめている^{2,117)}. ここで, Rg^{**} は超低速の電子線とみなすことができるので¹¹⁸⁾, 電子移動過程(15)は,

と同等である. Fig. 22 は実験装置の概略図であり, Rg^{**} と (M)_n との衝突イオン化は, Fig. 23 のようなイオン化室で行う.

Rg^{**} によるイオン化過程は, 用いるクラスターの構成分子 M の性質によって以下のつの場合に分類される.

i) 電子付着に伴う安定化エネルギーはクラスターイオン, (M)_n⁻ の内部自由度に分配されて安定化する (M = CH₃CN, SF₆, C₆H₅N (ビリジン)). ii) 安定化エネルギーが分子間の自由度に分配されて, 蒸発が,

Fig. 22 Schematic diagram of the apparatus. Four vacuum chambers are differentially pumped. A sample gas was expanded from a nozzle (N). Supersonic cluster beam was extracted through a skimmer (S) and a collimator (C). The cluster ions produced in a concentric triple-grid ion source (IS) were focused by ion lenses (IL) and mass-analyzed by a quadrupole mass spectrometer (QP). Negative ions were converted by an ion conversion dynode (IC) and detected by a Ceratron electron multiplier (D).

Fig. 23 A side view (right) and a front view (left) of the ion source. Krypton gas is excited by impact of electrons emitted from four filaments (F). Three concentric grids, G_A, G_B, and G_C, are installed in a housing (H) of the ion source for preventing ionic species and electrons from entering the central region surrounded by G_A. A cluster beam passes along the axis of the ion source and collides with high-Rydberg krypton atoms in the central region.

のように起こる (M = CO₂, OCS, CS₂). iii) 安定化エネルギーを用いてクラスター内反応が起こる (M = N₂O, CCl₄ など).

クラスター (M)_n の EA_v 値は, n とともに増加するので, 単量体 M の EA_v 値が負の場合でも, あるサイズ n_L 以上でクラスター負イオンが観測される. Fig. 24 に示す M = CH₃CN の負イオン質量スペクトルは最も典型的な例である. CH₃CN の単量体は EA_v < 0 である

Fig. 24 Mass spectra of the cluster ions produced by impact of high-Rydberg krypton atoms [A] and electrons having an average kinetic energy of 50 eV [B] on the CH_3CN clusters formed in a supersonic nozzle beam at a stagnation pressure of 1250 Torr. The numbers above the ion peaks indicate the sizes of the cluster ions: $(\text{CH}_3\text{CN})_n^-$ [A] and $(\text{CH}_3\text{CN})_{n-1}\text{H}^+$ [B].

が、 n が大きくなるにつれて EA_v は増加し、 $n=13$ で正になる。この場合、電子が付着しても安定化に伴うエネルギーが小さいので蒸発は起こらない (場合(i))。したがって、電子付着断面積のサイズ依存性を理論的に計算することにより、 $(\text{CH}_3\text{CN})_n$ のサイズ分布を $(\text{CH}_3\text{CN})_n^-$ の質量スペクトルから推定することができる。

Fig. 25 に示したのは $\text{M}=\text{CO}_2$, OCS , CS_2 の場合の質量スペクトルである。 CO_2 クラスターのサイズ分布の解析から、イオン化に伴って4個以上の CO_2 が蒸発すると推定される。一方、 CCl_4 クラスターの場合には、クラスター内イオン-分子反応によって、 $(\text{CCl}_4)_n\text{X}^-$ ($\text{X}=\text{Cl}$, CCl_3 , CCl_2 など) が生成することが見出される。また、 N_2O クラスターでは、イオン-分子反応以外に $(\text{N}_2\text{O})_m^-$ も観測され、 Rg^{**} によるイオン化法が‘ソフ

Fig. 25 The mass spectra of the negative cluster ion, $(\text{M})_m^-$, produced from the neutral parent cluster, $(\text{M})_n$ ($\text{M}=\text{CO}_2$, OCS , and CS_2) in collision with Kr^{**} . Panels (a), (b), and (c) are the spectra for $(\text{CO}_2)_n$, $(\text{OCS})_n$, and $(\text{CS}_2)_n$, respectively.

ト’であることを示している。最近、この方法を用いて H_2O クラスターから直接 $(\text{H}_2\text{O})_m^-$ を生成することを見出した。このようなクラスターイオンはこれまで電子付着では直接生成できないと考えられていたものである。低速電子 (~ 1 eV) を用い、多くのクラスターについて同様な電子付着の実験を行なったところ、イオン化の断面積が4桁以上小さくなること、また、余剰エネルギーが大きくなるためクラスターの分解が促進されることが明らかになった。

5. 結 語

以上に述べたように、現在では、クラスター分子線をレーザー分光法や質量分析法などの手法を用いて研究することにより、クラスター特有の性質が解明されつつある。‘気相中に孤立した’状態にし、下地などの隣接する原子・分子からの影響を無視できるようにする方法がクラスター研究に導入されたのはここ数年のことであり、これから解決しなければならない問題点も多い。以下に、いくつかの将来の問題を指摘する。

まず緊急の課題のひとつは、サイズの揃ったクラスター源を開発することである。現在の分子線源ではサイズ分布が広く、クラスターの凝縮法を改良しても完全に単

一のサイズを持つクラスターとはならない¹¹⁹⁾。クラスター内緩和を十分に起こさせ、最も安定なエネルギーを持つ異性体のみをつくる方法もサイズ制御の一種である。このような例として C_{60} クラスターがある⁶⁵⁾。クラスターを他の粒子と衝突させたり¹²⁰⁾、不均一電場や磁場を用いて特定のサイズを持ったクラスターを選別する方法^{30-32, 50)}も小さなクラスターに対しては有効であろう。クラスターイオンを質量分析したのち・中和する方法も考えられるが、中和する際の分解過程を吟味する必要がある^{121, 122)}。

クラスターの検出法としては、質量分析法が現在のところ一番有効であるので、質量スペクトルによるクラスターの研究は多い。質量スペクトルを測定するためにはクラスターをイオン化することが必要であるが、すでに述べたように、その際クラスターが分解する可能性が高い。したがって、中性クラスターに関するサイズ分布などについての正しい情報を得るには、このイオン化過程を十分に解析しなければならない¹²³⁾。中性クラスターのサイズ分布に対する影響を最小限に止めるためには、イオン化法に対する工夫が必要となる。たとえば高励起原子を用いるイオン化法¹¹⁷⁾、イオン化のしきい値と同じエネルギーを持つ光でイオン化する方法¹²⁴⁾、イオン化に伴う過剰エネルギーを吸収する第三体をあらかじめクラスターに入れておく方法¹²⁵⁾などがある。

クラスターの構造や動的挙動を調べるには、その電子状態や振動・回転状態を知る必要がある。二量体よりも大きなクラスターの振動・回転状態に関しては、 Na_3 ¹²⁶⁻¹²⁸⁾ や Cu_3 ^{129, 130)} についての報告があるが、四量体以上のクラスターについてはまだ報告がない。分光学的アプローチによるクラスターの内部状態に関する研究は、方法論の開発も含めて、将来に残された重要課題である。

現段階でのクラスターの研究では、クラスターそのものの基本的性質を解明することに主眼が置かれているが、クラスターは気相と凝縮相の中間に位置し、特有な性質を持つ物質系であるので、クラスターの研究で得られた成果は広く役立つものと思われる。たとえば、クラスターは統計物理学的に見ると少数多体系のモデルとなり、また、核子クラスターである原子核とも類似の性質があり、原子核の安定性や内部状態を考える手がかりを与える。クラスター研究のその他の応用的側面としては、a) 半導体素子などの微小化に伴う問題点の解明、b) 反応分子とクラスター中にあらかじめ組み込んで、化学反応を設計する方法の開発、c) クラスター内部の結合とクラスター間の結合の持つ特性を生かして新しい物性を持つ物質を合成する方法の開発、d) クラスターの

‘表面’での触媒反応の研究、e) エアロゾルの形成およびその表面での反応の解明、などが考えられる。

謝 辞

本総説を書くよう勧めて下さり、内容について御意見を下さった東京大学の朽津耕三教授および土屋荘次教授に感謝する。

文 献

- 1) Chem. Rev. **86**, 491-655 (1986) にクラスターの化学に関する総説が7報収録されている。
- 2) T. Kondow: Electronic and Atomic Collisions, Eds. D.C. Lorents, W.E. Meyerhof and J.R. Peterson, Elsevier Science Publishers, p. 517 (1986).
- 3) Y. Hatano: Electronic and Atomic Collisions, Eds. D.C. Lorents, W.E. Meyerhof and J.R. Peterson, Elsevier Science Publishers, p. 153 (1986).
- 4) T.D. Mark and A.W. Castleman, Jr.: Adv. Atom Mol. Phys. **20**, 65 (1985).
- 5) A.W. Castleman, Jr. and R.G. Keese: Ann. Rev. of Phys. Chem., submitted.
- 6) J.A.A.J. Perenboom and P. Wyder: Phys. Report, **78**, 173 (1981).
- 7) D.H. Levy: Ann. Rev. of Phys. Chem., **31**, 197 (1980).
- 8) 西 信之, 篠原久典, 西山岩雄: “プラズマによる物質合成と材料処理” 理化学研究所監修(アイオニクス, 1984) p. 81.
- 9) 平岡賢三: 化学の領域, **31**巻, 48 (1977).
- 10) 梶本興亜, 土屋荘次: レーザー研究, **13**巻, 690 (1985).
- 11) Surface Sci., **106**, (1981) にローザンヌにおけるクラスターの国際会議の内容が収録されている。
- 12) Surface Sci., **156**, Part I, II (1985) にベルリンにおけるクラスターの国際会議の内容が収録されている。
- 13) Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **88** (1984) にクラスターに関する文献が収録されている。
- 14) A. Herrmann, E. Schumacher, and L. Wöste: J. Chem. Phys., **68**, 2327 (1978).
- 15) E. Schumacher, M. Kappes, K. Marti, P. Radi, M. Schär, and B. Schmidhalter: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **88**, 220 (1984).
- 16) M. M. Kappes, R.W. Kunz, and E. Schumacher: Chem. Phys. Lett., **91**, 413 (1982).
- 17) M. M. Kappes, M. Schär, P. Radi, and E. Schumacher: J. Chem. Phys., **84**, 1863 (1986).
- 18) 加藤 肇: 分光研究, **35**, 203 (1986).
- 19) E. J. Robbins, R. E. Leckenby, and P. Willis: Adv. Phys., **16**, 739 (1967).
- 20) D. M. Wood: Phys. Rev. Lett., **46**, 749 (1981).
- 21) C. Brechignac and Ph. Cahuzac: Laser Chem.

- 5, 321 (1986).
- 22) C. Brechignac and Ph. Cahuzac: *Chem. Phys. Lett.*, **117**, 365 (1985).
- 23) W. A. Saunders, K. Clemenger, W. A. de Heer, and W. D. Knight: *Phys. Rev.*, **B32**, 1366 (1985).
- 24) K. I. Peterson, P. D. Dao, R. W. Farley, and A. W. Castleman, Jr.: *J. Chem. Phys.*, **80**, 1780 (1984).
- 25) W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, and M. L. Cohen: *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2141 (1984).
- 26) M. Y. Chou, A. Cleland, and M. L. Cohen: *Solid State Commun.*, **52**, 645 (1984).
- 27) W. D. Knight, W. A. de Heer, and K. Clemenger: *Solid State Commun.*, **53**, 445 (1985).
- 28) 石井 靖: *日本物理学会誌*, **41**, 467 (1986).
- 29) Y. Ishii, S. Ohnishi, and S. Sugano: *Phys. Rev.*, **B33**, 5271 (1986).
- 30) W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, and W. A. Saunders: *Phys. Rev.*, **B31**, 2539 (1985).
- 31) W. D. Knight, R. Monot, E. R. Dietz, and A. R. George: *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 1324 (1978).
- 32) W. D. Knight: *Surface Science*, **106**, 172 (1981).
- 33) T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, and R. E. Smalley: *J. Chem. Phys.*, **74**, 6511 (1981).
- 34) V. E. Bondybey and J. H. English: *J. Chem. Phys.*, **74**, 6978 (1981).
- 35) D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, A. C. Puiui, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. R. Langridge-Smith, and R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.*, **86**, 2556 (1982).
- 36) A. W. Ehler: *J. Appl. Phys.*, **37**, 4962 (1966).
- 37) A. W. Ehler and G. L. Weissler: *Appl. Phys. Lett.*, **8**, 89 (1966).
- 38) P. Dhez, P. Jaegle, S. Leach, and M. Velghe: *J. Appl. Phys.*, **40**, 2545 (1969).
- 39) M. E. Geusic, M. D. Morse, S. C. O'Brien, and R. E. Smalley: *Rev. Sci. Instrum.*, **56**, 2123 (1985).
- 40) E. A. Rohlfing, D. M. Cox, and A. Kaldor: *Chem. Phys. Lett.*, **99**, 161 (1983).
- 41) E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, and K. H. Johnson: *J. Chem. Phys.*, **81**, 3846 (1984).
- 42) Y. Ishii and S. Sugano: *J. Phys. Soc. Japan*, **53**, 3895 (1984).
- 43) S. C. Richtsmeier, E. K. Parks, K. Liu, L. G. Pobo, and S. J. Riley: *J. Chem. Phys.*, **82**, 3659 (1985).
- 44) R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor, and A. Kaldor: *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1494 (1985).
- 45) K. Liu, E. K. Parks, S. C. Richtsmeier, L. G. Pobo, and S. J. Riley: *J. Chem. Phys.*, **83**, 2882 (1985).
- 46) E. K. Parks, K. Liu, S. C. Richtsmeier, L. G. Pobo, and S. J. Riley: *J. Chem. Phys.*, **82**, 5470 (1985).
- 47) M. E. Geusic, M. D. Morse, and R. E. Smalley: *J. Chem. Phys.*, **82**, 590 (1985).
- 48) M. D. Morse, M. E. Geusic, J. R. Heath, and R. E. Smalley: *J. Chem. Phys.*, **83**, 2293 (1985).
- 49) P. J. Brucat, L. S. Zheng, C. L. Pettiette, S. Yang, and R. E. Smalley: *J. Chem. Phys.*, **84**, 3078 (1986).
- 50) D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing, and A. Kaldor: *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1494 (1985).
- 51) K. Lee, J. Callaway, and S. Dhar: *Phys. Rev.*, **B30**, 1724 (1984).
- 52) K. Lee, J. Callaway, K. Kwong, R. Tang, and A. Ziegler: *Phys. Rev.*, **B31**, 1796 (1985).
- 53) C. Y. Yang, K. H. Johnson, D. R. Salahub, J. Kaspar, and R. P. Messmer: *Phys. Rev.*, **B24**, 5673 (1981).
- 54) J. Mühlbach, K. Sattler, P. Pfau, and E. Recknagel: *Surface Sci.*, **106**, 188 (1981).
- 55) J. Mühlbach, K. Sattler, P. Pfau, and E. Recknagel: *Phys. Lett.*, **87A**, 415 (1982).
- 56) B. G. DeBoer and G. D. Stein: *Surface Sci.*, **106**, 84 (1981).
- 57) L. A. Bloomfield, R. R. Freeman, and W. L. Brown: *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2246 (1985).
- 58) J. C. Phillips: *J. Chem. Phys.*, **83**, 3330 (1985).
- 59) K. Raghavachari and V. Logovinsky: *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2853 (1985).
- 60) D. Tománek and M. A. Schlüter: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1055 (1986).
- 61) J. R. Heath, Y. Liu, S. C. O'Brien, Q. Zhang, R. F. Curl, F. K. Tittel, and R. E. Smalley: *J. Chem. Phys.*, **83**, 5520 (1985).
- 62) A. Kasuya and Y. Nishina: *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 755 (1986).
- 63) L. Brus: *J. Phys. Chem.*, **90**, 255 (1986).
- 64) E. A. Rohlfing, D. M. Cox, and A. Kaldor: *J. Chem. Phys.*, **81**, 3322 (1984).
- 65) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley: *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 66) L. A. Bloomfield, M. E. Geusic, R. R. Freeman, and W. L. Brown: *Chem. Phys. Lett.*, **121**, 33 (1986).
- 67) R. L. Disch and J. M. Schulman: *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 465 (1986).
- 68) Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, and R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.*, **90**, 525 (1986).
- 69) Y. Liu, S. C. O'Brien, Q. L. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittel, R. F. Curl, H. W. Kroto, and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, **126**, 215 (1986).
- 70) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. L. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, and R. E. Smalley: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779 (1985).
- 71) M. Cox, D. J. Trevor, K. C. Reichmann, and

- A. Kaldor: J. Am. Chem. Soc., **108**, 2457 (1986).
- 72) A. Hoareau, B. Cabaud, and R. Uzan: J. Physique, **39**, 1303 (1978).
- 73) G.P. Schwartz, V.E. Bondybey, J.H. English, and G.J. Guattieri: Appl. Phys. Lett., **42**, 952 (1983).
- 74) D.L. Michalopoulos, M.E. Geusic, P.R.R. Langridge-Smith, and R.E. Smalley: J. Chem. Phys., **80**, 3556 (1984).
- 75) S.C. O'Brien, Y. Liu, Q. Zhang, J.R. Heath, F.T. Tittel, R.F. Curl, and R.E. Smalley: J. Chem. Phys., **84**, 4074 (1986).
- 76) K. Yamanouchi, H. Watanabe, S. Koda, S. Tsuchiya, and K. Kuchitsu: Chem. Phys. Lett., **107**, 290 (1984).
- 77) K. Yamanouchi, H. Watanabe, S. Koda, S. Tsuchiya, and K. Kuchitsu: Proc. 14th Int. Symp. Rarefied Gas Dynamics, Ed. H. Oguchi, Univ. Tokyo Press, 250 (1984).
- 78) K. Yamanouchi, S. Isogai, S. Tsuchiya, and K. Kuchitsu: Chem. Phys., submitted.
- 79) S.M. Beck, M.G. Liverman, D.L. Monts, and R.E. Smalley: J. Chem. Phys., **70**, 232 (1979).
- 80) R.E. Smalley, L. Warton, D.H. Levy, and D.W. Chandler: J. Chem. Phys., **68**, 2487 (1978).
- 81) C.A. Haynam and D.H. Levy: J. Phys. Chem., **87**, 2091 (1983).
- 82) K.H. Fung, H.L. Selzle, and E.W. Schlag: Z. Naturforsch., **A36**, 1338 (1981).
- 83) C.A. Haynam, D.V. Brumbaugh, and D.H. Levy: J. Chem. Phys., **80**, 2256 (1984).
- 84) N. Gonohe, H. Abe, N. Mikami, and M. Ito: J. Phys. Chem., **87**, 4406 (1983).
- 85) A. Amirav, U. Even, and J. Jortner: J. Chem. Phys., **75**, 2489 (1981).
- 86) U. Even, A. Amirav, S. Leutwyler, M.J. Ondrechen, Z. Berkovitch-Yellin, and J. Jortner: Faraday Discuss. Chem. Soc., **73**: 153 (1982).
- 87) A. Amirav, U. Even, J. Jortner, and B. Dick: Mol. Phys., **49**, 899 (1983).
- 88) W.E. Henke, W. Liu, H.L. Selzle, E.W. Schlag, D. Wutz, and S.H. Lin: Chem. Phys., **92**, 187 (1985).
- 89) J. Hager and S.C. Wallace: J. Phys. Chem., **87**, 2121 (1983).
- 90) J.C. Kettley, T.F. Palmer, J.P. Simons, and A.T. Amos: Chem. Phys. Lett., **126**, 107 (1986).
- 91) S. Leutwyler: Chem. Phys. Lett., **107**, 284 (1984).
- 92) S.G. Kukolich and J.F. Shea: J. Chem. Phys., **77**, 5242 (1982).
- 93) W.L. Meerts, W.A. Majewski, and W.M. van Herpen: Can. J. Phys., **62**, 1293 (1984).
- 94) K. Yamanouchi, S. Isogai, and S. Tsuchiya: J. Mol. Struct., **146**, 349 (1986).
- 95) C.A. Haynam, D.V. Brumbaugh, and D.H. Levy: J. Chem. Phys., **79**, 1581 (1983).
- 96) E. Carrasquillo, M., T.S. Zwier, and D.H. Levy: J. Chem. Phys., **83**, 4990 (1985).
- 97) M.J. Ondrechen, Z. Berkovitch-Yellin, and J. Jortner: J. Am. Chem. Soc., **103**, 6586 (1981).
- 98) M. Schauer, K.S. Law, and E.R. Bernstein: J. Chem. Phys., **82**, 736 (1985).
- 99) J. Wanna and E.R. Bernstein: J. Chem. Phys., **84**, 927 (1986).
- 100) Y. Nibu, H. Abe, N. Mikami, and M. Ito: J. Phys. Chem., **87**, 3898 (1983).
- 101) A. Oikawa, H. Abe, N. Mikami, and M. Ito: J. Phys. Chem., **87**, 83 (1983).
- 102) K. Fuke, T. Saito, and K. Kaya: J. Chem. Phys., **79**, 2487 (1984).
- 103) K. Fuke, T. Saito, and K. Kaya: J. Chem. Phys., **81**, 2591 (1984).
- 104) M.-C. Duval, C. Jouvet, and B. Soep: Chem. Phys. Lett., **119**, 317 (1985).
- 105) K. Yamanouchi, J. Fukuyama, H. Horiguchi, S. Tsuchiya, K. Fuke, T. Saito, and K. Kaya: J. Chem. Phys., **85**, 1806 (1986).
- 106) K. Fuke, K. Ozawa, and K. Kaya: Chem. Phys. Lett., **126**, 119 (1986).
- 107) S. Hirayama, K. Shobatake, and K. Tabayashi: Chem. Phys. Lett., **121**, 228 (1985).
- 108) 友田真二: アイオニクス, 4月号, 15 (1986).
- 109) Y. Ozaki, K. Murano, K. Izumi, and T. Fukuyama: J. Phys. Chem., **89**, 5124 (1985).
- 110) (a) O. Kajimoto, K. Homma, and T. Kobayashi: J. Phys. Chem., **89**, 2775 (1985).
(b) K. Homma and O. Kajimoto: J. Chem. Phys., **81**, 3344 (1984).
(c) O. Kajimoto, K. Yamasaki, and K. Arita: Chem. Phys. Lett., **125**, 184 (1986).
- 111) R. Hofmann-Sievert and A.W. Castleman, Jr.: J. Phys. Chem., **88**, 3329 (1984).
- 112) D. Kreisler, O. Echt, M. Knapp, and E. Recknagel: Phys. Rev., **A33**, 768 (1986).
- 113) O. Echt, D. Kreisler, M. Knapp, and E. Recknagel: Chem. Phys. Lett., **108**, 401 (1984).
- 114) O. Echt, P.D. Dao, S. Morgan, and A.W. Castleman, Jr.: J. Chem. Phys., **82**, 1 (1985).
- 115) J.F. Garvey and R.B. Bernstein: Chem. Phys. Lett., **126**, 394 (1986).
- 116) N. Washida: (unpublished data).
- 117) T. Kondow: J. Phys. Chem., (in press).
- 118) M. Matsuzawa: "Rydbergstates of Atoms and Molecules", eds. R.F. Stebbings and F.B. Dunning (Cambridge University Press, New York), (1983).
- 119) R.S. Bowles, J.J. Kolstad, J.M. Calo, and R.P. Andres: Surface Science, **106**, 117 (1981).
- 120) U. Buck and H. Meyer: Surface Science, **156**, 275 (1985).

- 121) J. B. Coe, J. T. Snodgrass, C. B. Friedhoff, K. M. McHugh, and K. H. Bowen: J. Chem. Phys., **83**, 3169 (1985).
- 122) L.-S. Zheng, P. J. Brucat, C. L. Pettrette, S. Yang, and R. E. Smalley: J. Chem. Phys., **83**, 4273 (1985).
- 123) Y. Mori and T. Kitagawa: Int. J. Mass Spectrosc. Ion Proc., **64**, 169 (1985).
- 124) L. Wöste: Laser and Optoelektronik, **1**, 9 (1983).
- 125) H. Shinohara, N. Nishi, and N. Washida: J. Chem. Phys., **84**, 5561 (1986).
- 126) L. Wöste: Int. Sym. Phys. Chem. Small Clusters, Richmond, Va. (1986).
- 127) G. Delacrétaz and L. Wöste: Surface Sci., **156**, 770 (1985).
- 128) J. S. Hayden, R. Woodward, and J. L. Gole: J. Phys. Chem., **90**, 1799 (1986).
- 129) M. D. Morse, J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, and R. E. Smalley: J. Chem. Phys., **79**, 5316 (1983).
- 130) E. A. Rohlfing and J. J. Valentini: Chem. Phys. Lett., **126**, 113 (1986).