気相クラスターイオンの幾何構造と電子構造

永田 敬*

(受付1992年2月24日, 掲載決定1992年5月9日)

Geometry and Electronic Structure of Gas-Phase Cluster Ions

Takashi NAGATA

(Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

(Received February 24, 1992, Accepted May 9, 1992)

1. はじめに

気相クラスターは、数個から数百個の原子や分子が van der Waals 力や水素結合によって会合した気相の集合体である。この気相の集合体は、孤立した原子・分子と凝縮相との間にある過渡的な“中間相”と見なすことができる。したがって、クラスターの構造、物性や反応性などの諸性質は、会合数（サイズ）が増すにつれて気相原子・分子の性質から凝縮相の性質へと変化するであろう^{1,2)}。それでは、実際に、これらの変化はどの程度のサイズ領域で、どのように現れてくるだろうか。本稿では、これまでに行われてきた実験や理論計画の幾つかの例を挙げて、気相クラスターの幾何構造や電子構造についてどのようなことが明らかになってきたかを紹介する。

まず、最も簡単な希ガスを例に考えてみる。たとえば、希ガス固体中では、正孔 (hole) の移動度が極めて小さいことが知られている。これは、正孔をトラップするような束縛状態が存在するためであると言われている。一般に、バルクの結晶中で正孔が束縛状態をつくって局在するかどうかは、局在することによって得られる安定化エネルギーと、それに伴って周囲の“固い”格子を歪めることによる不安定化との兼ね合いで決まる。局在する空間が大きければ、より大きな格子の歪を引き起こすことになり、束縛状態は不安定になる。希ガスの結晶では、電荷は2量体、あるいは3量体程度の比較的小

さな空間に局在していると予想されている。それでは、希ガスクラスターのようにバルクの結晶に較べて“柔らかい”構造を持っている系では、電荷はどのように分布しているであろうか。第2章では、希ガスクラスターイオンの幾何構造と電荷の局在の問題と取り上げる³⁻¹⁰⁾。

次に、クラスターのサイズに大きく依存する物理量の一つとして、電子親和について考えてみる。多くの閉殻分子は電子親和力が負であるため、負イオンを形成しない。しかし、そのような分子でも液相や固相などの凝縮相では、溶媒和電子などの形で余剰電子の束縛状態を形成することがある。このような分子のクラスターでは、会合数につれて電子親和力が負から正へと変化すると予想される。それでは、分子クラスター負イオンの電子状態は、サイズの増加と共に徐々に凝縮相での余剰電子の束縛状態に近づくのであろうか。最近の研究によれば、小さなサイズのクラスターでは、バルクと全く異なったタイプの電子の束縛状態が存在することが示唆されている。そのような例として、第3章では水分子のクラスター負イオン¹¹⁻¹⁵⁾、第4章では二酸化炭素のクラスター負イオンを取り上げる¹⁶⁻¹⁷⁾。

一方、バルク結晶の格子構造や電子の局在状態が、マイクロクラスターにも現れる例がある。ハロゲン化アルカリなど、イオン結晶を形成する化合物がこの例にあたる。ハロゲン化アルカリの結晶では、陰イオンの格子欠陥に電子が捉えられ、F 中心と呼ばれるイオン結晶に特徴的な着色中心が生じる。したがって、結晶と類似した格子構造を持つハロゲン化アルカリクラスターでは、F 中心に対応する電子の局在状態が存在するだろう。ま

* 東京大学理学部 (文京区本郷7-3-1)

た、この系では、構成粒子が閉殻イオンであるために粒子間の相互作用がよく分かっており、電子の局在状態に関する詳細な計算が行われている。そこで、第5章では弗化ナトリウムおよび塩化ナトリウムのクラスターを取り上げる¹⁸⁻²²⁾。

2. 希ガスクラスターイオン

2.1 幾何構造と安定性

希ガスクラスターの質量スペクトルでは、ある特定のサイズで、周囲に較べて顕著に大きなイオン強度を与えるクラスターが観測される。このようなクラスターサイズは、「マジック数 (magic number)」と呼ばれる。気相クラスターにマジック数が存在することは、1981年に Recknagel らによって初めて確認された³⁾。彼らの結果によれば、Xe クラスターでは $n=13, 19, 25, 55, 71, 87, 147$ がマジック数となっている。このマジック数は、クラスターイオンの熱力学的な安全性を反映しているが、希ガスクラスターの場合には、その安定性は幾何学的な構造に基づいている。すなわち、クラスターサイズが、特定の安定構造をつくることのできる粒子数に丁度一致すると、マジック数となる。上述の Xe の場合には、クラスターイオンが「Mackey の、正二十面体」と呼ばれる構造をとるときに、より安定になると考えると、観測されたマジック数をよく説明することができる。Mackey の正二十面体は、剛体球を最密充填してつくった20個の正四面体を、一つの頂点を共有するように集めた構造と考えればよい (図1)^{4,5)}。このような正二十面体を構成する剛体球の数 N は、次のような式で与えられる。

$$N=1+\sum_{p=1}^m (10p^2+2) \quad (1)$$

(1) で $m=1, 2, 3$ とすると、 $N=13, 55, 147$ となる。これらの数は、すべての実測のマジック数に現れている。

さて、希ガスクラスターのサイズを増やしていけば、いずれはバルクの結晶に到達するはずである。しかし、上述の Recknagel ら実験は、100個程度の領域ではクラスターが正二十面体構造を基本として成長していることを示唆している。5回対象軸を持つ正二十面体構造は、バルクの結晶中には存在しない。その意味で、100個程度の会合数で見られる幾何構造は、クラスターに特有のものといえる。バルクへの遷移は、10,000個程度の領域で起こると予測されている。

2.2 イオン芯と電子構造

前節では、希ガスクラスターイオンの幾何構造と安定性について述べた。一方、クラスターイオンの幾何構造は、その電子構造とも密度に結び付いている。特に、クラスターイオン中の電荷分布は、電子構造に関する最も基本的な問題である。それでは、一価の希ガスクラスターイオンでは、どこに電荷が存在しているであろうか。最近、いくつかの実験と理論計算によって、その答えが明らかになってきた。

一般に、気相分子の電子構造を調べる基本的な実験手法として、電子遷移に由来する光吸収スペクトルの測定が挙げられる。しかし、普通の気体試料と異なり、クラスター (あるいはクラスターイオン) はビーム中に極めて微量にしか存在しないために、通常の直接吸収法を適用することはできない。このため、「レーザー光解離分光法」と呼ばれる実験手法用いられる。この方法は、クラスターイオンが弱い結合力で形成されているために、光を吸収するとほぼ量子収率 ~ 1 で解離を起こすことを利用している。レーザー光解離分光法では、まず、質量分析法によってクラスターイオンのサイズを選別し、それにレーザー光を照射する。次に、レーザー光の吸収に伴って生成するさまざまなフラグメントイオン (解離断片) を検出する。このフラグメントイオンの生成量、あるいは親クラスターイオンの減少量を励起波長の関数として測定する。このとき観測される光解離の“効率曲線”は、クラスターイオンの光吸収スペクトルに対応している。

上述のレーザー光解離分光法を用いて、Lineberger らは Ar_n^+ クラスターイオン ($3 \leq n \leq 40$) の吸収スペクトルを測定した⁶⁾。その結果、3量体イオンは、520 nm を中心にして強い吸収帯を持つことがわかった。2量体イオンの吸収帯は紫外領域にあり、したがって、3量体イオンの電子構造は、2量体イオンとは全く異なっている。

図1 Mackay の正二十面体。各々13, 55, 147, 309, 561個の粒子から構成されている (文献5)より転載)。

図2 DIM法によって計算された Ar_n^+ ($n=3, 6, 9, 13, 16, 25$) クラスターイオンの最安定構造の電荷分布. 濃淡は電荷密度に対応している. 例えば, 3量体イオンの電荷分布は1:2:1となっている. 各クラスターイオンについて, イオン芯の軸に垂直な方向, および軸方向から見た構造を示してある.

ことになる. また, 4量体から14量体までのクラスターイオンの吸収スペクトルは, 3量体イオンと殆ど同じであることもわかった. これらのことから, 3量体イオンが4~14量体クラスターイオンのイオン芯 (ion core) となっていて, そのイオン芯が光の吸収中心 (chromophore) の役割をしていると予測される. さらにサイズを増やしていくと, 20量体以上のクラスターイオンでは, 3~14量体イオンに較べて吸収帯が長波長側にシフトすることがわかった. このスペクトルシフトは, イオン芯の変化に起因していると考えることができる. すなわち, 20量体より大きなクラスターイオンでは電荷分布が広がり, イオン芯が3量体イオンから4量体イオンへと移行する. このために, 吸収波長がシフトしたと考えられる. しかし, 後で述べるように, クラスターイオンの電子構造をより詳細に調べると, このスペクトルシフトの原因は, 主として3量体イオン芯の電子励起状態の変化によるものであることがわかる.

2.3 最安定構造と電荷分布

一般に, クラスターイオンの幾何構造と電子構造を調べる上において, 理論計算は大きな助けとなる. しかし, クラスターを対象とする計算では系の粒子数が多いために, 非経験的な (*ab initio*) 計算を行うことは不可能である. 池上らは, DIM法 (diatomics-in-molecules method) と呼ばれる計算手法を用いて, Ar_n^+ クラスターイオンの最安定構造を計算した⁷⁾. この方法は, Kuntzらによってクラスターイオンの計算に適用された

もので, 全系のハミルトニアンを二体間のハミルトニアンを重ね合わせによって表現する⁸⁾. 計算の結果, サイズが $4 \leq n \leq 25$ のクラスターイオンについて, 直線型の3量体イオンを芯として, その周りをAr原子が取り囲んだ最安定構造が得られた (図2). 図2を見ると, クラスターイオンの成長に伴い, 中性原子が3量体イオン芯の周りに“首飾り”様についていく様子がわかる. この“首飾り”はAr原子5個を単位としており, 13量体イオンは二つの“首飾り”を持つ正二十面体に近い構造をとっている. また, 15量体イオン付近から, イオン芯の軸上に“キャップ”のように中性原子が配位するようになる. この“キャップ”は25量体イオンで完成する. 電荷分布に注目すると, いずれのサイズのクラスターイオンでも, 電子基底状態での電荷分布は, ほとんど中心の3量体に集中していることがわかった. したがって, Linebergerらの実験で観測された吸収スペクトルのシフトは, イオン芯が3量体から4量体へと移り変わったことによるものではないと考えられる.

光吸収スペクトルのシフトを説明するためには, 遷移に関与している各電子状態のエネルギー準位を調べる必要がある. 上述の幾何構造に基づいて電子状態の計算を行ったところ, 可視領域の光吸収に寄与しているイオン芯の励起状態と周囲のAr殻との相互作用が, 15量体を境にして急激に大きくなることを見いだされた. このイオン芯とAr殻の相互作用は, 15量体以上では励起状態のエネルギーを押し下げる方向に働くため, 吸収波長は

図3 レーザー光解離分光装置. 飛行時間型質量分析器では, パルス電場によって加速されたクラスターイオンが, 質量によって異なる時間にレーザー光照射位置へ到達することを利用してサイズを選別する. 励起光源にはパルスレーザーを用いる. 励起レーザーの偏光ベクトルの方向は, 光学素子によってビーム軸に並行, あるいは垂直になっている. この偏光ベクトルの方向を基準にして, 解離断片が飛び出す角度の分布を測定する. 解離断片の質量・エネルギー分布には, 阻止電場型の質量分析計 (リフレクトロン) を用いる. 実験は 5×10^{-6} Pa 程度の真空中で行う.

低エネルギー側にシフトする. このように, DIM 法の計算結果を用いて Lineberger らの測定をほぼ定量的に説明することができる. ここで注目すべき点は, 励起状態での相互作用の変化が, $n=15 \sim 20$ という比較的狭い領域で起こっていることである. これまで, クラスターあるいはクラスターイオンの諸性質が, あるサイズを境にして急激に変化する例は余り見いだされていない. Ar_n^+ クラスターイオンにおける励起状態の変化は, その一例といえる.

2.4 イオン芯と解離ダイナミクス

前節で述べたレーザー光解離分光法において, 解離生成物をいろいろな角度から調べてみると, クラスターイオンの幾何構造や電子状態, さらに励起状態のダイナミクスについて, より詳しい知見を得ることができる. このために我々が用いた測定装置の概略を図3に示す⁹⁾. この装置では, 超音速分子線を用いて中性クラスターを生成する. 5気圧程度の Ar ガスを $300 \mu\text{m}$ の細孔から真空中に吹き出すと, 等エンタルピー的な膨張によって冷却が起こり, van der Waals 力で会合した Ar の集合体が生成する. この中性クラスタービームに電子を衝突させてイオン化し, 飛行時間型質量分析計を用いてクラスターイオンのサイズを選別する. 任意のサイズのクラスターイオンにレーザー光を照射して, 解離生成物の質量分析および並進エネルギー分析を行う. この装置を用いると, あるクラスターイオンが光を吸収したときに, どのようなフラグメントイオンが, どの方向に, どの程度の速度をもって飛び出すかを調べることができる.

サイズが $3 \leq n \leq 25$ の Ar_n^+ クラスターイオンについて

測定を行ったところ, クラスターサイズによって, 解離断片の種類, その断片が飛び出す角度の分布や並進エネルギー分布に幾つかの異なった特徴が現れることがわかった. まず, サイズの小さなクラスターイオン ($4 \leq n \leq 14$) では, 直線型の3量体イオンの両端にある原子が, Ar^+ 原子イオンあるいは中性 Ar 原子として両側に飛び出したものに相当する解離断片が観測された. これは, 光吸収の実験や理論計算によって予測されていた3量体イオンが, 実際に光吸収の中心となっており, さらに直接解離を起こしていることを裏付ける結果である¹⁰⁾. クラスターイオンのサイズが大きくなる ($n \geq 15$) と, 3量体のイオン芯から直接飛び出した解離断片は観測されなくなる. 解離断片の角度分布やエネルギー分布は, イオン芯が吸収した光エネルギーが周りの溶媒和原子に効率よく分散し, クラスターイオン全体の“温度”が上昇することによって, “蒸発”が起きていることを示している.

希ガスのクラスターについては, ここに紹介した例の他に, イオン化ポテンシャルのサイズ依存性, イオン化に伴うクラスターの解離機構, 準安定状態のクラスターイオンの蒸発過程などについて多くの実験や理論計算がなされており, 最安定構造や電子状態, 解離や蒸発のダイナミクスがおおよそ解明された.

3. 水分子のクラスター負イオン

3.1 余剰電子の束縛状態—内部状態と表面状態

凝縮相の水の中で, 電子が束縛状態を形成することは, 古くから知られている. 水と電子 (hydrated elec-

tron) と呼ばれるこの束縛状態では、電荷—双極子相互作用によって電子の周りに幾つかの水分子が配向して殻(shell)を形成し、その空洞(cavity)の中に電子が捕獲されていると考えられている。したがって、水と電子の周りでは局所的な水分子の配向が起こっており、その配向構造は、電子が存在しないときに較べて著しく異なっていることが予想される。

この凝縮相における水と電子の問題を、有限個の水分子で構成されたクラスターの立場から考えると、誰もが、まず次のような疑問を持つだろう。それは、「いったい何個の水分子を電子の周りに配向させれば、束縛状態が形成されるだろうか」という疑問である。気相における水分子クラスター負イオンは、1984年に Haberland らによって検出された^{11,12)}。彼らは次のような方法を質量分析法と組み合わせて、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n=2, 6, 7$, および $n \geq 10$) の負イオンが安定に存在することを確認した。まず、超音速ノズルから分子を真空中に噴き出し、ノズル直後の断熱膨張領域に低速電子を照射する。この電子は分子と衝突して熱電子となり、ついにはビーム内の水分子クラスターに捕獲される。こうして生成したクラスター負イオンは、さらに衝突を繰り返して成長し、20 K 程度まで冷却されることによって安定化する。それでは、これらの水分子クラスターの負イオンにおいては、余剰電子はどのように局在、あるいは非局在しているであろうか。

この問題は、いくつかの理論グループによって取り上げられ、PIMD 法 (path-integral Monte Carlo method)、あるいは QUPID 法 (quantum path-integral molecular dynamics method) と呼ばれる計算法を用いて、水分子クラスター負イオンの幾何構造と付着電子の分布が予測されている^{13,14)}。Landman らの計算結果によると、水分子のクラスター負イオンの付着電子の分布には二種類の形態がある。一つは水と電子と同様に、余剰電子がクラスター内部に局所的に閉じ込められている状態(内部状態)であり、他の一つは電子分布がクラスターの外側に広がった状態(表面状態)である¹⁴⁾。例えば、 $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ の束縛状態は表面状態であり、水分子の2量体の周りに $15 \sim 36 a_0$ 程度の広がりをもった余剰電子の分布がある。彼らの予想によれば、クラスターサイズが32程度までは表面状態が安定な束縛状態であり、64以上のサイズでは内部状態がより安定となる。したがって、クラスターイオンのサイズが32~64の間で、二つの電子状態間の遷移が起こることが期待できる。

3.2 余剰電子の束縛エネルギー

次に、水分子クラスター負イオンにおける電子の束縛エネルギーについて考えてみる。分子クラスターを誘電

図4 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の垂直電子脱離エネルギー (VDE) のサイズ依存性. 横軸は $n^{-1/3}$ に対してプロットされている. $n \geq 11$ における VDE の値は、 $n^{-1/3}$ とよい比例関係を示している (文献15)より転載).

体の球で近似すると(連続誘電体モデル)、垂直電子脱離エネルギー(平衡構造にある $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ から電子を引き離すのに必要なエネルギー)は $n^{-1/3}$ に比例すると予測される。すなわち、 n 量体負イオンの垂直電子脱離エネルギー (VDE: vertical detachment energy) と $n^{-1/3}$ との関係は次式のようになる¹⁴⁾。

$$\text{VED}(n) = \text{VED}(\infty) + an^{-1/3} \quad (2)$$

ここで、クラスター負イオンのサイズを大きくしていくと、 $n \rightarrow \infty$ の極限では、VDE は凝縮相における水と電子の束縛エネルギーに対応すると考えられる。最近、Bowen らは $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ クラスターにレーザー光を照射して電子脱離反応

を起こし、脱離した電子の運動エネルギーを測定した(光脱離電子分光: photodetachment spectroscopy)¹⁵⁾。この結果、VDE はサイズと共にゆるやかに増加し、 $n \geq 11$ では殆ど(3)式に従うことがわかった(図4)。また、 $\text{VED}(\infty)$ は 3.3 eV となり、この値は氷の光伝導のしきい値 (~ 3.4 eV) とほぼ一致している。(3)式の関係は誘電体モデルに基づいているため、水分子クラスター負イオンが内部状態をとっている場合に成立する。したがって、もしクラスターイオンが表面状態をとっていれば、(3)式からの“ずれ”が観測される筈である。Bowen らの測定結果は、 $n \geq 11$ の水分子クラスター負イオンは、すでに内部状態にあることを示しており、表面状態から内部状態への遷移は、Landman らが予想した $n=32 \sim 64$ よりもはるかに小さい $n=6$ ないし $n=11$ で起こっていると考えられる。

図5 CO₂分子の2量体負イオンの構造。(a)D_{2d}の対称性を持つ構造。(b)C_sの対称性を持つ構造。電荷は一方のCO₂分子に局在している(文献16)より転載)。

4. 二酸化炭素のクラスター負イオン

4.1 クラスターイオンの異性化

上述の水分子クラスター負イオンでは、余剰電子はクラスター内部の空洞、あるいはクラスター表面に分布していた。一方、余剰電子が、数個の分子で構成されたイオン芯に局在するような系もある。二酸化炭素の系は、分子クラスター負イオンの中で、これまでにイオン芯の存在が実験的に同定された数少ない例の一つである。

FleishmanとJordanは*ab initio*計算によって、CO₂分子の2量体負イオンには、D_{2d}およびC_sの対称性を持つ二つの異性体が存在することを予測した¹⁶⁾。前者では、余剰電子は同等な二つのCO₂分子に非局在化している(図5a)。後者では、電子が一つのCO₂分子に局在し、他のCO₂分子が電荷—誘起双極相互作用によって溶媒和している(図5b)。計算によると、前者が僅かに(0.2 eV)安定であるが、二つの異性体の垂直電子脱離エネルギー(VDE)は大きく異なり、前者では2.8 eV、後者では1.7 eVと予想された。これは、D_{2d}の平衡構造が中性2量体の構造から大きく歪んでいることによる。

Johnsonらによる光電子分光の実験から、VDEのサイズ依存性について次のような結果が得られた¹⁷⁾。まず、 $n=2$ ではVDEの値は2.79 eVであった。この値はD_{2d}の対称性を持つ(CO₂)₂⁻に対する計算値とよく一致している。クラスターサイズを増やすとVDEは単調に増加し、 $n=6$ で3.40 eVとなった。VDEの増加は、D_{2d}の2量体イオン芯にCO₂分子が次々と溶媒和することに

よって、クラスター負イオンが安定化したことによる。しかし、6量体イオンから光脱離した電子のエネルギー分布には、VDEが2.49 eVに対応するもう一つのピークが観測された。すなわち、 $n=6$ ではVDEが~1 eV異なる二つの状態があると考えられる。FleishmanとJordanの計算結果を考えると、小さなVDEを持つ状態は、C_sの対称性を持つ2量体イオンにさらにCO₂分子が溶媒和したものと推定される。この状態では、余剰電子は単量体に局在している。さらにクラスターサイズを増やすと、 $n=7\sim 13$ の領域では、VDEは2.57 eVから2.95 eVへと単調に増加することが観測された。これらの実験結果から、 $2\leq n\leq 6$ の領域と $n\geq 6$ の領域では、クラスターイオン内での余剰電子の局在の様子が異なり、6量体イオンを境にして、クラスターイオンの異性化が起きていると考えることができる。

このようなクラスターイオンの異性体の安定性は、溶媒和している分子の種類に大きく依存すると予想される。最近、我々のグループでは、(CO₂)_n⁻に異種の溶媒和分子を混入することによって異性化が促進することを示唆する実験結果などが得られている。クラスターのように多くの内部自由度と“柔らかい”構造を持つ系では、たくさんの準安定な異性体が存在することが期待され、幾何構造を議論する上で本質的な問題となっている。

5. ハロゲン化アルカリのクラスター

5.1 バルクとクラスターの対応

ほとんどのハロゲン化アルカリ(MX)は、バルクでは岩塩型構造を持つイオン結晶となる。それでは、ハロゲン化アルカリのマイクロクラスターは、どのような構造を持っているだろうか¹⁸⁾。ハロゲン化アルカリクラスターの質量スペクトルには、通常、M_nX_{n-1}⁺の組成を持つクラスターイオンが観測される。これらのクラスターイオンは、イオン結合で構成された中性クラスター[Mn + X_{n-1} + e⁻]から一つの余剰電子を取り除いたものと考えることができる。そこで、中性クラスターM_nX_{n-1}の幾何構造と電子構造に着目して、計算および実験が行われた。その結果、ハロゲン化アルカリのクラスターには、幾何構造と密接に結びついた三種類の電子の局在状態があることがわかった。

まず、LandmanらはQUPID法を用いて、[Na₁₄Cl₁₃]⁺と[Na₁₄Cl₁₂]²⁺に余剰電子を付着させた場合の電子状態を計算した^{19,20)}。[Na₁₄Cl₁₃]⁺は歪んだ立方体の格子構造を持つと予想されている。[Na₁₄Cl₁₂]²⁺では、この立方体構造の中央にCl⁻の欠陥による空洞がある。計算の結果、[Na₁₄Cl₁₃]⁺では余剰電子が表面状態として

図6 QUPID法による塩化ナトリウムクラスター負イオンの構造と電子分布のシミュレーション.
(a) $e-[\text{Na}_{14}\text{Cl}_{12}]^{2+}$ の内部状態. (b) $e-[\text{Na}_{14}\text{Cl}_{13}]^{+}$ の表面状態. 図中の大小の球は、それぞれ Cl^{-} と Na^{+} , 点は電子の分布を表している (文献20)より転載).

クラスターに緩く結合していること, $[\text{Na}_{14}\text{Cl}_{12}]^{2+}$ では格子欠陥による空洞に電子が局在していることがわかった (図6). 後者の電子状態は, ハロゲン化アルカリのバルク結晶の F-中心に対応している.

Whetten らは, これらの計算結果に基づいて, 弗化ナトリウムクラスターの光イオン化質量スペクトルを測定した^{21,22)}. 質量スペクトルに現れたクラスターイオンの強度分布, 各クラスターのイオン化ポテンシャルなどから, $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ クラスターは次のような三種類に分類することができる.

(i) 質量スペクトル中では存在比が小さく, イオン化ポテンシャルが小さいクラスター群: これらのクラスターは直方体の格子構造を持ち, すべての格子点が Na^{+} イオンないし F^{-} イオンによって占められている. 余剰電子は表面状態として $[\text{Na}_n\text{F}_{n-1}]^{+}$ とゆるく結合しているため, イオン化ポテンシャルは $\sim 1.8 \text{ eV}$ と小さい. このクラスター群では, 格子の三つの辺にあるイオンの数を各々 j, k, l とすると j, k, l は共に奇数であり, $i \times k \times l = 2n - 1$ となる. 代表的な例は, $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}$ ($3 \times 3 \times 3$), $\text{Na}_{23}\text{F}_{22}$ ($3 \times 3 \times 5$) である.

(ii) 質量スペクトル中で最も存在比が高く, イオン化ポテンシャルの大きなクラスターの群: これらは直方体の格子構造を持つが F^{-} イオンの格子点の一つに欠陥があり, その代替に電子が局在している. イオン化ポテンシャルは $3 \text{ eV} \sim 3.8 \text{ eV}$ となる. イオン数の組合せは $j \times k \times l = 2n$ となる. $\text{Na}_{12}\text{F}_{11}$ ($2 \times 3 \times 4$) などがこの群に相当する.

(iii) 質量スペクトル中で存在比が小さく, イオン化ポ

テンシャルが最も大きいクラスターの群: これらのクラスターでは, 全イオン数を $j, k, l > 1$ に分割できず, クラスターは格子構造をとることができない. 余剰電子は Na^{+} 上に局在している. イオン化ポテンシャルは Na 原子の値 (5.14 eV) よりも小さく, 4 eV 程度となっている. Na_5F_4 , $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}$ などがこの群に属している.

ハロゲン化アルカリクラスターの例では, 電子状態がサイズと共に徐々に変化するのではなく, サイズ毎にいろいろな局在状態が現われる. 当然のことながら, このような系では, 種々の物性量はサイズが一つ変わることによって, 全く異なった性質が現れるのもクラスターの特徴の一つと言えよう.

5. おわりに

本稿では, 気相クラスターの幾何構造や電子構造について, それらが孤立状態の原子・分子の凝縮相とどのように異なるか, あるいはどの程度類似しているかという観点から, 幾つかの例を挙げて解説した. ここで述べた例からも, クラスターの諸性質は必ずしも孤立原子・分子と凝縮相の内挿上にはないことがわかる. 本稿で取り挙げた幾何構造や電子構造は, 謂わば, クラスターの“静的”が構造である. クラスターは多くの内部自由度を持つ“柔らかい”粒子系であることから, 本来, その特徴は低波数の大幅振幅振動や集団モード的な振動運動, それらに伴う構造の熱的な揺らぎや異性化などの“動的”な挙動に現れる筈である. 今後, これらの特徴に着目した構造論, あるいは反応論が展開されることが期待される. なお, この解説では触れなかった金属クラ

スターに関しては、茅による解説²³⁾を参照されたい。また、新たな芳香族化合物として注目されている炭素の球状分子フラーレン類の構造や電子状態については、阿知波による解説²⁴⁾を参照されたい。

〔文 献〕

- 1) S. Sugano, *Microcluster Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1991). など
- 2) S. Bjørnholm, *Contemporary Phys.* 31 (1990) 309.
- 3) O. Echt, K. Sattler and E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 1121.
- 4) A. L. Meckay, *Acta Cryst.* 15 (1962) 916.
- 5) M. R. Hoare, *Adv. Chem. Phys.* 40 (1978) 49.
- 6) N. E. Levinger, D. Ray, M. L. Alexander and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5654.
- 7) T. Ikegami, T. Nagata and T. Kondow, in *Proceedings of the International Symposium on the Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* (Richmond, 1991).
- 8) P. J. Kuntz and J. Valldorf, *Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters* 8 (1988) 195.
- 9) T. Nagata, J. Hirokawa, T. Ikegami, T. Kondow and S. Iwata, *Chem. Phys. Lett.* 171 (1990) 443.
- 10) T. Nagata, J. Hirokawa and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* 176 (1991) 526.
- 11) H. Haberland, H. -G. Schindler and D. R. Worsnop, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 270.
- 12) H. Haberland, C. Ludewigt, H. -G. Schindler and D. R. Worsnop, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3742.
- 13) A. Wallqvist, D. Thirumalai and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 1583.
- 14) R. N. Barnett, U. Landman, C. L. Cleveland and J. Jortner, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 811; *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 4429; *Chem. Phys. Lett.* 145 (1988) 382. など
- 15) J. V. Coe, G. H. Lee, J. G. Eaton, S. T. Arunod, H. W. Sarkas, K. H. Bowen, C. Ludewigt, H. Haberland and D. R. Worsnop, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3980.
- 16) S. H. Fleischman and K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1300.
- 17) M. J. DeLuca, B. Niu and M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 5857.
- 18) T. P. Martin, *Phys. Rep.* 95 (1983) 167.
- 19) U. Landman, D. Scharf and J. Jortner, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1860.
- 20) U. Landman, R. N. Barnett, C. L. Cleveland, D. Scharf and J. Jortner, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4890.
- 21) E. C. Honea, M. L. Homer, P. Labastie and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 394.
- 22) G. Rajagopal, R. N. Barnett, A. Nitzan and U. Landman, E. C. Honea, P. Labastie, M. L. Homer and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 2933.
- 23) 茅 幸二, 本誌 35, 691 (1992).
- 24) 阿知波洋次, 本誌 35, 741 (1992).