

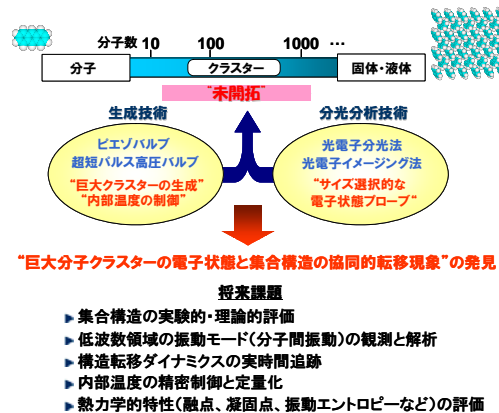
ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-7. クラスター
小項目	1-7-10. 巨大分子クラスターの光電子分光

概要（200字以内）

近年の超音速分子線技術の進歩によって、10-1000 量体クラスの巨大な分子クラスターの高密度な気相生成が可能となってきた。この数年の間に、巨大クラスターに対して光電子分光法や光電子イメージング法が適用され始め、クラスターの内部温度変化によって誘起される電子状態と集合構造の協同的な転移現象が発見された。今後、これを契機にクラスターの集合構造や内部温度の評価に関する実験技術や理論の進展が予測される。

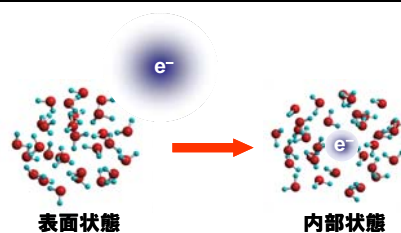
分子集合体のシナジスティック現象(協同的現象)の解明



現状と最前線

これまで分子クラスターの研究は、超音速分子線やレーザー光源などの技術革新、新しい高感度分光法の開発、計算機能力の飛躍的な向上などによって、その研究対象とする分子系やクラスターサイズを拡大してきた。とりわけ21世紀に入り、幅広い温度(10-500 K)・背圧範囲(0.1-20 MPa)で安定に駆動する10-100マイクロ秒幅の超短パルスバルブが新たに開発された。この技術によって、排気容量の少ない小型真空装置でも、クラスターの冷却具合(内部温度)をある程度制御しながら10-1000量体クラスの巨大クラスターを気相中に高密度に生成できるようになった。特に、これまで小さなクラスターの生成すら難しかった低昇華性の有機固体試料に対しても、巨大クラスターを生成できるようになってきた。この5年ほどの間に、このような巨大分子クラスター生成技術が負イオン光電子分光法や光電子イメージング法などの高感度な電子分光法と組み合わせによって、10-500量体サイズの巨大な分子クラスターのサイズ毎の電子状態について詳細な知見が得られている。そのような最先端の研究から、「クラスターの内部温度の変化によって誘起される電子状態と集合構造の協同的な転移現象」が、いくつかの基本的な分子の巨大クラスターにおいて見出された。例えば、水和電子クラスター： $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  ( $n = 11-200$ )の光電子イメージングやフェムト秒時間分解測定から、図に示すようにクラスターサイズの増大とともに余剰電子がクラスター表面に集団的に捕捉された形態(表面状態)からクラスターの内部に取り込まれた形態(内部状態)に共存を伴いながら段階的に転移して

いくことが見出され、有限な分子集合体ならではの協同的な電子捕捉形態（表面状態）の存在が実験的に示唆されている。ごく最近では、類似した現象がメタノール分子（CH<sub>3</sub>OH）の巨大クラスター負イオン：(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub><sup>-</sup>（n = 70–460）においても見出され、水素結合性クラスター



における特徴的な協同現象として現在大きな注目を集めている。またこれまで大きなサイズのクラスターに関する研究がまったく進んでいなかったナフタレンやアントラセンなどの基本的な芳香族分子についても大きな研究の進展が見られた。特にこれらの数量体から 100 量体にわたる巨大クラスター負イオンの光電子分光研究からクラスターの固-液共存を示唆する結果が見出され、電荷付着による構造変形が極めて小さく、結晶類似の電子構造をもったクラスターが 50 量体前後のサイズから生成することが明らかとなっている。現在この結果は、有機分子結晶との関連性からクラスター以外の研究分野からも大きな注目を集めている。

しかし、これらの研究はまだ端緒にすぎたばかりであり、さらに様々な分子の巨大クラスターに関する研究を推進し、10–1000 量体サイズの有限分子集合体において起こる物理化学現象を体系的に理解することが、物質の階層性や固体・溶液化学を解き明かす上で重要である。特に巨大分子クラスターの集合構造と転移に関する研究は今後推進すべき最重要課題の一つであり、集合構造および転移と電子状態との協同性についての理解の深化が期待される。また同時に実験結果をモデル化するための理論的な取り組みもこれからの重要な課題であり、今後、このような大自由度系に対して電子相関などの量子力学的な効果と振動エントロピーなどの統計的な効果を有効に取り入れた信頼性の高い理論計算手法の構築が望まれる。さらに分子クラスターの内部温度や熱力学的な性質（融点、凝固点、熱容量など）に関する定量的な評価は、構造の熱揺らぎが顕著なナノサイズの分子集合体について理解を深めていく上で極めて本質的であり、分子クラスター研究において克服すべき重要課題である。これらについては、温度制御に関する新しい分析・評価法の提案とその開発が強く待ち望まれる。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 10–100 量体サイズの巨大クラスターの構造の実験的・理論的評価
  - 低波数領域の振動モード（特に分子間振動、全体振動）の観測と解析
  - 巨大分子クラスターの構造転移ダイナミクスの実時間追跡
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 高輝度放射光などを用いた巨大分子クラスターの精密構造決定と構造揺らぎの可視化
  - 内部温度の精密制御ならびにその定量化
  - 熱力学的性質（融点、凝固点、振動エントロピーなど）の評価

#### キーワード

分子クラスター、光電子分光法、電子状態、集合構造、超音速分子線

（執筆者： 三井 正明 、 中嶋 敦 ）