

気相中の多環芳香族炭化水素の速度分解ペニング電子分光 による立体ダイナミックスの研究

(東北大院理) ○山北佳宏, 大野公一

【序】 気相のピレン, クリセン, コロネンに対して衝突エネルギー分解した $\text{He}(2^3\text{S})$ -ペニング電子分光を行い, 分子平面が大きくなる際の立体衝突ダイナミックスの変化を研究した. 多環芳香族炭化水素(PAH)は, カーボンナノチューブやグラフェン等の“ナノカーボン”を分子論的に研究してゆく際の出発点になる. しかし, 大きなPAHは気相で実験することが容易ではないため, これまでペニング電子分光の適用は金属基板に蒸着した研究[1]や小さなPAH[2,3]に限られ, 気相での実験は殆どされてこなかった. さらに, $\text{He}(2^3\text{S})$ との衝突ダイナミックスの理論的な解析は, 相互作用ポテンシャルを得るための計算コストが問題となるため, ベンゼン[3,4]以外のPAHについて行われていなかった.

【実験】 ピレン, クリセン, コロネンは, He ガスと共に加熱ノズルから射出した分子流として $\text{He}(2^3\text{S})$ のビームと交差させ, 放出電子の運動エネルギー分布を半球型電子エネルギー分析器で測定した. $\text{He}(2^3\text{S})$ の速度を分解した測定には, 擬似ランダムチョッパーを用いた時間相関法を用いた.

【計算】 測定されたペニング電子スペクトル(PIES)の帰属には, 外価電子グリーン関数法(OVGF/cc-pVDZまたはcc-pVTZ)を用い, 部分ペニングイオン化断面積は電子の斥力表面外の電子密度を用いるEEDモデル[5]で計算した. ダイナミックスを解析するための相互作用ポテンシャルは, $\text{He}(2^3\text{S})$ との類似性が知られているLi原子で置き換えMP2(fc)/6-31G(d,p)レベルでcounterpoise法を適用することによって3次元空間上の格子点で計算した. これらの計算には, 主として計算科学研究センターのGaussian 03を利用した.

【結果と考察】 図1にピレンのPIESを紫外光電子スペクトル(UPS)[6]と共に示す. 点線で結んだバンドを比較すると分かるように, PIESでは π バンドは σ バンドに比べて選択的に強く観測される. この様子は図1(c)に示すEED計算[HF/6-31++G(d,p)]でも良好に再現されており, 計算された各々の π バンドの断面積は他の σ バンドに比べて2倍以上の面積を示している. これは π 電子がより斥力表面外に広がった空間分布をとっているためであると説明される. PIESの低電子エネルギー領域で立ち上がるブロードなピークは, クリセンとコロネンのPIESではさらに顕著になる. OVGF計算では殆どの

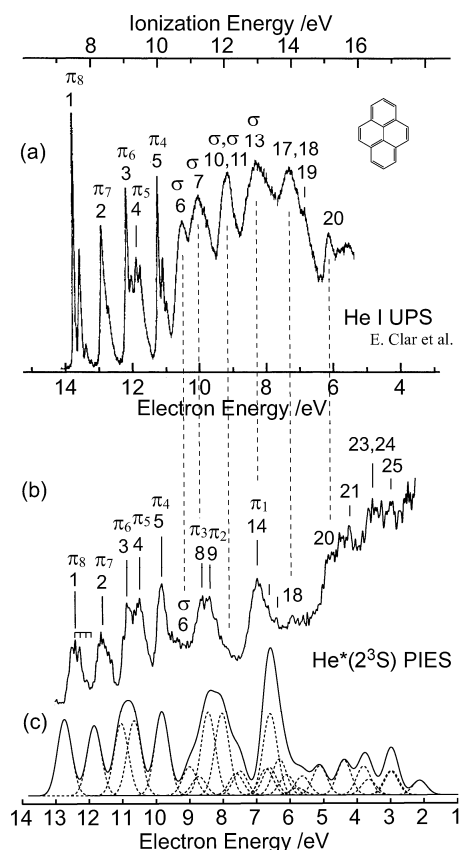


FIG. 1. (a) Ultraviolet photoelectron spectrum (UPS) and (b) Penning ionization electron spectrum of pyrene (150°C) in comparison with (c) theoretical spectrum. The UPS spectrum was adapted from Ref. 6.

バンドに対して0.8以上のpole strengthが得られることから、光イオン化において一電子近似が成り立つと結論することができる。しかし、ペニングイオン化は電子交換反応であるため、電子の多体効果を考慮するにはpole strength以外の見積もりが望まれる。

図2には、クリセンについて部分ペニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性(CEDPICS)を示す。 π バンドのCEDPICSは大きな負の傾き(m)を示し、 σ バンドが重なると負の傾きが正方向に緩和されることが分かる。この傾向はナフタレンやアントラセン[2]でも同様に見られるものであり、傾きの大きさもほとんど変わらないことが分かった。また、蒸着膜のPAHと比較するとCEDPICSに著しい違いが見られ、蒸着膜中で分子が一定の配向を持っているという結果[1]を支持する。

図3に相互作用エネルギー計算の結果を示す。いずれのPAHでも、分子面内方向ではHeとの間に殆ど斥力的な相互作用が存在し、面外方向では-80 meV程度の引力ポテンシャルがあることが分かった。図2の負の傾きは π バンドについて特に現れることと、PIESの π バンドはUPSバンドに対して負のピークシフトを示すことから、この面外方向の引力の相互作用がペニングイオン化のダイナミクスに大きく寄与していることが分かる。

図3(a)に示すように、面内方向では分子の周辺部分に沿って均一的な斥力壁が得られた。コロネンでは殆ど円形となり、これは細長いクリセンと対照的である。図3(b),(c)の相互作用ポテンシャル曲線では、面外方向に分子の大きさを反映した大きな引力井戸が見られ(●印)、PAHの大きさが大きくなると共に斥力勾配は緩く引力勾配は険しくなっていくことが分かった。

[1] H. Yamakado, Y. Sawada, H. Shinohara, and K. Ohno, *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 927 (1998). [2] M. Yamauchi, Y. Yamakita, H. Yamakado, and K. Ohno, *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 155 (1998). [3] Y. Yamakita, M. Yamauchi, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **322**, 189 (2000). [4] M. Yamazaki, S. Maeda, N. Kishimoto, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **122**, 044303 (2005). [5] K. Ohno, H. Mutoh, and K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4555 (1983). [6] E. Clar, J. M. Robertson, R. Schlögl, and W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1320 (1981).

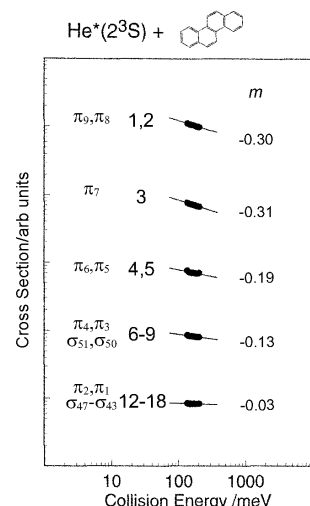


FIG. 2. Collision energy dependence of partial ionization cross-sections for chrysenes with $\text{He}^*(2^3\text{S})$.

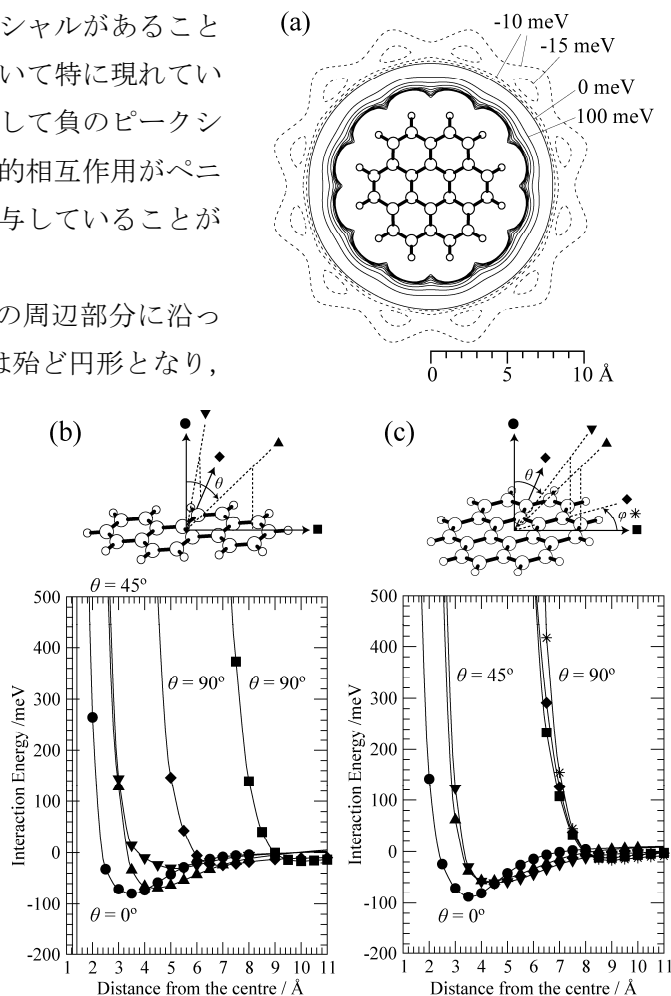


FIG. 3. (a) A contour map of interaction potential energy V_0 for coronene, and V_0 curves for (b) chrysenes and (c) coronene in several selected directions of (θ, ϕ) as a function of distance r between $\text{Li}(\text{He}^*)$ and the centre of mass of the molecules. The definitions of θ and ϕ are also given.