

## 芳香族分子負イオンの光電子スペクトルにおける励起エネルギー依存性

(東北大院・理) 前山 俊彦, 島森 拓土, 藤井 朱鳥

## Excitation-energy dependence in photoelectron spectra of aromatic molecular anions

(Tohoku Univ.) T. Maeyama, T. Shimamori, and A. Fujii

【序】分子負イオンの光電子スペクトルの形状は、負イオン( $D_0$ ) - 中性( $S_0$ )状態間の Franck-Condon (FC) 因子を反映した  $S_0$  振動準位の分布構造に起因し、励起光のエネルギー( $h\nu$ )には依存しないと一般には認識されているが、著しい例外が多数報告されている[1]。その原因には、Wigner law として知られるしきい値付近における光脱離断面積の変化や、準安定電子励起状態からの自動脱離過程の影響が想定される。しかし、これまでの事例の多くは、Nd:YAG レーザーの高調波などを用いて励起エネルギーを大きく変化させたもので、負イオンの吸収帯の位置と光電子スペクトルの形状変化との相関は解析されていない。したがって、スペクトル構造変化のメカニズムはほとんど未解明と言える状況にある。芳香族分子負イオンは、凝縮相中における近赤外～可視領域の吸収スペクトルにおいて励起状態の存在が確認されており[2]、そのほとんどが気相孤立状態では準安定状態として振舞うと予想されるので、上記の問題の具体的対象として非常に興味深い。以前我々は、フルオレノン負イオン(FI)が分子内電子移動遷移の強い吸収帯( $D_2 \leftarrow D_0$ )を経由して効率よく自動電子脱離を起こすことを見出している[3]ため、これを最初の研究対象として選択することにした。

【実験】超音速ジェット中の低速電子付着により生成させた FI を飛行時間質量分析した後、磁気ボトル型光電子分光器に導入した。光パラメトリック発振器により発生させた可視光パルスを用いて FI に照射して、脱離した電子の飛行時間を計測し、それを運動エネルギー( $E_k$ )および電子束縛エネルギー( $h\nu - E_k$ )に変換した。励起光エネルギーを概ね全可視光の範囲において約 0.04 eV 間隔で変化させて、複数のスペクトル測定を行った。

【結果と考察】図 1 の左側には FI の吸収スペクトルを 90 度回転して掲載している。気相における電子脱離効率スペクトル(赤線)のピークは、低温マトリックス中の吸収(青破線)より低エネルギーにある。図 1 の右側は光電子スペクトルであるが、各スペクトルの左端と縦軸の交点が励起光  $h\nu$  に対応する。スペクトル強度は全放出電子量が一定になるように規格化してある。 $D_2 \leftarrow D_0$  電子遷移より低い励起エネルギーでは、中性分子のゼロ振動準位が顕著に現れるとともに、振動バ

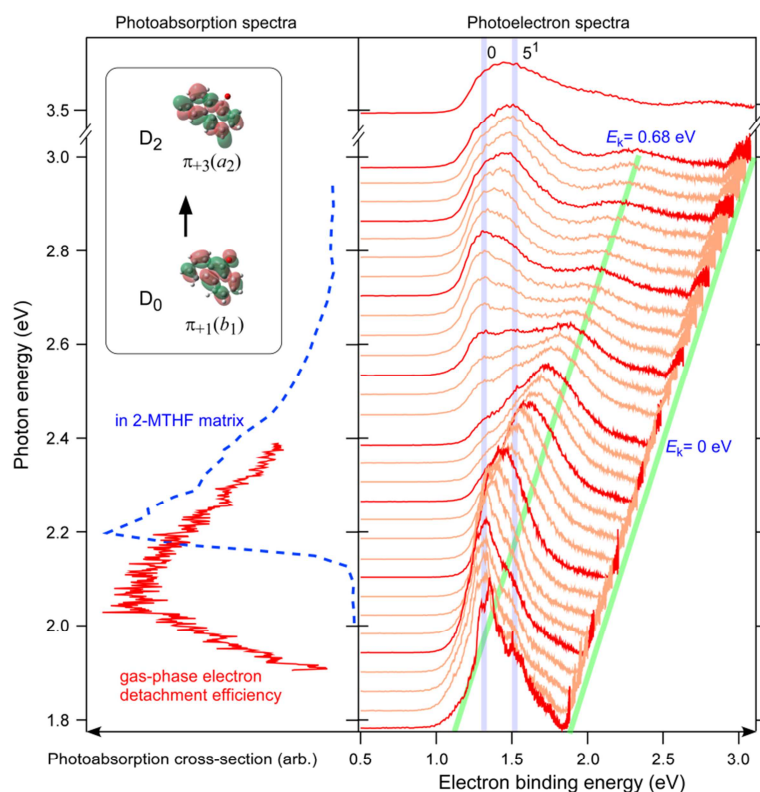


図 1. FI の光電子脱離効率スペクトル (左側赤線), および各励起エネルギーにおける光電子スペクトル(右側)

ンドの系列が観測された。励起光が吸収極大に近づくと振動構造が消失した幅広い形状へと変化した。さらに高エネルギーでは再び振動バンド系列が出現し始めるとともに、ほぼ一定の中心運動エネルギー( $E_k \sim 0.68$  eV)を持つ幅広いバンドは徐々に強度減衰していくことがわかる。この幅広いバンドは、 $D_2$ 励起状態を経由した自動電子脱離過程において、励起電子がその軌道角運動量由来の遠心力障壁を核運動と相互作用せずに、即ち断熱的にトンネリングするために生じると解釈できる。一方、振動バンド系列についても、 $h\nu$ が2.8 eV付近に達すると強度比に明らかな変化が認められ、注目になる。しかし、この現象をより鮮明に観測するためには、光電子分光器の分解能が不足している。そこで、光電子分光器の装置関数に関する数値的デコンボリューションにより、スペクトルピークの先鋭化を試みた。装置関数は、本来少数のデルタ関数的分布形状を与えるはずの原子負イオン( $Br^-$ ,  $I^-$ )のスペクトルを様々な実験条件で測定することにより決定した。図2は非線形最小2乗法を利用して装置関数をデコンボリュートした光電子スペクトルである。参照のため、最下段に密度汎関数法(cam-B3LYP/6-311++G(d,p))で求めた近似的調和ポテンシャルを用いて算出した $D_0$ - $S_0$  FCスペクトルを示す(振動エネルギーは中性分子のRamanスペクトル[4]と合致するようにスケールした)。 $D_0$ 状態でカルボニル基における余剰電子の密度分布が大きいので、FCスペクトルの輪郭は主としてCOの運動が関与する全対称モード( $\nu_5$ ,  $\nu_{19}$ )により構成されている。これと実測から得たスペクトルとを比較すると、 $h\nu$ が $D_2$ 状態への遷移エネルギーに達しない低い励起エネルギー領域においては、脱離電子の運動エネルギーが小さいために、ホットバンドが強調され、かつ倍音領域のバンドが弱くしか現れないものの、FC活性なモードが強く現れていることがわかる。ところが、 $D_2$ 状態への遷移エネルギーを超えてから再び現れる振動構造はFCスペクトルのピーク位置とは大きく異なっている。これらのピークの間隔は $900 \sim 1000$   $cm^{-1}$ 程度であり、芳香環側の原子に係る振動モードの励起が起きたと考えられる。 $D_2$ 状態では余剰電子の分布が芳香環側に片寄るが、そこからの電子脱離の際に原子核振動を介して連続状態と混合した結果、非FC的振動励起が生じたものと解釈できる。つまり、換言すれば連続状態への内部転換過程である。 $h\nu$ が大きくなり $D_2$ 状態と非共鳴になっていくにつれて、ピーク位置は次第に高エネルギー側に移動していく。これは直接脱離によるFC因子を反映したスペクトル成分の寄与が相対的に増大するために起きていると推察され、共鳴から大きく外れた $h\nu = 3.495$  eV(最上段)では、再びFCスペクトルと類似した形状へと変化していることがわかる。

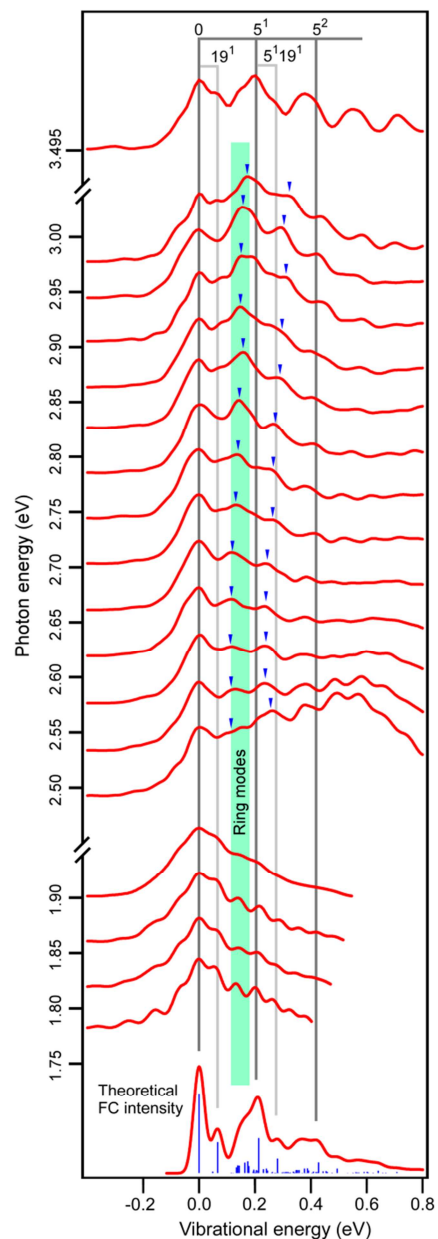


図2. 装置関数をデコンボリュートしたFIの光電子スペクトルおよびシミュレーションによる $D_0$ - $S_0$  FCスペクトル(最下段)

- [1] For example ; N.Ando et al., *Chem. Phys. Lett.* **389**, 279 (2004) ; J. H. Kim et al., *J. Chem. Phys.* **130**, 124321 (2009).  
 [2] T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*, Elsevir, 1988.  
 [3] T. Maeyama et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 10593 (2009). [4] S. Tanaka et al., *Chem. Phys. Lett.* **381**, 385 (2003).