

## ジフェニルアセチレン二量体負イオンの光電子脱離分光

(東北大院理) 島森 拓土, 前山 俊彦, 藤井 朱鳥

## Photodetachment Spectroscopy of Diphenylacetylene Dimer Anion

(Tohoku Univ.) Takuto Shimamori, Toshihiko Maeyama, Asuka Fujii

【序】ジフェニルアセチレン負イオン(DPA<sup>-</sup>)は凝縮相において二量化反応を起こし、2分子のアセチレン炭素原子間において新たなσ結合が形成されたジエン型の構造が生じると報告されている[1]。本研究ではその反応が外的要因のない孤立系でも起こるか否かを検証するために、気相二量体負イオン(DPA)<sub>2</sub><sup>-</sup>の光電子スペクトルおよび吸収スペクトルに相当する光電子脱離効率スペクトルを測定した。

【実験】DPA・アルゴン混合ガスの超音速ジェット中における低速電子付着によりクラスター負イオンを生成した。光電子スペクトルの測定には磁気ボトル型光電子分光器を用いた。Nd:YAG レーザーの基本波(1064 nm, 1.165 eV)を負イオンに照射して、脱離した電子の飛行時間を計測し、電子束縛エネルギーに変換した。また、励起光源として光パラメトリック発振器(OPO)のシグナル光およびアイドラー光を用い、近赤外～可視領域の光電子脱離効率スペクトルを測定した。更に量子化学計算によるスペクトルシミュレーションとの比較から、二量体の構造を決定した。

【結果と考察】得られた光電子スペクトルを図1に示す。なお、比較のために水和クラスターDPA<sup>-</sup>・H<sub>2</sub>Oのスペクトルも合わせて掲載した。単量体のスペクトル(a)で最も低エネルギーに鋭く現れているバンドは、

負イオン-中性状態間の0-0遷移と帰属され、中性DPA分子の断熱電子親和力(AE<sub>a</sub>)に対応する。高エネルギー側のブロードなバンドは複数の振動モードの励起が重なって生じたと解釈される。水和クラスター(b)および二量体(c)のスペクトルは、ともに単量体と類似する形状を持ちつつ、同程度の高エネルギーシフトを示している。単量体とクラスターにおいて相対バンド強度に違いが生じるのは、励起光エネルギーと電子脱離しきい値の差が電子脱離断面積に反映される(Wigner threshold law)ことが主な原因と考えられるので、これらのスペクトルは基本的にはほぼ同等の振動構造から生じたとみなすことができる。クラスターにおける高エネルギーシフトは、一般にクラスター形成によって負イオン状態のエネルギーが大きく安定化するためである。したがって、気相二量体負イオンは、余剰電子が一方のDPA分子に局在したモノマー・コア状態であり、水和クラスターに匹敵する負イオン-中性サイト間の相互作用エネルギーを持つと考えられる。

上記の解釈をより鮮明にするために、凝縮相の実験データと直接比較できる、負イオン電子励起状態の

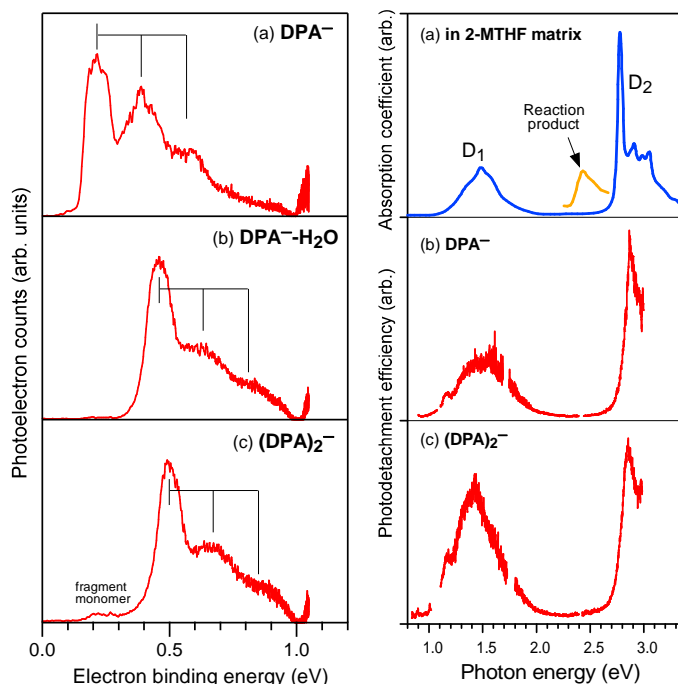


図1. (a)DPA<sup>-</sup>, (b)DPA<sup>-</sup>・H<sub>2</sub>Oおよび (c)DPA<sub>2</sub><sup>-</sup>の光電子スペクトル

図2. (a)凝縮相でのDPA<sup>-</sup>の吸収スペクトル[1,2]. 気相中での (b)DPA<sup>-</sup>および(c)(DPA)<sub>2</sub><sup>-</sup>の光電子脱離効率スペクトル

観測を試みた。図 2(a) の青線は低温マトリックス中の  $\text{DPA}^-$  の吸収スペクトルであり、2 つのブロードな吸収帯が現れている。後述する量子化学計算により、低エネルギー側のバンド ( $\text{D}_1$ ) は  $\pi_{+2}(b_{3u})\alpha \leftarrow \pi_{+1}(b_{2g})\alpha$  遷移を、高エネルギー側のバンド ( $\text{D}_2$ ) は  $\pi_{+1}(b_{2g})\beta \leftarrow \pi_0(b_{3u})\beta$  遷移を、それぞれ主たる配置成分としていることが判明している(中性分子の HOMO を基準 0 として軌道番号を表示)。高濃度の加温条件あるいは溶液中では、 $\text{D}_2$  バンドよりやや低エネルギー側に、黄線で示した二量化反応の生成物由来とされる新たなバンドが出現する。低濃度の気相負イオンには直接吸収法の適用が困難であるため、その代替として光電子脱離効率の励起エネルギー依存性を測定した。観測すべき電子励起状態は、気相では電子脱離しきい値よりも高エネルギーに存在する準安定状態であり、生成後直ちに自動電子脱離を起こすが、電子基底状態からこれらへの遷移断面積が直接脱離よりも数桁大きいので、電子脱離効率のピークとして現れる。凝縮相の吸収スペクトルと気相単量体の電子脱離効率スペクトル (b) を比較するとわずかなピークシフトを示すもののよく一致していることがわかる。一方、気相二量体のスペクトル (c) には、単量体と同じエネルギー領域にのみ吸収帯が現れており、凝縮相で得られる二量体由来のバンドは出現していない。したがって、光電子スペクトルに基づく予想に違わず、気相孤立系では二量化反応は進行しないと結論付けられる。しかしながら、低エネルギー側の  $\text{D}_1$  バンドの強度が相対的に増大し、かつ大きく低エネルギーシフトしていることから、何らかの特異な分子間相互作用の存在が予見される。

実験に対する理論的裏付けを得るために密度汎関数法(DFT)による量子化学計算を行った。いくつか異なる計算レベルで実行したが、ここでは長距離交換相互作用を補正した CAM-B3LYP/6-311G++(d,p) を用いた結果を示す。3 つの負イオン種の最安定構造の対称性および、断熱電子親和力の実験値と計算値を表 1 に示す。孤立状態の  $(\text{DPA})_2^-$  は図 3 に示すように負イオン状態の  $\text{DPA}$  分子の真上に中性サイトが垂直に乗る構造を取り、 $\text{C}_s$  対称性を持つことが分かった。この構造では、かさ高いフェニル基同士が垂直に重なっており、アセチレン炭素同士が十分に近接することが出来ない。そのため、孤立系では二量化反応が進行しにくいと推論される。また、時間依存密度汎関数法(TDDFT)により  $\text{DPA}^-$  および  $(\text{DPA})_2^-$  の吸収スペクトルシミュレーションを行ったところ、図 4 のような結果を得た。 $(\text{DPA})_2^-$  における  $\text{D}_1$  バンドの低エネルギーシフトや相対強度の増大について実験結果を定性的に再現している。 $\text{D}_1$  バンドの電子配置成分を精査したところ、 $(\text{DPA})_2^-$  では中性サイト側に存在する Rydberg 型軌道への遷移、つまり広い意味での電荷移動遷移が顕著に混合していることが判明した。

#### 【参考文献】

- [1] T. Majima et al., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1048
- [2] T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*; Elsevier: Amsterdam, 1988

表1.  $\text{DPA}^-$ ,  $\text{DPA}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  および  $(\text{DPA})_2^-$  の断熱電子親和力の実験値と計算値の比較

	Method	Symm.	AE <sub>a</sub>	ΔAE <sub>a</sub>
$\text{DPA}^-$	Exp.	----	0.216	----
	Calc.	$\text{D}_{2h}$	0.337	----
$(\text{DPA})_2^-$	Exp.	----	0.493	0.277
	Calc.	$\text{C}_s$	0.552	0.215
$\text{DPA}^- \cdot \text{W}$	Exp.	----	0.459	0.243
	Calc.	$\text{C}_i$	0.556	0.219

(単位: eV)

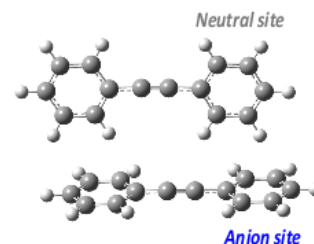


図 3.  $(\text{DPA})_2^-$  の最安定構造

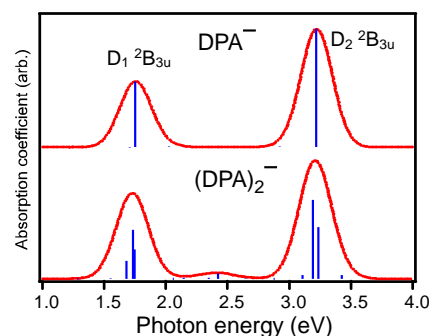


図 4. TDDFT 計算による  $\text{DPA}^-$  および  $(\text{DPA})_2^-$  の最安定構造におけるスペクトルシミュレーション