

負イオン光電子分光による多環式芳香族分子 クラスター中における余剰電子の局在状態の解明

(慶大理工) ○安藤 直人、小久保 慎介、松本 由生乃、三井 正明、中嶋 敦

【序】多環式芳香族分子の単結晶は有機半導体材料として近年注目を集めている。このような分子結晶中における伝導過程を理解するためには、電荷キャリアとそれを取り巻く局所的な分子環境を理解することが重要である。余剰な電荷を帯びた有限分子集合体(クラスター)の研究は、このような結晶中における電子の局在化、非局在化あるいは電子移動などを理解するための有効な微視的モデルになると考えられる。そこで本研究では、多環式芳香族分子であるフェナントレン、ピレンのクラスター負イオンについて光電子分光法を適用し、余剰電子の局在状態について検討した。

【実験】フェナントレン、ピレンの試料蒸気を He – Ne (8:2) 混合ガス (1–30 atm) に混入し、超短パルス高圧ノズルを用いて真空中に断熱膨張することでクラスターを生成させた。さらにクラスターを断熱膨張領域で電子衝撃イオン化することにより、クラスター負イオンを生成させた。生成したクラスター負イオンを飛行時間型質量分析器によりサイズ選別し、特定のクラスターに光電子脱離レーザー光 (Nd^{3+} : YAG レーザー光 532, 355 nm) を照射した。その結果クラスター負イオンから放出される光電子の運動エネルギー分布を磁気ボトル型エネルギー分析器で計測し、各クラスター負イオンの光電子スペクトルを得た。

【結果と考察】質量スペクトルの観測からフェナントレン (Pn) は単量体から負イオンが生成することが確認された。しかしその強度が極めて弱く、電子親和力は正であるがかなり小さいと考えられる。図 1 に Pn 単量体負イオンに水分子が 1 個溶媒和したクラスター: $(\text{Pn})_1^--(\text{H}_2\text{O})_1$ と Pn クラスター負イオン: $(\text{Pn})_n^-$ ($n = 2-10$) の光電子スペクトルを示す。 $(\text{Pn})_2^-$ では、0.46 eV に負イオン状態から中性基底状態への遷移のオリジンバンドが観測され、さらにその 0.18 eV (1452 cm^{-1}) 高エネルギー側にピークが観測された。この高エネルギー側のピークは $(\text{Pn})_1^--(\text{H}_2\text{O})_1$ においても観測されていることから、中性 Pn 単量体の面内骨格振動モード (A_1) と考えられ、 $(\text{Pn})_2^-$ では余剰電子はどちらか一方の Pn 分子に局在化していることが分かる。

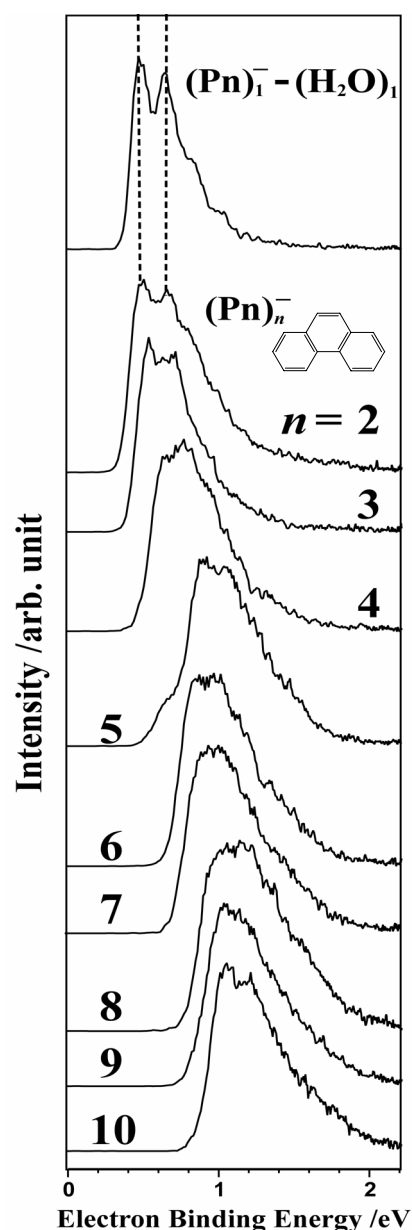


図 1: $(\text{Pn})_1^--(\text{H}_2\text{O})_1$ と $(\text{Pn})_n^-$ ($n = 2-10$) の光電子スペクトル

$n \geq 3$ では、すべてのサイズにおいて Pn 二量体に類似したピーク形状が観測されていることから、 $(\text{Pn})_n^-$ ($n = 2-10$) は、すべて Pn 単量体負イオンをコアとする負イオン状態を形成していると考えられる。 $n = 5$ ではピーク立ち上がり付近に異性体によるものと推測される小さなふくらみが観測されている。

ピレンクラスター負イオン: $(\text{Pyrene})_n^-$ の光電子スペクトル ($n = 1-8$) を図 1 に示す。単量体負イオンでは中性基底状態への遷移オリジンが 0.49 eV に観測され、さらにオリジンバンドより高エネルギー側に 0.18 eV (1452 cm^{-1}) の間隔の振動モードのプログRESSIONが明瞭に観測された。この振動モードの波数 (1411 cm^{-1}) はピレン分子の長軸方向に対して骨格が変形する面内振動 (A_g) によく対応している。ところが、 $n = 2$ では単量体に比べ、面内骨格振動モードのピーク強度が大幅に低下したスペクトルが観測された。これは、 $n = 2$ では余剰電子の付着によって誘起される個々のピレン分子の構造変形が単量体負イオンの場合に比べて小さいことを意味している。よって余剰電子はピレン 1 分子に局在化しているのではなく、ピレン 2 分子に非局在化していると推測される。また $n \geq 3$ では $n = 1$ と極めて類似したピーク形状が観測される。このことから、余剰電子は $n \geq 3$ で再びピレン 1 分子に局在化していることが分かる。

フェナントレン、ピレン共にさらに大きなサイズ領域 ($n = 10-70$) を調べると、自動電子脱離過程 (AD) に基づく非常にブロードなピークが主として観測された。このことから芳香環が 3 個以上であるピレン、フェナントレンは共に、サイズが大きくなると共に負イオンの励起状態が中性基底状態にエネルギー的に近接しているため、負イオンの励起状態を介した AD が主として起こり、負イオン - 中性状態間の遷移に伴う光電子脱離がほとんど観測できなくなってしまうことがわかった。

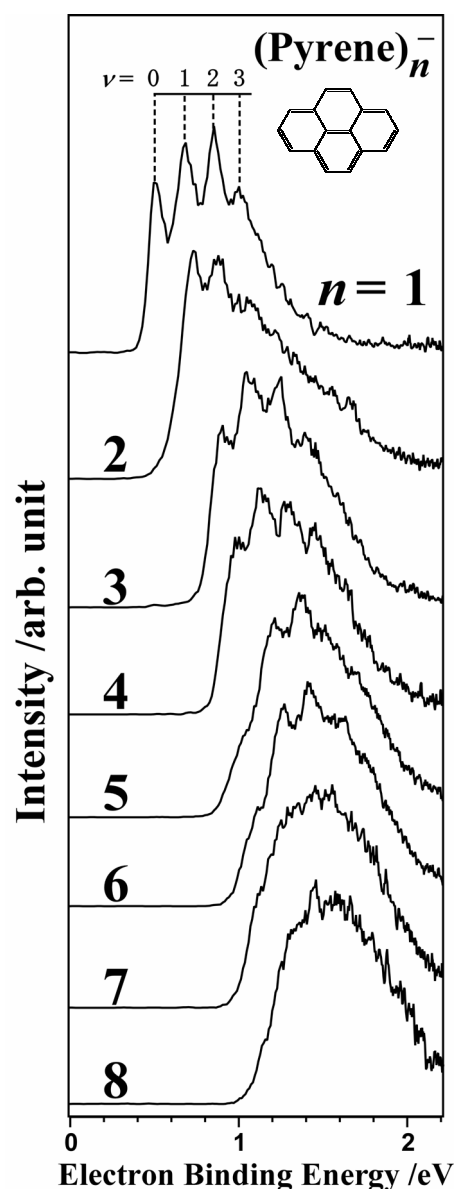


図 2. ピレンクラスター負イオン ($n = 2-10$) の光電子スペクトル