

2P031

## アントラセン誘導体巨大クラスター負イオンの光電子分光： 電子の局在性に対する置換基効果

(慶大理工<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>) 安藤 直人<sup>1</sup>, 松本 由生乃<sup>1</sup>, 中村 恒幸<sup>1</sup>,  
三井 正明<sup>1</sup>, 中嶋 敦<sup>1,2</sup>

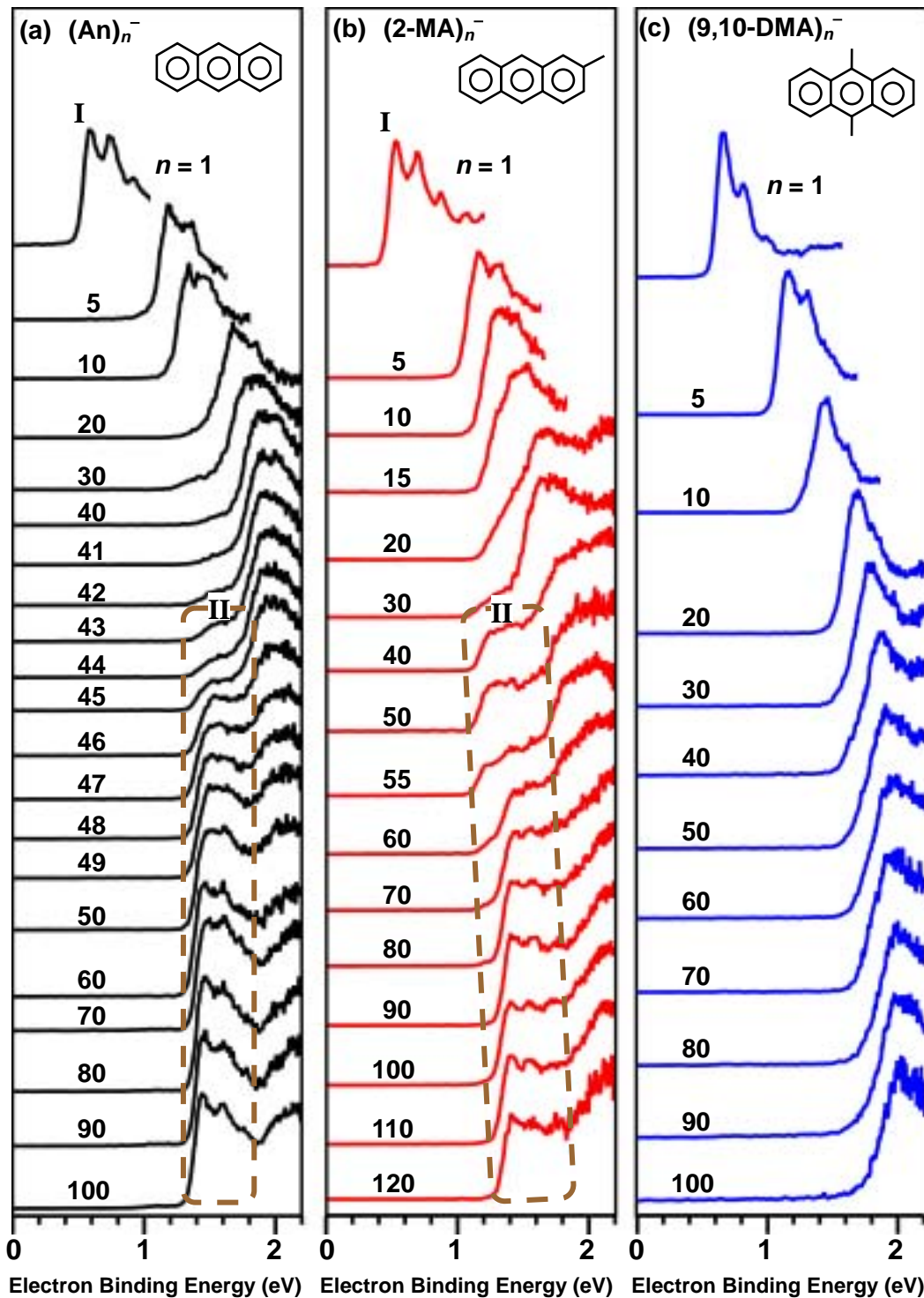
**【序】** 有限個の分子で構成される分子クラスターは、孤立分子系と凝縮相を繋ぐ架け橋となる中間的な状態として位置付けられる。とりわけ、集合数が 10 分子から 100 分子の領域は秩序構造の発現やそれに伴う新たな電子物性の発現などが期待される非常に興味深いサイズ領域である。アントラセンクラスター負イオン： $(An)_n^-$  ( $n = 1-100$ ) の光電子分光によるこれまでの研究から、アントラセン分子が 40 個程度 (粒径: 約 2 nm) 集合すると、クラスター負イオンの新たな電子状態が発現することが明らかとなっている。<sup>[1]</sup> この新たな電子状態では、構造の秩序化 (結晶化) に伴って余剰電子の局在性に大きな変化が起こっているものと推測される。そこで本研究ではアントラセンのメチル誘導体である 2-メチルアントラセン(2-MA) および 9,10-ジメチルアントラセン(9,10-DMA) の巨大クラスター負イオンを生成し、電子状態を光電子分光法によって観測することで、置換基の導入による分子間距離および分子配向の変化が新たな電子状態の発現にどのような影響を与えるかを調べた。

**【実験】** 各々の試料を融点付近まで加熱して生成して得られた試料蒸気 (~30 Torr 程度) を He キャリアガス (2-80 atm) に混入し、超短パルスバルブ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。生成したクラスターを断熱膨張領域で電子衝撃イオン化によりクラスター負イオンを生成させ、飛行時間型質量分析器によりサイズ選別した。特定のサイズのクラスター負イオンに光電子脱離レーザー (Nd: YAG レーザー, 532 nm) を照射し、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、サイズ毎の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】**  $(An)_n^-$ ,  $(2-MA)_n^-$ ,  $(9,10-DMA)_n^-$  それぞれの光電子スペクトルを図に示す。各々の単量体の光電子スペクトルから、断熱電子親和力がいずれも 0.5 eV 程度であることが分かった。さらにスペクトルには C-C 伸縮振動モード ( $\nu_6$ ) に由来するプログレッションが観測された。これは余剰電子が分子の LUMO に占有されていたことを示す。次にクラスターの光電子スペクトルから、3 種共に構成分子数が増大していくにつれて構造のないブロードなバンド (バンド I) 形状となり、バンドピーク (VDE) が徐々に高エネルギー側にシフトしていき、負イオンの安定化がサイズ増大と共に進行していくことがわかる。バルク単結晶における負イオンの安定化エネルギーは電子親和力と電子分極エネルギー<sup>[2]</sup>の和に相当し、いずれも 1.5 eV 程度である。ここで、9,10-DMA の 100 量体の VDE 値 (2.0 eV) と比較すると、0.5 eV 程度の差が生じていることが分かる。これは中性状態とは大きく異なった負イオン状態の最安定構造が形成されているためと考えられ、周囲の分子の配向緩和による安定化の寄与を含んでいるためと考えられる。すなわちバンド I を与える状態では、分子間構造緩和によって余剰電子が 1 分子の LUMO に強く局在化していると考えられる。

ところが  $An$  および 2-MA では、 $n \geq 40$  において新たなバンド II (点線内) が 1.2-1.4 eV 付近に出現し、サイズ増大に伴う強度の増大と明瞭な分子内振動構造が観測された。すなわちこれら 3 つの分子は極めて類似した電子構造を有しているにもかかわらず、9,10-DMA では単一の電子状態が観測され、 $An$  や 2-MA においてはサイズ増大に伴い新たな電子状態が発現することが見出された。この差異は以下のように説明される。 $An$  やメチル基を 1 個導入した 2-MA ではバンド II が出現するのに対して、アントラセン骨格の中心にメチル基を 2 個導入して嵩高くすることで分子間距離を長くした 9,10-DMA ではバンド II は観測されなかった。このことから、バンド II という電子状態が発現する要因には分子間距離や配向、すなわち分子間の  $\pi$  軌道の重なりが重要な役割を果たしていることが分かる。また、バンド II の VDE 値は電子親和力と単結晶の電子分極エネルギー<sup>[2]</sup>の和によく対応してい

ることから、負イオンの周辺分子の配向緩和はほとんど誘起されていないことが分かった。以上のことから、バンド II は余剰電子が分子間の $\pi$  軌道の重なりを介したトンネリングによって非局在化した状態であると結論される。



図： クラスタ負イオンの光電子スペクトル。(a) アントラセン( $\text{An}_n^-$ ) ( $n = 1-100$ ) , (b) 2-メチルアントラセン( $(2\text{-MA})_n^-$ ) ( $n = 1-120$ ) , (c) 9,10-ジメチルアントラセン( $(9,10\text{-DMA})_n^-$ ) ( $n = 1-100$ )

- [1] 安藤直人, 小久保慎介, 松本由生乃, 三井正明, 中嶋敦 1a-1 ナノ学会, 2004 年  
 [2] E. V. Tsiper and Z. G. Soos, *Phys. Rev. B*, **64**, 195124 (2001)