

3E06 電子系有機分子ナノクラスターにおける構造秩序化と電子物性 (慶大理工) 三井正明

1個の余剰電子を孤立分子の最低非占有分子軌道(LUMO)に入れ負イオンを生成させる。そこに同じ分子を1個ずつ凝集させていくと余剰電子の状態はどのように変化していくのであろうか？集合体を構成する分子の数が増加していけば、構成分子数と等しい数のLUMOがあるエネルギー範囲に密になって集まることになり、ある程度の分子数に達すれば擬似的なバンド(帯)が形成すると考えられる。このとき1分子のLUMOに占有されていた余剰電子は、その分子に局在化し続けるのであろうか？あるいは隣接分子のLUMOへと乗り移ったり、複数の分子のLUMOに非局在化したりすることが起こるのであろうか？このような電子の局在性は、分子間距離や配向(分子間の軌道の重なり)即ち分子集合体の集積様式と密接に関わっているものと考えられ、その相関性の解明は有機分子固体の半導体物性や電子輸送機構の分子レベルでの理解へと発展していくことが期待される。

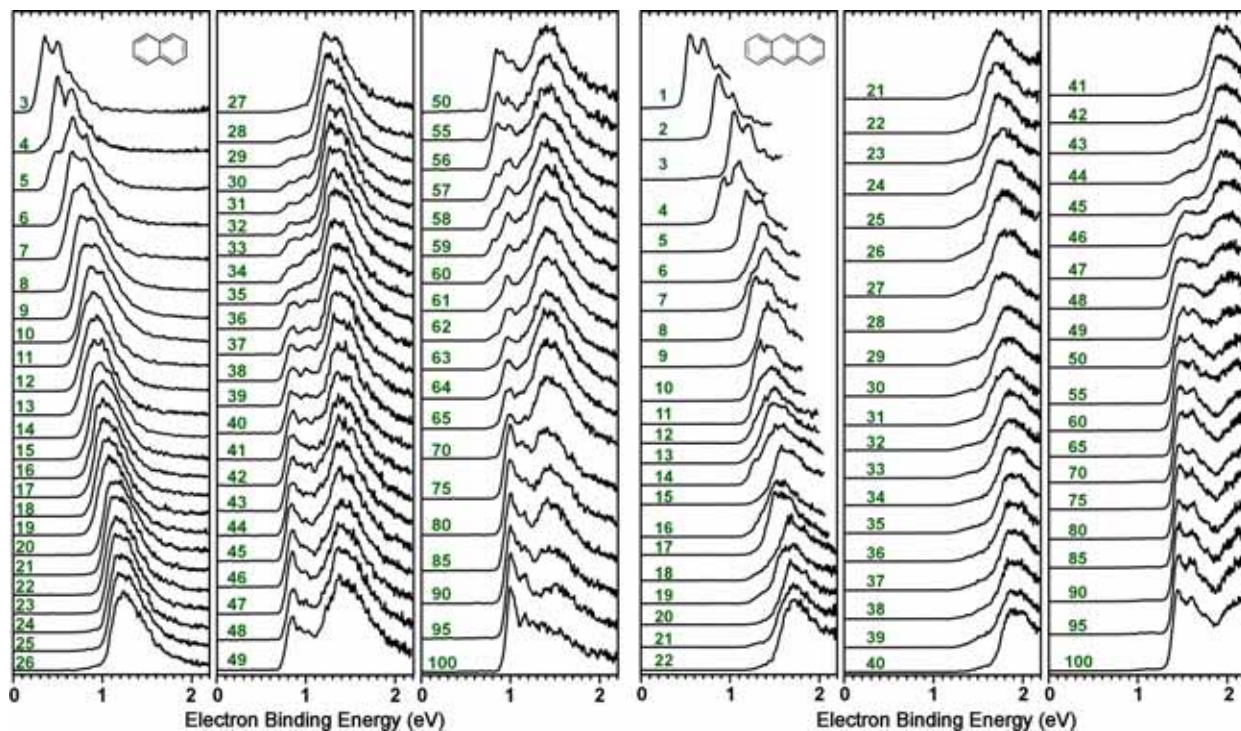
このようなボトムアップ化によるアプローチは、1個の余剰電子を伴った気相クラスター(クラスター負イオン)の電子状態がサイズ増大とともにどのように変遷していくかを追跡していくことによって実現できる。このシンポジウムでは、このようなボトムアップ化の視点に基づいて行った我々の最近の研究について紹介したい。

分子固体中の電子は周囲の分子の分極を誘起することによってエネルギー的に安定化を受ける。このような周辺分子のひずみを伴った電子はポーラロンとして知られている。クラスター負イオンを用いたボトムアップ化では、このポーラロンの部分構造を孤立系として生成させていることに対応する。分子固体中では電子によって誘起された電子的ひずみ(電子分極)は周囲数ナノメートル以上におよぶ。よって気相クラスターを用いたボトムアップ化では、クラスターの粒径を数ナノメートル(構成分子数にして数100個)のサイズまで拡張することによって初めて有機固体中のポーラロンと関連づけることができよう。

有機分子固体や薄膜における半導体物性や電荷輸送機構の研究において、研究対象となるのはポリアセンをはじめとする一連の電子系有機固体である。これらは比較的高い融点(100-400)を有し、大きなクラスターを生成するのに十分な蒸気圧を得るためにはクラスター生成源であるバルブを融点付近まで加熱する必要がある。また分子クラスターは弱い分子間力によって凝集するため、よどみ圧が数気圧程度の断熱膨張では、大きなサイズのクラスターを効率よく生成するのに十分な冷却効果を得ることが難しい。実際、多くのグループによるこれまでの研究では生成可能なクラスターサイズは10量体程度にとどまっていた。我々は、Evenらが開発した超短パルス高温・高圧バルブをクラスター生成源として導入し、クラスター生成時に加えるよどみ圧を100気圧程度まで増大させ、さらにバルブを300程度の高温に加熱することによって、様々な有機分子に対して100量体を超える巨大なクラスターを生成するこ

とを可能とした[1-4]。

このようにして生成させたクラスター負イオンを飛行時間で選別し、光電子分光法を適用することによって各クラスターサイズにおける余剰電子の存在状態を明らかにすることができる。その一例として下図にナフタレンおよびアントラセンクラスター負イオンについて100量体まで測定した光電子スペクトル（脱離レーザー光の波長は532 nm）を示した。



ナフタレン、アントラセンいずれの系においても、小さなサイズから常に観測されていたバンドに加えて、30-40 量体を越えたサイズ領域から新たなバンドが低エネルギー領域に発現することが初めて見出された。光電子脱離エネルギーのサイズ依存性、ホールバーニング型光電子分光、置換基効果、重水素化効果、様々な電子系有機分子の結果を総合して考察したところ、大きなサイズ領域において新たに発現した電子状態は、クラスターの構造秩序化（結晶化）とそれとともなう余剰電子の局在性の変化（非局在化）に由来したものであることが分かった。

今回の結果は、電子系有機分子集合体の集積様式と電子の局在性の相関を分子レベルで示した初めての例であり、観測された二つの電子構造異性体の energetics は、バルク固体中のポーラロンと明確な関連性を持っている。しかしながら現時点では、電子の非局在化が何分子程度におよんでいるかなど、余剰電子の局在性に関する直接的な情報は得られていない。今後更なる詳細な実験を行うとともに、このような大自由度系に対して多体分極効果を取り入れた理論的な取り扱いが必要になると考えられる。

- 1) M. Mitsui, A Nakajima, K. Kaya, U. Even, J. Chem. Phys. **115**, 5707 (2001).
- 2) M. Mitsui, A Nakajima, K. Kaya, J. Chem. Phys. **117**, 9740 (2002).
- 3) M. Mitsui, N. Ando, S. Kokubo, A. Nakajima, K. Kaya, Phys. Rev. Lett. **91**, 153002 (2003).
- 4) M. Mitsui, S. Kokubo, N. Ando, Y. Matsumoto, A. Nakajima, K. Kaya, *submitted*