

## 多環式芳香族分子クラスター負イオンの幾何構造と電子状態

(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>、三井 正明<sup>1</sup>、中嶋 敦<sup>1,2</sup>

【序】近年、 $\pi$  軌道を有する多環式芳香族分子の単結晶や薄膜は、電荷(ホールや電子)の輸送層として幅広く利用され、活発に研究が行なわれている。このような $\pi$  電子系有機分子集合体における電荷の局在性や束縛エネルギー準位は分子間の距離や配向によって決定づけられるはずであるが、分子レベルでの理解はほとんど進んでいない。余剰電荷を帯びたクラスターは、このような電荷の局在性や束縛エネルギーと電荷周辺の局所構造の相関性を理解する上で、有効な微視的モデルとなり得る。そこで本研究では、多環式芳香族分子であるアントラセン、テトラセンの 4 量体までのクラスター負イオンに着目し、光電子スペクトル及び分子軌道計算からクラスター負イオンの電子状態と幾何構造について考察した。

【実験及び計算】 **光電子測定:** 加熱(アントラセン: ~230 , テトラセン: ~300 )によって生成した試料蒸気を He ガス(2–100 atm)に混入し、超短パルス高温・高圧バルブを用いて真空中に断熱膨張した。断熱膨張領域において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、飛行時間型質量分析器でサイズ選別した。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)を照射し、クラスター負イオンから放出された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。

**計算方法:** アントラセン及びテトラセン 1–4 量体負イオンについて分子軌道計算を行なった。計算は GAUSSIAN 98 プログラムを使用し、B3LYP を汎関数とした密度汎関数法(DFT)を用いた。基底関数 6-31G を用いて構造最適化を行なった後、基底関数 6-31+G\* による一点エネルギー計算を中性および負イオンに対して行ない、垂直脱離エネルギー(VDE)値を決定した。

【結果及び考察】 アントラセン、テトラセンクラスター負イオン( $n = 1-4$ )の光電子スペクトルを図 1 に示す。アントラセンおよびテトラセン単量体負イオンでは、中性基底状態への遷移オリジンが 0.53, 1.06 eV にそれぞれ観測され、さらにオリジンバンドより高エネルギー側に 0.17 eV (アントラセン:  $1408\text{ cm}^{-1}$ , テトラセン:  $1381\text{ cm}^{-1}$  の全対称面内骨格振動)の間隔の振動構造が観測された。また、アントラセン、テトラセン 1–3 量体の光電子スペクトルから、VDE 値はサイズとともに増加していることがわかる。しかし、アントラセンの 4 量体では 2 つのピークが観測され、特に低エネルギー側のピークは 3 量体の VDE 値からほとんど変化していない。また、テトラセンにおいても 3 から 4 量体において、VDE 値がほとんど変化しないという不規則な変化が観測された。そこで、密度汎関数法による分子軌道計算をアントラセン、テトラセン 1–4 量体に対して行ない、構造最適化および VDE 値の算出を行なった。図 2 にアントラセン 2–4 量体負イオンの幾何構造と余剰電子の電荷分布を示した。計算

結果から、2 量体では平行構造体(Parallel Displacement: PD)が最安定構造であることがわかった。また 3, 4 量体では、平行構造体(Triple Parallel Displacement: TPD, Quadruple Parallel Displacement: QPD)と環状構造体(TriAnglar: TA, QuadroAnglar: QA)がエネルギー的に極めて近接した異性体として存在することがわかった。次に電荷分布を見てみると、すべての構造体において余剰電子は 1 分子に局在化せず、分子全体に非局在化していることがわかった。アントラセン 4 量体では、2 量体コアと 3 量体コアをもった負イオンの共存が報告<sup>[1]</sup>されているが、今回の計算結果から、アントラセン 4 量体負イオンにおける 2

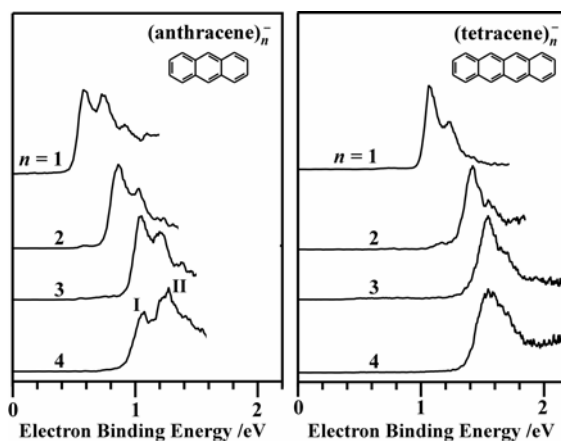


図 1. アントラセン、テトラセンクラスター負イオンの光電子スペクトル ( $n = 1-4$ )

つの異性体は、余剰電子が 4 分子に非局在化した構造異性体であると考えられる。また、3, 4 量体での電荷分布はすべての分子に対して等価ではなく、平行構造体では、中心の電荷分布は両端に比べて小さく、環状構造体では、向かいあった分子同士はほぼ等価であるが、隣接する分子間では大きな差が生じていることがわかる。また、テトラセンの幾何構造及び電荷分布に対してもほぼ同様な結果が得られた。

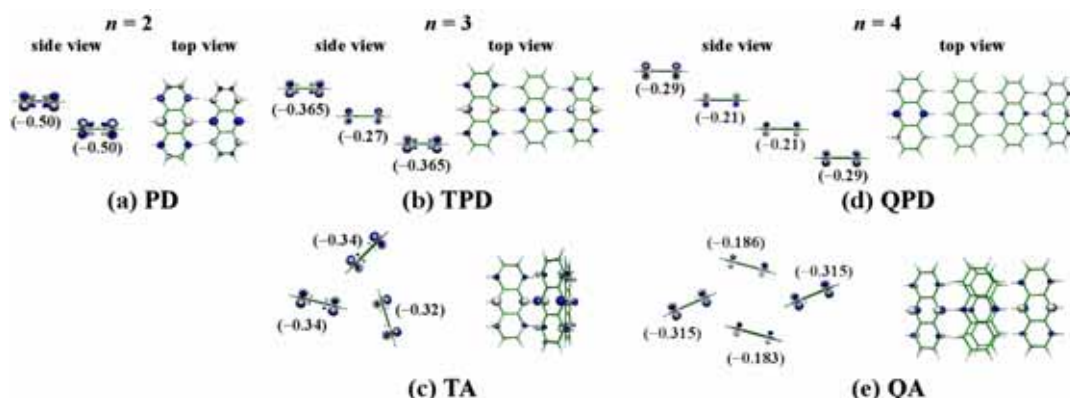


図 2. アントラセン 2-4 量体負イオンの幾何構造と電荷分布（括弧内は Mulliken 電荷）

2-4 量体負イオンの構造の帰属を行なうため、一点エネルギー計算で得られた VDE 値を実験値と比較した(表 1)。本研究で採用した計算レベルには計算精度に問題があるものの、単量体や 2 量体の計算値は比較的实验値をよく再現した。アントラセン 2 量体負イオンの VDE 値の実験値と計算値の一致があまりよくないが、アントラセン、テトラセン 2 量体ともに幾何構造は最安定構造である平行構造体(PD)と考えられる。次に 3 量体では、アントラセン、テトラセンともに環状構造体(TA)の VDE 値が実験値をよく再現していることから、3 量体の構造は TA と考えられる。一方、3 量体のもう 1 つの安定構造である平行構造体(TPD)は TA に比べ、0.1 eV 程度 VDE 値が大きくなっている。これは中性 3 量体の構造が環状型の構造であるためと推測される。さらに 4 量体を見ると、アントラセンの光電子スペクトルには異性体による 2 つのピーク(I), (II)が観測されており、3 量体からピーク(I)への VDE 値の変化量は 0.03 eV とほとんど変化せず、ピーク(II)へは 0.23 eV と大幅にシフトしている。計算結果と比較すると、ピーク(I)は環状構造(QA)、ピーク(II)は平行構造(QPD)の VDE 値と比較的良好一致を示しており、アントラセン 4 量体のピーク(I)は QA、ピーク(II)は QPD 異性体によるものと帰属した。一方、テトラセンでは、VDE 値が 3 から 4 量体においてほとんどシフトしないことから、アントラセン 4 量体のピーク(I)に対応した QA 異性体のみが生成していると考えられ、実際に QA の VDE 値が実験結果をよく再現した。

当日の発表では、アントラセン、テトラセンとともにナフタレンやアントラセンのメチル誘導体の結果と併せて議論する。

表 1. アントラセンおよびテトラセンクラスターの VDE 値 (eV)

size	geometry	anthracene		tetracene	
		VDE		VDE	
		exp.	calc.	exp.	calc.
1		$0.53 \pm 0.005$	0.53	$1.06 \pm 0.005$	1.08
2	PD	$0.87 \pm 0.02$	0.98	$1.41 \pm 0.03$	1.43
3	TA	$1.03 \pm 0.03$	1.06	$1.55 \pm 0.03$	1.55
	TPD		1.17		1.66
4	QA	(I) $1.06 \pm 0.03$	1.17	$1.57 \pm 0.06$	1.61
	QPD	(II) $1.26 \pm 0.03$	1.30		1.78

計算レベル: B3LYP/6-31+G\* // B3LYP/6-31G

[1] J. K. Song, N. K. Lee, and S. K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 213 (2003)