

## 2005年分子構造総合討論会奨励賞受賞記念 解説記事

 $\pi$ 電子系分子集合体の電子状態と構造の協同性に対するサイズ効果Size Effect on Cooperative Nature between Electronic States and Structures of  $\pi$ -Conjugated Molecular Aggregates三井 正明<sup>a</sup>, 中嶋 敦<sup>a</sup>

Masaaki Mitsui and Atsushi Nakajima

Supersonically cooled,  $\pi$ -conjugated molecular cluster anions are efficiently produced up to more than 100 constituent molecules and their electronic states are size-selectively investigated using anion photoelectron spectroscopy. Homogeneous anionic clusters of anthracene,  $(\text{anthracene})_n^-$  ( $n = 1-100$ ), are presented herein as one of noteworthy results among those studies. The coexistence of two types of anionic isomers is found over a broad range in size: isomers I and II-1 ( $n = 4-30$ ) or isomers I and II-2 ( $n \geq 40$ ). Size-dependent energetics, vibrational features, and temperature variations of photoelectron spectra for each isomer allow us to infer their structural motifs, electron accommodation modes, and formation mechanisms. Such improved knowledge increases our comprehension about size effect on cooperative nature between electronic states and structures of  $\pi$ -conjugated molecular aggregates at a molecular-level.

**Keywords:** molecular cluster, anion photoelectron spectroscopy, electronic state, structure,  $\pi$ -conjugated molecule, anthracene

## 1. はじめに

分子はファンデルワールス力などの弱い非共有結合性相互作用によって凝集し、液体や固体などの集合状態を形成する。このような弱い結合では、隣接した分子間の軌道の重なりは小さく、集合した状況下においても分子個々の構造や性質はほぼ保持されている。ところが、分子集合体では分子間相互作用の多体効果に基づく電子状態と集合構造の「協同」によって、1個の分子には見られない新たな性質や機能が発現する。例えば、生命機能の発現は、核酸やタンパク質などの生体分子の集合体において、電子状態と構造とが織り成す協同的な現象として捉えられている。また近年では、超分子科学や物性量子化学などの視点からナノ/メゾスコピック領域の分子集合系を設計・制御し、スピンを含めた電子物性と構造の協同効果に基づく新たな物性・機能を創製しようとする試みが活発に行われている。今日、分子集合体におけるこのような協同性を分子レベルで解明することは、固体・溶液化学、物性化学、表面・界面科学など多様な分野に遍在した重要な研究テーマとなっている。

気相分子クラスターは、微視的な分子間に働く相互作用と巨視的に現れる物性や機能を橋渡しするナノメートルスケールの有限な分子集合体である。分子クラスターでは、

1個の孤立した分子から出発して2量体、3量体...と1個ずつ集合体を構成する分子数を増やすことができ、集合体の構造や性質の変化を構成分子数(クラスターサイズ)の関数として調べることができる。よって、このような分子スケールで精密なボトムアップアプローチから、「どのくらいの数の分子が集合すると集団としての性質が顕在化しはじめるのか?」、「それはあるサイズから急激に起こるのか?」、「そこに何らかの規則性や法則性があるのか?」など、分子集合体の電子状態と構造の協同性に対するサイズ効果とその発現機構が明らかになると期待される。

これまで分子クラスターの研究は、分子線やレーザー光源などの技術革新、新しい高感度分光法の開発、計算機能力の飛躍的な向上などによって、その研究対象とする分子系やクラスターサイズを次第に拡大してきた。ところが分子クラスター研究の主眼が局所的な分子間相互作用の精密理解にあるため、水や二酸化炭素などの一部の小型分子を除いて、研究対象は分子が2~数個程度集合した小さなサイズのクラスターに限られてきた。しかしながら、構成分子数の増加に伴う物性・機能の発現や種々の物理/化学現象を分子クラスターにおいて観測し、それらをより体系的に理解していくためには、研究対象とする分子系やクラスターサイズを従来よりも大幅に拡張していくことが必要である。本稿では、これまであまりクラスターの研究が進んでこなかった $\pi$ 電子系分子(多環式芳香族炭化水素)に焦点を当て、それらの100量体を超える巨大クラスター

<sup>a</sup>慶應義塾大学 理工学部 化学科  
連絡先 〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1  
電子メール mitsui@sepia.chem.keio.ac.jp

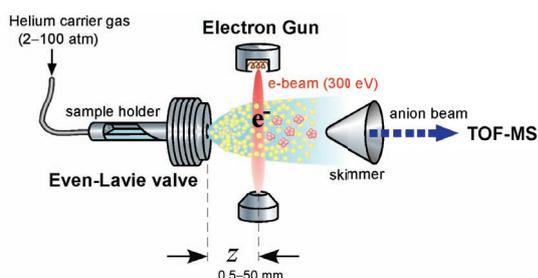
負イオン生成の試みとその光電子分光から見出された  $\pi$  電子系分子集合体の電子構造と集合構造の強い協同性に基づく電子・幾何構造異性体の共存現象とその発現に対するサイズ効果および温度効果について紹介する。

## 2. 巨大な分子クラスターの生成

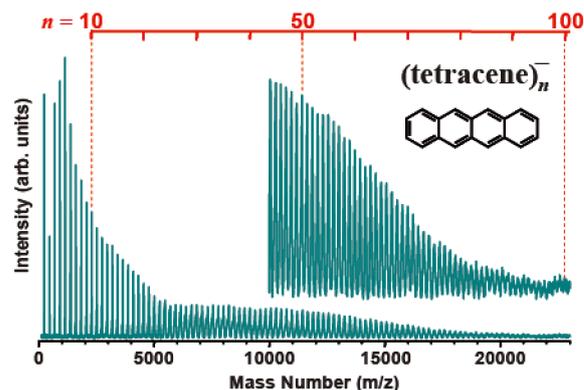
弱い非共有結合相互作用を駆動力とする分子クラスターの生成には、超音速ジェット法を用いるのが有効である。しかしながら、この方法によって 100 量体を超えるような巨大サイズの分子クラスターを安定に、かつサイズ選別を伴った分光法を適用できるほど豊富に生成することは容易ではない。ここでは、我々がいかにしてこのようなことを実現させたかについて述べる。

超音速ジェット法では、図 1 に示したようにオリフィス径が 0.1–1 mm 程度のバルブから試料蒸気と希ガス（ヘリウムやアルゴンなど）の混合気体を真空中に断熱膨張することによってクラスターを生成させる。このとき排気系にかかる負担を大幅に低減するため、数百  $\mu\text{s}$  程度のパルス幅で気体を噴出するのが一般的である。この方法によってできる限り大きなサイズのクラスターを生成させたい場合には、試料蒸気圧 ( $P_{\text{seed}}$ ) を十分に高くする必要がある。特に、昇華性の低い固体試料の場合には、試料ホルダーならびにバルブ本体をかなり高温まで加熱しなければならない。また生成させるクラスターの冷却具合（内部エネルギーまたは温度）を制御するには希ガスの圧力 ( $P_{\text{rare}}$ ) を幅広く変化させる必要がある。 $P_{\text{seed}}$  を大きな値に保ちながらシード比  $R = P_{\text{seed}} / (P_{\text{seed}} + P_{\text{rare}})$  を小さくする、即ち  $P_{\text{rare}}$  を  $P_{\text{seed}}$  よりも十分に大きくすることができれば、試料気体と希ガス原子との衝突確率が增大し、よく“冷えた”（内部エネルギーの小さな）巨大クラスターを生成することができる。逆に、 $P_{\text{rare}}$  を  $P_{\text{seed}}$  と同程度に設定して  $R$  値を大きくすれば、“温かい”（内部エネルギーの大きな）巨大クラスターを生成できる。

このようなことを実現可能とするパルスバルブとして、我々は超短パルス高圧バルブ（Even-Lavie バルブ）にいち早く着目した<sup>1</sup>。このバルブの開閉時間は約 20  $\mu\text{s}$  と従来用いられてきたパルスバルブの 1/10 以下であるため、非常に高密度なクラスタービームを生成することができる。



**Figure 1.** Schematic drawing of an anion production method: high-energy electron impact ionization where the formation of cluster anions results from attachment of slow secondary electrons ( $< 1$  eV).



**Figure 2.** TOF-MS spectrum of tetracene cluster anion.

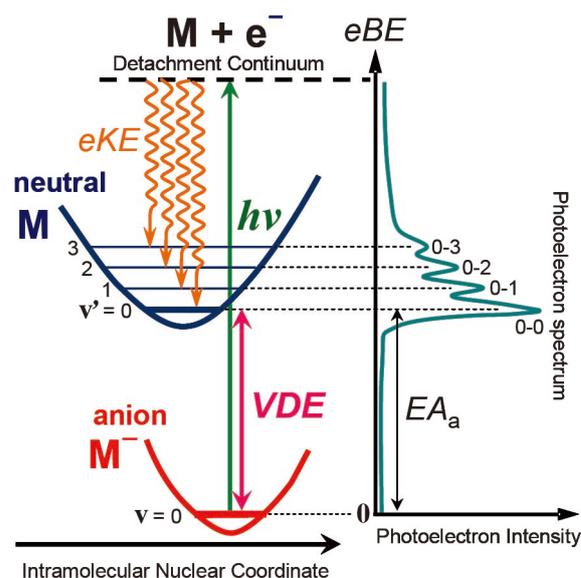
さらに 0.1 MPa から 10 MPa 以上の高圧下でも安定に駆動するので、幅広い  $R$  値を実現することができる。これは前述したように、単に大きなサイズのクラスターを生成するというだけでなく、それらの内部エネルギーを様々に変化させながら生成できるという点で重要である。また試料ホルダーを含むバルブ本体は 600 K 付近まで加熱できるので、不揮発性固体試料についても高い  $P_{\text{seed}}$  を実現でき、巨大クラスターを生成することが可能である。

我々は、Even-Lavie バルブと自作の電子銃を図 1 のように組み合わせ、負電荷を帯びたクラスター（クラスター負イオン）を生成することを試みた<sup>2</sup>。1–20 % の試料気体を混入した 0.1–10 MPa のヘリウムガスを Even-Lavie バルブからパルスの断熱膨張し、バルブのオリフィスから  $Z = 1–50$  mm 下流で電子線（100–300 eV,  $\sim 5$  mA）と交差させ電子衝撃イオン化を行った。この電子衝撃イオン化の過程で発生した低速 2 次電子 ( $< 1$  eV) が分子あるいはクラスターに付着し、その後さらにヘリウムガスとの衝突や分子蒸発などを繰り返しながら最終的に安定なクラスター負イオンが生成する。このようにして得た負イオンビームの一部をパルス電場によって加速し、マイクロチャンネルプレート（MCP）検出器で検出して飛行時間型質量（TOF-MS）スペクトルを得た。このような生成法により、我々は様々な有機分子の 100 量体を超える巨大クラスター負イオンの生成に成功してきた<sup>2–10</sup>。その一例として、テトラセンクラスター負イオン： $(\text{tetracene})_n^-$  の質量スペクトルを図 2 に示した。テトラセンは有機固体あるいは有機半導体の雛形として古くから研究されてきた  $\pi$  電子系有機固体の一つである。しかしながら、テトラセンの融点は約 360°C と非常に高く、小さなクラスターですら生成が困難であるため、有機固体の研究とは対照的にクラスターの研究はまったく行われてこなかった。最近、我々は図 2 のように 100 量体を超える大サイズの  $(\text{tetracene})_n^-$  を生成することに初めて成功した<sup>10</sup>。質量の増大とともにクラスターイオンの飛行速度が次第に減少していくため、非常に大きなクラスターに対しては検出器の感度が大幅に低下する。そのため、質量スペクトル上では質量数が 25,000 u

( $n \sim 110$ ) を超えるクラスターは観測されなかった。しかしながら、光照射による脱離光電子によって生成分布を測定したところ、(tetracene) $_n^-$  は質量数 57,000 u 程度 (約 250 量体) まで生成していることが確認された。この巨大クラスターの質量数は、代表的な蛋白質であるヘモグロビンの分子量 (約 64,000 u) に匹敵するほどのものである。このように、これまでクラスターとして研究することができなかった重要な  $\pi$  電子系有機分子群に対して、巨大クラスター研究の道が切り拓かれた。

### 3. 負イオン光電子分光法

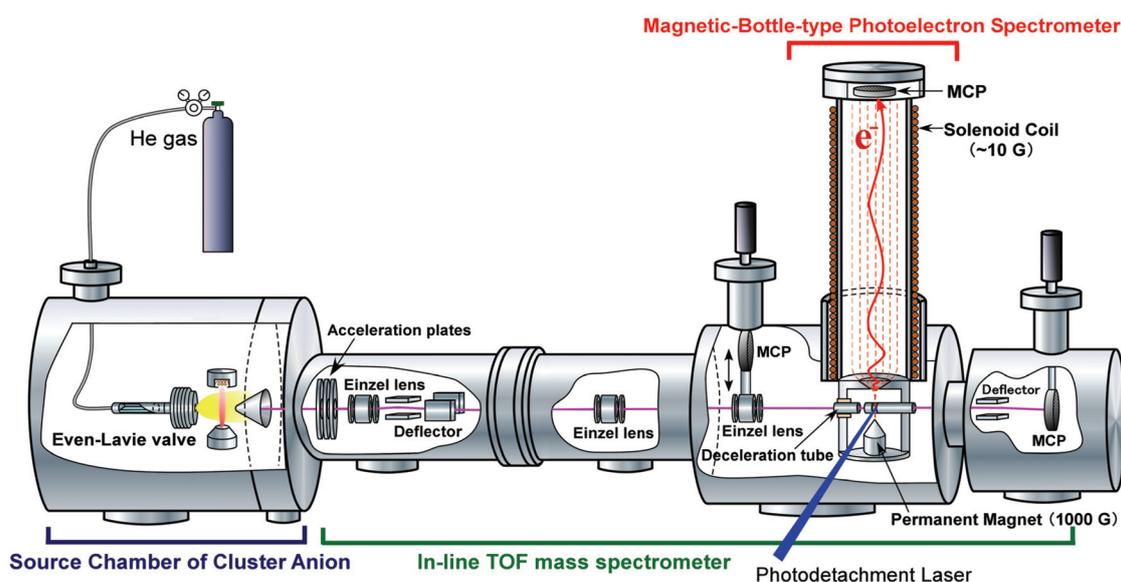
通常の固体や気体の紫外光電子分光 (UPS) では、中性状態にある試料を光イオン化するため、占有準位である価電子帯 (HOMO; highest occupied molecular orbital など) に対する情報が得られる。一方、非占有準位である伝導帯 (LUMO; lowest unoccupied molecular orbital など) について直接的な情報を得ることは実験的に困難であるため、有機固体の LUMO (固体の電子親和力:  $EA_s$ ) に関する定量的な実験データは HOMO に比べ不足している。近年、逆光電子分光法 (IPES) などによって分子固体 (薄膜) の LUMO に関する定量的な情報が得られるようになってきた<sup>11-14</sup>。しかしながら、今のところ IPES のエネルギー分解能は 400–500 meV 程度 ( $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) であるため、分子振動に関する情報や高い精度の定量データを得ることが困難である。本研究で用いた負イオン光電子分光法では、図 3 に示したように余剰電子を伴った負イオン状態 ( $M^-$ ) を始状態とし、負イオンから中性状態への光電子脱離過程 ( $M^- \rightarrow M + e^-$ ) によって光電子スペクトルを得るため、その 0-0 遷移エネルギー (負イオンの振動基底状態  $v=0$  から中性の振動基底状態  $v'=0$  への遷移) から断熱電子脱離エネルギー (ADE) 即ち分子の断熱電子親和力 ( $EA_s$ ) を



**Figure 3.** Scheme of the photodetachment transition in anion photoelectron spectroscopy. The right side, the corresponding photoelectron spectrum is displayed. See text for further details.

直接的に決定できる。またスペクトルに振動構造 (図中の 0-1, 0-2, 0-3 は、負イオンの振動基底状態  $v=0$  から中性の振動励起状態  $v'=1, 2, 3$  への遷移を意味する。) が観測されれば、電子-振動結合や電子脱離/付着に伴う分子の構造緩和に関する情報も得ることができる。さらに余剰な電荷を帯びたクラスター負イオンは飛行時間によって容易にサイズ選別できるので、クラスターサイズ毎の光電子スペクトルを測定することも可能である。非常に大きなサイズのクラスターまで光電子スペクトルを測定することができれば、分子が集合していくことによって分子軌道が次第に固体の電子構造 (バンド構造) に発展していく様子を観測できると考えられる。

負イオン光電子分光法の基本的な原理は、通常の光電子



**Figure 4.** Schematic diagram of our anion photoelectron spectroscopy apparatus with an in-line Wiley-McLaren TOF mass spectrometer and a magnetic-bottle-type photoelectron spectrometer.

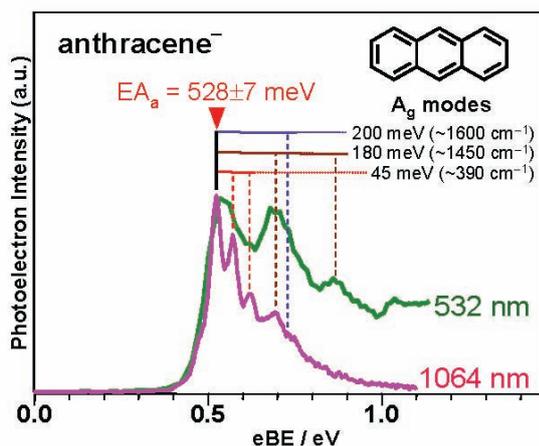


Figure 5. Photoelectron spectra of anthracene molecular anion.

分光法と同様であり、図3に示したように単一のエネルギー ( $h\nu$ ) の光を照射することによって分子軌道から放出された電子の運動エネルギー分布 ( $eKE$ ) を測定する。そして、クラスターの電子結合エネルギー ( $eBE$ ) をエネルギー保存則に基づく  $eBE = h\nu - eKE$  の関係式から決定する。図3では、負イオン状態の平衡構造を保持したまま余剰電子を脱離するのに必要なエネルギー、いわゆる垂直電子脱離エネルギー ( $VDE$ ; vertical detachment energy) が  $EA_a$  と一致するように描いてあるが、弱い分子間力で凝集している分子クラスターでは、負イオン状態と中性状態の平衡構造が大きく異なる場合が多く、一般的に  $n$  量体クラスター負イオンの  $VDE$  ( $VDE(n)$ ) は、その断熱電子脱離エネルギー ( $ADE(n)$ ) よりも大きくなる。後述するように  $VDE(n)$  と  $ADE(n)$  の差 ( $VDE(n) - ADE(n)$ ) は、余剰電子脱離に伴うクラスターの再配向エネルギー ( $RE(n)$ ) に対応しており、この値が大きいほど電子脱離/付着によるクラスターの構造変化が大きくなることになる。このような場合、 $ADE(n)$  をスペクトルから求めることは困難であり、正確に決定することができる  $VDE(n)$  を用いて定量的な議論がなされることが多い。

我々は前節で述べたクラスター負イオン生成源を図4のように磁気ボトル型光電子分析装置に組み込んだ<sup>2</sup>。磁気ボトル型光電子分析器では、様々な立体角に放出された光電子のほぼ全てを円錐状の永久磁石が作り出す強力な不均一磁場によって弱磁場方向へ跳ね返し、光電子飛行管に巻かれたソレノイドコイルによる均一磁場によって検出器まで導く。その飛行時間により運動エネルギーの異なる電子は空間的に分離され、光電子の運動エネルギー分布を測定することができる。光電子飛行管が長いほど光電子の空間的な分離が進行するので、エネルギー分解能が向上する。通常の磁気ボトル型光電子分析器のエネルギー分解能は、1 eV の運動エネルギーをもつ電子に対して 25–70 meV (200–600  $\text{cm}^{-1}$ ) 程度であり、分子振動を分離

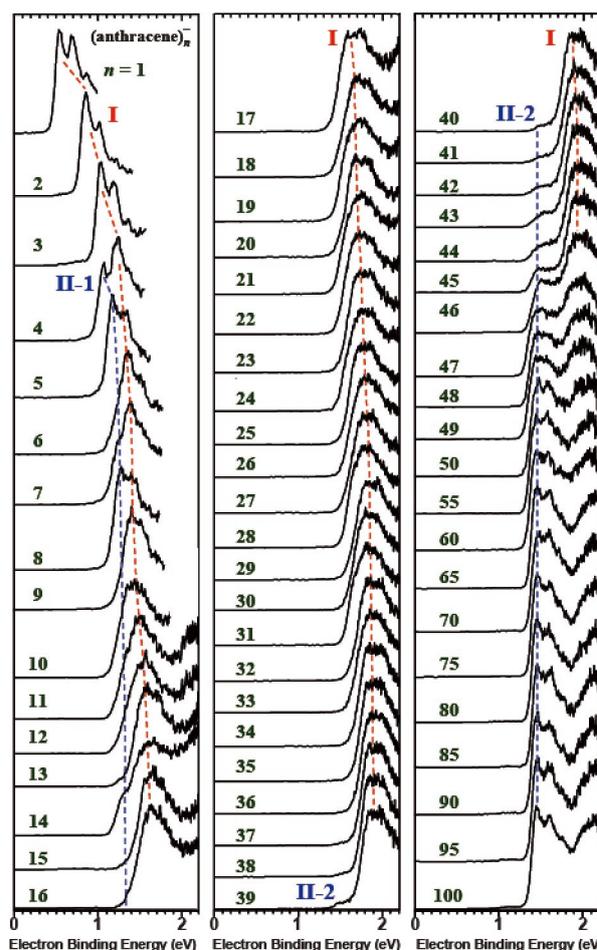
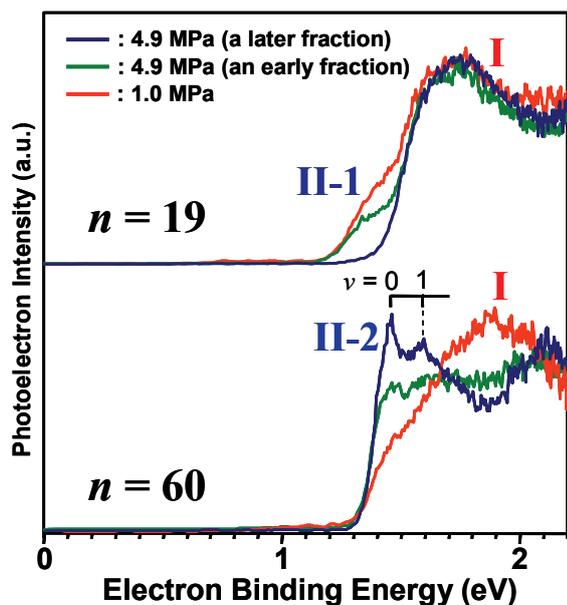


Figure 6. Photoelectron spectra of  $(\text{anthracene})_n^-$  ( $n = 1-100$ ), recorded for a later fraction of the anion beam at helium stagnation pressure of 4.9 MPa. Bands labeled by I, II-1, and II-2 are arisen from different anionic isomers. See text for further discussion.

して観測することが可能である。ここでは、実際の測定例として 1064 nm (1.165 eV) および 532 nm (2.331 eV) を脱離レーザー光に用いて測定したアントラセン分子負イオン ( $\text{anthracene}^-$ ) の光電子スペクトルを図5に示した。脱離光電子の運動エネルギーを抑えることによって振動構造が分離された良質なスペクトルが得られ、アントラセン分子の  $EA_a$  が  $528 \pm 7$  meV と高い精度で決定された。また観測されている振動構造は C-C 伸縮振動などの  $A_g$  モードに帰属され<sup>15,16</sup>、これらの振動モードにおいて強い電子-振動結合があることが分かる。

#### 4. $\pi$ 電子系分子クラスターの電子状態と構造の協同

一般的に  $\sigma$  電子しか持たない分子 (例えばアルカンなど) で構成される固体は、 $\sigma$  軌道の空間的な広がりが小さいため分子間の軌道の重なりがほとんどなく絶縁体である。これに対して  $\pi$  軌道は分子の外側に大きく広がっており分子間で比較的大きな重なりをもつ。したがって、 $\pi$  電子系分子固体は、いわゆる有機半導体あるいは有機電導体としてこれまで膨大な数の研究が行われてきた。特に近年では、分子のパッキング様式 (分子間距離や配向など) に



**Figure 7.** Cluster formation condition effects on photoelectron spectra of  $(\text{anthracene})_n^-$  with  $n = 19$  and  $60$ . See text for further discussion.

よって HOMO/LUMO 準位の位置や電荷キャリアの空間分布 (バンド幅) が顕著に変化すること<sup>17-19</sup>や温度によってバンド幅が変化したり、構造の熱揺らぎによって電荷が局在化したりすることが示されている<sup>20-22</sup>。これらは有機半導体の電荷輸送機構に関わる重要な基礎的問題として、現在も活発に研究が進められている。ここでは、最も基本的な  $\pi$  電子系分子固体の一つとして古くから研究されてきたアントラセンのクラスター負イオン:  $(\text{anthracene})_n^-$  ( $n = 1-100$ ) の光電子分光の結果を例に、このような  $\pi$  電子系分子固体の電子構造と集合構造における協同性とそれに対する温度効果が、有限な分子集合系においてどのように現れるかについて見ていく。

#### 4.1. 光電子スペクトル

図 6 に 532 nm (2.331 eV) を脱離レーザー光に用いて測定した  $(\text{anthracene})_n^-$  ( $n = 1-100$ ) の光電子スペクトルを示す。すべてのスペクトルは、クラスター生成時のヘリウムガス圧を 4.9 MPa の高圧に設定して測定したものである。スペクトルの変遷を小さなサイズから順に見ていくと、まず  $n = 1$  から 3 で振動構造を伴ったピークが大きく高エネルギー側にシフトし、LUMO 準位がサイズとともに大きく安定化していることが分かる。このピークを以後“ピーク I”と呼ぶ。ところが  $n = 4$  では、ピーク I の低エネルギー側に新たなピーク“II-1”が観測され、以降 14 量体付近までピーク I と II-1 の寄与が混在した不規則なスペクトル形状が観測された。また図 6 の測定条件では、15 量体以降でピーク I の低エネルギー側にピーク II-1 がまったく観測されていないが、ヘリウムが 1 MPa 以下の低圧条件では 30 量体付近まで弱く観測されることが分かっている。

40 量体を超えるサイズ領域になると、ピーク I の低エネルギー側に新たなピーク“II-2”が現れ、その強度がサイ

ズとともに急激に増大する挙動が観測された。興味深い事にピーク II-2 は、ピーク II-1 ( $n \geq 14$ ) よりも 0.1 eV 程度高エネルギー側に現れており、サイズが 100 量体まで増加してもピーク II-2 はまったくシフトしていない。さらにピーク II-2 には、分子負イオンで見られた C-C 伸縮振動に由来した振動構造が観測されていることが分かる。

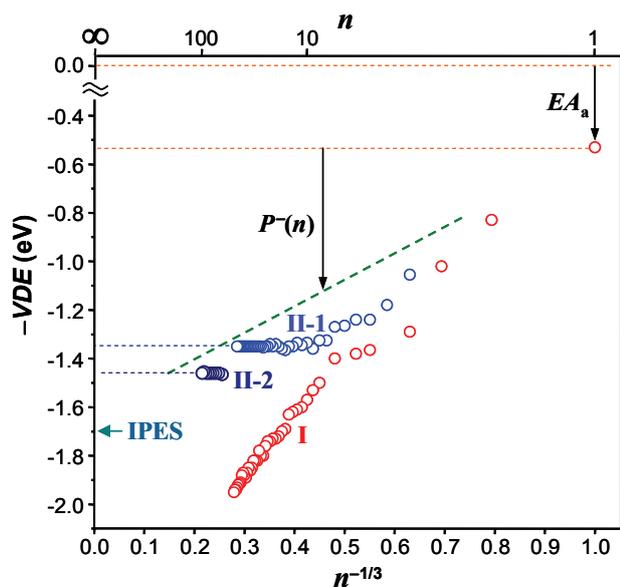
図 7 に示すように、ピーク I と II-1 およびピーク I と II-2 の相対強度はクラスター生成条件やクラスタービームを加速する(引き出す)タイミングによって大きく変化した。特にピーク II-2 は、 $P_{\text{rare}}$  を 1 MPa 以下に設定してクラスターの冷却効果を抑えた場合にはほとんど観測されず、ピーク I が強く観測された。逆に  $P_{\text{rare}} \geq 4$  MPa の高圧下で生成したクラスタービームの後半部分、即ち希ガス原子との非弾性衝突をより多く経験することによって“より冷えた”クラスター負イオンに対してスペクトルを測定すると、ピーク II-2 がより強く観測され、同時に振動構造も明瞭に観測されることが分かった。この結果は、ピーク II-2 を与えるクラスター負イオン状態の生成が、クラスターサイズだけでなくクラスターの内部エネルギー(温度)にも強く依存していることを示している。

以上の結果から、 $(\text{anthracene})_n^-$  では  $n = 4-30$  において二つの電子束縛状態の異なる異性体 I と II-1 が、 $n \geq 40$  では異性体 I と II-2 が共存していることが明らかとなった。以下では、それぞれの異性体がどのようなものであるかについて考察していく。

#### 4.2. 電子状態に関する考察: $-VDE(n)$ vs $n^{-1/3}$ プロット

$(\text{anthracene})_n^-$  における各異性体の“ $-VDE(n)$ ”の値を  $n^{-1/3}$  に対してプロットしたものを図 8 に示す。 $(n^{-1/3}$  はクラスターを半径  $R$  の球体と仮定した際の  $R^{-1}$  に比例した量である。) 図中の左側 ( $n = \infty$ ) には、Ag(111) 表面上のアントラセン固体薄膜の IPES から決定された“真空準位からの LUMO 準位のエネルギー”(-1.7 eV)を示した<sup>11</sup>。また図中の点線(緑色)は、アントラセン単結晶中の 1 分子の LUMO に余剰電子が局在化していると仮定し、その分子負イオン ( $EA_a = 0.53$  eV) が、そこから半径  $R$  の範囲内に存在する  $n$  個の中性分子によってどれだけ安定化を受けるか(即ち、分極エネルギー:  $P^-(n)$  を分子間の軌道の重なりを無視した理論モデル(zero-overlap モデル)によって求め、 $n^{-1/3}$  に対してプロットしたものである<sup>23</sup>。

図 8 から、異性体 I の  $-VDE(n)$  が  $n = 7$  付近 ( $n^{-1/3} \sim 0.52$ ) から  $n^{-1/3}$  に対してほぼ直線的に増加していることが分かる。これは、例えば  $\Gamma(\text{Xe})_n$  や  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$  などの余剰電荷が強く局在化した溶媒和型クラスターにおいて見られる一般的な挙動であり<sup>24,25</sup>、新たな溶媒 1 分子が付着したことによる負イオン状態の安定化が中性状態のそれよりも大きく、さらにその安定化が 3 次元的な溶媒和殻の成長とともに一様に進行することに起因している。よって異性体 I では、余剰電子はアントラセン 1 分子に強く局在化し

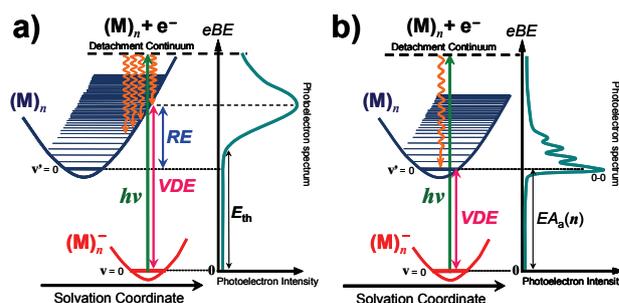


**Figure 8.** Plot of  $-VDE$  of isomers I, II-1, and II-2 as a function of  $n^{-1/3}$ .  $EA_a$  and  $P(n)$  represent molecular adiabatic electron affinity and polarization energy, respectively. See text for further discussion.

ており、その単量体負イオン (anthracene<sup>-</sup>) の周囲に (恐らく 3 次的に) 配位した中性のアントラセン分子が分極することによって anthracene<sup>-</sup> が安定化されていると考えられる。しかしながら、異性体 I の  $-VDE(n)$  の値とそのプロットの傾きが zero-overlap モデルの結果 (緑点線) よりもかなり大きいことから、異性体 I の  $-VDE(n)$  値は、 $-EA_a$  と分極エネルギー ( $P(n)$ ) の和 (即ち  $-ADE(n)$ ) の寄与以外に余剰電子脱離に伴うクラスターの再配向エネルギー ( $RE(n)$ ) の寄与 (図 9 参照) を次式のように含んでいることが分かる。

$$-VDE(n) = -EA_a + P(n) - RE(n) = -ADE(n) - RE(n) \quad (1)$$

一方、異性体 II-1 ( $n \geq 12$ ) および異性体 II-2 ( $n = 40-100$ ) の  $-VDE(n)$  値はサイズにまったく依存せず、それぞれ  $-1.35$  eV および  $-1.47$  eV のまま一定であった。これはサイズ増加に伴う中性状態と負イオン状態の安定化がほぼ同程度であることを意味しており、余剰電子が 1 分子に局在化していると仮定した zero-overlap モデルでは説明することができない挙動である。一般に、分極による安定化は、電荷の空間分布が広がるほど小さくなるため、これらの異性体では、余剰電子の非局在化によってサイズ依存性が消失したと考えられる。ただし先に述べたように、ピーク II-2 にはアントラセン分子の C-C 伸縮振動モードに由来した振動構造が明瞭に観測されていることから、余剰電子の非局在化の程度は小さく、2-数分子程度のものと予想される<sup>6,10</sup>。また異性体 II-2 の  $-VDE(n)$  値 ( $-1.47$  eV) が、zero-overlap モデルの  $n = \infty$  の値 ( $-1.6$  eV) と比較的良い一致を示しているが、本研究の結果は、分極による安定化だけでなく電荷共鳴相互作用の寄与 (バンド幅) も考慮した理論モデルによって LUMO 準位のエネルギーを評価する必要があることを示唆している。一方、IPES の値



**Figure 9.** Schematic diagrams of the photodetachment transition in anion photoelectron spectroscopy. See text for further details.

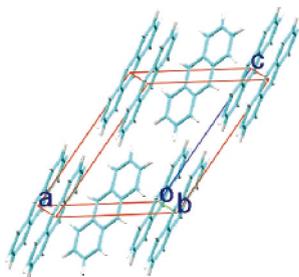
( $-1.7$  eV) は、異性体 II-2 の値よりも  $0.2$  eV 程度大きな値であるが、IPES の結果は 2-3 層程度のアントラセン固体薄膜に対して得られたものであり、そのような薄膜では金属基板の鏡像電荷の影響によりバルク固体よりも LUMO 準位が  $0.2-0.3$  eV 程度安定化することが明らかにされている<sup>13</sup>。よって、異性体 II-2 の一定な  $-VDE(n)$  値 ( $-1.47$  eV) は、実質的にアントラセン固体の LUMO 準位のエネルギー ( $EA_s$ ) にほぼ一致していると考えられる。

このようにたった 50 分子程度で、バルク固体に匹敵するほど余剰電荷が安定化されることは大きな驚きであり、これは余剰電荷に対する分極が空間的に非常に局在化していることを明確に示している。今のところ電荷共鳴エネルギーと分極エネルギーがどのような割合で余剰電子の安定化に寄与しているか明らかではないが、この結果は、有機固体の電荷キャリア局在状態 (ポーラロン) と密接に関連していると考えられ、巨大クラスターの研究を通じて得られた分子レベルの新しい知見である。

### 4.3. 生成機構と集合構造に関する考察

図 9(a) (略号については 3. を参照) に示したように負イオン状態と中性状態のクラスターの平衡構造が大きく異なると、 $RE(n)$  の寄与により  $VDE(n)$  はピークの立ち上がりのエネルギー ( $E_{th}$ ) よりもかなり大きくなる。さらにエネルギー的に近接した多数の低波数分子間振動モードが光電子脱離過程で励起されるため振動構造のないブロードなピーク形状が観測される。これらはピーク I の特徴 (図 6, 7) とよく対応しており、異性体 I は、電子付着により中性クラスターの構造から大きく構造緩和した負イオン状態であることが分かる。異性体 I の生成機構としては、負イオン分子に中性分子が次々と凝集するボトムアップ的な生成過程が考えられるが、異性体 I がクラスターの冷却効果を抑えた“温かい”条件で生成しやすいことから、比較的大きな内部エネルギーをもった“液体的な”中性クラスターに電子付着が起こり、負イオン分子周辺の中性分子が再配向することによって生成する過程も競合しているのではないかと推測される。

一方、ピーク II-1 と II-2 は、ピーク I よりも  $E_{th}$  と  $VDE(n)$  の差、即ち  $RE(n)$  が非常に小さく、特にピーク II-2 では振動構造を伴ったプロファイルが観測されている (図 7)。

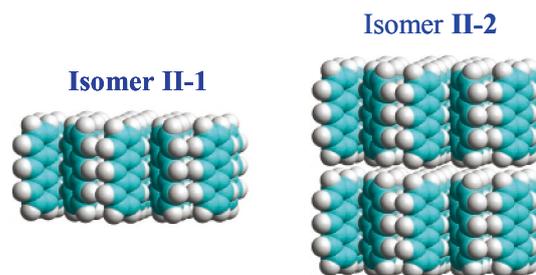


**Figure 10.** Crystalline structure of solid anthracene.

これは図 9(b)に示した負イオン状態と中性状態の平衡構造が類似している場合に対応する。一般にアントラセンなどの構造異方性の高い $\pi$ 電子系分子は、分子間相互作用に強い異方性があり、それらの結晶（例えば図 10）は $\pi$ - $\pi$ 相互作用の大きい a-b 面（ヘリングボーン層）平行方向に成長しやすい。実際、小さな中性アントラセンクラスターの場合でも、ヘリングボーン的なパッキングの 2 次元集合構造が安定であることが理論的に示されている<sup>26</sup>。よって、小さなサイズ領域で現れる異性体 II-1 は、図 11 に模式的に示したような中性状態の 2 次元集合構造形態を保持したまま生成したクラスター負イオンと考えられる。このようなヘリングボーン層では分子間の $\pi$ 軌道の重なり（移動積分）が比較的大きく、オリゴアセン系結晶のバンド計算から LUMO のバンド幅が数百 meV 程度に及ぶことが示唆されている<sup>27</sup>。このことは異性体 II-1 において余剰電子の弱い非局在化が起こっているという先にと与えた解釈と矛盾しない。また、異性体 II-1 は  $VDE(n)$  が一定になる  $n = 14$  付近から生成しにくくなり、特に  $n = 15\text{--}30$  では、“温かい”生成条件のときのみ弱く生成することから、サイズが大きくなるにつれて異性体 I よりもエネルギー的に不安定な状態になっていることが分かる。これは 2 次元集合構造の異性体 II-1 では、（弱く非局在化した）余剰電荷の安定化が負イオン周囲の閉殻構造形成とそれに伴う電荷の遮蔽によってすぐに飽和してしまうのに対し<sup>10</sup>、余剰電子が 1 分子に局在化した異性体 I では、40 量体を超える大きなサイズまで 3 次元的な分極安定化が進行するためである。

一方、40 量体以上の大きなサイズ領域において現れる異性体 II-2 は、異性体 II-1 よりも 0.12 eV 大きい一定の  $-VDE(n)$  値 ( $-1.47$  eV) をもち、前述したようにその値はバルクの値 ( $EA_0$ ) に対応している。よって異性体 II-2 は、異性体 II-1 が多層化してより結晶の構造形態に近づいた集合体（図 11 右）ではないかと推測される。異性体 II-2 がクラスターをよく冷却したときにのみ生成することから、内部エネルギーが小さい“結晶的な”中性クラスターに電子付着が起こると、その構造をほぼ保持したまま負イオン状態に遷移することが分かる。これはオリゴアセン系結晶の局在電荷に対する格子緩和エネルギーが 10 meV 程度と非常に小さく、結晶格子が“固い”ことと類似している<sup>28</sup>。また、結晶のヘリングボーン層（a-b 面）内では電子移動度が特に大きいことから<sup>29</sup>、異性体 II-2（および II-1）の生成過程では、余剰電子が分子間の電子移動（ホッピング）によって最も安定化されるクラスター内部まで速やか

これは図 9(b)に示した負イオン状態と中性状態の平衡構造が類似している場合に対応する。一般にアントラセンなどの構造異方性の高い $\pi$ 電子系分子は、分子間相互作用に強い異方性があり、それらの結晶（例えば図 10）



**Figure 11.** Proposed structural motifs of isomers II-1 and II-2

に移動し、そのため大きな構造緩和（再配向）が起こらなかった可能性も考えられる。このような負イオン状態の生成機構は $\pi$ 電子系分子結晶の電子伝導機構と強い関わりをもっていることが予想され、今後、理論的に検証すべき興味深い問題である。

## 5. おわりに

本稿では、 $\pi$ 電子系分子の巨大クラスターの生成とその負イオン光電子分光をアントラセンの結果を中心に紹介した。特に 40–50 量体のサイズ領域から、 $\pi$ 電子系分子クラスターにおける余剰電子の局在性とその構造形態が強く相関していることを示す「電子・幾何構造異性体の共存現象」が、サイズ増加に伴う電子状態の変遷を追跡することによって見出された。さらに興味深いことに、この共存現象はクラスターサイズのみならずクラスターの内部エネルギー（温度）にも極めて敏感であり、これらの依存性は有機固体のバンド幅が温度によって大きく変化することを彷彿とさせる<sup>20–22</sup>。しかしながら、クラスターの構造や余剰電子の局在化の程度、さらにそれらに対する内部エネルギーの影響については、今のところ定性的な理解にとどまっている。あいにく現時点では、本研究で対象としたような大サイズの $\pi$ 電子系分子クラスターの集合構造を決定する有力な方法がなく、今後、動的な集合構造転移の観測も視野に入れた新たな実験的アプローチが必要である。またこのような大自由度系の実験結果をモデル化するための理論的な取り組みもこれからの挑戦的な課題であり、特に分極効果と電荷共鳴相互作用の競合を正しく評価できる信頼性の高い第一原理的な分子動力学法が適用されることが望まれる。いずれにしても、巨大サイズの分子クラスターに対する詳細な研究はまだ端緒にすぎないばかりであり、今後乗り越えなければならない壁も多いが、このような分子レベルの研究を進めていくことによって、分子集合体の電子状態と構造の協同性が、サイズ依存性を含めて一層深く理解されていくことが期待される。

本研究は、慶應義塾大学大学院生、安藤直人君、小久保慎介君、松本由生乃さんとの共同研究であり、この場を借りて深く感謝いたします。

## 引用文献

- (1) Even, U.; Jortner, J.; Noy, D.; Lavie, N.; Cossart-Magos, C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8068-8071.
- (2) Mitsui, M.; Nakajima, A.; Kaya, K.; Even, U. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5707-5710.
- (3) Mitsui, M.; Nakajima, A.; Kaya, K. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9740-9749.
- (4) Mitsui, M.; Ando, N.; Kokubo, S.; Nakajima, A.; Kaya, K. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 153002.
- (5) Mitsui, M.; Kokubo, S.; Ando, N.; Matsumoto, Y.; Nakajima, A.; Kaya, K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7553-7556.
- (6) Ando, N.; Kokubo, S.; Mitsui, M.; Nakajima, A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *389*, 279-283.
- (7) Mitsui, M.; Matsumoto, Y.; Ando, N.; Nakajima, A. *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 169-172.
- (8) Mitsui, M.; Matsumoto, Y.; Ando, N.; Nakajima, A. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1244-1245.
- (9) Mitsui, M.; Nakajima, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, in press
- (10) Mitsui, M.; Ando, N.; Nakajima, A. submitted
- (11) Frank, K. H.; Yannoulis, P. Dudde, R.; Koch, E. E. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7569-7576.
- (12) Hill, I. G.; Kahn, A.; Soos, Z. G.; Pascal, Jr., R. A. *Chem. Lett.* **2000**, 327, 181-188.
- (13) Amy, F.; Chan, Chan, C.; Kahn, A. *Org. Elect.* **2005**, *6*, 85-91.
- (14) Seki, K.; Kanai, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *455*, 145-181.
- (15) Schiedt, J.; Weinkauff, R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 201-205.
- (16) Kato, T.; Yamabe, T. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8592-8602.
- (17) Sato, N.; Seki, K.; Inokuchi, H.; Harada, Y. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 157-162.
- (18) Deng, W. Q.; Goddard III W. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8614-8621.
- (19) Fukagawa, H.; Yamane, H.; Kataoka, T.; Kera, S.; Nakamura, M.; Kudo, K.; Ueno, N. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 245310.
- (20) Hannewald, K.; Stojanović, V. M.; Schellekens, M. T.; Bobbert, P. A.; Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 075211.
- (21) Koch, N.; Vollmer, A.; Salzmann, I.; Nickel, B.; Weiss, H.; Rabe, J.P. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 156803.
- (22) Troisi, A.; Orlandi, G. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 086601.
- (23) Tsiper, E. V.; Soos, Z. G. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 195124.
- (24) Becker, I.; Cheshnovsky, O. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6288-6297.
- (25) Markovich, G.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Cheshnovsky, O. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 2675-2685.
- (26) Piuze, F.; Dimicoli, I.; Mons, M.; Millié, P.; Brenner, V. Zhao, Q.; Soep, B.; Tramer, A. *Chem. Phys.* **2002**, *275*, 123-147.
- (27) Cheng, Y. C.; Silbey, R. J.; da Silva Filho, D. A.; Calbert, J. P.; Cornil, J.; Brédas, J. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3764-3774.
- (28) Brovchenko, I.V. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *278*, 355-359.
- (29) Witte, G.; Wöll, C. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1889-1916.

(受理日 2007年6月1日)

三井正明氏は、2005年の分子構造総合討論会（東京）における研究発表、「気相分子クラスターにおける固体-液体類似相の共存」などの業績によって奨励賞を受賞され、翌2006年の分子構造総合討論会（静岡）において奨励賞招待講演「負イオン光電子分光法による有機半導体クラスターの電子構造の系統的研究」を行われました。本稿は、その研究内容の解説です。



三井正明（みついまさあき）

所属：慶應義塾大学理工学部化学科

専門分野：物理化学，クラスター科学

連絡先：〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1

電子メール：mitsui@sepia.chem.keio.ac.jp, URL：http://sepia.chem.keio.ac.jp/Nakalab/

中嶋敦（なかじまあつし）

所属：慶應義塾大学理工学部化学科

専門分野：物理化学，クラスター科学

連絡先：〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1

電子メール：nakajima@chem.keio.ac.jp, URL：http://sepia.chem.keio.ac.jp/Nakalab/