

は 9.0eV に強いバンド 1、5.0eV に弱いバンド 2 を持った全く異なるスペクトルとなった。こうした変化はチオフェン単体の薄膜を昇温した場合には観測されなかったことから、明らかにナトリウムによって引き起こされたものであると言える。また、同様の操作を 2,2'-ビチオフェン

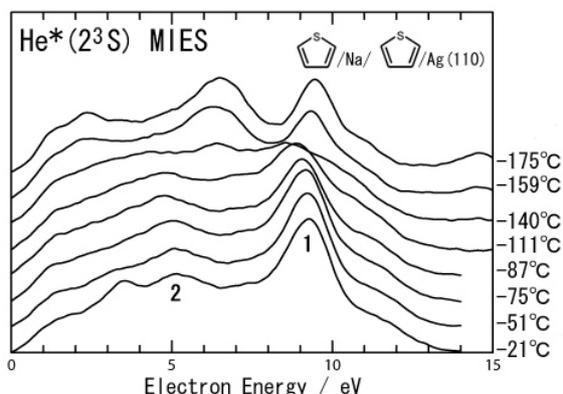


図 2. チオフェンとナトリウムのサンドイッチ状態の昇温による MIES スペクトル変化

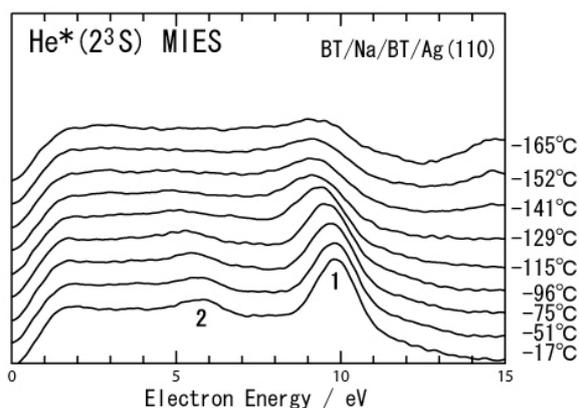


図 3. 2,2'-ビチオフェン(BT)とナトリウムのサンドイッチ状態の昇温による MIES スペクトル変化

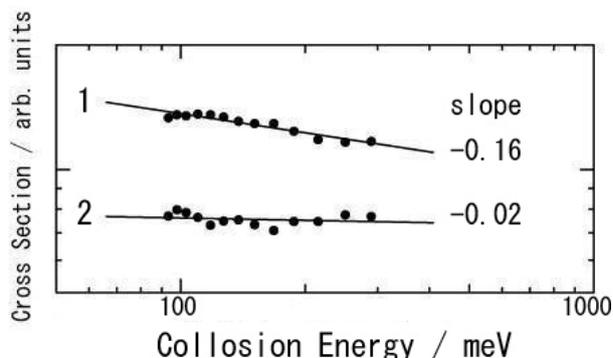


図 4. 図 2 の -21°C におけるスペクトルのバンド 1、2 に対応する CEDPICS

($C_8H_6S_2$)についても行ったところ(図 3)、-17°C のスペクトルにおいてチオフェンと同様の位置、強度を持ったバンド 1 とバンド 2 が観測された。このことから、チオフェンとビチオフェンがナトリウムと反応することで同じ物質に変化したと考えられる。また、図 2 の -21°C におけるスペクトルのバンド 1、2 に対応する CEDPICS を測定した結果を図 4 に示す。バンド 1 に対応する CEDPICS の傾きは -0.16 と負の値を示したが、これはバンド 1 に対応する分子軌道が分布する方向について、励起原子と分子が引力的な相互作用を持つことを示している。複素五員環化合物そのものにおいて、 π 軌道に対応する CEDPICS が負の傾きを示すことが気相および銀基板上の薄膜に対しての実験^{1),2)}によって明らかになっているため、バンド 1 も主に π 軌道に由来した特性を持つ軌道によるものであると考えられる。チオフェンおよびビチオフェンに共通して起こりうる反応としては、C-H 結合が切れ、五員環が次々と結合してオリゴマーが生じたものであると考えられる。また、ピロール(C_4H_5N)についても同様にサンドイッチ状態から昇温して MIES、2D-MIES 測定を行ったところ、チオフェンと同様に反応が誘起されたと考えられる結果が得られた。

[参考文献]

- 1) 第 1 回分子科学討論会, 1P153, 工藤・岸本・大野, 仙台(2007).
- 2) N. Kishimoto, H. Yamakado, K. Ohno, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8204(1996).