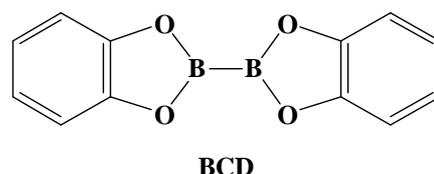


Bis(catecholate)diboron 薄膜の逆光電子スペクトル

(京大化研) ○内野 陽介, 吉田 弘幸, Richard MURDEY, 佐藤 直樹

【序】ホウ素は、炭素よりも電子が 1 個少なく電気陰性度の小さい原子である。ホウ素の各原子軌道関数のエネルギー準位は炭素に比べて相対的に高いため、分子骨格中にホウ素原子を導入すると分子軌道関数のエネルギー準位が全体的に高エネルギーシフトすることが予測される。

今回、我々が注目したホウ素化合物 bis(catecholate)diboron (BCD) は、その化学特性や既報の気相紫外光電子スペクトル [1] から、弱い電子ドナー性をもつことが分かっている。また、空の $2p_z$ 軌道をもつホウ素原子が分子内に存在するため、



(電気化学的) 両性も期待できる。近年、ホウ素化学の発展に伴い、ホウ素化合物の電子構造に対する興味からその価電子状態についての報告が増えつつある。しかし、空状態についての報告はまだないため、調べる価値がある。本研究では、BCD の薄膜について空状態の電子構造を直接的に観測するため、逆光電子分光 (IPES) 測定を行った。得られたスペクトルから薄膜の電子親和力の値を決定し、既に報告されている他の有機固体の値と比較した。また、分子軌道計算の結果を参照して、分子骨格にホウ素原子を導入したことによる電子的効果について考察した。

【実験】BCD はアルドリッチの製品を昇華精製して試料とし、その薄膜を金基板上に真空蒸着法により調製した。BCD は蒸気圧が高いため、基板と膜厚測定用の水晶振動子センサーを同時冷却した条件下で膜調製を行った。膜厚計はわずかな温度変化にも敏感に反応し、冷却条件下では示す値がなかなか安定しなかったため、その条件下で値の誤差が最少となるような最適冷却温度条件を見つけて製膜した。試料を図 1 に示した自作の蒸着源に入れ、バルブを開閉して蒸着量を制御した。このようにして、蒸着速度約 0.5 nm min^{-1} で膜厚 3 nm の薄膜を作製した。

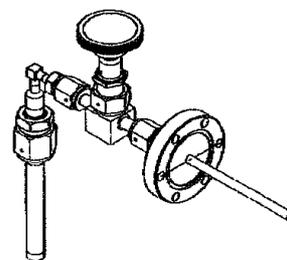


図 1. 試料蒸着源.

IPES の測定は、研究室で自作した Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy (BIS) モードの逆光電子分光装置を用いて行った。Erdman-Zipf 型電子銃からの単色電子線を試料薄膜に照射し、9.8 eV に感度極大をもつバンドパス型検出器により放出光を検出してスペクトルを得た。電子線照射に伴う試料の表面帯電や分解を避けるため、照射電流密度は 23 mA m^{-2} 以下とし、測定時間は 16 min 以内とした。また、膜厚の異なる試料のスペクトルも測定して比較し、試料本来のスペクトルが得られていることを確認した。

【分子軌道計算】分子の構造最適化と電子状態の計算は、分子軌道計算ソフト Gaussian03 を用いて密度汎関数法により求めた。計算方法と基底関数にはそれぞれ B3LYP 法と 6-31G(d)を用いた。

【結果と考察】図 2 は、真空準位 E_v を基準としたエネルギーに対して IPES の測定強度をプロットした逆光電子スペクトルである。IPES の強度分布は、基本的には状態密度に対応する。他の研究グループと同様に、用いた IPES 装置は検出器のバンドパス特性が低エネルギー側に裾を引いていて分解能も紫外光電子分光に比べて低いため、実測スペクトルから直ちに電子親和力を決めることは困難である。そこで、IPES の装置関数と Gaussian を用いてスペクトルをデコンボリューションした（図中の青線はフィッティング曲線）。その結果、図 2 に緑の線で示したように、真のスペクトルに帰せられる二つの Gaussian 成分を得た。このうち低エネルギー側の Gaussian の形状からスペクトルの立ち上がり位置を見積り、BCD 薄膜の電子親和力 A_s^{th} を 0.7 ± 0.3 eV と決定した。この値は、電子輸送性の有機半導体としてよく用いられる naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride (NTCDA) や正孔輸送性のペンタセンの薄膜での値、それぞれ $A_s^{\text{th}} = 4.02$ eV [2]、 2.4 eV [3] などに比べて小さく、BCD の電子アクセプター性が小さいことがわかった。

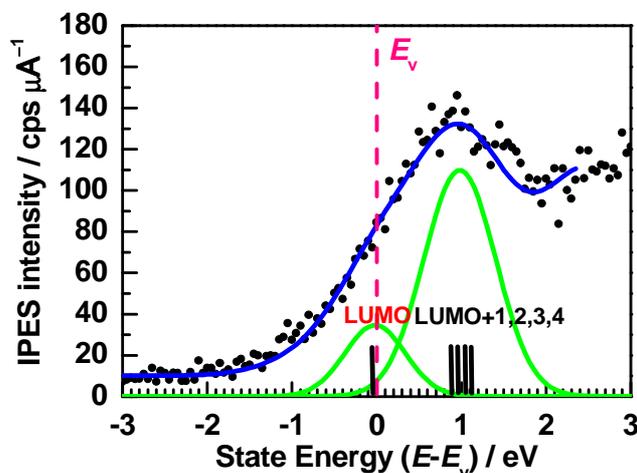


図 2. BCD 薄膜の逆光電子スペクトル。

上記のフィッティングで求めたスペクトルを分子軌道計算によるエネルギー準位の結果と比較した。図 2 に示すように、低エネルギー側の構造が LUMO、高エネルギー側の構造が LUMO+1,2,3,4 の軌道関数に基づく電子状態であることがわかった。図 3 には分子軌道計算から求めた LUMO の軌道模式図を示す。ホウ素-ホウ素の結合の寄与が大きな π 結合性軌道であることから、BCD のフロンティア軌道的一方である LUMO はホウ素原子の空の $2p_z$ 軌道の特徴を強く反映していると考えられる。

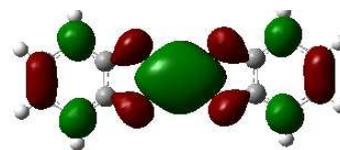


図 3. BCD の LUMO の軌道模式図 (B3LYP/6-31G(d)).

《参考文献》

- [1] F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, P. Nguyen, G. Lesley, T. B. Marder, J. A. Ashmore and J. C. Green, *Inorg. Chem.* **37**, 5282 (1998).
- [2] C. K. Chan, E.-G. Kim, J.-L. Bredas and A. Kahn, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 831 (2006).
- [3] R. Murdey, unpublished results.