

M-テトラアザナフタセン(M=Ag,Tl)錯体の光電子分光

(愛媛大院¹、東理大²)

仁科みずえ¹、八木創¹、日石孝宏¹、宮崎隆文¹、田所誠²、
山形明生²、川邊裕²、日野照純¹

Photoelectron spectroscopy of M-tetraazanaphthacene (M=Ag,Tl) complexes

(Ehime Univ.¹, Tokyo Univ. of Science²)

M.Nishina¹, H.Yagi¹, T.Hinoishi¹, T.Miyazaki¹, M.Tadokoro²,
A.Yamagata², Y.Kawabe², S.Hino¹

【序】金属原子(団)に有機配位子が架橋することで構成される配位高分子は、合成が容易なものが多いことや、望みの骨格構造を設計しやすいことから、次世代の有機エレクトロニクス材料として注目を集めている。代表的な配位高分子の1つである DCNQI (N,N'-dicyano-quinonediimine) の銅配位化合物 DCNQI-Cu 系は、有機配位子の π 軌道と金属原子(団)の d 軌道が相互作用 (π -d 相互作用) することや、相転移を起こすことにより、高い電気伝導性を示している。このような配位高分子はまだ少ないが、新たに 5,6,11,12-tetraaza-naphthacene (TANC) の配位高分子 [Ag(TANC)] (図 1 (a)) が合成され、室温での電気伝導度が 3.7 S/cm を示すことが報告された。この電気伝導性を示す原因として、a 軸方向に配位した有機配位子の持つ平面 π 軌道の重なりが伝導パスを形成していることや、Ag 配位によるキャリア増加が考えられている。しかし、[Ag(TANC)] が DCNQI-Cu 系のような π -d 相互作用を持っている可能性もある。

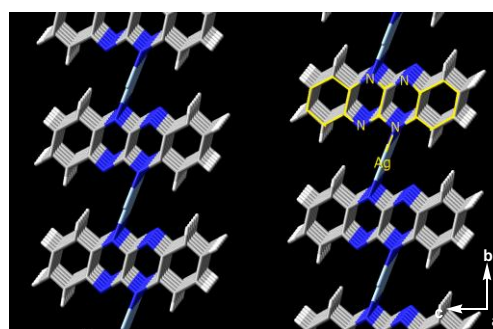


図 1 (a) [Ag(TANC)]の分子構造

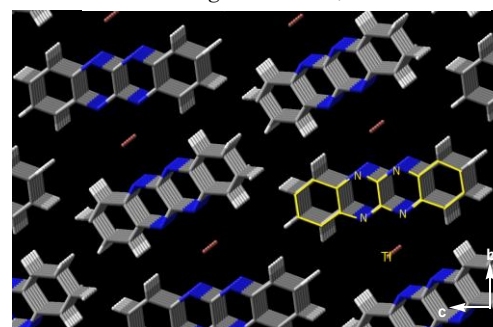


図 1 (b) [Tl(TANC)]の分子構造

また、TANC がタリウムに配位した配位高分子[Tl(TANC)] (図 1 (b)) も合成されている。一般にタリウムは 1 価もしくは 3 価の酸化状態を取る。[Tl(TANC)]のタリウムが 1 価であれば、[Ag(TANC)]と似た構造や化学的性質を示すと考えられる。もし、タリウムが混合原子価状態を取るとすれば、[Ag(TANC)]より高い電気伝導性を示す可能性もあり、酸化状態の決定は大きな意味を持つ。このような背景のもと、我々は[Ag(TANC)]と[Tl(TANC)]の電子状態を光電子分光法を用いて測定し、併せて TANC の 1 価アニオンの分子軌道計算を行い、 π -d 相互作用の可能性や配位金属の酸化状態等を検討した。

【実験】光電子分光測定用の試料には、超高真空下で高配向性グラファイト上に TANC を真空蒸着したものと、金基板上に[Ag(TANC)]もしくは[Tl(TANC)]を大気下で塗布したものを用いた。励

起光源には He I 共鳴線 (21.2 eV)、He II 共鳴線 (40.8 eV)、MgK α 線 (1253.6 eV) を用い、電子エネルギー分析器は SCIENTA SES 100 を用いた。分子軌道計算には Gaussian03 を使用し、計算方法に B3LYP、基底関数に 6-311G(d,p) を用いた。

【結果と考察】図2に紫外光電子スペクトル (UPS) を示す。UPS の Onset から見積もった TANC、[Ag(TANC)]、[Ti(TANC)] のバンドギャップはそれぞれ 2.5、0.48、0.68 eV となった。配位化合物のバンドギャップが減少した原因は、TANC に観測されない新たなピーク N₁、N'₁ が出現したことによる。N₁ は Ag 5s 軌道から TANC の LUMO へ、N'₁ は Ti 6p から TANC の LUMO への電荷移動に由来するピークであると考えられる。

イオン化断面積の励起エネルギー依存性から、[Ag(TANC)] における π 軌道と d 軌道の混成状態を検討した (図3)。フェルミ準位付近では、励起光のエネルギーを大きくすればするほど、N₁ の強度が小さくなるという結果が得られた。励起光源に 21.2 eV を用いた場合、C 2p と Ag 4d の光イオン化断面積の比は 1 : 2.71、1253.6 eV を用いた場合 1 : 5.89×10^2 であることから、N₁ を形成する電子は Ag 4d 由来ではあっても、ほぼ完全に TANC の LUMO へ移動しているものと考えられる。すなわち、この系での π -d 相互作用は小さいことを示唆している。同様に TANC の LUMO と Ti 5d の混成状態を検討したが、 π -d 相互作用は小さいことが明らかとなった。

図4に[Ti(TANC)]の Ti 4f スペクトルを示す。Ti 4f ピークの化学シフトから、Ti は 1 価であると考えられる。すなわち、TANC は -1 価となっていることを意味しており、[Ti(TANC)] の UPS と分子軌道計算から得られた (TANC)⁻¹ の理論スペクトルがよく一致していることから裏付けられる。

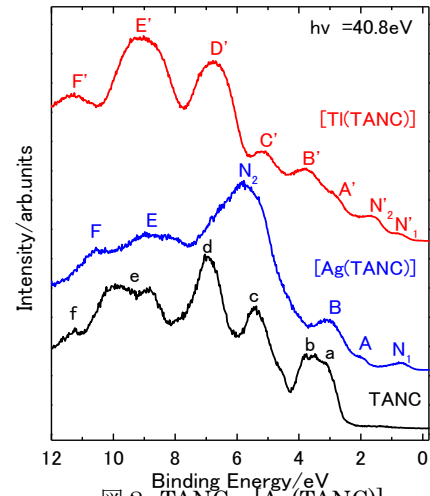


図2 TANC、[Ag(TANC)]、[Ti(TANC)]のUPS

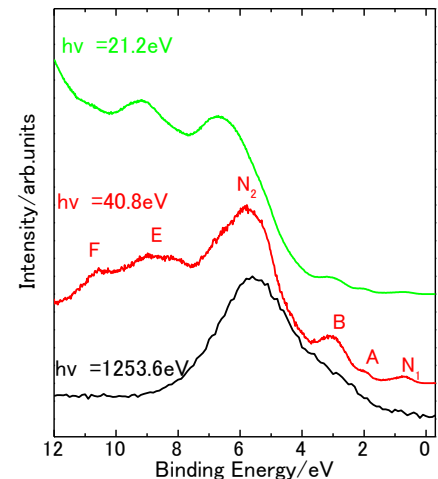


図3 励起光のエネルギーを変化させて測定した[Ag(TANC)]の光電子スペクトル

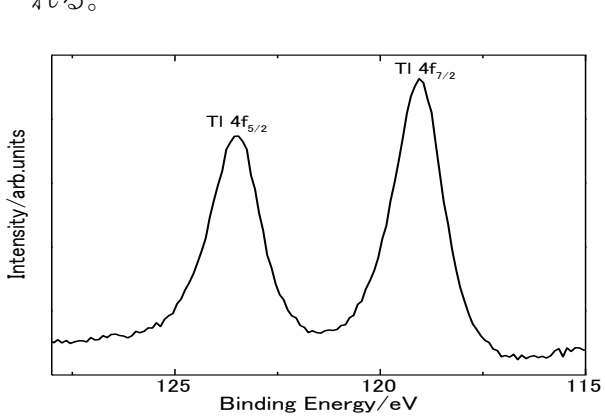


図4 [Ag(TANC)]のTi 4fのXPS

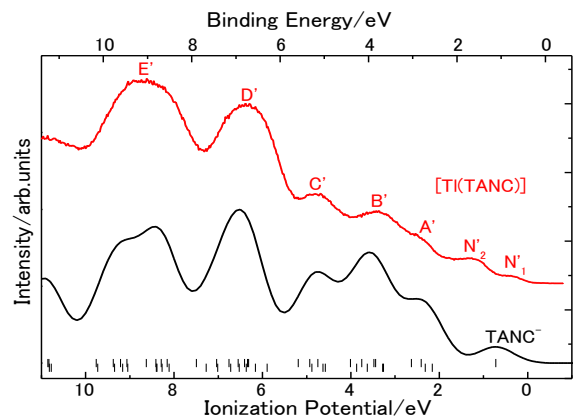


図5 [Ti(TANC)]のUPSと(TANC)⁻¹の理論スペクトル