

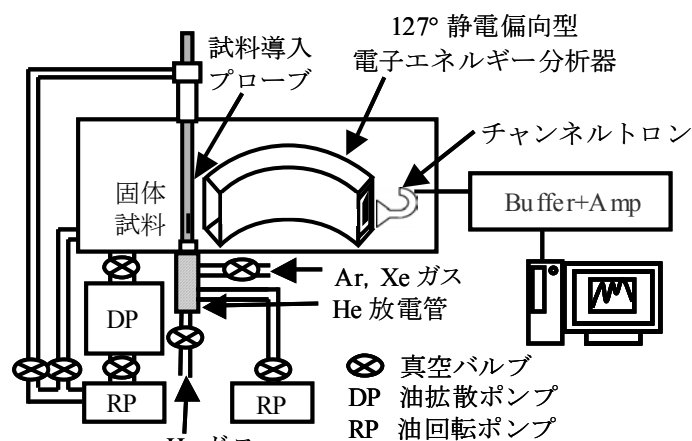
## 2P129 BMDCM の気相紫外光電子分光

(京大化研) ○山口 高歩, 平松 孝章, 吉田 弘幸, 佐藤 直樹

【序】近年, 有機エレクトロニクス急速な進展により, これまで以上に多くの機能性有機材料が産み出されている. それらの電子物性は, 多くの場合, 固相の電子構造から導かれている. 有機固体は個々の構成分子が van der Waals 力などの弱い相互作用によって集合化しており, この電子構造は孤立分子の電子構造を強く反映している. また, 孤立分子の電子構造と固相の電子構造との比較から分子集合体の物性発現機構についての知見も得られる. このようなことから, 我々は孤立分子の電子構造を「直接」観測できる研究手法である気相の紫外光電子分光法 (UPS) に注目している.

気相 UPS は, 1960 年代に登場して, 気体分子や簡単な有機分子の研究に用いて以来, 70 年以降は多くの有機分子の電子構造を調べる手段として概ね確立した. しかし, 最近, 固体物性を念頭においた有機分子が次々と合成され, それらの分子の電子構造についての関心が高いにも拘らず, 気相 UPS によるそれらの分子の電子構造研究はほとんど報告されていない. そこで我々は研究室に留置していた廃棄物同様の気相紫外光電子スペクトル測定装置 (Perkin-Elmer 社 PS-18) を抜本的に整備・改良し, それらの測定に利用できるようにした.

【実験】《装置の整備改良》図 1 に装置の概略図を示す. 光源 (He 放電管) の真上の試料導入プローブに, 放電管で発生する熱を制御して伝え, 固体試料を気化させる. 生じた気体分子に放電管からの真空紫外光を照射し, 光電効果により生じた光電子の運動エネルギーを 127° 静電偏向型電子エネルギー分析器で分析する. 光電子は, チャンネルトロンで検出して電気信号に変換し, パルス計測した情報をパソコンに取り込み光電子 (UP) スペクトルを得る. この測定装置は, 真空系や信号検出に関わるトラブルなどのため復旧困難な状況にあったが, 今回, まず真空系の整備から始め, 信号検出用電子回路の修理, 必要な電子回路の自作などを行った. また, もともとアナログの測定系であったこの装置を, パソコンで UP スペクトルが取り込めるよう改良した. Ar のスペクトルの半値幅として求めた分解能は約 22 meV であった.



《BMDCM 測定》

本研究では, {4-[4,5-bis(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene}malononitrile (BMDCM) の測定を行った. BMDCM は, 電子供与 (ドナー) 性の tetrathio-methoxytetrathiafulvalene (TTM-TTF) と電子受容 (アクセプター) 性の tetracyanoethylene (TCNE) を, 適度な分子間相互作用を期待して準非局在電子系のキノノイドでつないだ分子である. この分子設計により

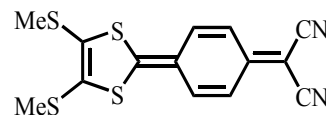


図2 BMDCM

BMDCM はドナー性とアクセプター性の両方 (=両性) をもち、また大きな双極子モーメントももつ。後者は集合状態での分子配向の制御手掛かりを与え、これらの特徴に基づく特異な物性の発現が期待できる。そこで BMDCM の価電子状態の特徴をとらえることを本研究の具体的な目的とした。合成した BMDCM を再結晶後、昇華精製して試料とし、測定中の加熱温度は  $248 \pm 2$  °C、励起光として He I 共鳴線 ( $h\nu = 21.21$  eV) を用いた。

**【結果と考察】** 測定した BMDCM の気相光電子スペクトルを図 3 に示す。図 3 より、BMDCM の断熱イオン化エネルギー  $I_g^a = 6.87 \pm 0.03$  eV、垂直イオン化エネルギー  $I_g^{v1} = 7.26 \pm 0.03$  eV を決定した。また、第 2、第 3 バンドのピーク値から、 $I_g^{v2} = 8.66$  eV、 $I_g^{v3} = 9.48$  eV を求めた。スペクトルの帰属のために Hartree-Fock 近似 (基底関数 6-31+G(d)) による分子軌道計算を行った。計算結果から求めた BMDCM のイオン化エネルギーは、 $I_g^{v1} = 7.73$  eV、 $I_g^{v2} = 9.99$  eV、 $I_g^{v3} = 10.3$  eV であり、実験値と一致していない。この点については、スペクトルの帰属とともにさらに検討したい。

BMDCM 分子のイオン化エネルギーと電子親和力 ( $A_g$ )、TTM-TTF 分子のイオン化エネルギー [1]、TCNE 分子の電子親和力 [2] を比較して図 4 に示す。

BMDCM 分子のエネルギーギャップ ( $E_G$ ) は気相の吸収スペクトルの閾値 [3] から求め、それと  $I_g$  から  $A_g$  を求めた。図 4 から、BMDCM の  $I_g^a$  は TTM-TTF の  $I_g^a$  (= 6.29 eV) と同程度である。これより、BMDCM 分子の HOMO にはドナー部位の HOMO の寄与が大きく、アクセプター部位の空準位の寄与は小さいと考えられる。これはドナー部位とアクセプター部位間の相互作用が小さいことを示唆している。この点についても、分子軌道計算の結果に基づき考察する。

[3] から求め、それと  $I_g$  から  $A_g$  を求めた。図 4 から、BMDCM の  $I_g^a$  は TTM-TTF の  $I_g^a$  (= 6.29 eV) と同程度である。これより、BMDCM 分子の HOMO にはドナー部位の HOMO の寄与が大きく、アクセプター部位の空準位の寄与は小さいと考えられる。これはドナー部位とアクセプター部位間の相互作用が小さいことを示唆している。この点についても、分子軌道計算の結果に基づき考察する。

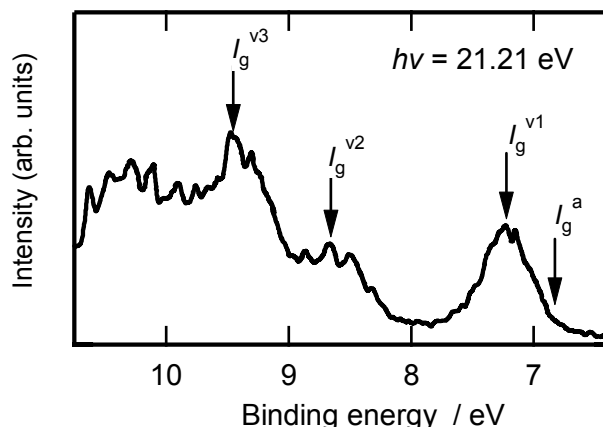


図 3 BMDCM の気相の UP スペクトル

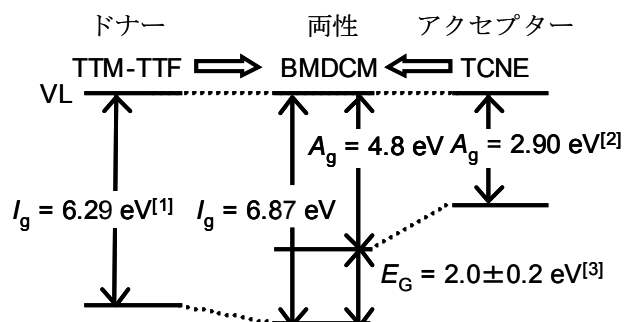


図 4 BMDCM と関連分子の電子構造の比較

[1] N. Sato, G. Saito and H. Inokuchi, *Chem. Phys.* 96 (1983) 79.

[2] E. C. M. Chen and W. E. Wentworth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 171 (1989) 271.

[3] 平松孝章, 分子構造総合討論会 2004, 4 D08, 広島.