

## 1D02

### 電子分光法によるクラウンエーテルの固体基板上への吸着状態と電子構造の解明

(千葉大院 自然科学<sup>1</sup>, 理研 和田超分子科学研究室<sup>2</sup>, 千葉大院 融合科学<sup>3</sup>)

○細貝拓也<sup>1</sup>, 堀江正樹<sup>2</sup>, 青木健<sup>3</sup>, 永松伸一<sup>3</sup>, 解良聡<sup>3</sup>, 奥平幸司<sup>3</sup>, 上野信雄<sup>3</sup>

#### 【序】

環状オリゴエーテルであるクラウンエーテルは、分子環内の酸素の非共有電子対によって金属イオンやカチオン分子を選択的に補足することで知られ、ホスト・ゲスト科学や超分子科学を生み出すきっかけとなった分子である。クラウンエーテルで見出されたその原子・分子認識能力は、応用としてこれまでに金属イオンの分離や相関移動触媒、または化学センサーや超高密度メモリーなどのデバイス研究に用いられている[1]。一方、近年ではそれらのデバイス化にともない、クラウンエーテルの固体基板上の吸着に関する研究も行われ始めている。しかし、これまでの研究は固体基板上であっても溶液中におけるものしかなく、電子デバイスにとって重要な非溶液下のものはない。例えば、真空蒸着法による基板上の有機分子の吸着状態や電子構造といった研究は、有機電界発光素子などで明らかなように有機電子デバイスの機能発現・物性制御に重要であり、一方でまた表面科学などの基礎科学としても興味深い[2]。

本研究は、高い対称性とかご状の立体構造を持つクラウンエーテル誘導体 **1**(Fig.1)に着目し、超高真空下で高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に真空蒸着した **1** の吸着状態と電子構造を、紫外光電子分光法(UPS)と準安定励起原子電子分光法(MAES)を用いて調べたので報告する。

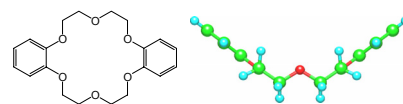


Fig.1 Chemical structure (left) and steric structure projected from side view (right) of **1**

#### 【実験】

大気下で劈開した HOPG を超高真空チャンバー( $4 \times 10^{-8}$  Pa)に導入し、400 °C、24 h の加熱によって表面の清浄化を行った。基板表面の清浄性は MAES と UPS スペクトルから確認した。その後、同一チャンバーで十分デガスした **1**(純度:<99 %)を HOPG 上に段階的に真空蒸着して UPS と MAES を測定した。装置分解能は 100 meV であり、試料の作製から測定までの基板温度は室温とした。試料が真空蒸着によって熱分解しないことは、ガラス基板上に真空蒸着した **1** の光学スペクトルや高速液体クロマトグラフィーにより確認した。

#### 【結果と考察】

Fig.2 に、HOPG 上の **1** の 1.0 層(ML)と 2.1 層(BL)の MAES スペクトル、および分子軌道計算[Gaussian(B3LYP/6-311++G\*\*)]で得られた **1** の状態密度(DOS)と軌道(MO)エネルギーを示す。横軸は基板のフェルミ準位を基準とした束縛エネルギーである。膜数の見積もりは、水晶振動子膜厚計で測定した累積膜厚に対する基板の仕事関数の変化から行った。まず、ML と BL のスペクトルを比較すると、二つの形状が大きく異なっていることがわかる。MAES の測定原理より、これは **1** の基板面に対する分子配向が ML と BL で異なっていることを示している[3]。次に分子軌道計算の結果と比較すると、二つのスペクトルに見られる各バンド位置は計算で得られた各軌道のエネルギーと比較的よく対応している。そこで、ML と BL に見られる特徴的なバンド A~D の帰

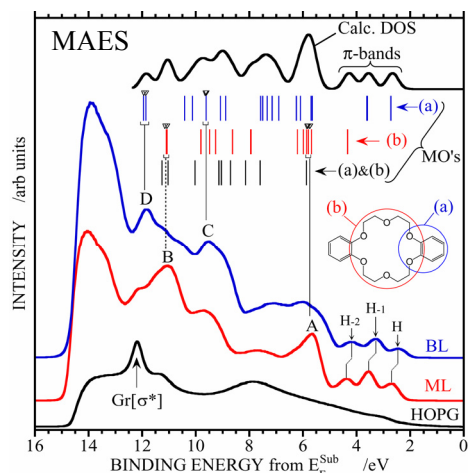


Fig.2 MAES spectra of ML and BL of **1** on HOPG, and calculated DOS and MOs obtained by MO calculation.

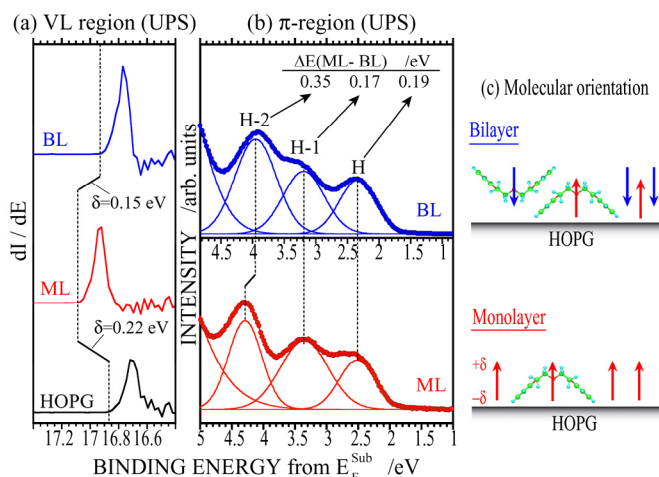


Fig.3 UPS spectra of the ML and BL of **1** on HOPG in VL region (a) and  $\pi$ -band region (b). Schematic molecular orientations of **1** in the ML and the BL are also shown in panel (c) with the direction of the electric dipole moment of **1**.

属を行ったところ、AとBがエーテル環に分布するOのn軌道とC-Hの擬 $\pi$ 軌道、CとDはフェニル基に分布する $\sigma$ 軌道であることがわかった。**1**の立体構造はかご状(Fig.1)なことを考慮すると、A~Dのバンド強度の相対変化から、**1**はMLにおいてエーテル環を上向きに、一方でBLでは下向きにして配向していると考えられる[3]。また、MLとBLで最高被占有軌道(HOMO)(H)とH-1、H-2のエネルギー間隔に特徴的な変化が見られたが、以下でUPSの結果とともに考察する。

Fig.3 (a)、(b)に**1**のMLおよびBLのUPSスペクトルにおける真空準位(VL)領域と $\pi$ 電子領域をそれぞれ示す。初めにFig.3 (a)のスペクトルのcut offに着目すると、MLは基板に対して高束縛エネルギー( $E_B$ )側にシフトし、一方でBLでは逆に低 $E_B$ 側にシフトしていることがわかる。**1**はFig.3 (c)で示すような向きに永久双極子モーメントを持つことから、MLとBLでのVLの変化はMAESで示唆された逆向きの分子配向によって形成された双極子層によるものと解釈できる[4]。次にFig.3 (b)に注目すると、MLで観測されたHとH-1、H-2のバンドピークがBLで低 $E_B$ 側にシフトしていることがわかる。さらに、Gaussian関数でフィッティングした各バンドピークのML-BL間のシフト量を比較すると、HとH-1はほぼ同じ量であるのに対し、H-2だけが明らかに異なる。このようなバンド間の相対エネルギー変化は終状態効果で説明すること難しく、始状態効果としても基板がHOPGであるため化学結合などの強い相互作用によるものとは考えにくい。実際にMLのスペクトルにもgap stateは見られなかった。そのため、**1**はMLとBLで立体構造が変化することで**1**の電子構造自体が異なっていることが示唆される。当日の発表では、実験結果のさらに詳しい考察と、理論計算による分子の立体構造変化についても言及する。

#### 【参考文献】

- [1] V. Balzani, et al., *Molecular devices and Machines – A Journey into the Nano World*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] H. Ishii et al., *Adv. Mater.*, **11**(1999)605
- [3] S. Kera et al., *Phys. Rev. B*, **63**(2001)115204
- [4] H. Fukagawa, et al., *Phys. Rev. B*, **73**(2006)041302