

4P-058

交互蒸着により構築した水素結合性極薄ヘテロネットワークの電子分光

(東京農工大¹・横浜市大院生命ナノシステム科学²) 山崎俊弥¹、加藤圭祐¹、
菊地健太¹、仲本真虎¹、三浦絵里花¹、野原紗和¹、尾崎弘行¹、遠藤理¹、塚田秀行²

Electron spectroscopy for extrathin hydrogen-bonded heteronetworks constructed by alternating deposition

(Fac. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.¹・Grad. Sch. Nanobiosci., Yokohama City Univ.²)

Shunya Yamazaki¹, Keisuke Kato¹, Kenta Kikuchi¹, Matora Nakamoto¹, Erika Miura¹,

Sawa Nohara¹, Hiroyuki Ozaki¹, Osamu Endo¹, and Hideyuki Tukada²

3方向に水素結合(HB)を形成し得るシアヌル酸(C)やメラミン(M)は、固体清浄表面の物理吸着系単分子層においてflat-on配向した分子がその隣の分子と1本または2本のHBでつながったホモネットワーク(C_n, M_n) (図1)を形成する[1-3]。一方、CとMの1:1錯体の結晶では、C-M間に3本のHBが生成する[4]。本研究では、グラファイトの(0001)面にCとMを逐次交互蒸着することにより、2次元(ないし3次元)の周期性を付与したヘテロネットワーク(H_n) (図1)の構築と累積を試み、H_nの生成に伴う電子構造の改変をHe*(2³S, 19.82 eV) 準安定励起原子電子スペクトル(MAES)とHe I (21.22 eV) 紫外光電子スペクトル(UPS)により検出した。また、バンドの帰属のためC_n, M_n, H_nに対して周期的境界条件を課して第一原理計算を行った。計算法としては、観測されたCの軌道エネルギーの順番を再現しないDFT法[2]ではなく、HF法を選択した。基底関数にはcc-pVDZを用いた。

図2にグラファイト基板(G)へのCとMの逐次交互蒸着によるMAESとUPSの変化を、図3にC_n, M_n, H_nの波動関数の例を示す。室温のG(i)にCを1層分蒸着した場合(ii)のMAESは、非常に弱く現れるGのバンドg₁を除いてCに基づき、固体内部に進入しないHe*により表面最上層のC分子が選択的に検出されて

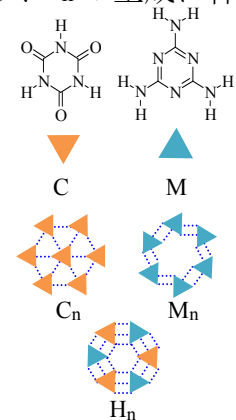


図1 シアヌル酸(C)、メラミン(M)のホモネットワークC_n, M_nおよびCとMのヘテロネットワークH_n。

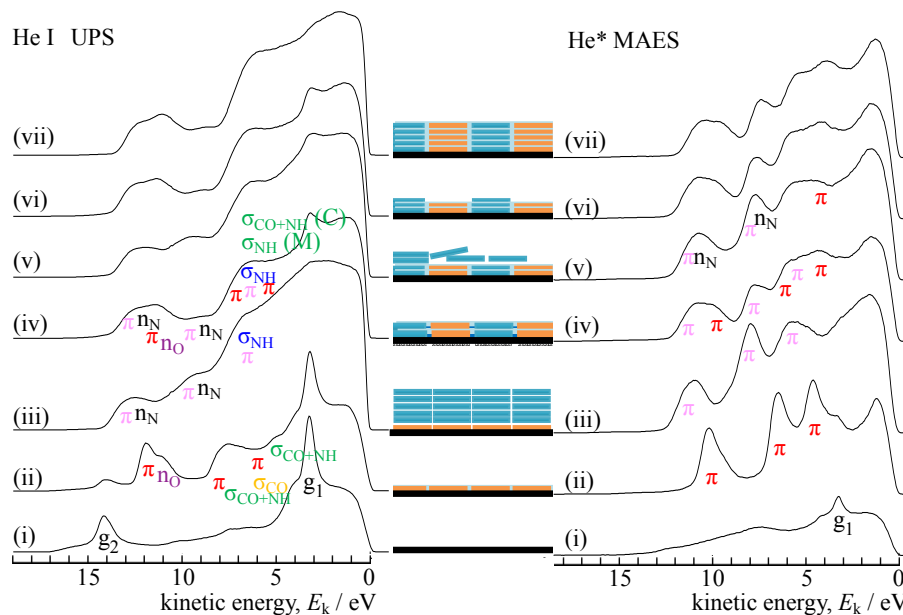


図2 グラファイトの(0001)面へのCとMの逐次交互蒸着によるMAESとUPSの変化。(i)基板(G)、(ii)C_n単分子層(C_n/G) (基板温度295 K)、(iii)C_n/G上のM 5分子層(M⁵/C_n/G) (120 K)、(iv)H_nの2分子層(H_n²/G) (295 K)、(v)M/H_n²/G (120 K)、(vi)M^{0.5}/H_n²/G (295 K)、(vii)H_n⁵/G (295 K)。

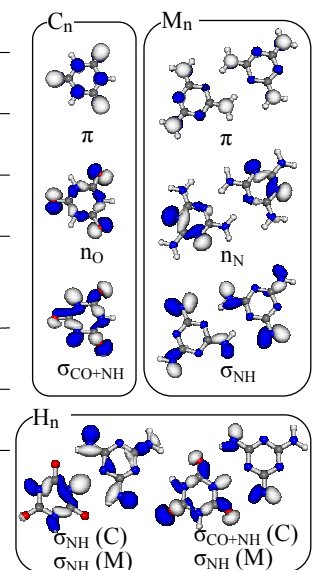


図3 C_n, M_n, H_nの波動関数の例。

いることを示す。さらに分子面に垂直に広がる π 軌道に基づくバンドが強調されていることから、分子配向は flat-on であると考えられる。(ii) の UPS では G のバンド g_1 、 g_2 以外の構造は C に基づくが、アモルファス性 C 膜の場合とは異なり、 σ_{CO} 軌道と σ_{NH} 軌道が著しく混合して生じる、 C_n に特有の σ_{CO+NH} 軌道に基づくバンドが検出されるため、(ii) は C_n 単分子層 (C_n/G) であると考えられる [2]。120 K に冷却した C_n/G に M を 5 層分蒸着した $M^5/C_n/G$ (iii) のスペクトル、MAES ($M^5/C_n/G$) と UPS ($M^5/C_n/G$) では、C のバンドが完全に消失し M のバンドが出現する。MAES ($M^5/C_n/G$) は、ほぼ flat-on 配向した M の単分子層の MAES [3] と似た強度分布を有するため、分子配向は flat-on に近いと考えられる。 $M^5/C_n/G$ を 295 K で 34 h 放置して得た (iv) の MAES では、M の π 軌道の他に C の π 軌道が検出され、表面最上層に flat-on 配向の C と M が存在することが分かる。さらに (iv) の UPS におけるバンド g_1 の強度から G 上に存在する分子は 2 層分と見積もられるので、昇温前の $M^5/C_n/G$ における M は 1 層分を残して脱離し、下層の C の一部と上層の M の一部が入れ替わって H_n の 2 層膜 (H_n^2/G) が生成している可能性が高い。図 4 に別途成膜して測定した UPS (M_n/G)、図 2(ii) の UPS (C_n/G)、 $\text{sumUPS} = k(\text{UPS}(M_n/G) + \text{UPS}(C_n/G))$ (k はバンド g_1 の減衰から設定)、図 2(iv) の UPS (H_n^2/G)、 $\text{diffUPS} = \text{UPS}(H_n^2/G) - \text{sumUPS}$ を比較した。図 5 には算出した状態密度 $\text{DOS}(M_n)$ 、 $\text{DOS}(C_n)$ 、 $\text{sumDOS} = 0.5(\text{DOS}(M_n) + \text{DOS}(C_n))$ 、 $\text{DOS}(H_n)$ 、 $\text{diffDOS} = \text{DOS}(H_n) - \text{sumDOS}$ を示す。UPS (H_n^2/G) と sumUPS は著しく異なり、 diffUPS に現れる負・正バンド 1-6 は diffDOS の極大・極小 1-6 とよく対応するので、 H_n^2/G 生成に伴う電子構造の変化を UPS で捉えたと考えられる。

120 K に冷却した H_n^2/G に M を 1 層分蒸着すると (v)、MAES ($M/H_n^2/G$) は MAES ($M^5/C_n/G$) に似るが、後者に比べて M の π バンドが弱くなる一方で n_N バンドが強調され、 E_k 4.3 eV に C 由来のバンドも現れる。これは、最上層で M 同士が部分的に重なって下層を覆い尽くせず、 H_n^2 が露出した部分があることを意味する。 $M/H_n^2/G$ を室温にすると (vi)、UPS のバンド g_1 が強くなり 0.5 層分の M が脱離して $M^{0.5}/H_n^2/G$ となることが示唆されるが、MAES ($M^{0.5}/H_n^2/G$) は MAES (H_n^2/G) とよく似ているため、最上層の M は同種分子を“認識”し、下層の H_n 中の M 上に重なると考えている。(vi) を冷却して C を 1.5 層分、M を 1 層分蒸着後、昇温して得た (vii) の MAES と UPS には、MAES (H_n^2/G) と UPS (H_n^2/G) の場合とよく対応するバンドが現れ、 H_n^5/G が生成したと考えられる。今後、上下層における両種分子の位置関係や付加的な HB 生成の可能性についてさらに検討を進めたい。

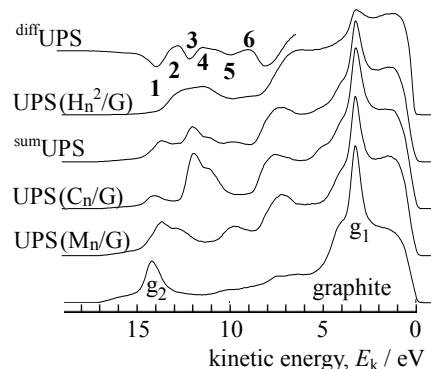


図 4 M_n 単分子層、 C_n 単分子層、 H_n 2 分子層の UPS ならびに sumUPS 、 diffUPS 。

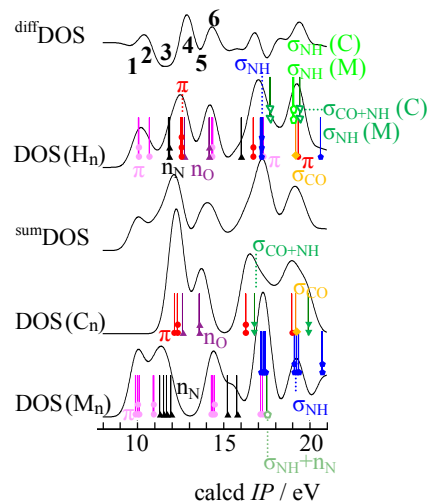


図 5 第一原理計算により算出した各ネットワークの DOS、 sumDOS 、 diffDOS 。

[1] K. Kannappan, T. L. Werblowsky, K. T. Rim, B. J. Berne, and G. W. Flynn, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 6634 (2007). [2] 尾崎弘行, 山崎俊弥, 栖原正典, 南和宏, 遠藤理, 塚田秀行, 物理学会秋季大会, 22pPSB-27 (2008). [3] H. Ozaki, M. Suhara, T. Ohashi, N. Toda, O. Endo, and H. Tukada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **137-140**, 151 (2004). [4] A. Ranganathan, V. R. Pedireddi, and C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1752 (1999).