

グラファイト (0001) 面上の平面性ジアミドの水素結合ネットワーク —形成と構造評価—

東京農工大院工

○中川 真輝人, 柳澤 響, 真田 隼登, 尾崎 弘行, 遠藤 理, 藤井 悠基, 山崎 俊弥

Hydrogen-bonded networks of planar diamide molecules on graphite (0001). Preparation and characterization

○Makito Nakagawa, Hibiki Yanagisawa, Hayato Sanada, Hiroyuki Ozaki, Osamu Endo,
Yuki Fujii, Shunya Yamazaki
Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan

【Abstract】

Under ultrahigh vacuum, 1,3,5-benzenetricarboxamide molecules form anisotropic networks of a peculiar Warren truss (WT) structure on a graphite (0001) surface unlike other similar C_{3h} molecules affording isotropic ones. Though the electronic structure due to hydrogen bonds (HB) periodically introduced among molecules was observed, additional HB exerted on WT boundaries have not been detected so far. To observe the electronic structures modified by such additional HB, we have studied the networks of a simpler compound terephthalamide by metastable atom electron spectroscopy, ultraviolet photoelectron spectroscopy, scanning tunneling microscopy, and the first-principles calculations. It is found that changes in the spectra upon warming an amorphous monolayer correspond well to those in the calculated electronic structures for an isolated molecule \rightarrow 1D network \rightarrow 2D network.

【序】

3つの水素結合 (HB) 性基と3回軸を持つ平面化合物をグラファイト (0001) 面に蒸着して得られる極薄 (0.3 nm) 単分子層では、分子が多様な等方性ネットワークを形成するが、1,3,5-ベンゼントリカルボキサミド (BTCA) の場合は、正3角形の3量体が2辺を共有した1次元会合体 (Warren truss (WT)) が側面で隣接 WT と重なり、微傾斜ステップが並んだ異方性2次元ネットワークを与える [1]。WT 生成に際して分子間に導入された“主要な”HB による系の電子構造の改変が検出されたものの、隣接 WT 間に働く付加的な HB は捉えられていない。本研究では BTCA よりカルバモイル基が1つ少ないテレフタルアミド (TPA) を用いて、分子構造とネットワーク様式の関係性を明らかにし、付加的な HB 生成による電子構造の改変を捉えることを目指した。

【実験】

大気中で劈開した高配向熱分解グラファイトを超高真空下で加熱清浄化後 120 K に冷却し、昇華精製した TPA を 1 ML 蒸着して単分子層を形成した。これを 300 K まで昇温しながら He* (2^3S , 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) の変化を追跡し、1D・2D の周期的境界条件 (PBC) を課して RHF/6-31G レベルで算出した電子構造と比較した。

【結果・考察】

Fig. 1(i)・(ii) に TPA 単分子層の MAES・UPS の基板温度 T 依存性を、Table には UPS のバンド A-C の帰属を示す。120 K (a) の両スペクトルに見られる TPA のバンドの形状と昇温時の変化は BTCA の場合 [1] と似ている。UPS より大きな T 依存性を示す MAES の変化は Table と [1] の議論を参照して次のように解釈できる。バンド A-D のいずれにも π MO と σ MO の寄与がある。120 K よりも 170 K (b) や 220 K (c) で強調されるバンド A・C では、 n_0 MO (#39) のように分子面に沿って分布する MO より π MO

