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 一形成と構造評価ー

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* (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) 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



Fig. 1. Thermally-induced changes in the He* (23S, 19.82 eV) metastable atom electron spectra (MAES) (i) and the He I (21.22 eV) ultraviolet photoelectron spectra (UPS) (ii) of a TPA monolayer prepared by vapor deposition onto a graphite (0001) substrate held at 120 K. Some typical wave functions for a TPA molecule and the model arrangement of TPA molecules are shown on the top. Blue broken curves (a) are superposed on curves (b)-(d).

(#43·34) (や一部の σ_{CH} MO (#31)) のように分子面に垂 直な方向への滲み出しが大きな MO の寄与が優勢であ

り、120Kの方が強調されるバンドBでは前者の寄与が優勢であ ることを考慮すると、120 Kの凝集状態は傾いた分子を含むアモ ルファス的で、170K以上では flat-on 配向に近い分子が多いと考 えられる。バンド A-B·B-C 間の谷が浅くなる 300 K(d) では、220 K までとは性質の違う変化が生じていることが示唆され、Fig. 2 に示すように、300 K と 220 K の UPS の差分 *Δ*UPS^{d-c} に 2D-PBC と 1D-PBC を課して算出した状態密度 (DOS) の差分 ADOS^{2D-1D} と良く対応する正負のバンドがあることで確認できる。すなわち、 220 K では TPA が鎖状に連なった会合体が主成分であり、300 K では1D会合体が幾分傾いて側面で重なった2D会合体が生成し、



Fig. 2. (i) Difference UPS: $\angle UPS^{c-a} =$ UPS(c)-UPS(a); $\angle UPS^{d-c}=UPS(d)-$ UPS(c). (ii) Calculated density of states for an isolated TPA molecule DOS (M), 1D and 2D network (DOS(1D) and DOS (2D)), and difference DOS: $\Delta DOS^{1D-M} = DOS (1D) - DOS (M);$ $\Delta DOS^{2D-1D} = DOS(2D) - DOS(1D).$



Fig. 3. HOMO wave function for the unit cell of the 2D network (at the Γ point).

△UPS が付加的な HB 生成に伴う電子構造の改変を検出していると思われる。BTCA の場合は 300 K と 120 K との間の *AUPS* に 1D 会合体と 1 分子の間の *ADOS*^{1D-M} が良 く対応し、分子間の(主要な) HB 導入による電子構造の変化が捉えられたのに対し [1]、BTCA より軽い TPA の場合は、120 K で既に会合体の生成が始まっており (220 K と 120 K の *d*UPS^{c-a} と *d*DOS^{1D-M}の対応は *d*UPS^{d-c} と *d*DOS^{2D-1D}の対応ほどは良くな いことに反映される)、昇温によりその増加と伸張が起こり、300 K では 2D 化すると 考えている。220 K→300 K で鎖状会合体が傾くにもかかわらずバンド A の相対強度 が増大するのは、Fig.3に示すように、鎖状会合体間のHOMO近傍のπ軌道が反結合 的に相互作用した状態は、膜面からの滲み出しが flat-on 的な 1D 会合体の場合より増 大することに基づ **Table** Orbitals responsible for each band of the UPS

ノ 相左 CTM 組炭						
、。 現住 SIM 観祭	band	Α	В		С	
による分子配列の	benzene	π	$\pi \sigma_{CH/CC} \sigma_{CH/CC}$	_{/CC} - σ _{CH/CC}	π σ _{CH/C}	_C σ _{CH/CC}
検討を進めていろ	carbamoy	$1 - \pi_{N,O} n_O$	$\pi_{N,O}$ - σ_{CO}	$\pi_{\rm CNO} \sigma_{\rm CO/CC/NH}$	$\pi_{\rm CNO}$ -	$\sigma_{\rm CO/CN/NH}$
	number	2 2 2	<u>1 1 1</u>	1 1	1 1	2

【参考文献】

[1] S. Yamazaki, Y. Sueyoshi, K. Matsumoto, M. Tsuboi, H. Ozaki, O. Endo, and H. Tukada, JPC, C, 117, 9652 (2013).