

ナノケーブルの電子分光・第1原理計算

¹東京農工大院工, ²北里大理

○真田隼登¹, 遊間祐一郎¹, 柳澤響¹, 尾崎弘行¹, 遠藤理¹,
尾池秀章¹, 長谷川真士², 真崎康博²

Electron spectroscopies and the first-principles calculations of nanocables

○Hayato Sanada¹, Yuichiro Asoma¹, Hibiki Yanagisawa¹, Hiroyuki Ozaki¹, Osamu Endo¹,
Hideaki Oike¹, Masashi Hasegawa², Yasuhiro Mazaki²

¹ Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan

² School of Science, Kitasato University, Japan

【Abstract】

Nanocable (NC) is an array of all-trans conjugated chains periodically bridged by alkyl chains. The prototype NC comprising alternately-arranged polydiacetylenes and polyacetylenes is constructed by the polymerization of alkatetrayne molecules physisorbed on a graphite (0001) surface in an ultrahigh vacuum. The ultraviolet photoelectron and metastable atom electron spectra (UPS·MAES) of monomer monolayers exhibit minute features corresponding well to those in the densities of states (DOS) obtained by the first-principles calculations, which is in line with high regularity in molecular arrangement observed by STM and enables us detailed band assignments. Spectral changes by polymerization are interpreted with the DOS, wavefunctions, and energy dispersion relations of NC calculated under periodic boundary conditions and the peculiar electronic structures are revealed. The top of the HOMO band and that of the 2nd HOMO band are distinctly observed in the UPS but not in the MAES because the alkyl chains drawn to the conjugated chains prevent He* from interacting with the π orbitals.

【序】

ナノデバイスの配線材料への利用が検討されている共役ポリマーの電子構造は化学構造のみならず立体構造にも依存するが、現実の試料で主鎖・側鎖の幾何構造を規定することは容易ではない。

われわれは、超高真空下のグラファイト(0001)面に形成した、複数の3重結合を有する鎖状化合物の物理吸着系分子層に重合を誘起することにより、all-trans配座・flat-on配向の共役鎖が架橋アルキル(R)鎖で等間隔に保持された配列であるナノケーブル(NC)の構築を行っている。1,15,17,31-dotriacontatetrayne (DTTY)単分子層(Fig. 1(i))からはポリジアセチレン(PD)とポリアセチレン(PA)が交互に並ぶNC(ii)が生じ、反応前後における各鎖の配列がSTMで確認されている[1]。このNCは、下地を考慮しないことを除けば、実構造に対する計算と電子分光実験を直接比較できる貴重な系である。本研究では、NC生成に際する電子スペクトルの変化を第1原理計算に基づいて解析し、NCの周期構造がもたらす特異な電子構造を検討した。

【実験・計算】

超高真空中で加熱清浄化後210 Kに冷却した高配向熱分解グラファイトの劈開面基板にDTTYを1層分蒸着して単分子層を形成し、ここに重水素ランプの紫外線を照射する前後のHe I (21.22 eV)紫外光電子スペクトル(UPS)とHe* (2³S, 19.82 eV)準安定励起原子電子スペクトル(MAES)を測定した。DTTY分子と2次元周期的境界条件を

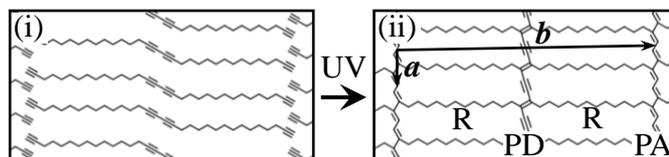


Fig. 1. DTTY monolayer (i) and NC (ii).

課した NC に対して RHF/6-31G レベルで構造最適化後、軌道エネルギー、状態密度 (DOS)、バンド分散、波動関数を算出した。

【結果・考察】

Fig. 2 に DTTY (i) と NC の DOS (ii)、それらの差分 (iii)、NC の共役鎖方向に対するバンド分散 (iv) を示す。Fig. 3 と Fig. 4 は、DTTY 単分子層 (i) と紫外線照射膜の UPS・MAES (ii) およびそれらの差分 (iii) である。DOS (i) の各バンドに対応する明瞭な構造を UPS (i) で見出せることは、グラファイト上の鎖状分子の極薄膜として異例である。MAES (i) においても、著しく強調されたバンド $d \cdot k \cdot m$ (R 鎖の MO に基づき flat-on 配向を意味する) に乗った細かい構造が見られ、 π^+ バンド $a \cdot b$ とバンド $d \cdot k \cdot m$ 以外識別できなかった過去の単分子層の場合 [2] とは対照をなす。これらは分子配列の高度規則性 [1] に基づくと考えられる。さらに今回の検討では、アセチレンに分布し $C2s$ AO の寄与が大きい MO がアルカンの $C2p$ - $C2s$ 領域間ギャップに相当するエネルギーに DOS バンド 1 を与え、MAES でも検出されることが明らかになった。

Fig. 2(iv) と算出した波動関数を仔細に調べると、 π^+ バンドに加えて $C2p$ 領域下部~ $C2s$ 領域頂上の σ バンドにも分散の大きなものがある。また、PD の π^+ 電子系は R 鎖の擬 π 電子系と混合しやすく $\sigma \cdot \pi^+$ 電子系が R 鎖の σ 電子系と混合しにくいに対し、PA では逆の傾向が見られた。 Δ DOS の高 ϵ 端の 2 つ山 M_1 と M_2 は PA π^+ 性 HOMO バンド頂上と PD π^+ 性 2nd HOMO バンド頂上による構造で、対応する山が Δ UPS に明瞭に認められる。他の Δ UPS の山や谷も Δ DOS の山や谷に良く対応し、STM で観測された Fig. 1(ii) の周期構造を有する NC の生成が電子構造的にも示される。 Δ MAES は Δ DOS だけでは説明できず、例えば、山 $M_1 \cdot M_2$ が検出されないのは、DTTY 単分子層における 3 重結合の連なりが形成する“盆地”が NC 化で共役鎖の“V 字谷”に変化し、 He^* が π^+ 軌道に接近できなくなったことを示す。最も安定な擬 π MO・軌道に帰属されるバンド $k \cdot 13$ は NC 化後も著しく強調されているものの強度自体は 3/4 に減少する。今回算出した DOS と波動関数のいずれの変化にもその原因を見出せない。

【参考文献】

[1] 真田ら, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 21pPSB-32 (2017). [2] H. Ozaki et al., *J. Chem. Phys.*, **103**, 1226 (1995).

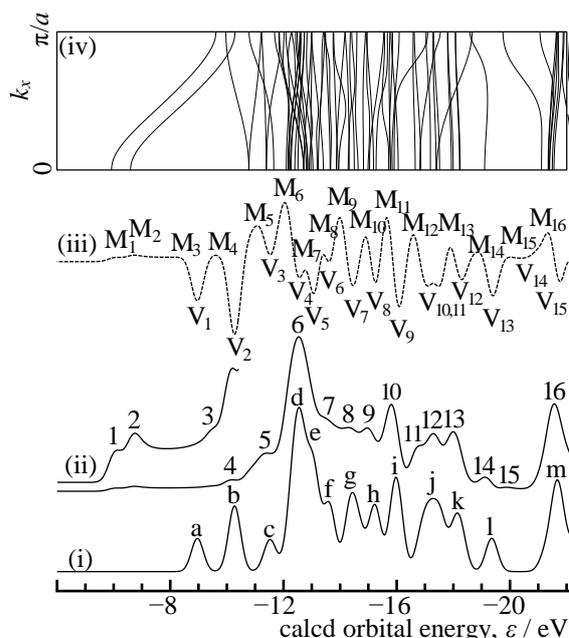


Fig. 2. DOS for a DTTY molecule (i) and infinite NC (ii), difference DOS (ii)-(i) (iii), and energy dispersion relations for NC conjugated chains (iv).

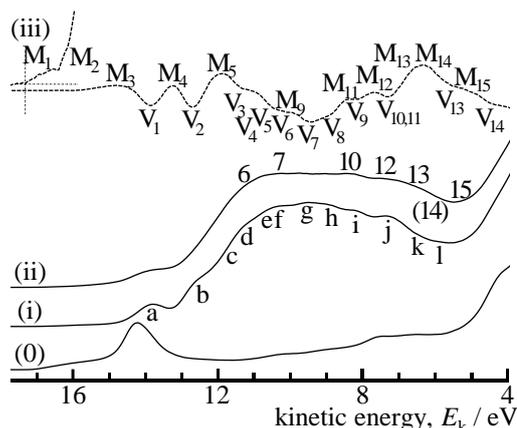


Fig. 3. He I UPS for a graphite substrate (0), a DTTY monolayer prepared on the substrate (i), and the specimen after 12 h of UV irradiation (ii). Difference UPS (ii)-(i) is shown as (iii).

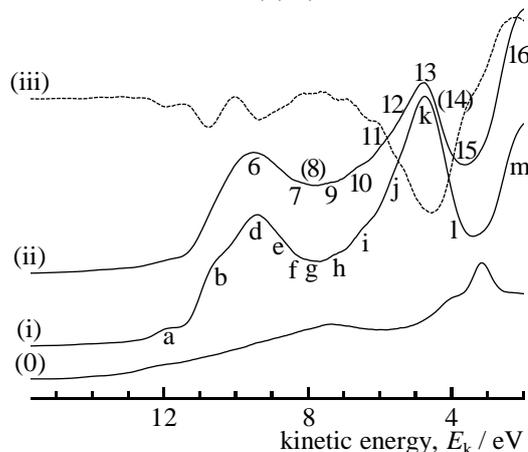


Fig. 4. He* MAES for a graphite substrate (0), a DTTY monolayer prepared on the substrate (i), and the specimen after 12 h of UV irradiation (ii). Difference MAES (ii)-(i) is shown as (iii).