

## 界面 $\pi$ - $\pi$ 相互作用による分子軌道の非局在化と電子-格子相互作用

<sup>1</sup>理化学研究所, <sup>2</sup>物質構造科学研究所, <sup>3</sup>分子科学研究所

○山根宏之<sup>1</sup>, 小杉信博<sup>2,3</sup>

### Interfacial $\pi$ - $\pi$ interaction-induced delocalization of molecular orbital and electron-phonon coupling

○Hiroyuki Yamane<sup>1</sup>, Nobuhiro Kosugi<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Riken SPring-8 Center, Japan

<sup>2</sup>Institute of Materials Structure Science, KEK, Japan

<sup>3</sup>Institute for Molecular Science, Japan

**【Abstract】** Hexa-peri-hexabenzocoronene (HBC), one of archetypal polycyclic aromatic hydrocarbons, can be regarded as a molecular unit of graphene because of its molecular structure. In the present work, we discuss the electronic structure of the HBC monolayer on the single-layer graphene and the single-crystalline graphite studied by using angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) with synchrotron radiation. From the photoemission-angle dependence of ARPES, we found that the highest-occupied molecular orbital (HOMO) of HBC shows the  $E$ - $k_{\parallel}$  dispersion, which is not observable for other organic monolayers on graphene and graphite. The observed dispersion can be ascribed to the molecule-substrate orbital hybridization due to the hetero  $\pi$ - $\pi$  electronic coupling at the interface. Furthermore, the HOMO peak exhibits the  $k_{\parallel}$ -dependent electron-phonon (e-ph) coupling. The observed e-ph coupling in the HOMO peak might be related to the anti-bonding or bonding character in the HOMO-band dispersion.

#### 【序】

有機エレクトロニクスの中核をなす有機半導体の電子機能は、分子骨格に緩く結合した  $\pi$  軌道が重要な役割を担うため、分子の配向・配列や結晶構造に依存した  $\pi$  電子物性が発現する。多環芳香族炭化水素であるヘキサペリヘキサベンゾコロネン (HBC) は典型的な有機半導体であり、その分子構造はグラフェンの最小単位と見なすことができる。そのため、HBC の元素置換や官能基導入による二次元  $\pi$  スタックカラムの創成など、HBC の  $\pi$  電子機能に着目した研究が行われてきた。

本研究では、単層グラフェン (SLG) および単結晶グラファイト (SCG) 表面上に作製した HBC 単層膜の電子状態に着目し、角度分解光電子分光 (ARPES) を用いて界面  $\pi$ - $\pi$  相互作用を研究した。ARPES の光電子放出角依存性から、HBC の最高被占軌道 (HOMO) が界面  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって非局在化した面内バンド分散を観測した。さらに、ARPES データの線形解析から、非局在化した HOMO バンドは電子-格子相互作用に由来する付随構造を有し、波数ベクトル ( $k_{\parallel}$ ) に依存して電子-格子相互作用が変化することを観測した。

#### 【実験方法】

実験は分子科学研究所 UVSOR-III 施設の真空紫外-軟 X 線アンジュレータービームライン BL6U で行った。SLG および SCG は、6H-SiC(0001) の表面熱分解法より作製し [1], 低速電子線回折 (LEED) と ARPES を用いて層数の評価を行った。得られた清浄表面に HBC を真空蒸着 ( $\leq 1$  Å/min) することで単層膜を作製し、20 K まで試料を冷却した後に LEED および ARPES の測定を行った。

## 【結果・考察】

Fig. 1にSLGおよびSCG表面に作製したHBC単層膜のLEED像を示す。HBCの吸着により現れたLEEDスポットは、HBC/SLGにおけるSiC(0001)の寄与や多重散乱によるスポットを除き、SLGとSCGで明瞭な違いは無い。この系の構造モデルについては、主張が $180^\circ$ 異なる報告(格子整合 vs. 格子不整合)があるが、本研究で得たLEED像からは、インコメンシュレート相[2]が形成されていると結論づけた。

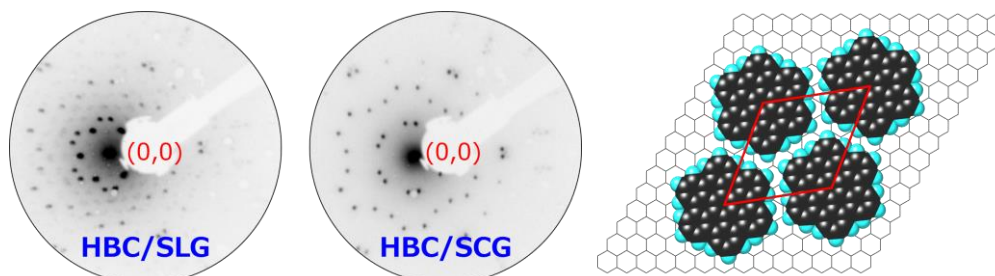


Fig. 1. LEED of HBC/SLG and HBC/SCG ( $E = 40$  eV), together with the ordered structure in the real space.

Fig. 2にHBC/SLGおよびHBC/SCGのARPESから得たK点近傍 $E-k_{\parallel}$ マップを示す。HBC/SCGでは、SCGの $\pi$ バンドがK点( $k_{\parallel} \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ )を頂点とした放物線状の分散を示す。HBC/SLGでは、SLG特有の $\pi$ バンド(Diracコーン)がK点に現れている。

HBCのHOMOは、SLG上では $2.1$  eV付近に、SCG上では $1.8$  eV付近に現れる。SLG上では、下地基板である6H-SiC(0001)からHBCへの電子移動が生じ、HOMOのエネルギーシフトが生じたと考えられる。次に $k_{\parallel}$ ごとのHOMOのエネルギーに注目する。HBC/SLGでは、HBCのHOMOとSLGの $\pi$ バンドが交差する $k_{\parallel} \sim 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ を境にHOMOのエネルギーが異なっており、 $k_{\parallel} \leq 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ では $2.07$  eVに、 $k_{\parallel} \geq 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ では $80$  meV程度のエネルギー分散を伴って $2.14 \pm 0.04$  eVに現れる。同様のHOMOの異常分散はHBC/SCGでも現れていることから、HBCのHOMOとSLGの $\pi$ バンドが混成することで生じた電子状態と考えられる。SiC(0001)のバンドがバックグラウンドに現れないHBC/SCGについて、 $k_{\parallel}$ 分解したHOMOのプロファイルを図3に示す。主ピークHよりも高束縛エネルギー側に $k_{\parallel}$ に依存した付随構造が現れており、これは電子-格子相互作用に由来する構造と考えられる。講演では以上の詳細を議論する。

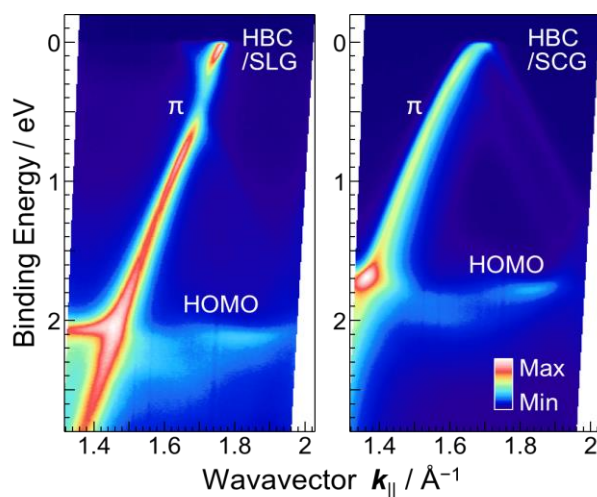


Fig. 2.  $E-k_{\parallel}$  map around the K point for HBC/SLG and HBC/SCG, measured at  $h\nu = 50$  eV and  $T = 20$  K.

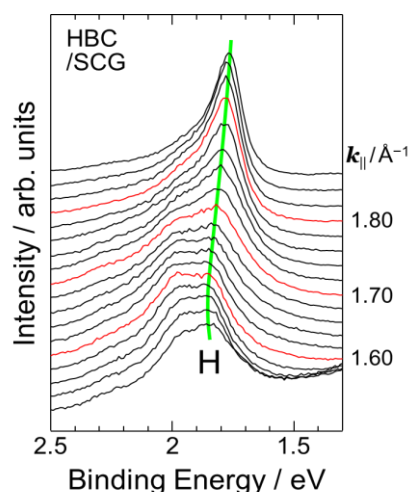


Fig. 3.  $k_{\parallel}$ -resolved HOMO peak for HBC/SCG with  $k_{\parallel}$  step of  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ .

## 【参考文献】

- [1] I. Forbeaux, J.-M. Themlin and J.-M. Debever, *Phys. Rev. B* **58**, 16396 (1998).
- [2] M. Meissner *et al.*, *ACS Nano* **10**, 6474 (2016).