

界面 π - π 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

¹理化学研究所, ²物質構造科学研究所, ³分子科学研究所

○山根宏之¹, 小杉信博^{2,3}

Interfacial π - π interaction-induced delocalization of molecular orbital and electron-phonon coupling

○Hiroyuki Yamane¹, Nobuhiro Kosugi^{2,3}

¹ Riken SPring-8 Center, Japan

² Institute of Materials Structure Science, KEK, Japan

³ 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 π - π 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 π 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 π 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一次元 π スタックカラムの創成など、HBC の π 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 π - π 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 π - π 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 (≤ 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° 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。

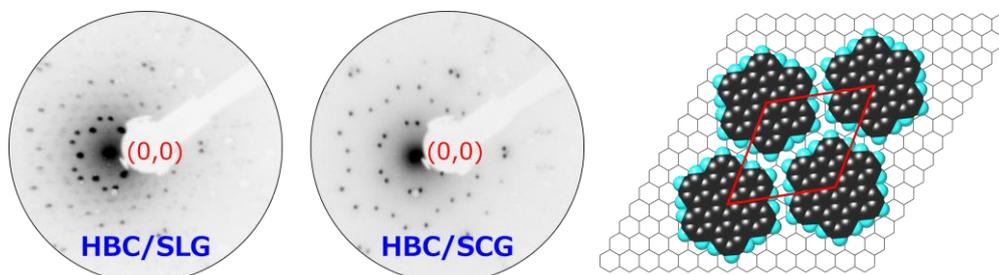


Fig. 1. LEED of HBC/SLG and HBC/SCG ($E = 40$ eV), together with the ordered structure in the real space.

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 π 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 π 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 π 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 ± 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 π 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。

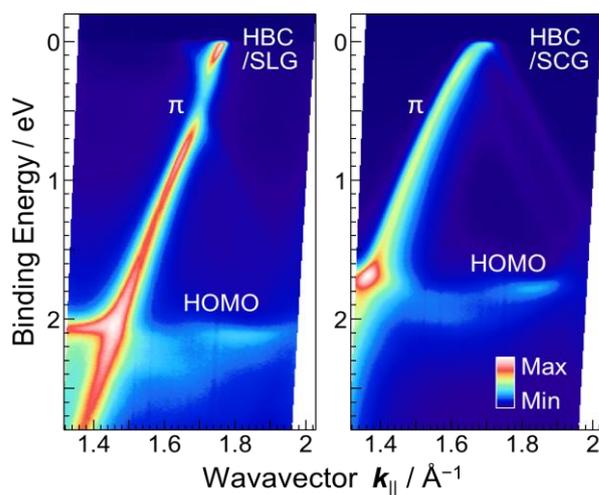


Fig. 2. $E-k_{\parallel}$ map around the K point for HBC/SLG and HBC/SCG, measured at $h\nu = 50$ eV and $T = 20$ K.

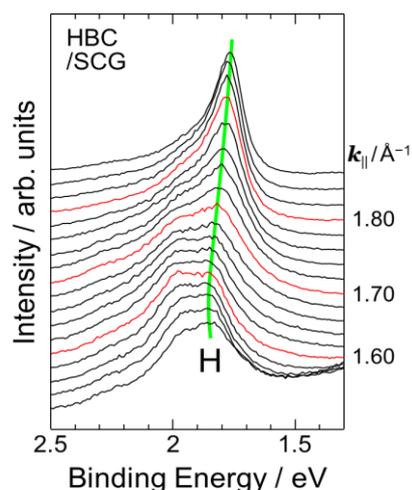


Fig. 3. k_{\parallel} -resolved HOMO peak for HBC/SCG with k_{\parallel} step of 0.02 \AA^{-1} .

【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).