固体清浄表面における平面分子の自己組織化 小素結合性極薄ネットワークの構築— (東京農エ大エ¹・横浜市大院生命ナノシステム科学²) ○山崎俊弥¹・菊地健太¹・仲本真虎¹・藤井悠基¹・宮崎匠¹・ 尾崎弘行¹・遠藤理¹・塚田秀行²

われわれは、固体清浄表面における平面分子の自己組織化による極薄ネッ トワークの生成を、電子分光、STM 観察、第一原理計算により検討してき た。超高真空中で加熱清浄化後冷却したグラファイトの (0001) 面 (劈開面) にシアヌル酸 (CA) や 1,3,5-ベンゼントリカルボキサミド (BTCA) (図 1) 等を ごく少量蒸着すると、アモルファス性極薄(0.4 nm)単分子層が得られる。こ れを室温程度まで昇温すると、下地に対して平行または小さな傾きで配向し た分子が水素結合で結ばれたネットワークが形成され、分子の電子構造が改 変を受ける。図 2(i)は CA 単分子層の紫外光電子スペクトル (UPS)の例であ る。CAに基づくバンド A-E は昇温によりその形状とピーク位置を変えるが、 CA単分子層では図1(a1)-(a3)のような、配列様式の異なる等方性ネットワ ークが共存することが知られ、UPS の解析は容易でない。これに対して BTCA 単分子層の場合は、わずかに傾いた分子が図1(b)のように1次元的 に配列した異方性ネットワークが形成されることが、準安定励起原子電子ス ペクトル (MAES: 図 2(ii)) におけるバンドの相対強度の顕著な変化と STM 像から明らかになり、周期的に導入された水素結合がもたらす電子構造の改 変を直接捉えることに成功した。320 K まで昇温後 300 K に戻した BTCA 単 分子層の UPS からアモルファス状態 (120 K) の UPS を引いて得た ΔUPS (図



図1 CA の等方性ネット ワーク (a₁)、(a₂)、(a₃) と BTCA の異方性ネットワ ーク (b)。

2(iii) 下部) に現れる特徴的な構造の大部分が、(b) 配列に対して算出した状態密度 (DOS) から孤立分子の DOS を引いて得た ΔDOS (b) (図 2(iii) 上部)で再現され、ΔDOS (a₁) や ΔDOS (a₂) では再現されない。



図2(i・ii) グラファイト(0001) 面上のCA単分子層のHeI(21.22 eV)UPS(i) とBTCA単分子層のHe*(2³S, 19.82 eV) MAES(ii) の基板温度 T 依存性。(ii) では120 K の MAES をより高温での MAES に破線で、320 K に昇温前の300 K の MAES を昇温後の300 K の MAES に一点鎖線で重ねた。(iii) 320 K に昇温後300 K に戻した BTCA 単分子層の UPS からアモルファス状態(120 K)のUPS を引いた ΔUPS、図1のa₁、a₂、b 配列に対して BLYP/6-31++G 計算に より求めた状態密度(DOS) から BTCA 孤立分子のDOS を引いた ΔDOS(a₁)、ΔDOS(a₂)、ΔDOS(b)。

Self-assembly of planar molecules on clean solid surfaces. Construction of extrathin hydrogen-bonded networks <u>S. Yamazaki</u>, K. Kikuchi, M. Nakamoto, Y. Fujii, T. Miyazaki, H. Ozaki, O. Endo, and H. Tukada (Tokyo Univ. Agric. & Technol., <u>50010832204@st.tuat.ac.jp</u>)

One can obtain an extrathin (0.4 nm) amorphous monolayer of cyanuric acid or 1,3,5-benzenetricarboxamide by depositing a very small amount of the specimen onto a cooled graphite substrate under ultrahigh vacuum. Upon warming the monolayer to around room temperature, however, the molecules are organized by intramonolayer hydrogen bonds to produce an isotropic or an anisotropic network of carbon and hetero atoms. Using metastable atom electron spectroscopy, ultraviolet photoelectron spectroscopy, scanning tunneling microscopy, and the first-principles calculations, we have investigated the characteristic molecular orientation, arrangement, and electronic structures of the networks.