

(様式第5号)

光電子分光法による TTTA 単層膜の分子間相互作用に関する研究 Study on molecular interaction in TTTA monolayer system using photoelectron spectroscopy

江口敬太郎、水野麻人
Keitaro Eguchi and Asato Mizuno

名古屋大学
Nagoya University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究では、Ag(111)基板上に作成した1,3,5-トリチア-2,4,6-トリアザペンタレニル(TTTA)単層膜および多層膜の電子状態について、X線光電子分光法を用いて検討した。フェルミ準位近傍における光電子分光測定の結果、単層膜試料では、TTTA分子に由来したピークが2.5eV付近において観測され、多層膜試料では2.5eVに加え2.0eV近傍においてピークが観測された。密度汎関数理論計算により得られた結果と合わせると、単層膜試料はモノマーとしてのキャラクターを示し、多層膜試料はダイマーのキャラクターを示すことが明らかとなった。

(English)

We have investigated the electronic structures of 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) monolayer and multilayer prepared on Ag(111) by x-ray photoelectron spectroscopy. As a result of the XPS measurements near the Fermi region, a peak originated from TTTA molecules was observed at ~2.5 eV for the monolayer film and 2.5 and 2.0 eV for the multilayer film. Comparing the result with simulated spectra obtained by DFT calculations, it was found that the monolayer and multilayer samples exhibit monomer and dimer characters, respectively.

2. 背景と目的

TTTA分子は、室温において磁気双安定状態を示すことから[1]、有機デバイスへの応用が期待されている分子である。この双安定状態は、高温では各分子が規則的に配列した構造を形成するのに対し、低温では二量体構造を形成することによる結晶構造の違いに関係している。そのため、薄膜における構造および電子状態を明らかにすることは非常に重要である。そこで本研究では、放射光を用いたX線光電子分光測定により、Ag基板上に作成したTTTA薄膜のフェルミ準位近傍の電子状態について検討を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

TTTA薄膜は高真空環境下（base pressure $< 1 \times 10^{-6}$ Pa）において室温でAg(111)基板にTTTAを暴露した後、約450 Kで加熱することにより作成した（図1）。単層膜および多層膜試料における暴露は、それぞれ1000 Lおよび5000 L（L = Langmuir）相当であった。作成した薄膜が周期構造を示さないことは低速電子回折測定により確認した。

X線光電子分光測定は室温において行った。放射光のエネルギーは $h\nu = 40$ eVとし、試料表面に対して35度の角度で照射した。分光器は試料表面法線方向に設置した。結合エネルギーはAgのフェルミ端を基準とした。同一試料においては、測定時間（約60分）内においてスペクトルに変化が見られ

なかったため、放射光の照射によるダメージは無視できるとした。

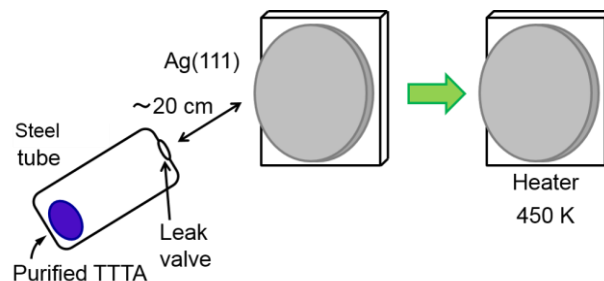


図 1. 試料作成配置図およびその手順.

4. 実験結果と考察

図 2 に Ag 基板、TTTA 単層膜、TTTA 多層膜の X 線光電子スペクトルを示す。TTTA 吸着前の Ag 基板においては、結合エネルギー 1–3 eV の領域に明瞭なピークは観測されなかったが、TTTA 単層膜の試料では約 2.5 eV に TTTA 分子に由来したピークが観測された。また、多層膜試料においては、2.5 eV のピークに加え、約 2.0 eV にもピークが観測された。これまでに報告されている TTTA のモノマーおよびダイマーに関する密度汎関数理論計算スペクトル[2]と比較すると、2.5 eV および 2.0 eV のピークはそれぞれモノマーとダイマーに由来したピークであると帰属できる。

また、Ag の 4d バンド領域 (~4–7 eV) においても TTTA 吸着の前後においてスペクトルに変化が見られるが、Ag の 4d バンドとスペクトルが重なっているため、TTTA に由来した詳細なスペクトルおよび単層膜と多層膜の差異については明らかとはならなかった。

さらに高結合エネルギー側では、多層膜試料において単層膜のスペクトルには観測されないピークが 8.5 eV に観測された。この結果も、Au 薄膜上の TTTA 薄膜の結果[2]とよい一致を示す。

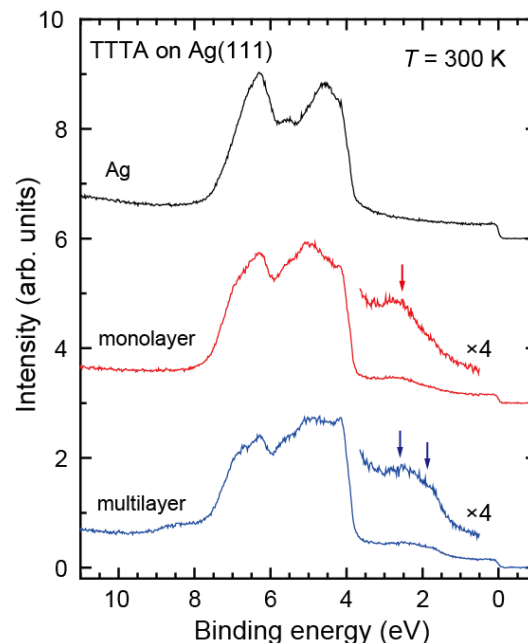


図 2. 各試料の X 線光電子スペクトル.

5. 今後の課題

バルク内の TTTA 分子は、温度に対して構造相転移を示すことから、薄膜におけるそのような相転移の可能性について別途検討するとともに、それらの構造における電子状態の差異について検討するため、多層膜試料の X 線光電子スペクトルの温度依存測定を実施する必要がある。

6. 参考文献

- [1] W. Fujita and K. Awaga, *Science* **286** (1999) 261.
[2] K. Iketaki, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **451** (2008) 58.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

1,3,5-トリチア-2,4,6-トリアザペンタレニル、X 線光電子分光

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2015 年度実施課題は 2017 年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2017 年 11 月)