

## Pt(111)-アルカンチオール吸着系における界面電子状態

(東大院総合<sup>1</sup>, 阪大産研<sup>2</sup>) ○青木 優<sup>1</sup>, 小井出 祐一<sup>1</sup>, 増田 茂<sup>1</sup>, 森川 良忠<sup>2</sup>

## 【序】

金属表面に結合したチオール分子は、自己組織化の観点のみならず、分子-電極接合系の典型として注目されている[1, 2]. 分子-電極接合系の電気伝導特性は、その接合部における局所的な電子状態、とりわけフェルミ準位近傍の吸着誘起準位に大きく依存する. そこで本研究では、Pt(111)上におけるアルカンチオール(CH<sub>3</sub>SH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH)を取り上げ、これらの界面電子状態を準安定原子電子分光(MAES)[3]で明らかにした[4]. また密度汎関数法(DFT)による第一原理計算との比較も行った.

## 【実験】

実験は $\sim 10^{-10}$  Torr の超高真空電子分光装置で行った. Pt(111)基板は Ar<sup>+</sup>スパッタリングと電子衝撃による加熱(870K)を繰り返して清浄化を行い、オージェ電子分光で清浄度の評価を行った. 基板とチオレート結合する単分子層(CH<sub>3</sub>S-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S-, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S-)は、低温で作製した多分子層を 200 K まで昇温することで作製した.

## 【結果と考察】

図 1 にアルカンチオレート (CH<sub>3</sub>S-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S-, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S-)単分子層の He\*(2<sup>3</sup>S)による MAES スペクトルを示す. 清浄面では、He\*は共鳴イオン化+オージェ中和過程で脱励起するのでスペクトルはブロードな構造を示す. 一方、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S-, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S-吸着面では、He\*はペニングイオン化過程で脱励起し、アルキル基に分布する分子軌道由来のバンドが明瞭に観測される. UPS および MAES スペクトルの解析から以下の知見が得られた.

(i) S 3p 由来のバンドは強度が弱く、分子がメチル基を真空側に向けていることを示す. これは分子が Pt-S 結合によって基板に束縛されていることに対応する.

(ii) S 3p バンドがフェルミレベル

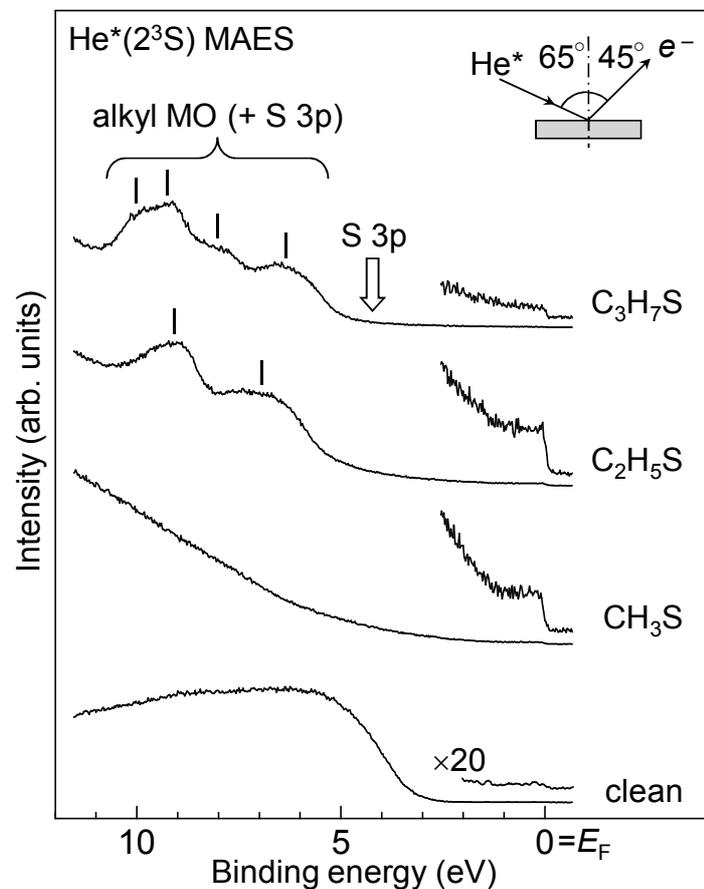


図1. Pt(111)-アルカンチオール吸着系のMAES.

まで広がっている。この構造は、清浄面、気相、凝縮相では観測されないことから、Pt 5d-S 3p 間の相互作用によってできた吸着誘起準位に帰属できる。スペクトルにおいて観測されたフェルミエッジは、吸着分子が部分的に「金属」的な電子構造をもっていることを示す。

(iii) フェルミエッジの強度は  $C_3H_7S$ -で急激に減少する。これは  $He^*$ が、アルキル鎖が長いほどS原子に近づけないからである。言い換えれば、吸着誘起状態はS原子近傍に局在していることを示している。

(iv)  $CH_3S$ -ではペニングイオン化による分子軌道由来のバンドがほとんど観測されない。これは共鳴イオン化が優先的に起きているからあり、分子全体が金属的であるといえる。

実験結果を確かめるために、 $CH_3S$ -,  $C_3H_7S$ -吸着系のDFTによる第一原理計算を行った。 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造を仮定したとき、分子はブリッジサイトで最安定となり、CS軸が基板に対して約 $50^\circ$ 傾いていることが示唆された。図2に $C_3H_7S$ -Pt(111)吸着系におけるPt, S, C層で切り分けたときの層毎の状態密度を示す。S層(2), C層(3)では、価電子状態は連続的に広がり、金属的な状態を形成することを示す。またアルキル基末端の層(5, 6)ではフェルミ近傍の状態密度は急速に減少しており、絶縁体的な状態を形成することを示す。すなわち、長鎖アルカンチオレートの場合には金属的な部分と絶縁体的な部分を両方持っているといえる。講演では界面電子状態と電気伝導との関連性についても述べる。

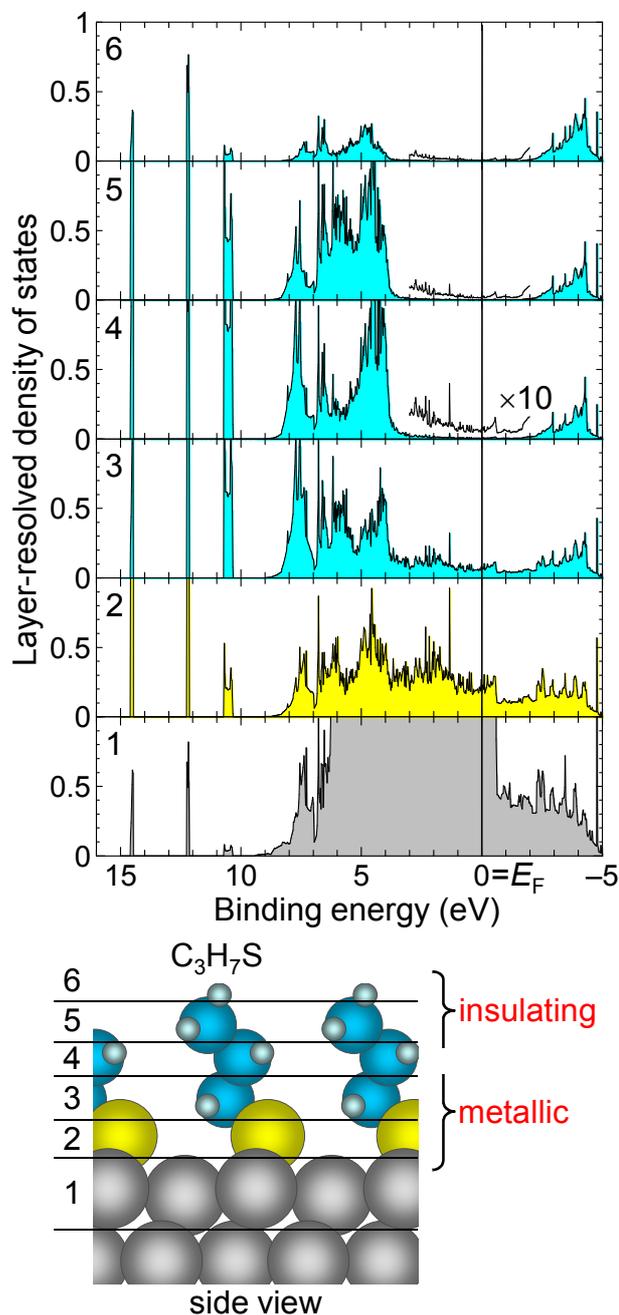


図2.  $C_3H_7$ -Pt(111)の状態密度.

#### References

- [1] M. A. Reed et al. *Science*, **278**, 252 (1997).
- [2] V. B. Engelkes et al., *JACS*, **126**, 14287 (2004).
- [3] Y. Harada et al., *Chem. Rev.*, **97**, 1897 (1997).
- [4] S. Masuda et al., *J. Phys. Chem.* in press.