

Pt(111)表面に吸着した  $C_6H_5R$  ( $R=H, SH, SeH$ ) の界面電子状態

(東大院総合) ○鎌田豊弘, 佐々木恵太, 青木優, 増田茂

## 【序】

金属表面に強く束縛されたベンゼンチオールおよびその誘導体は、金属-分子-金属接合系における単分子電気伝導のモデル分子として注目されている[1]。最近の理論計算によると、接合部の硫黄をセレンやテルルに置換することで、フェルミ準位近傍の状態密度が増加し、コンダクタンスが大きく変化することが予想されている[2]。本研究では、Pt(111)表面に吸着したベンゼンチオール( $C_6H_5SH$ )およびベンゼンセレノール( $C_6H_5SeH$ )の電子構造、特にフェルミ準位近傍の吸着誘起準位を明らかにすることを目的として、準安定原子電子分光(MAES)と紫外光電子分光(UPS)による実験を行った。参照としてベンゼン( $C_6H_6$ )吸着系の測定も行った。

## 【実験】

実験は超高真空 ( $\sim 10^{-8}$  Pa)電子分光装置を用いて行った。Pt(111)基板は加熱( $\sim 900$  K)と  $Ar^+$ スパッタリングを繰り返すことで清浄化し、オージェ電子分光と低速電子回折で評価した。バリアブルリークバルブを通して試料分子を導入し、クライオスタットで冷却した基板の上に分子層を作製した。MAES 励起源には  $He^*(2^3S)$  準安定原子、UPS 光源には HeI 共鳴線を用いた。

## 【結果と考察】

Fig. 1 と Fig. 2 に、50 K に冷却した Pt(111) 基板の上に作製した多分子層 ( $C_6H_6$ ,  $C_6H_5SH$ ,  $C_6H_5SeH$ ) と、それらを昇温して作製した単分子層 ( $C_6H_6$ ,  $C_6H_5S^-$ ,  $C_6H_5Se^-$ ) の MAES スペクトルをそれぞれ示す。どの分子でも多分子層では気相のスペクトルに対応するバンドが観測される。フェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍に構造が無いことから、分子は絶縁体的な電子構造をとっていることが確認された。

Fig. 1 に示した  $C_6H_6$  単分子層のスペクトルは、Pt(111)清浄面と同様に、ブロードな構造を示す。これは  $C_6H_6$  が分子面を基板にほぼ平行にして配向する [3] ため、 $He^*(2^3S)$  が主に共鳴イオン化とオージェ中和で脱励起し、価電子状態

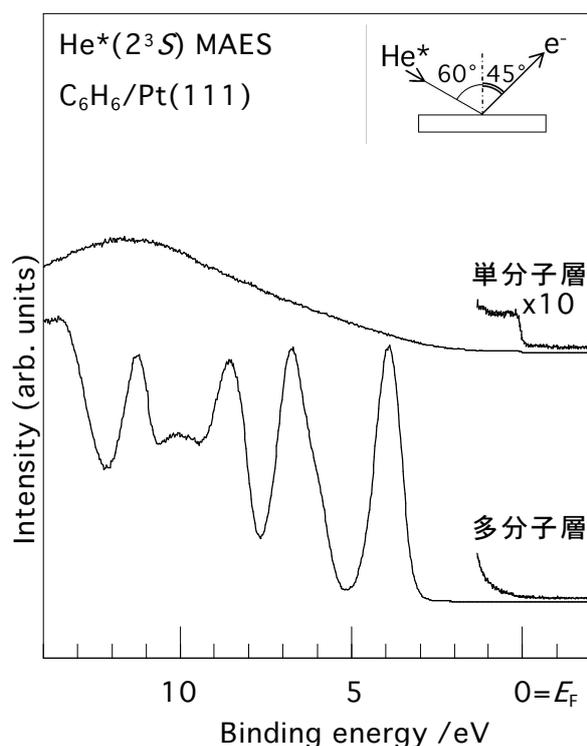


Fig. 1. MAES spectra of benzene/Pt(111)

密度の自己重畳が反映されるからである。またフェルミエッジが観測されることから、 $\text{He}^*(2^3S)$ の一部はペニングイオン化(PI)で脱励起すること、Pt 5d-Bz  $\pi$  相互作用により連続的な吸着誘起準位が形成されることがわかった。

Fig. 2 に示した単分子層 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ -,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}$ -)では、多分子層に対応するバンドが観測され(実線)、 $\text{He}^*(2^3S)$ は主にPI過程で脱励起する。分子軌道計算によると、これらはベンゼン環に分布した  $\pi$  や  $\sigma$  軌道に帰属でき、ベンゼン環が基板に垂直か傾いた配向をとることを示す。一方、低結合エネルギー側のバンド ( $E_b=2\sim 6$  eV)は、単分子層形成に伴い大きく変化する。多分子層ではこの領域に3つのバンドが観測され、これらはベンゼン環の  $\pi$  軌道と S 3p (Se 4p)軌道に由来する。HOMO-1 はベンゼン環のみ存在する  $\pi$  軌道であり、単分子層でも観測される。これに対し HOMO と HOMO-2 は S (Se)原子上にも分布を持ち、単分子層では対応するバンドは明瞭には現れない。これは Pt-S (Pt-Se)間の結合形成に伴い、軌道がエネルギー的に広がるためと考えられる。実際、 $E_F$  近傍には幅の広いバンドが現れ、フェルミエッジが観測される。このような準位を持つことから吸着分子は部分的に金属的な電子構造を持ち、単分子電気伝導に重要な役割を果たすことが期待される。

理論計算によると金属に接合した  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}$ -は  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ -よりも  $E_F$  近傍で状態密度が大きくなることが予想されていたが、Pt 基板では両者で大きな違いは見られなかった。発表では  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ -Pt(111)系の第一原理計算の結果も示し、単分子層以下の領域における電子状態や結合状態、分子配向について議論する。

[1] M. A. Reed *et al.*, *Science* **278**, 252 (1997).

[2] M. Di Ventra *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 045402 (2001).

[3] P. S. Weiss *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3139 (1993).

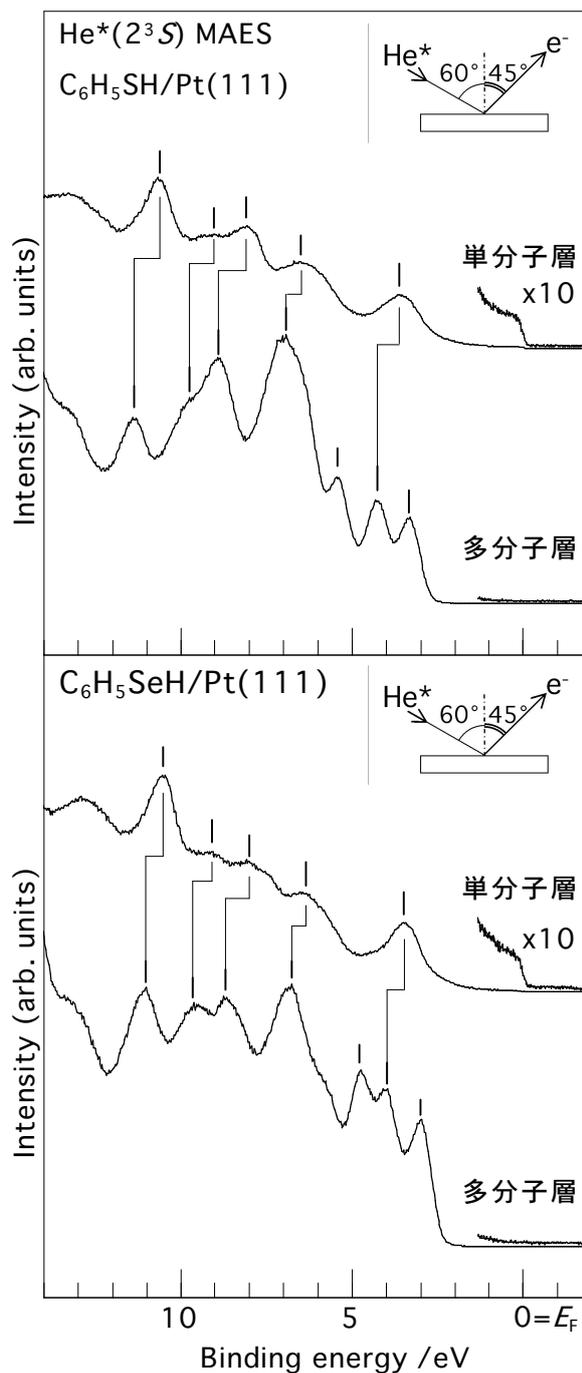


Fig. 2. MAES spectra of (upper) benzene-thiol and (lower) benzeneselenol on Pt(111)