

Pt(111)表面におけるメタロセンの電子状態

(東大院総合) 十河 真生, 佐々木 恵太, 青木 優, 増田 茂

【序論】

メタロセン($M(Cp)_2$)は金属原子(M)が2つのシクロペンタジエニル(Cp)環に挟まれた構造を持ち(Fig. 1(a)), 重合触媒や金属薄膜作製の出発物質としての観点のみならず, 分子デバイスの観点からも注目されている[1,2]. メタロセンの電子物性は, Fig. 1(b)に示すように, Cp環の π 軌道とMのd軌道との混成により形成された分子軌道と電子配置により特徴付けられる. $e_1''(d)$,

$e_2'(d)$, $a_1'(d)$ 軌道は主にM d軌道から, $e_1'(\pi)$ と $e_1''(\pi)$ は主にCp π 軌道からなる. フェロセン($FeCp_2$)は $(e_1''(\pi))^4(e_1'(\pi))^4(a_1'(d))^2(e_2'(d))^4$ の閉殻構造をとる.

本研究では, 有機金属化合物と金属基板との相互作用を明らかにすることを目的として, フェロセンとデカメチルフェロセン($Fe(C_5Me_5)_2$)を取り上げ, Pt(111)上での電子状態, 特にフェルミ準位近傍の電子状態を準安定原子電子分光(MAES)[3]と紫外光電子分光(UPS)を用いて調べた.

【実験】

実験は超高真空電子分光装置(ベース圧: 1×10^{-10} Torr)を用いて行った. Pt(111)表面は Ar^+ スパッタリングとアニールを繰り返し行うことにより清浄化し, オージェ電子分光と低速電子回折により評価した. $FeCp_2$ は室温にてニードルバルブを用いて真空槽に導入し, クライオスタットにより温度制御されたPt(111)表面に蒸着した. $Fe(C_5Me_5)_2$ は40~60℃に加熱して真空槽に導入した. 試料に $He^*(2^3S)$ 準安定原子, He共鳴線を照射し, MAES, UPSスペクトルを測定した.

【結果と考察】

Fig. 2(a)に $FeCp_2$ 蒸着面のUPSスペクトルを示す. 横軸は基板のフェルミ準位を基準とした結合エネルギーを表す. 図には気相スペクトル, 基板温度50 Kにおける蒸着量依存性と多分子層を加熱した際の結果を示した. 気相スペクトルは4つの領域に分けることができ, A'とA''はそれぞれ上述の $e_2'(d)$, $a_1'(d)$ 軌道と $e_1'(\pi)$, $e_1''(\pi)$ 軌道, BはCp環の π および σ 軌道, CはCp環の σ 軌道に帰属される. 対応するバンドは蒸着面においても観測され, $FeCp_2$ は50 KでPt(111)上に分子状に吸着することがわかる. スペクトルの解析から以下のことがわかった. () 20 Lの蒸着面が単分子層に, それ以降は多分子層に相当する. () 多分子層を150 Kに加熱すると, すべてのバンドは高結合エネルギー側にシフトする. これは150 Kで蒸着膜の分子の再配列が生じ, 分子間相互作用が強くなったためと考えられる. () 200 Kではバンドは低結合エネルギー側にシフトし, フェルミ準位直下のPt 5dバンドが増大する. これは, 多分子層が脱離し, 単分子層が形成されたことによる. () 250 Kでは, Cp環単独の分子軌道によるバンドが10.5 eVに観測され, $FeCp_2$ の一部が分解する.

Fig. 2(b)にフェルミ準位近傍のMAESスペクトルを示す. $He^*(2^3S)$ は試料内部に進入しないので, 表面最外層の吸着分子に関する情報, すなわち $FeCp_2$ 由来のバンドのみを観測することができる.

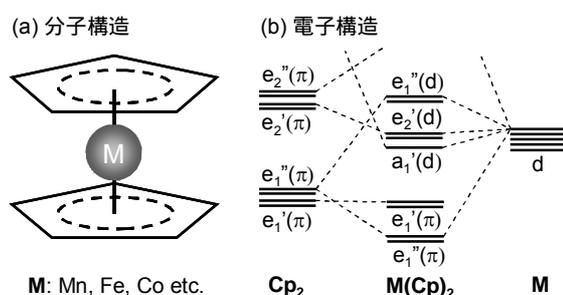


Fig. 1. メタロセンの分子構造と電子構造.

MAES スペクトルから新たに以下のことがわかった。() 単分子層以下では, 結合エネルギー1 eV 付近に Fe 3d 由来(A')のバンドがあり, フェルミ準位まで弱い裾を引いている。() 多分子層では, Cp π 由来(A'')の2つのバンドが明瞭に観測され, そのエネルギー間隔は 1.2 eV と気相の値 0.6 eV よりも大きい。これは凝縮相では分子間相互作用により $e_1''(\pi)$ 軌道が安定化したものと考えられるが, 詳細は検討中である。() 多分子層を 150 K に加熱すると, 分子の再配列により Cp π と Fe 3d 由来のバンドはシフトだけでなく分裂する。FeCp₂ 結晶では 170 K 付近で Cp 環が捻れることが知られており[4], 構造転移によって多分子層表面の価電子状態が大きく変化した可能性がある。() 200 K ではこのようなバンドの変化がさらに顕著になり, 強い基板 分子間相互作用を示唆する。

Fig. 3 は Fe(C₅Me₅)₂ 多分子層のフェルミ準位近傍の MAES スペクトルである。図には気相スペクトルと 150 K で作製した多分子層を加熱した際の結果を示した。バンド A' と A'' は, FeCp₂ と同様に, $e_2'(d)$, $a_1'(d)$ 軌道と $e_1'(\pi)$, $e_1''(\pi)$ 軌道に帰属される。スペクトルの解析から以下のことが示唆される。() 150 K において気相とよく対応したスペクトルが得られ, Fe(C₅Me₅)₂ は分子状吸着し, また 250 K 以上でも分解せずに安定に存在する。() 250 K でバンドが低結合エネルギー側にシフトし, 強度も変化する。これは多分子層が脱離し, 基板と化学吸着した単分子層が残るためである。() 単分子層において Fe 3d 由来のバンド(A')は, FeCp₂ の場合に比べて, 結合エネルギーが小さく, またフェルミ準位近傍での状態密度も大きい。これは気相 Fe(C₅Me₅)₂ のイオン化エネルギーが気相 FeCp₂ よりも 1 eV ほど低いことなどによる。

今後, STM 等を用いて分子配向に関する情報を得るとともに, 電子移動や分子磁性についても調べる予定である。

- [1] C. Engrakul and L. R. Sita, *Nano Lett.* **1**, 541 (2001).
- [2] R. Liu, S-H. Ke, H. U. Baranger, and W. yang, *Nano Lett.* **5**, 1959 (2005).
- [3] Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, *Chem. Rev.* **97**, 1897 (1997).
- [4] P. Seiler and J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **B35**, 1068 (1979).

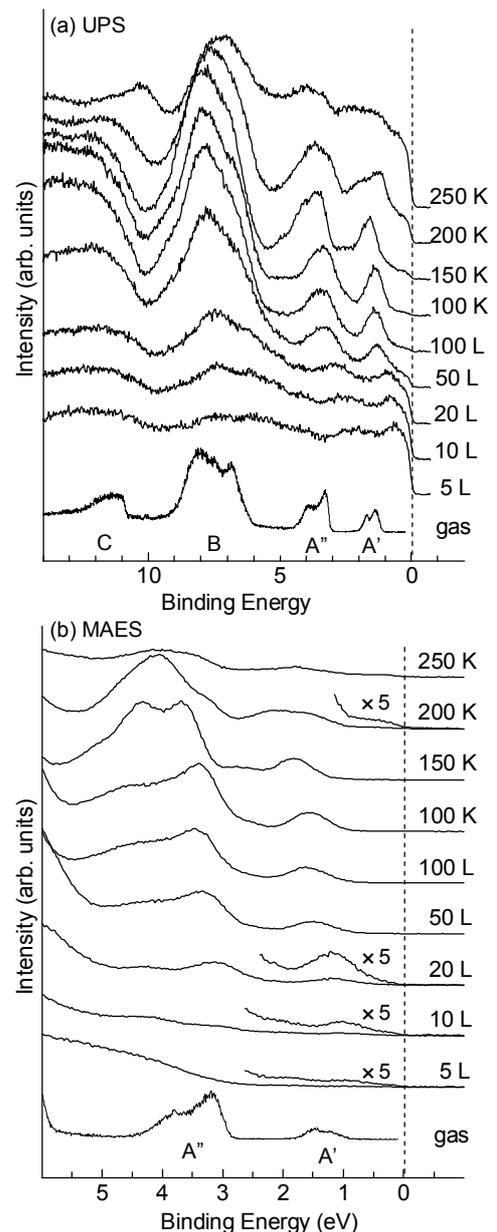


Fig. 2(a), (b). FeCp₂ 蒸着面の UPS, MAES スペクトル。

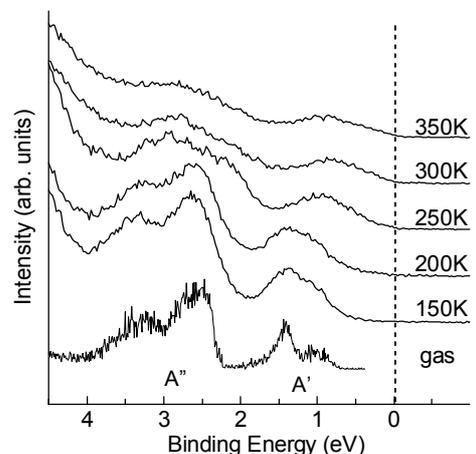


Fig. 3. Fe(C₅Me₅)₂ 蒸着面の MAES スペクトル。