

## ベンゼンチオール - 白金接合界面における局所電子状態

(東大院総合, 阪大産研\*) 佐々木恵太, 鎌田豊弘, 青木 優, 増田 茂, 森川良忠\*

## 【背景】

金属基板に強く束縛されたチオール分子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]。電気伝導特性は、接合部におけるフェルミ準位近傍の局所電子状態に大きく依存することが知られている。我々の研究室では、Pt(111)表面に吸着したアルカンチオール界面電子状態を調べたが、アルカンチオールと基板との相互作用による吸着誘起準位が確かに存在し、基板に接合した S 原子近傍に局在することを見出した[2]。本研究では、Pt(111)表面に吸着した $\pi$ 共役電子を持つベンゼンチオール( $C_6H_5SH$ )及びベンゼンセレンオール( $C_6H_5SeH$ )を取り上げ、その価電子状態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)による実験を行い、第一原理計算の結果と比較した[3]。MAESは準安定原子  $He^*$ を試料表面に衝突させ放出された電子をエネルギー分析する方法である。 $He^*$ は固体内部に侵入しないため表面最上層の電子状態を選択的に得られる[4]。

## 【実験】

実験は超高真空( $\sim 10^{-8}$  Pa)電子分光装置[5]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で試料分子を導入し、クライオスタットで 50 K に冷却した基板上に分子を吸着させて  $C_6H_5SH$  多分子層を作製した。 $C_6H_5S$  単分子層は多分子層を 200 K まで昇温して作製した。MAESの励起源には  $He^*(2^3S)$ 準安定原子を用いた。

## 【結果と考察】

Pt 清浄基板,  $C_6H_5S$  単分子層,  $C_6H_5SH$  多分子層, 気相  $C_6H_5SH$  の MAES スペクトルを図 1 に示す。横軸はフェルミ準位を基準とした結合エネルギーを表す。 $He^*$ は Pt 清浄基板では共鳴イオン化(RI)+オージェ中和(AN)過程で脱励起するため、スペクトルはブロードな構造を示す。多分子層と気相のスペクトルはピークがよく一致していることから、 $C_6H_5SH$  は分子状で存在していることがわかる。 $\pi_4, \pi_3, \pi_2$  バンドは S 3p とベンゼン(Bz)環  $\pi 1e_{10}$  とのカップリングによる分子軌道に帰属される( $\pi_4$ - $\pi_2$  軌道は反結合, 非結合, 結合性軌道)。フェルミ準位近傍ではバンドが観測されないため、基板と直接結合していない分子は絶縁体的な電子構造をとることがわかる。

単分子層でも多分子層に対応するバンドが観測された。スペクトルの特徴は以下の通りである。

多分子層と比較してバンドの結合エネルギーが低エネルギー側にシフトしている。これは、単分子層の  $C_6H_5S$  は誘電率の大きい金属基板との距離が近いこと、鏡像効果による終状態の安定化が大きいからである。

$C_6H_5S$  単分子層では  $He^*$ は主にペニングイオン化で脱励起する。これは  $C_6H_5S$  単分子層では基板に対し傾いて吸着す

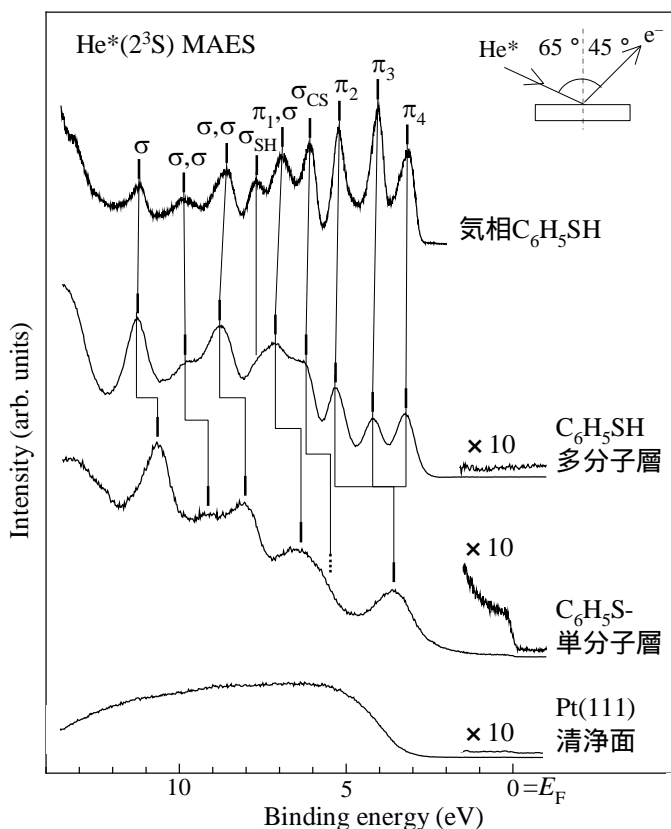


図1. Pt(111)清浄面,  $C_6H_5SH$ /Pt(111)多分子層,  $C_6H_5S$ /Pt(111)単分子層, 気相  $C_6H_5SH$  の MAES スペクトル。

るためである。一方, Pt(111)基板に吸着させた Bz 単分子層では Bz 環が基板に対して平行に吸着する[6]ため RI+AN 過程が支配的である。

弱い構造がフェルミ準位にまで広がっている。これは気相, 凝縮相, Pt 清浄基板では観測されなかった。C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH を逐次吸着させた MAES スペクトルでは, この構造は単分子層が形成されるまで吸着量とともに大きくなった。これらの実験事実からこの構造は 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することができる。フェルミエッジの存在は, 吸着した分子が金属的な電子構造をもつことを意味する。

$\pi_4, \pi_3, \pi_2$  バンド間のエネルギー分裂が小さくなっている。これは Pt-S 間の化学結合により Bz  $\pi$ -S 3p 間の共役が弱くなったことを示す。

これら MAES の知見を理解するために理論計算を行った。密度汎関数法(DFT)による第一原理計算の結果を図 2 に示す。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  構造を仮定して全エネルギー計算を行うと, 分子の吸着構造は hollow サイトが最安定であることがわかった。C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S 分子を構成する原子毎の状態密度を図 2b に示す。S 原子では 3p 成分がフェルミの上下で幅広く分布しているため, 金属的な電子構造をとる。フェルミ準位近傍の状態密度は S 原子から Bz 環にかけて急激に減衰する。Bz 環の 3 eV のところに  $\pi$ 由来の状態を表すピークが現れているが, このピークは S 原子では現れない。このことは, 気相や凝縮相では S 3p と Bz  $\pi$ 間で強く共役するが, 強い化学吸着により共役が消失したことを意味している。この結論は実験結果とよく一致する。S 3p-Bz  $\pi$ 間の共役の消失が, 金属に架橋されたベンゼンジチオレートの電荷輸送の共鳴トンネリングが起こりにくくなっている要因と考えられる。発表では C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SeH との比較について述べる。

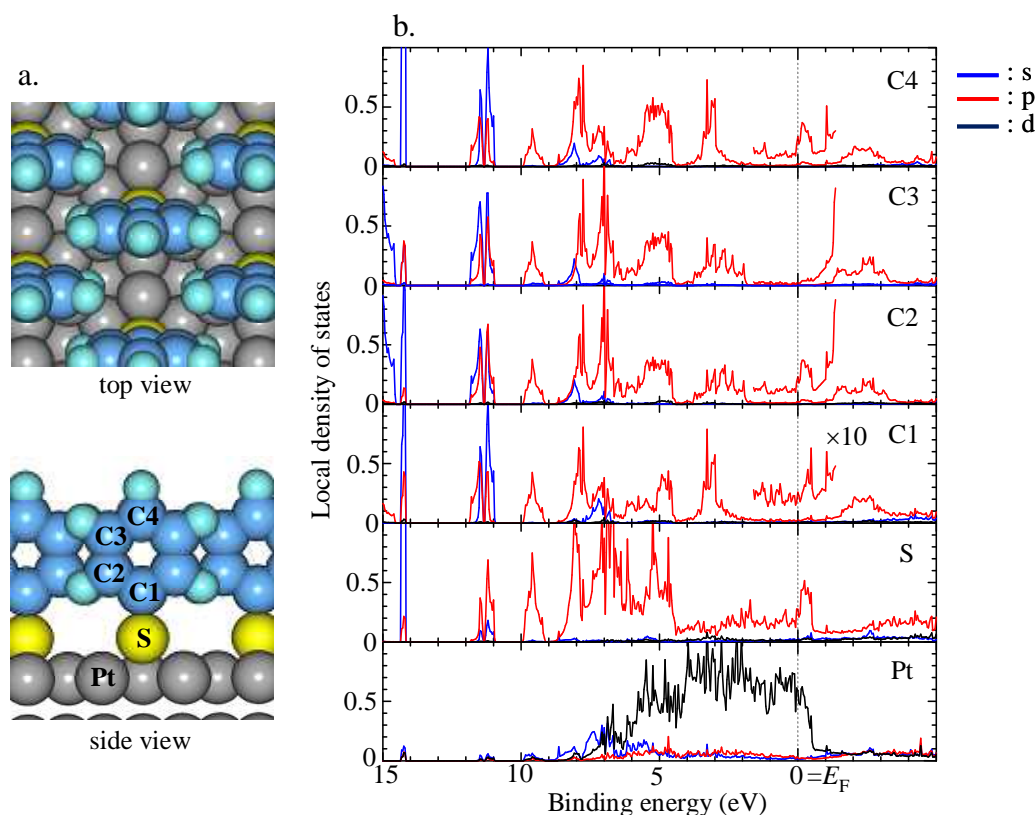


図2. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S/Pt(111)の吸着構造(a)とその状態密度(b).

#### References

- [1] M. A. Reed *et al.*, *Science*, **278**, 252 (1997).
- [2] S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki and Y. Morikawa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 32 (2007).
- [3] 佐々木恵太・青木優・鎌田豊弘・増田茂、日本化学会第 88 春季年会予稿集、4\_A5\_13 (2008).
- [4] Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, *Chem. Rev.*, **97**, 1897 (1997).
- [5] M. Aoki, Y. Koide, S. Masuda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 156, 383 (2007).
- [6] P. S. Weiss *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3139 (1993).