

チオール-金属接合系における吸着誘起準位の空間分布

(東大院・総合文化) ○青木 優, 佐々木 恵太, 鎌田 豊弘, 増田 茂

【序】近年, 金属電極間に様々な有機分子を架橋させ電流を流す試みがなされている. 中でも金属-SC₆H₄S-金属架橋系は, 単分子電気伝導の典型として電気伝導測定の実験や電子状態の理論計算が多く行われてきた. このような分子-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. 今まで我々は Pt(111)基板にチオール分子膜を作製し, 接合界面の電子状態を調べてきた^{1,2}. 本研究では C₆H₅S-Au(111)接合系を新たに取り上げ, 準安定原子電子分光(MAES)³による価電子状態解析を行った. 特に金属-分子界面で生じる化学吸着誘起準位の空間分布が基板の種類によってどのように変化するかに着目し, 単分子電気伝導特性との相関について明らかにすることを目的とした.

【実験】実験には超高真空電子分光装置⁴(base pressure: 1×10^{-10} Torr)を用いた. Au(111)は Ar⁺スパッタリングと加熱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確認した. C₆H₅SH 凝縮層は真空中で分子を 135 K の基板に暴露することで作製した. 単分子層は 200 K の基板に分子を暴露することで作製した. このとき, 分子は Au(111)基板にチオレート結合し, 化学吸着層のみ形成することが知られている.

【結果と考察】図 1 に 200 K の Au(111) 基板に C₆H₅SH を逐次吸着させたときの He*(2³S) MAES スペクトルを凝縮層と併せて示す. 横軸は基板のフェルミ準位(E_F)を基準とした結合エネルギーである. Au 清浄面では, ほとんどの He*は共鳴イオン化(RI)+オージェ中和(AN)過程で脱励起し, スペクトルはブロードな構造を示す(ごく一部はペンニングイオン化(PI)で脱励起することが最近わかった⁵). 一方, 凝縮層では C₆H₅SH 分子軌道由来の PI バンドが観測される(バンドの帰属は図中に示してある). E_F 近傍に状態が観測されないのが, 基板と直接結合していない C₆H₅SH 層は絶縁体的な電子構造をとることがわかる. 単分子層形成領域におけるスペクトルの特徴は以下の通りである.

(1) 吸着量の増加に伴い, C₆H₅S 由来

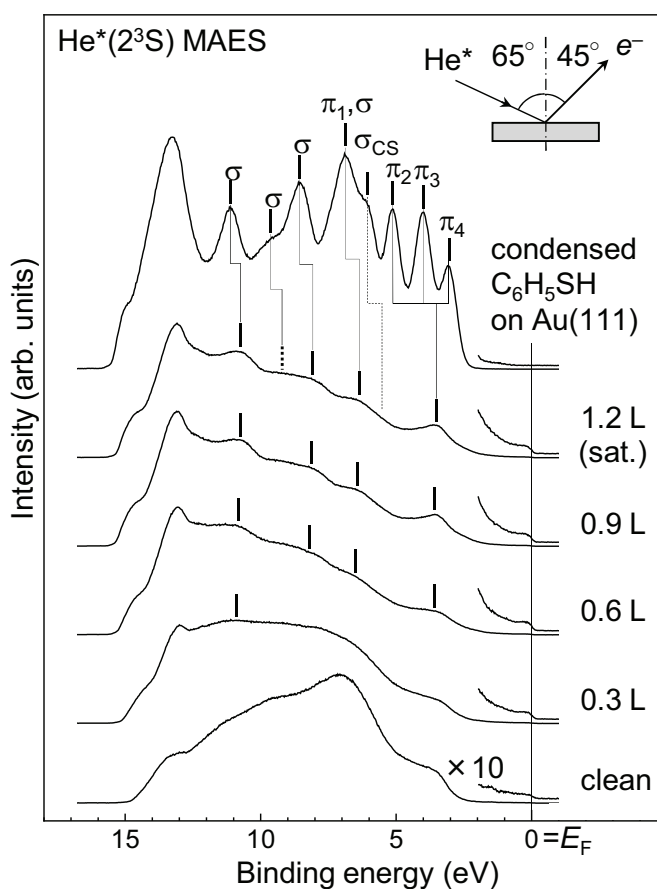


図 1. Au(111)上に吸着した C₆H₅SH の MAES.

のPIバンドの強度が強く観測されるようになり、1.2 L(Langmuir)で飽和する。PIバンドが観測にかかるのは、 C_6H_5S が基板に対して傾いて配向しているから考えられる。なぜなら、 C_6H_6 のように分子平面が基板に平行に吸着した場合、 He^* の脱励起過程はRI+ANが支配的だからである。

(2) フェルミ準位直下に弱い構造が観測される。これは気相や凝縮層では観測されない。またAu清浄面では観測されるが、その強度は分子が吸着した方が強い。以上より、この構造はAuと C_6H_5S の相互作用による吸着誘起準位に帰属できる。すなわち、吸着分子が部分的に金属的な部分を持つことを意味する。

(3) 凝縮層で観測された $\pi_2-\pi_4$ バンドが一つにまとまって観測される。これはAu-S結合によりベンゼン環とSの間の共役が弱まったからである。

これらの特徴は、Pt(111)上単分子層のもの²と似ているが、いくつか差異がある。図2にPt(111)、Au(111)基板に作製した C_6H_5S 単分子層のMAESスペクトルを比較して示す。強度は全放出電子量で規格化している。特徴は以下の通りである。

(I) Au基板の方が、全電子量に対するPIバンドの強度が弱く、 σ バンドに対する π バンドの強度が強い。これらは、Au基板の方が分子をより傾けて配向していることを示唆する。なぜならば傾いた配向の時、 He^* は基板により近づくことができ、分子の π 軌道とより有効に相互作用できるからである。

(II) E_F 直下に観測される吸着誘起準位の強度はAu基板の方が弱い。これは C_6H_5S-Au の方が、ベンゼン環における金属波動関数の減衰が大きいことを意味している。

講演では、従来の実験・計算結果と比較し、単分子電気伝導との相関についても述べる。

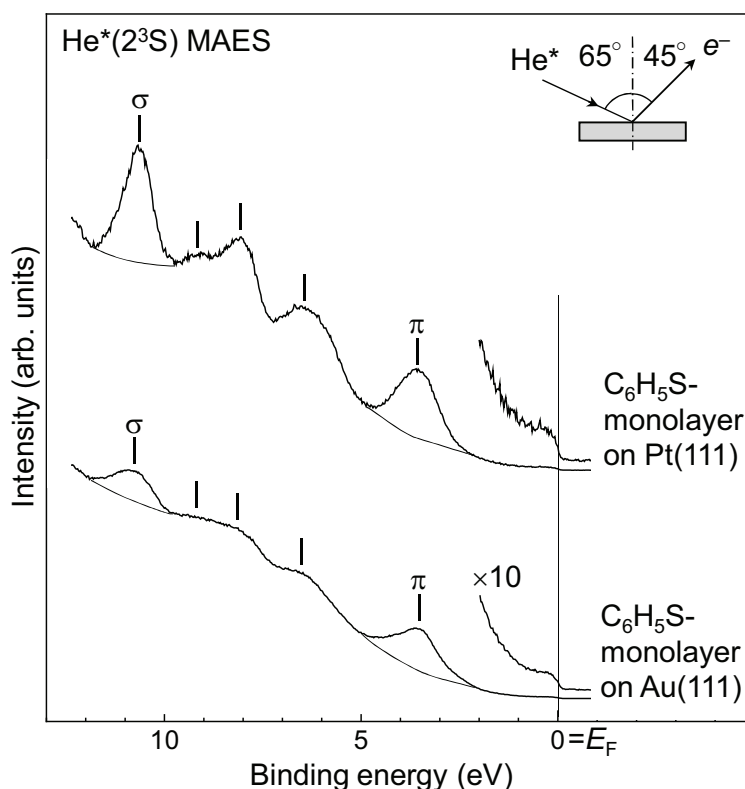


図2. Au(111)、Pt(111)上に吸着した C_6H_5S 単分子層のMAES.

文献

¹ S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki, and Y. Morikawa, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 11747.

² S. Masuda, T. Kamada, K. Sasaki, M. Aoki, and Y. Morikawa, to be published.

³ Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, Chem. Rev. 97 (1997) 1897.

⁴ M. Aoki, Y. Koide, and S. Masuda, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenm. 156-158 (2007) 383.

⁵ S. Masuda, K. Sasaki, M. Sogo, M. Aoki, and Y. Morikawa, to be published.