

C₆₀-Pt(111)系における金属波動関数の漸近特性

(東大院総合文化*, 阪大産研**)

○十河真生*, 坂本雄一*, 青木 優*, 増田 茂*, 柳澤 将**, 森川良忠**

【序論】 金属電極に接合した C₆₀ 分子や金属表面に配列した C₆₀ 薄膜は、巨大な分子と金属の相互作用の基礎的理解のみならず、分子デバイスへの応用からも大きな注目を集めている。例えば、Au-C₆₀-Au 系のような金属電極に架橋された C₆₀ 分子の電荷輸送特性は広く研究されている¹。ごく最近、Pt-C₆₀-Pt 架橋系は著しく高いコンダクタンス[0.7 G₀ (G₀=2e²/h)]を示すことが明らかにされた。本研究では、電荷輸送現象に直接影響を及ぼすと考えられる Pt(111)-C₆₀ 界面の局所電子状態(とりわけフェルミ準位近傍の界面電子状態)について調べた。準安定原子電子分光(MAES)²と密度汎関数法(DFT)に基づく理論計算を組み合わせ解析を行い、吸着層における金属波動関数の漸近特性を明らかにした。

【実験・計算方法】 実験には超高真空電子分光装置³(base pressure: 1×10⁻¹⁰ Torr)を用いた。Pt(111) 清浄面は Ar⁺スパッタリングと電子照射加熱を繰り返すことで作製し、オージェ電子分光と低速電子回折(LEED)で確認した。C₆₀ 凝集層は真空中で高純度の C₆₀ 粉末(純度 99.9%)を 300 K の基板に蒸着することで作製した。C₆₀ 単分子層は凝集層を 600 K に加熱することで作製し、LEED で (√13×√13)R13.9°構造を確認した。DFT に基づく理論計算には第一原理分子動力学法プログラム“STATE”⁴を用い、C₆₀-Pt(111)系における局所状態密度を求めた。Pt(111)表面は 3 原子層のスラブを用いてモデル化し、C₆₀ は(2√3×2√3) C₆₀-Pt(111)構造を仮定した。

【結果と考察】 図 1 (a)に Pt(111)上の C₆₀ 単分子層と多分子層の紫外光電子分光(UPS)スペクトルを示す。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。多分子層(70 ML)のスペクトルでは、C₆₀ 分子軌道(MO)由来のバンド A-C が観測されている。これらのバンドは、それぞれ h_u (HOMO), h_g+g_g, g_u+t_{2u} 軌道に帰属することができる⁵。これらは単分子層の差スペクトルにおいても確認で

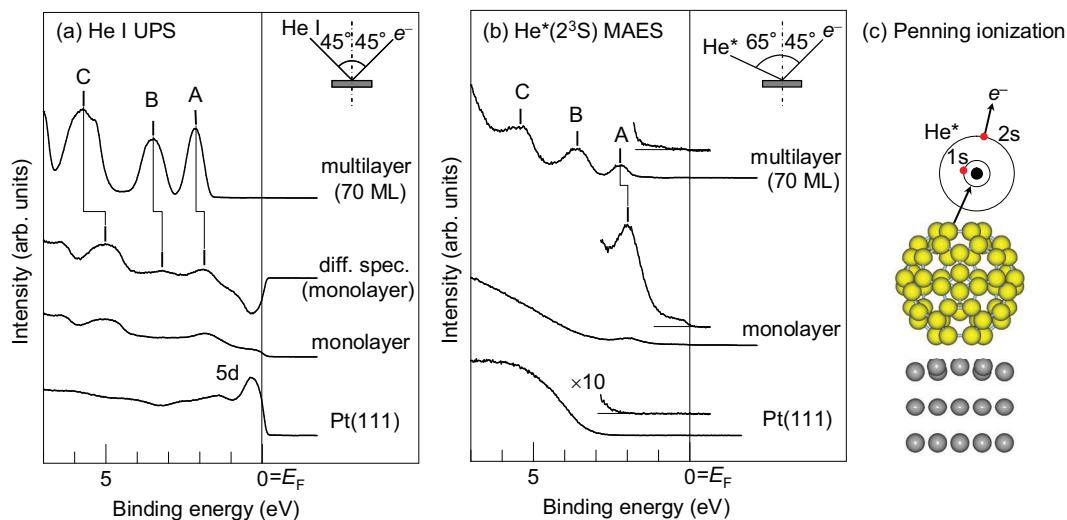


図1. (a) C₆₀/Pt(111)のHe I UPSスペクトル. (b) C₆₀/Pt(111)のHe*(2³S) MAESスペクトル. (c) C₆₀層におけるペニングイオン化過程の模式図.

きる. 図 1 (b)に UPS に対応する MAES スペクトルを示す. MAES スペクトルは UPS スペクトルと大きく異なっており, その特徴は以下のようにまとめられる.

(1) 多分子層では, He*は主にペニングイオン化(PI)過程で脱励起し, UPS の A-C に対応するバンドが観測される. フェルミ準位直下に状態がないことから, 基板と直接結合しない C₆₀ 分子は絶縁体的(半導体的)電子構造をもつことがわかる.

(2) 単分子層表面では, He*の脱励起過程は共鳴イオン化(RI)+オージェ中和(AN)が支配的で, ブロードなスペクトル構造を示す. 一部 PI 過程が起こり,

HOMO 由来のバンドとフェルミ準位直下に化学吸着誘起状態による弱い構造が観測される. これは, これらの価電子状態が真空側に大きく張り出していることを示す. 化学吸着誘起状態はフェルミ端を持っているので, 基板と直接結合した C₆₀ 分子は金属的な電子構造をとる.

図 2 に Pt(111)-C₆₀ 系の理論計算結果の一例を示す. 右側は Pt(111)上における C₆₀ 分子の最安定吸着構造である. 左側は, 基板原子下から C₆₀ 分子上を 9 層(L1~L9)に分割し, その各層ごとの状態密度(LDOS)を計算した結果である. フェルミ準位近傍に注目すると, 状態密度が Pt 基板から C₆₀ に向かい減少しているが, C₆₀ 最外層の C(L7)でも十分な密度を持っていることがわかる. すなわち, Pt(111)上で C₆₀ 分子は全体として金属的な性質を持っているといえる. この特徴は, Pt(111)上の長鎖アルカンチオレート⁶の炭素鎖やベンゼンチオレート⁷のフェニル基で金属波動関数が急激に減衰し, 絶縁体的になることと対照的である.

分子架橋系におけるコンダクタンスは金属電極間の波動関数の空間的な重なりにより決定される. 本研究では, フェルミ準位における波動関数が, Pt 5d と C₆₀ π 軌道の強い混成により, Pt 基板から C₆₀ 分子内で(分子外部でも)十分に広がりを持っていることを示した. このような金属の波動関数の広がりには 2 個の Pt 電極間の挟まれた C₆₀ 分子においても期待される. これが Pt-C₆₀-Pt において共鳴トンネリングを介して非常に高いコンダクタンスを引き出すと考えられる.

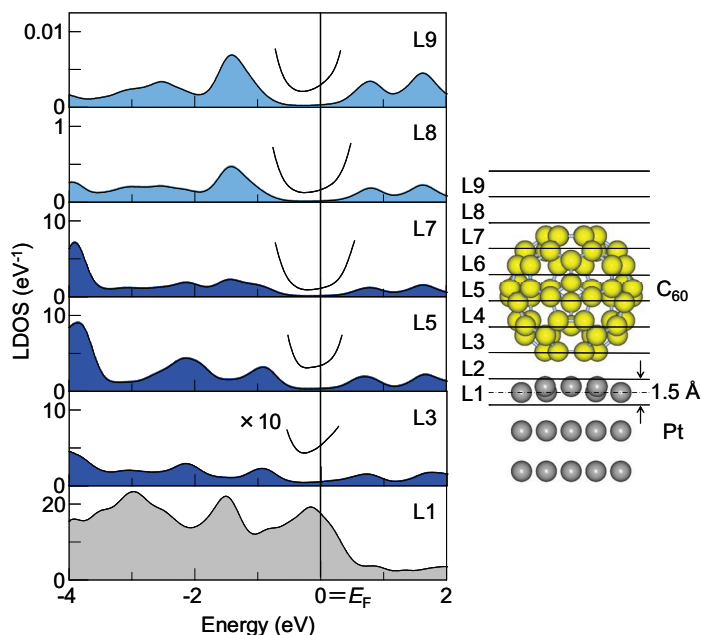


図2. DFT計算によるC₆₀単分子層/Pt(111)のLDOS.

参考文献

- ¹ M. Kiguchia and K. Murakoshi, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 8140.
- ² Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, Chem. Rev. 97 (1997) 1897.
- ³ M. Aoki, Y. Koide, and S. Masuda, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenm. 156-158 (2007) 383.
- ⁴ Y. Morikawa, Phys. Rev. B 51 (1995) 14802.
- ⁵ J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Troullier, R. E. Haufler, and R. E. Smalley, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 1741.
- ⁶ S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki, and Y. Morikawa, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 11747.
- ⁷ S. Masuda, T. Kamada, K. Sasaki, M. Aoki, and Y. Morikawa, to be published.