

bis(1,2-benzoquinonedioximato)Pt(II)極薄膜の電子構造と凝集構造

(東京農工大¹・室蘭工業大²) 赤池幸紀¹、栖原正典¹、高城麻衣¹、南和宏¹、尾崎弘行¹、遠藤理¹、武田圭生²、城谷一民²

【序】 bis(1,2-benzoquinonedioximato)Pt(II)(Pt(bqd)₂) (図1(a))は結晶中で分子が90°ずつ回転しながら3.173 Åという1,2-ジオンジオキシム錯体の中で最も短いPt間距離で重なったα型構造(図1(b))をとり¹⁾、超高圧下では絶縁体-金属転移を起こす²⁾。しかし、特異な物性を解明するための基礎となる電子構造の詳細はまだ明らかになっていない。本研究では、Pt(bqd)₂の電子構造と分子間Pt相互作用の凝集構造依存性の解明を目指して、グラファイトの劈開面に形成したPt(bqd)₂極薄膜のペニングイオン化電子スペクトル(PIES)、紫外光電子スペクトル(UPS)、走査トンネル顕微鏡(STM)像の温度依存性を検討した。

【実験】 大気中で劈開後、電子分光装置内の超高真空下400°Cで20時間加熱清浄化した高配向熱分解グラファイト(HOPG)を基板として用いた。この基板を140 Kに冷却し、分子面を基板に平行にした場合(flat-on 配向)の1.5層程度Pt(bqd)₂を蒸着し極薄膜を得た。PIESとUPSの励起源には、それぞれ、He⁺(2³S, 19.82 eV)準安定励起原子とHe I(21.22 eV)共鳴線を用いた。一方、低温超高真空STM内で同様に準備したPt(bqd)₂極薄膜に対しPtIr探針を用いて定電流モードでSTM観察を行った。

【結果と考察】 図2にPt(bqd)₂膜を室温まで昇温したときのPIESとUPSの変化を示す。両スペクトルの帰属は、1分子および様々な相対位置に保持した分子会合体のRHF計算(基底関数:Lanl2DZ)の結果を参照して行った。表面最上層を選択的に検出するPIES(図2(a))では、いずれの温度でもグラファイト基板のバンドgがほとんど検出されず、基板表面がPt(bqd)₂で覆われていることを示す。140 Kでは、広いE_k領域にわたってπ軌道の寄与、また一部のバンドにPtの5d_{z²}、5d_{y²-z²}、5d_{x²-y²}成分の大きな5d_⊥性軌道の寄与があるほか、特に分子の短軸方向への広がりの大きな、酸素のローンペア性のn_o軌道やベンゼン環のC-H結合に分布するσ_{CH}軌道に基づくバンドが強調されているので、短軸を膜表面に露出させて傾いた分子がかなりの割合で存在し、He⁺がn_o軌道

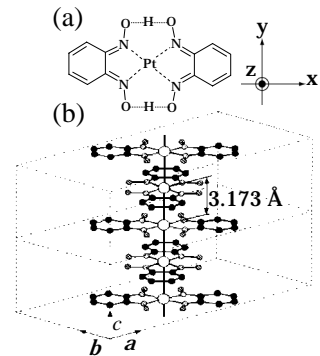


図1 (a) Pt(bqd)₂の分子構造、(b) α型構造³⁾。

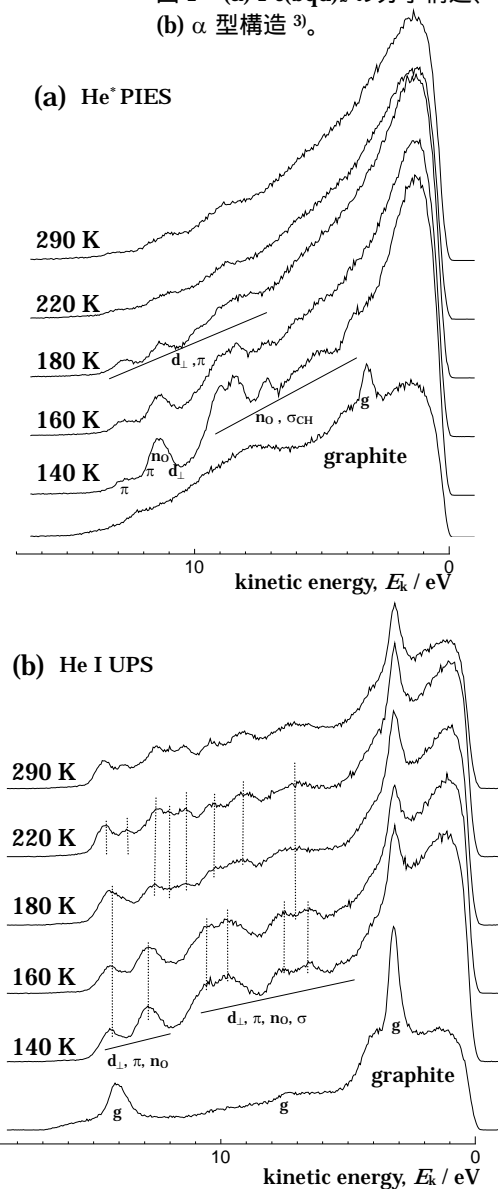


図2 グラファイト劈開面上のPt(bqd)₂極薄膜の(a) PIESと(b) UPSの基板温度依存性。

や σ_{CH} 軌道と優先的に相互作用していると考えられる。昇温により n_o 、 σ_{CH} バンドが弱くなるのに対して、分子面に垂直な方向に広がった π 軌道や d_{\perp} 性軌道に基づくバンドが強調され始め、180 K では後者が選択的に検出されるので、分子は flat-on 配向をとると考えられる。より高温では d_{\perp} 、 π バンドが弱くなるが、バンド g は痕跡程度しか検出されないため、分子は脱離せずに flat-on 配向を保持していると考えられる。

一方、UPS(図 2(b))では、グラファイトのバンド g の強い寄与が残るものの、 $Pt(bqd)_2$ のバンドが明瞭に観測され、その形状、位置、個数は基板温度の上昇とともに著しく変わる。この変化は昇温によって凝集構造に規則性が増大し、隣接分子間で d_{\perp} 軌道が効果的に相互作用して分裂することで系の電子構造が本質的に変化したことに基づくと考えられる。実際、220 K 以降の UPS は、2 つの分子を α 型構造の配置に保持して算出した状態密度と比較的よく対応することがわかった。さらに PIES の結果を考慮すると、flat-on 配向を保持した分子の一部が重なっていると考えられる。

$Pt(bqd)_2$ 極薄膜の STM 像を図 3 に示す。

140 K では直径約 20 nm の凝集体が観察されるが、200 K 付近からこれらが合体して成長し始め、コントラストの異なる 2 種類のドメイン I、II が形成される。さらに昇温するとドメイン II が成長する。図 4 に両ドメインの高分解能像を示した。ドメイン I では、 $Pt(bqd)_2$ の長軸と短軸の長さを反映した周期を確認できるため、flat-on 配向であると考えられる。PIES の結果とも矛盾しないこのような構造は今まで報告されていない。ドメイン II の STM 像は低バイアス(0.35 V)で走査して得られ、探針で分子をのけた形跡があることから、分子が重なった構造をとっていると考えられる。以上からドメイン II の構造モデルとして、層内で分子配列が揃い分子が平行に重なった構造、および、 α 型構造を考えている。図 4(b)でコントラストの異なるカラム(矢印)が観測されるのは、各モデル構造において、隣接カラムで分子の吸着サイトまたは面内方位が異なることが原因と思われる。今後、各モデル構造の妥当性を吟味したうえで、電子スペクトルの変化と計算結果を再検討したい。

【文献】1) M. M. Belombe, *J. Solid State Chem.*, **27** (1979) 389. 2) I. Shirotni, A. Kawamura, K. Suzuki, and W. Utsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64** (1991) 1607. 3) K. Takeda, I. Shirotni, C. Sekine, and K. Yakushi, *J. Phys.; Condens. Matter*, **12** (2000) L483.

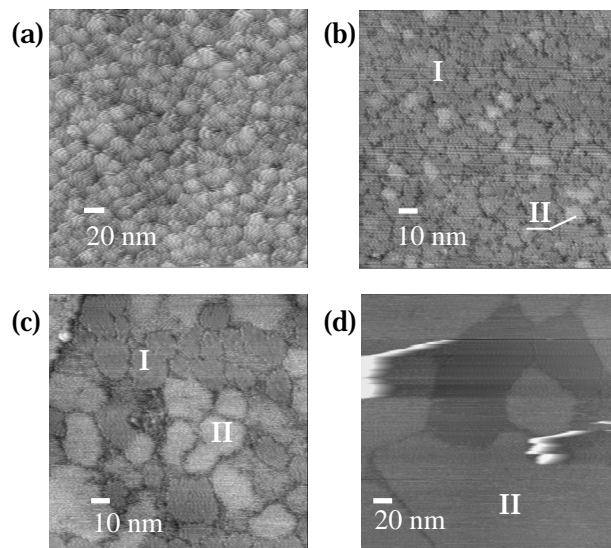


図 3 $Pt(bqd)_2$ 極薄膜の STM 像。(a) 140 K、バイアス電圧 $V=2.00$ V、トンネル電流 $I=0.20$ nA；(b) 200 K、 $V=1.30$ V、 $I=0.20$ nA；(c) 250 K、 $V=1.30$ V、 $I=0.20$ nA；(d) 285 K、 $V=1.30$ V、 $I=0.20$ nA。

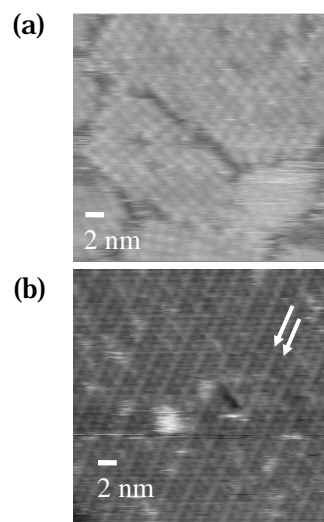


図 4 高分解能 STM 像。(a) 図 3 のドメイン I、250 K、 $V=1.30$ V、 $I=0.20$ nA；(b)ドメイン II、290 K、 $V=0.35$ V、 $I=0.30$ nA。