

MAES による Pt(111)上に吸着したチオール分子の局所電子分布

(東大院・総合文化) 小井出祐一, 青木 優, 増田 茂

【序】

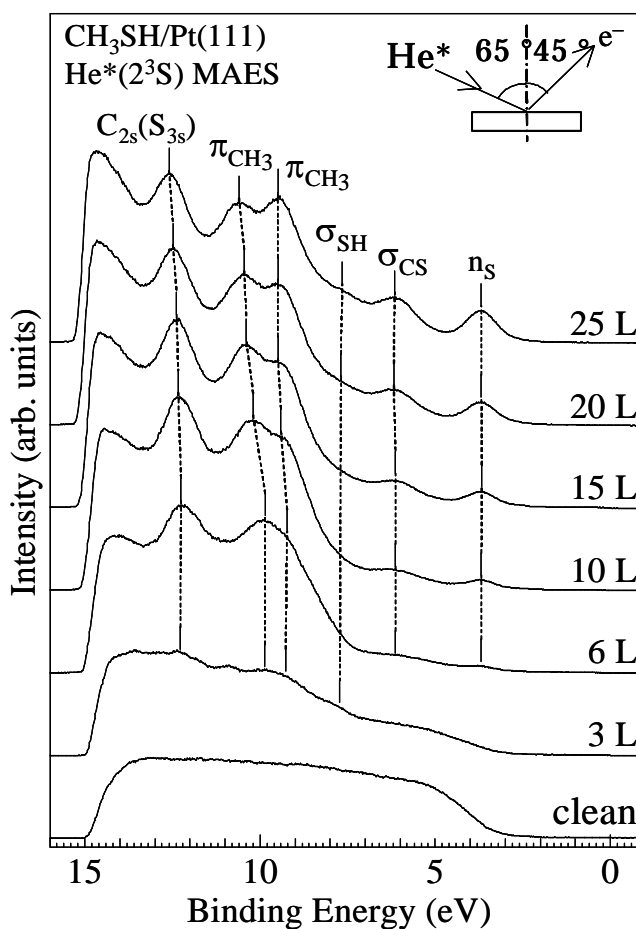
金属表面に結合したチオール分子は、自己組織化の観点のみならず、単分子電気伝導のモデル系としても注目されている[1]。金属電極に接合した分子の電気伝導は、電極や分子の特性だけでなく、電極と分子の接合部での局所的な電子状態、とりわけフェルミ準位近傍の電子状態に大きく依存する。本研究では、超高真空中で作製した Pt(111)とチオール分子(CH₃SH, C₂H₅SH, C₃H₇SH, C₆H₅SH)との相互作用を明らかにすることを目的として、準安定原子電子分光(MAES)[2]による実験的研究をおこなった。MAES では、He*(2³S)などの準安定原子が表面最外層で脱励起するため、吸着分子の電子状態を選択的に観測することができる。

【実験】

本実験では、既存の装置[3]に検出感度の高い高分解能半球型分析器(OMICRON, EA 125HR)および冷却能力の大きなクライオスタット(住友重工, RDK-205E)を新たに導入した。Pt(111)基板は Ar⁺スパッタリングと電子衝撃加熱(870 K)を繰り返して清浄化し、オージェ電子分光(AES)で評価した。クライオスタットで 55 K まで冷却した Pt 基板にチオール分子を暴露し、単分子吸着層と多分子凝縮層を作製した。MAES の測定には、He*(2³S, 19.82 eV)を励起源として用いた。

【結果と考察】

図 1 に Pt(111)基板を CH₃SH に暴露した際に得られた MAES の結果を示す。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。清浄面では、He*(2³S)は共鳴イオン化とオージェ中和の 2 段階過程で脱励起するが、吸着面や凝縮面ではペニングイオン化で脱励起する。得られた結果は以下のようにまとめることがで

図 1 Pt(111)-CH₃SH の MAES.

きる。

(1) 単分子層(6 L)のスペクトルにおいて、観測されたバンドのエネルギー間隔は気相の光電子バンドと良く対応していることから、 CH_3SH は分子状で吸着することがわかる。

(2) 暴露量が増えると、 CH_3 , $\text{C}_{2s}(\text{S}_{3s})$ バンドは高結合エネルギー側にシフトする。これは、基板の鏡像ポテンシャルによる終状態の安定化が膜厚とともに小さくなるからである。一方、S 原子の関与する、 n_s , CS , SH バンドはほとんどシフトしない。これは CH_3SH の S 原子と Pt 基板に化学結合が形成されるために、S 原子の関与する分子軌道が安定化し、終状態の効果を相殺するからと考えられる。

(3) 単分子層以下(3 L, 6 L)では、 CH_3 基に関わるバンド(CH_3)は強く、S 原子の関わるバンド(n_s , CS , SH)は非常に弱い。 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ は表面から真空側に染み出した軌道ほど有効に相互作用する。

従って、この結果は、 CH_3SH 分子が CH_3 を真空側に S を基板側にした配向をとることを示し、(2)の結果とも一致する。

(4) フェルミ準位近傍には吸着誘起のバンドが観測されず、フェルミ準位直下の局所電子密度は低い。これは理論計算の結果[4]と一致する。

図2に Pt(111)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ 系の MAES の結果を示す。多分子層では、気相スペクトルに対応したバンドが観測され、低結合エネルギー領域の3つのバンドは軌道に帰属することができる。一方、単分子層では一般にバンド幅が広く、バンドが分離して観測されていない。これは $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ 分子の化学吸着に伴って価電子状態が大きく変化することを示す。またフェルミ準位近傍には、多分子層では見られない構造が出現していることがわかる。この構造の帰属については現在検討中である。

講演では、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ および $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ との比較についても述べる予定である。

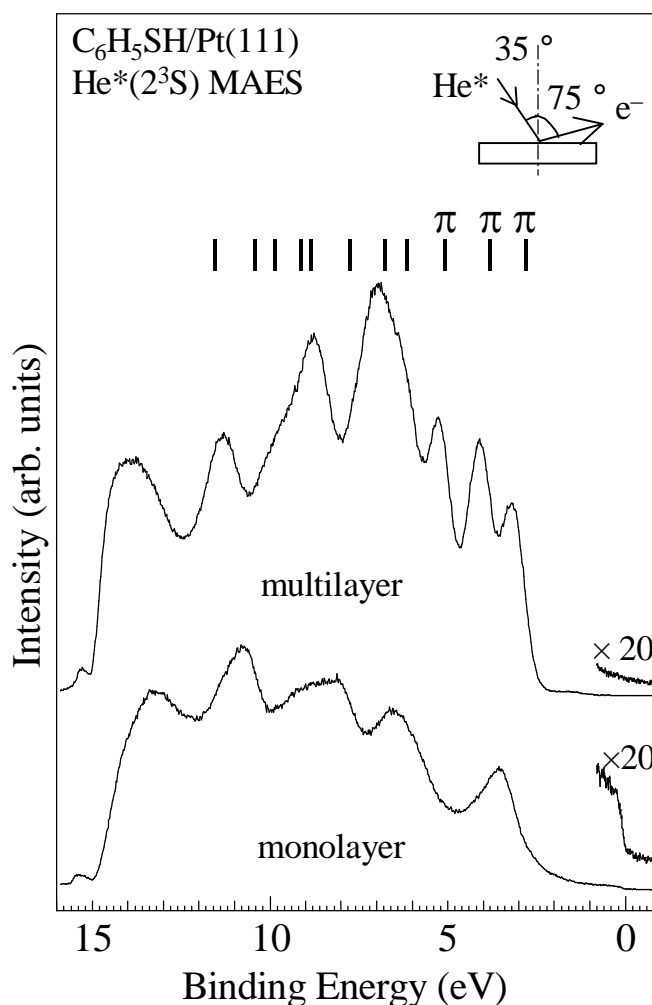


図2 Pt(111)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ の MAES.

[References]

- [1] M. A. REED, C. Zohu, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science*, **278**, 252 (1997).
- [2] Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, *Chem. Rev.*, **97** 1897 (1997).
- [3] M. Aoki, Y. Ohashi, S. Masuda, S. Ojima, N. Ueno, *J. Chem. Phys.*, **122**, 194508 (2005).
- [4] Massimiliano Di Ventra, Norton D. Lang, *Phys. Rev.* **B65**, 045402 (2001).