

機関番号：12601

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2009

課題番号：17069007

研究課題名（和文）分子-電極接合系の準安定原子電子分光

研究課題名（英文）Local electronic states at molecule-metal interfaces studied by metastable atom electron spectroscopy

研究代表者

増田 茂 (MASUDA SHIGERU)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：50173745

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属に接合した分子の電子状態、特にフェルミ準位近傍に誘起される電子状態を準安定原子電子分光などによって計測し、単分子電気伝導との関係を明らかにすることを目的とした。典型的な有機-金属接合系を取り上げ、電子分光実験および第一原理計算から、接合界面の電子状態には、金属波動関数が分子内部で急激に減衰するタイプと分子内部にも伝搬するタイプがあり、この漸近特性がナノリンク系の伝導現象に決定的な役割を果たすことを示した。

研究成果の概要（英文）：Electron emission spectra resulting from thermal collision of metastable atoms with organic molecules on transition-metal surfaces were observed to characterize the local electronic properties at the organic-metal interfaces and to clarify the relation to electric conductivities in molecular junctions. Based on the experimental data and first-principles calculations, we showed that the interface electronic states near the Fermi level are classified into damping and propagating types depending on asymptotic behavior of metallic wave functions. It was also shown that such a new characterization correlates closely to transport properties in nanolink systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	25,200,000	0	25,200,000
2006年度	28,200,000	0	28,200,000
2007年度	31,600,000	0	31,600,000
2008年度	24,900,000	0	24,900,000
2009年度	10,400,000	0	10,400,000
総計	120,300,000	0	120,300,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：ナノコンタクト, 表面・界面, 物性実験, 電子分光, 準安定原子ビーム

## 1. 研究開始当初の背景

分子が金属基板に化学結合すると、分子には新しい電子準位が形成される。このような吸着誘起準位は分子-金属間の軌道混成によって生じ、往々にして金属基板のフェルミ準位近傍に出現するので、金属-分子-金属架橋系の電気伝導特性に決定的な役割を果たす。したがって、

金属-分子-金属架橋系の伝導現象を理解し予測するためには、電子状態の実験的情報が不可欠であり、その系統的な計測・解析を早急に行う必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では下記の2課題に取り組む。

(1) 分子-金属接合系の電子状態, 特にフェルミ準位近傍に現れる化学吸着誘起の電子状態を, 申請者らが開発を進めてきた準安定原子電子分光(MAES)によって明らかにする. この方法で用いる  $\text{He}^*(2^3\text{S})$  など希ガス準安定原子は衝突領域で局所的に脱励起するため, 金属基板上の分子の電子状態(結合エネルギーや状態密度, 波動関数の空間分布)を選択的に観測することができる.

(2) 金属に化学結合した分子は孤立分子とは異なった電子状態をもつので, 孤立系にはない様々な電氣的・磁氣的特性が現れる. 電場・磁場・光などの外部刺激に対して, 可逆的に応答する金属-分子接合系を探索し, その微視的機構を明らかにする. またこのような可逆的応答をエレクトロニクス機能(スイッチング機能やメモリー機能など)に活用することを目指す.

### 3. 研究の方法

本研究の眼目は実験手法として, 上述の MAES を最大限に活用することであり, 以下の具体的な系を取り上げる.

#### (1) 分子-金属接合系の電子状態計測

##### ① アルカンチオール-Pt(111)系

金属電極に架橋されたアルカンチオール系の電気伝導に関する報告があり, 伝導度が電極(Ag, Pt, Au)によって2桁以上変化することやアルキル鎖の鎖長とともに指数関数的に減少することが知られている. このような結果と界面電子状態の関係を明らかにする.

##### ② ベンゼンチオール-Pt(111), Au(111)系

金電極に架橋されたベンゼンチオール系は単分子電気伝導実験の典型であり, 多くの実験的・理論的研究がある. 標記の界面電子状態を MAES や紫外光電子分光(UPS)で系統的に調べ, 第一原理計算と比較する.

##### ③ $\text{C}_{60}$ -Pt(111)系

白金電極に架橋された  $\text{C}_{60}$  系はゼロバイアスにおける伝導度が  $\sim 0.7 G_0$  と極めて大きな値をもつことが知られており, 界面電子状態との関係を調べる.

#### (2) 可逆的に応答する有機-金属系の探索

##### ① ジクロロエタン-Pt(111)系

外部刺激に対する応答, とりわけ回転異性化を高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS)や MAES で調べる.

### 4. 研究成果

#### (1) 主な研究成果

#### ① 分子-金属接合系の電子状態計測

まず Pt(111)基板上に接合した非共役系のアルカンチオール  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{SH}$  ( $n=1, 2, 3$ )では, 以下のことが実験で明らかとなった. (i) 基板上でチオレート  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{S}$  が生成し, 単分子層を形成する. (ii) S 3p-Pt 5d 間の相互作用により, 化学吸着誘起準位(CIGS)がフェルミ準位近傍に出現する. (iii) このような CIGS は S-Pt 界面に局在しており, アルキル鎖で急速に減衰する. この結果は第一原理計算とよく対応し, S 端では金属的な電子構造をとるものの, アルキル鎖では絶縁体的な電子構造をとることが示された. このような描像は架橋系の電気伝導度の結果ともよく対応する.

Pt(111)や Au(111)基板上に接合した共役系のベンゼンチオール  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  では, 以下のことが MAES で明らかとなった. (i) 基板上でチオレート  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$  が生成し, 単分子層を形成する. (ii) S 3p-Pt 5d 間の相互作用により, 化学吸着誘起準位(CIGS)がフェルミ準位近傍に出現する. (iii) アルカンチオールの場合と同様に, このような CIGS は S-Pt 界面に局在し, ベンゼン環内で速やかに減衰する. この結果はベンゼン  $\pi$ -S 3p 間共役が消失するためであり, 第一原理計算からも確かめられた. 孤立分子が  $\pi$ 共役系であったとしても, 化学吸着によって  $\pi$ 電子の局在化が生じ, それが架橋系(特に金電極で架橋された系)の低電気伝導度の要因になっているのである.

Pt(111)に接合した  $\text{C}_{60}$  では, CIGS がフェルミ準位に形成され,  $\text{C}_{60}$  全体に広がっていることが明らかになった. 言い換えれば,  $\text{C}_{60}$  は金属波動関数のよい "mediator" となり, 分子全体が金属的電子構造をとる. この特徴は, 白金電極に架橋された  $\text{C}_{60}$  系の伝導度が  $\sim 0.7 G_0$  と極めて大きな値をもつこととよく対応する.

以上のような系統的な実験・理論解析を通して, 有機-金属界面の電子状態を, 金属の波動関数の漸近特性という新しい観点から特徴付けることができた. つまり, 化学吸着誘起準位には金属波動関数が分子内部で急速に減衰するタイプと分子内部まで伝搬するタイプがあり, これが接合分子の電氣的性質を支配する.

#### ② 外部刺激に応答有機-金属系の探索

Pt(111)に接合したジクロロエタンを HREELS や MAES で測定した結果, 基板温度によっての回転異性化が起ることを見出した.

#### (2) 研究成果の位置付けとインパクト

上記の研究成果は、国内外の学会で発表するとともに、学術論文として公表した。前者では、国際会議(Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science, Italy, 2009)での招待講演の対象となった。また日本化学会関東支部主催の講演会「有機-金属界面と電子状態」(東京, 2010)を開催し、増田自身も講演した。後者では、主たる成果を Invited review paper (*Appl. Surf. Sci.* **256**, 4054-4064 (2010))として公表することができた。

### (3) 今後の展望など

本研究では、実験面は増田グループで行ったが、理論計算は森川グループ(大阪大)との緊密な協力によるものであり、木ログループ(東工大)による伝導測定も大きな推進力となった。本研究の主眼は電子状態観測にあるが、理論面や物性測定への波及効果は大きいものと期待される。また、有機-金属界面の電子状態に関する基本的枠組みは review paper としてまとめることができたので、これを踏まえたさらなる展開が期待される。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① S. Masuda, Gap states at organic-metal interfaces: A combined spectroscopic and theoretical study. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 2010, 4054-4065. 査読あり
- ② T. Sakurai, S. Toyoshima, H. Kitazume, S. Masuda, H. Kato, K. Akimoto, Influence of gap states on electrical properties at interface between bathocuproine and various types of metals. *J. Appl. Phys.* **107**, 2010, 043707. 査読あり
- ③ M. Sogo, Y. Sakamoto, M. Aoki, S. Masuda, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, C<sub>60</sub> adsorbed on platinum surface: A good mediator of metal wave function. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2010, 3504-3506. 査読あり
- ④ S. Masuda, K. Sasaki, M. Sogo, M. Aoki, Y. Morikawa, Electron emission spectra of thermal collisions of He metastable atoms with Au(111) and Pt(111) surfaces: Evidence for Penning ionization. *Phys. Rev. A* **80**, 2009, 040901(R) (1-4). 査読あり
- ⑤ M. Aoki, S. Toyoshima, T. Kamada, M. Sogo, S. Masuda, T. Sakurai, K. Akimoto, Level

alignment of gap state at organic-metal interface. *J. Appl. Phys.* **106**, 2009, 043715(1-4). 査読あり

- ⑥ T. Kamada, M. Sogo, M. Aoki, S. Masuda, Mesoscopic pattern formation during initial oxidation of Ni(111) observed by electron emission microscopy. *Surf. Sci.* **602**, 2008, 724-732. 査読あり
- ⑦ S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki, Y. Morikawa, Local electronic properties induced at the molecule-metal interface. *J. Phys. Chem. C* **111**, 2007, 11747-11750. 査読あり
- ⑧ M. Sogo, T. Kamada, M. Aoki, S. Masuda, Initial oxidation of Ni(111) observed by electron emission microscopy: PEEM and MEEM. *Surf. Sci.* **601**, 2007, 3988-3991. 査読あり
- ⑨ M. Aoki, Y. Koide, S. Masuda, Local electronic structure of alkanethiol on Pt(111) studied by metastable atom electron spectroscopy. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156-158**, 2007, 383-386. 査読あり
- ⑩ 増田茂, 準安定原子電子分光による表面最外層の観測, *真空*, **48**, 2005, 409-414.
- ⑪ M. Aoki, Y. Ohashi, S. Masuda, S. Ojima, N. Ueno, Stereochemistry of 1,2-dichloroethane adsorbed on Pt(111), *J. Chem. Phys.* **122**, 2005, 194508(1-10). 査読あり

[学会発表] (計 53 件)

1. 青木 優, 増田 茂, 佐々木恵太, 十河真生, 森川良忠, Au(111)表面におけるHe\*の脱励起過程, 日本物理学会第65年次大会, 2010年3月21日, 岡山.
2. 牛山翔太, 十河真生, 青木 優, 首藤健一, 増田 茂, チオフェン-Pt(111)吸着系の局所電子状態, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26日, 大阪.
3. M. Aoki, S. Toyoshima, T. Kamada, M. Sogo, S. Masuda, T. Sakurai, K. Akimoto, Characterization of gap states at organic-metal interface. The 5th edition of the international workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces, 26 Jan. 2010, Chiba.
4. 十河真生, 坂本雄一, 青木 優, 増田 茂, 柳澤 将, 森川良忠, C<sub>60</sub>-Pt(111)系における金属波動関数の漸近特性. 第3回分子科学討論会, 2009年9月22日, 名古屋.
5. S. Masuda, Local electronic properties at organic-metal interface: A combined

spectroscopic and theoretical study. Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2009, Nov. 2009, Florence.

6. S. Masuda, K. Sasaki, M. Sogo, M. Aoki, Y. Morikawa, Deexcitation process of helium metastable atoms on gold surface. 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, 6 Oct. 2009, Nara.
7. M. Aoki, K. Sasaki, T. Kamada, S. Masuda, Local electronic states at organic-metal interface: Benzenethiol on Pt(111) and Au(111). 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, 6 Oct. 2009, Nara.
8. S. Masuda, K. Sasaki, M. Sogo, M. Aoki, Y. Morikawa, Penning ionization on gold surface. The 26th European Conference on Surface Science, 4 Sep. 2009, Parma.
9. M. Aoki, M. Sogo, Y. Sakamoto, S. Masuda, S. Yanagisawa, Y. Morikawa,  $C_{60}$  adsorbed on platinum surface: An excellent mediator of wave function. The 26th European Conference on Surface Science, 31 Aug. 2009, Parma.
10. T. Sakurai, S. Toyoshima, M. Aoki, T. Taima, Y. Yoshida, H. Kato, S. Masuda, K. Akimoto, Influence of electronic structure of bathocuproine/metal interface on performance of organic photovoltaic cells. The 26th European Conference on Surface Science, 31 Aug. 2009, Parma.
11. 青木 優, 豊島 晋, 鎌田豊弘, 十河真生, 増田 茂, 櫻井岳暁, 秋本克洋, 有機-金属系におけるギャップ準位の形成と電子準位接続. 日本化学会第 89 回春季年会, 2009 年 3 月 28 日, 船橋.
12. M. Sogo, Y. Sakamoto, M. Aoki, S. Masuda, Local electronic states of potassium-deposited organic films. The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 12 Nov. 2008, Tokyo.
13. M. Aoki, T. Kamada, K. Sasaki, S. Masuda, Y. Morikawa, Local electronic properties at benzenethiol-Pt(111) junction. The 4th Vacuum and Surface Science conference of Asia and Australia, 31 Oct. 2008, Matsue.
14. 十河真生, 坂本雄一, 青木 優, 増田 茂, 金属表面上におけるカリウム-ベンゼン系の電子状態. 第2回分子科学討論会, 2008年9月26日, 福岡.
15. 坂本雄一, 十河真生, 青木 優, 増田 茂,

$C_{60}$ 薄膜へのK原子の熱拡散と価電子状態. 第2回分子科学討論会, 2008年9月27日, 福岡.

16. 青木 優, 豊島 晋, 鎌田豊弘, 十河真生, 増田 茂, 櫻井岳暁, 秋本克洋, フェナントロリン誘導体-金属界面の局所電子状態の観測. 第2回分子科学討論会, 2008年9月27日, 福岡.
17. S. Masuda, S. Toyoshima, T. Kamada, M. Sogo, M. Aoki, T. Sakurai, K. Akimoto, Direct observation of local electronic states at organic-metal interface. The 25th European Conference on Surface Science, 30 Jul. 2008, Liverpool.
18. M. Aoki, T. Kamada, K. Sasaki, S. Masuda, Y. Morikawa, Local electronic properties at molecule-metal interface: Benzenethiol on Pt(111). The 25th European Conference on Surface Science, 30 Jul. 2008, Liverpool.
19. M. Sogo, Y. Sakamoto, M. Aoki, S. Masuda, Potassium-benzene interaction on Pt(111). The 25th European Conference on Surface Science, 30 Jul. 2008, Liverpool.
20. 豊島 晋, 櫻井岳暁, 鎌田豊弘, 十河真生, 青木 優, 増田 茂, 秋本克洋, 準安定原子電子分光によるバソクプロイン/金属界面の電子状態の観測. 第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年3月28日, 船橋.
21. 青木 優, 鎌田豊弘, 佐々木恵太, 増田 茂, 森川良忠, 分子-金属界面における局所電子状態: $C_6H_5SH$ ,  $C_6H_5SeH/Pt(111)$ . 日本物理学会第63年次大会, 2008年3月25日, 大阪.
22. 十河真生, 坂本雄一, 青木 優, 増田 茂, アルカリ金属表面とベンゼンの相互作用. 日本物理学会第63年次大会, 2008年3月26日, 大阪.
23. 十河真生, 佐々木恵太, 青木 優, 増田 茂, Pt(111)表面上に蒸着したフェロセンの価電子状態. 第27回表面科学講演大会, 2007年11月2日, 東京.
24. 青木 優, 小井出祐一, 増田 茂, 森川良忠, Pt(111)-アルカンチオール系における吸着誘起準位. 日本物理学会第62年次大会, 2007年9月22日, 札幌.
25. 鎌田豊弘, 佐々木恵太, 青木 優, 増田 茂, Pt(111)表面に吸着した  $C_6H_5R(R=H, SH, SeH)$ の界面電子状態. 第1回分子科学討論会, 2007年9月27日, 仙台.
26. 十河真生, 佐々木恵太, 青木 優, 増田 茂, Pt(111)表面におけるメタロセンの電子状態. 第1回分子科学討論会, 2007年9月26日, 仙

台.

27. S. Masuda, Local electronic properties induced at the molecule-metal interface. The international workshop on Electron transport through a linked molecule in nano-scale, 18 Aug. 2007, Tokyo.

28. S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki, Y. Morikawa, Direct observation of interface states of alkanethiols on Pt(111) by metastable atom electron spectroscopy. 13th International Conference on Solid Surfaces, Jul. 2007, Stockholm.

29. 青木 優, 小井出祐一, 増田 茂, 森川良忠, Pt(111)-アルカンチオール吸着系の局所電子状態. 日本化学会第 87 春季年会, 2007 年 3 月 27 日, 吹田.

30. 十河真生, 鎌田豊弘, 青木 優, 増田 茂, 電子放射顕微鏡による Ni(111)初期酸化過程の観測. 日本物理学会 2006 年秋季大会, 2006 年 9 月 24 日, 千葉.

31. 小井出祐一, 青木 優, 増田 茂, 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. 分子構造総合討論会 2006, 2006 年 9 月 23 日, 静岡.

32. 中川 亮, 解良 聡, 青木 優, 増田 茂, 上野信雄, ペニングイオン化電子分光を用いた気相状態における DNA 塩基の電子状態. 分子構造総合討論会 2006, 2006 年 9 月 23 日, 静岡.

33. M. Sogo, T. Kamada, M. Aoki, S. Masuda, Initial oxidation of Ni(111) observed by electron emission microscopy: PEEM and MEEM. 24th European Conference on Surface Science, 7 Sep. 2006, Paris.

34. M. Aoki, Y. Koide, and S. Masuda, Local electronic structure of alkane thiol on Pt(111) studied by MAES. 10th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, 29 Aug. 2006, Foz do Iguaçu, Brazil.

35. 増田 茂, 準安定原子をプローブとする表面解析. 先端科学計測研究センターシンポジウム「光・粒子精密計測法の新展開」2006 年 6 月, 東京.

36. 十河真生, 鎌田豊弘, 青木 優, 増田 茂, 準安定電子放射顕微鏡の開発とNi(111)初期酸化への適用. 第25回表面科学講演大会, 2005年11月17日, 大宮.

37. M. Sogo, T. Kamada, M. Aoki, S. Masuda, Development of metastable electron emission

microscope and its application to initial oxidation of Ni(111). The 4th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 15 Nov. 2005, Omiya.

〔図書〕(計 1 件)

増田 茂, 丸善、表面物性工学ハンドブック 第 2 版, 小間篤, 青野正和, 石橋幸治, 塚田捷, 常行真司, 長谷川修司, 八木克道, 吉信淳 編, 2007, 232-236.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

増田 茂 (MASUDA SHIGERU)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授  
研究者番号: 50173745

### (2) 研究分担者

青木 優 (AOKI MASARU)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教  
研究者番号: 50302823