

論文の内容の要旨

論文題目 Spectroscopic studies of donor molecules on the Pt(111) flat and step surfaces

(Pt(111)平滑および階段状表面のドナー分子に関する分光学的研究)

氏 名 清 水 皇

1. 緒言

ドナー性分子は、基底状態における最高被占軌道 (HOMO) のエネルギーレベルが比較的高いので、電子を放出しやすく酸化されやすい性質を示す。ドナー性を有する物質は、一酸化炭素 (CO)、アンモニア (NH₃) 等の無機物質、Tetrathiafulvalene (TTF)、Tetrathianaphthacene (TTN) 等の有機 7 π 電子系、半導体のドーパントである 15 および 16 族元素などが挙げられる。

固体表面において吸着分子がドナーとして作用するためには、分子の HOMO 準位が固体のフェルミ準位よりも相対的に高い位置に存在することが原則であり、この時 HOMO からの電子移動が可能となる。すなわち、電荷移動自由エネルギー変化が負でなければならない。しかし、実在の系はこうした単純な描像で記述できない事も多い。例えば、CO/遷移金属系では、2 π^* 軌道への基板 d 電子の逆供与が同時に生じる(Blyholder モデル)[1]。また、有機分子吸着系では、分子構造が柔軟で、場合によっては反応性の高い置換基を有するため、固体表面ではその電子状態や構造は容易に変調され得る。よって、分子の吸着状態と共に電子状態を観測し、電荷移動状態を議論することが重要となる。

本研究では、Pt(997)表面における CO と TTF の吸着状態と電子状態について調べた。CO 吸着系に関しては、放射光を用いた高分解能 X 線光電子分光法 (HR-XPS)、TTF に関しては、赤外反射吸収分光法 (IRAS)、高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS)、走査トンネル顕微鏡 (STM)、および HR-XPS を用いて研究を行った。これらの結果に基づいて、化学的に活性な Pt 表面上における一般的なドナー分子の吸着挙動を解明することを目的とした。

CO については、既に過去の研究から表面吸着系に対して多くの知見が得られているが、Pt(997)表面では内殻の電子状態に関する報告例がないため、HR-XPS を用いて、分子と基板双方の視点から電子状態を明らかにした。また、その結果に基づいて、CO-Pt 基板間の電荷移動機構および電荷移動状態の CO 被覆率依存性について考察した。

TTF 吸着系については Cu(111) および Au(111)表面を除いて実験的報告がない[2,3]。後者に関しては、単純な電子移動モデルから一価未満の TTF カチオンが生成することが示唆されている。化学的に活性な遷移金属である Pt 表面においても同様に TTF カチオン生成するのか、あるいは分子構造が変調された吸着種が観測されるのかは非常に興味深い。結果として、本研究では Pt 表面上の TTF 単層飽和膜中に 5 種類の TTF 吸着種が存在することを見出した。それらの、電荷移動状態を様々な分光学的証拠に基づいて考察した。

2. 実験

実験は全て超高真空中 ($\sim 1 \times 10^{-8}$ Pa) で行った。Pt(997)表面は、Ne⁺イオンスパッタリング、1120 K でのアニールを繰り返す行うことで清浄化した。気体 CO はパルスバルブを用いて 1.0 Torr の

定圧で導入した。手製の K-cell を用いて TTF を蒸着した。HR-XPS 測定は KEK-PF の BL 13 で行った ($h\nu = 400 \text{ eV}$, 220 eV , 130 eV)。EELS 測定は $E_p = 4.99 \text{ eV}$ 、入射角 60° で行った。IRAS 測定は p 偏向の赤外光を基板表面で反射させて行った。STM 測定は、NaOHaq で電解研磨した W チップを用いて行った。探針は超高真空内に導入後、電子衝撃加熱し清浄化した。CO/Pt(997)系の吸着および XPS 測定は室温または 200 K で行った。TTF/Pt 系に関しては全て室温で行った。

3. 結果と考察

(1) CO/Pt(997)

Figure 1 (a)-(d) に 4 種類の被覆率における C 1s normal emission XPS スペクトルを示す。

0.45 ML CO/Pt(997)では、 285.91 eV 、 286.24 eV 、 286.64 eV に 3 つのピークが観測された (Fig. 1 (a))。これらは、terrace-bridge、step-on-top、terrace-on-top サイトの CO に帰属される。この状態から 310 K まで加熱すると、terrace-bridge CO のみが脱離した状態になる (Fig. 1 (d), 0.065 ML)。被覆率 0.31 ML においても、0.45 ML の場合と同様に 3 つのピークが存在する。この状態から 400 K まで加熱すると、step-on-top CO のみが表面に残る (Fig. 1 (c), 0.028 ML)。

被覆率 0.45 ML は $c(4 \times 2)$ CO/Pt(997)の構造モデルから求められる被覆率 0.46 ML とよく一致する。また被覆率 0.028 ML は、step に CO が飽和吸着する場合 (Pt 2 原子毎に CO 1 分子が吸着) の被覆率 0.058 ML のおよそ半分であるので、平均して step Pt 原子 4 個に CO が 1 分子吸着する吸着モデルが得られる。

Figure 1 における各ピークのエネルギー位置は各被覆率で若干異なる。step-on-top および terrace-on-top CO のピーク位置を被覆率に対してプロットしたものを、Figure 2 に示す。step 成分に関しては、 $\sim 0.1 \text{ ML}$ 以下では高束縛エネルギー側にシフトし、 $\sim 0.1 \text{ ML}$ 以上では低束縛エネルギー側にシフトした。terrace-on-top 成分も、step 成分に類似した傾向を示した。高束縛/低束縛エネルギー側へのシフトは、元の電子状態からの電子の減少/増加を意味している。故に、被覆率に応じて、CO-Pt 基板間の電荷移動状態が変化していることが分かる。さらに、Blyholder モデルに基づいて考察すると、 $\sim 0.1 \text{ ML}$ 以下では電子供与の増加や電子逆供与の減少が、 $\sim 0.1 \text{ ML}$ 以上では電子供与の減少や電子逆供与の増加が生じる可能性がある。

一方、過去の CO/Pt(997)系に関する IRAS スペクトルから、CO 伸縮振動モードは被覆率に対して一様なブルーシフトを示すことが分かっている[4]。このことは、CO 結合の結合次数が被覆率と共に増加することを示唆している。

C 1s スペクトルと IRAS スペクトルからの情報および結合次数の定義(=(結合性軌道の電子数-反結合性軌道の電子数)/2)に基づくと、 $\sim 0.1 \text{ ML}$ 以下では逆供与の減少が、 $\sim 0.1 \text{ ML}$ 以上では供与の減少が起きていると結論づけられる。

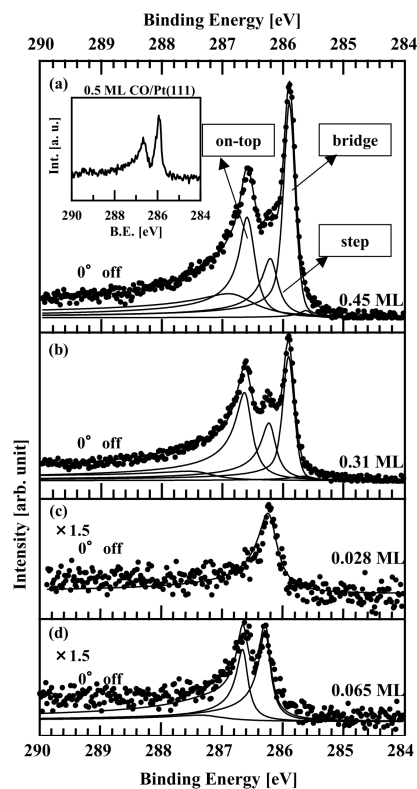


Figure 1. Coverage dependence of C 1s normal emission spectra of CO/Pt(997).

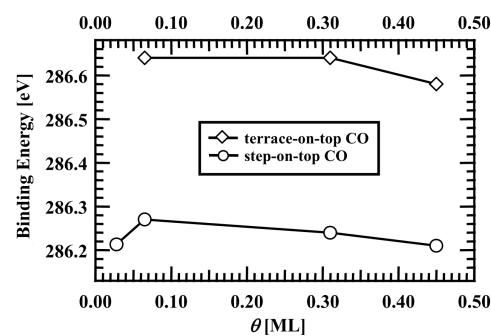


Figure 2. the binding energy shift as a function of CO coverage (θ).

次に、C 1s スペクトルと同時に測定された Pt 4f スペクトルを Figure 3 に示す。清浄表面 (Fig. 3 (a)) では、71.1 eV、70.8 eV、70.6 eV にそれぞれ bulk、surface-terrace および surface-step のピークが観測される。CO が吸着すると、それらの surface 成分は高束縛エネルギー側へシフトする。これは、電子逆供与が供与に比べて相対的に多いことを意味する。0.028 ML では、1 種類のシフトしたピークが観測された。C 1s スペクトルとの対応から、このピークは step-on-top サイト Pt 原子に帰属される。最終的に 0.45 ML では、さらに 2 種類のシフトしたピークが観測された。これらは、各吸着サイト (terrace-on-top, -bridge) の Pt 原子に帰属される。

step-on-top および terrace-on-top ピークの被覆率シフト傾向は、Fig. 2 における C 1s スペクトルの場合と全く逆である。これは、各吸着サイトの近傍で、CO 分子と Pt 原子間における電荷移動が生じることを示唆している。但し、0.028 ML においては、清浄表面に比べて surface-terrace 成分の強度が明らかに減少している。このため、step-on-top サイトの CO には周りの terrace からも電子が逆供与されている可能性がある。

本研究では、一連の C 1s および Pt 4f XPS スペクトルから、step サイトに吸着した CO 分子の電荷移動機構が明らかになった。基本的に、Pt は CO に対しての見かけのドナー (逆供与が相対的に多い)、CO は Pt に対しての見かけのアクセプターとして振舞うが、その電荷移動量は被覆率に応じて常に変化している。

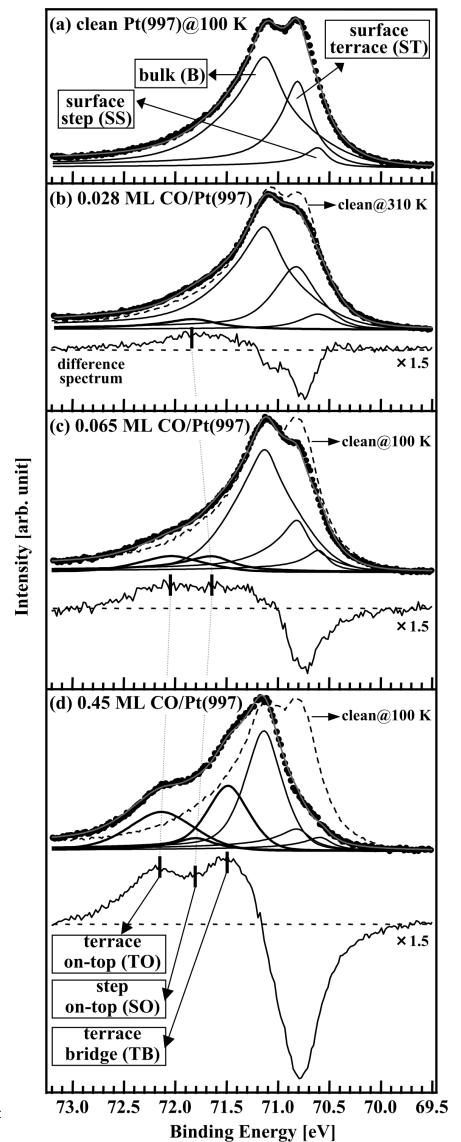


Figure 3. Coverage dependence of Pt 4f normal emission spectra of CO/Pt(997).

(2) TTF/Pt(997), Pt(111)

Figure 4 に Pt(997) 表面上に 300K で TTF を吸着させた場合の HREELS の蒸着時間依存性を示す。ここでは、C-H、C-C (C=C)、Pt-C 伸縮振動モードに注目する。蒸着時間 3 s では、 ν C-H が 2925 cm^{-1} 、 ν C-C が 1320 cm^{-1} に観測される。これらは、TTF の C=C 二重結合 (C sp^2 混成状態) が、Pt(997) 表面に吸着することによって C-C 単結合 (C sp^3) に再混成されたことを示している。また、 ν Pt-C が 355 cm^{-1} に観測されることから、この再混成は、基板 Pt 原子と TTF の C 原子間の共有結合形成に由来することが分かる。

蒸着時間 10 s では ν C-C が 1320 および 1380 cm^{-1} に分裂して観測される。一方、 ν C-H は依然シングルピークである。この結果は、TTF の中央 C=C と基板間の相互作用が末端 C=C よりも低下した成分も表面上に存在する事を示している。単層飽和膜 ($\equiv 1 \text{ ML}$) では、低被覆率で観測された振動モードに加えて、 ν C=C および ν C-H (sp^2 成分) も観測される。このことから、基板と反応していない成分が含まれることが分かる。また、低被覆率領域で IRAS スペクトルを測定すると、

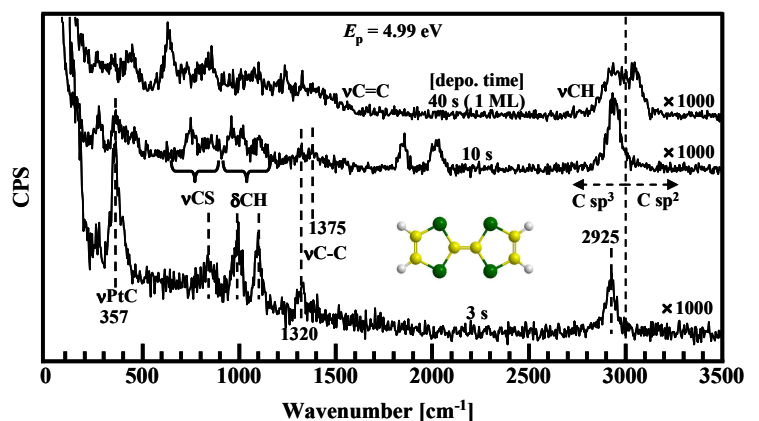


Figure 4. Coverage dependence of HREELS spectra of TTF/Pt(997). A molecular structure in this figure shows TTF.

面内モードが観測されないことから、最初は flat-lying に配向している再混成種が生成することが分かった。一方、1 ML TTF/Pt(997)に関する IRAS スペクトルには、様々な面内モードが観測されたので、被覆率と共に tilt 配向した再混成種が増加する

Figure 5 (a)に 1 ML TTF における S 2p スペクトルを示す。デコンボリューション解析によって、このスペクトル中には 4 種類の成分が含まれることが分かった。各成分の S 2p_{3/2} ピーク位置は、162.10、162.66、163.43、164.01 eV である。また、硫黄を含む分子吸着系で、~164 eV より低束縛エネルギー側に S 2p ピークが観測される場合、一般には金属-硫黄共有結合が認められる[2]。よって本研究においては 3 種類の Pt-S 共有結合の生成が示唆される。Figure 5 (b)に硫黄原子 1 個当りの原子電荷の変化量と S 2p_{3/2} ピーク位置の相関を示す。ここから、高束縛エネルギー側の 1 成分は電子を奪われた状態にあることが分かる。これは TTF がドナーとして作用する場合があることを示している。しかし、ピーク強度から、その生成量極めて少ないと言える。一方、低束縛エネルギー側の 3 つの硫黄成分は電子を供与された状態にあることが分かる。例えば、162.10 eV に観測された Pt-S 結合成分では、-0.24 個の電子が Pt から S に与えられている。

HREEL、IRAS および S 2p XPS の結果から、本研究では以下に示す 5 種類の吸着モデルを考案した (Figure 6)。

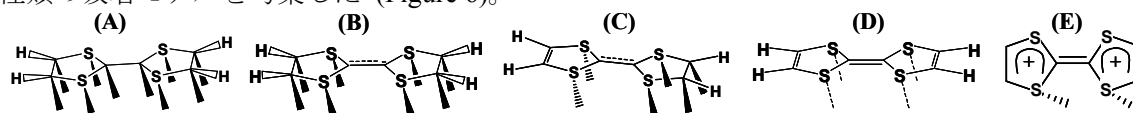


Figure 6. Adsorption models of TTF on Pt(997).

これらの構造の妥当性は、TTF/Pt(997)についての C 1s XPS スペクトルを詳細に解析することによって確認された。また、/Pt(111) flat 面に吸着した TTF に関する実験との比較から、構造(A)は、step 面で生成しやすいことも明らかになった。発表時には、5 種類の吸着種の妥当性、生成割合、それらの正味の電荷量について詳しく議論する。また、Pt 4f XPS スペクトルや STM 像などの結果も交えて、step 近傍における詳細な吸着構造についても説明したい。

4. まとめ

本研究では、HR-XPS、HREELS、IRAS、STM を用いて、Pt(997)表面上における CO や TTF 共有状態と電子状態について研究した。CO/Pt(997)系では、C 1s および Pt 4f の高分解能 XPS 測定では、吸着分子と同様に吸着サイトも変調を受け内殻の電子状態に反映される事が分かった。また、step-on-top CO の電荷移動状態は被覆率と共に常に変化することが明らかになった。TTF/Pt 系に関しては、Pt 基板上において、TTF 分子骨格中の炭素原子や硫黄原子は Pt-C および Pt-S 共有結合を形成し、再混成されることが分かった。Pt-S 結合の中の電子は硫黄原子上に局在しており、再混成種は負に帯電することが分かった。化学的に活性な金属表面では、単純なドナー・アクセプターという概念は適用できない。吸着種-基板間に形成される化学結合中の電子の偏りを調べた上で、電荷移動状態を吸着系別に考察することが重要である。

[1] G. Kresse et al., Phys. Rev. B **68**, 073401 (2003). [2] J. Fraxedas et al., J. Phys. Chem. C **115**, 18640 (2011). [3] Y. Wang et al., J. Phys. Chem. A **115**, 13080 (2011). [4] J. Yoshinobu et al., Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 248031.

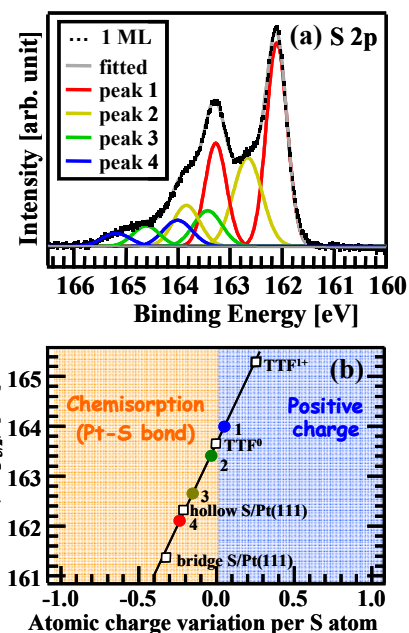


Figure 5. (a) S 2p spectrum of 1 ML TTF/Pt(997). (b) Binding energy of S 2p_{3/2} as a function of atomic charge variation per S atom.