

最近、機能性有機分子と金属との相互作用に関する研究が、基礎・応用双方から盛んに行われている。その背景には、有機半導体を素材にした発光素子、有機薄膜太陽電池、有機電界効果トランジスターなど実用デバイスへの開発が精力的に行われるようになったことが挙げられる。また金属電極に架橋した単一分子系などナノサイズの電荷輸送において新しい測定手法が開発されたこともその大きな要因であろう。さらには、多環芳香族の結晶にアルカリ金属を添加すると、比較的高い温度で超伝導に転移すること最近が見出され、広い分野で大きな注目を集めるようになってきている。

佐藤博史君の学位論文では、有機分子と金属との界面における電子構造、特に金属のフェルミ準位近傍の電子構造を電子分光による実験と第一原理計算によって明らかにすることを目的とする。学位論文は7章からなるが、まず第1章の序論では、研究背景・動向が述べられた後、分子-金属間相互作用および有機-金属界面の電子状態について簡単な解説があり、本研究の方針が示される。第2章の固体表面解析法では、主に光電子分光(UPS)と準安定原子電子分光(MAES)の原理や特徴が述べられ、電子状態の解析法が示される。UPSでは表面数層の情報が、MAESでは表面最外層の情報が得られる。第3章の実験装置では、本研究に用いた超高真空電子分光装置の概略や試料の作製・評価について紹介されている。金属基板には、Pt(111)やAu(111)など単結晶の低指数面を用い、Ar⁺スパッタリングと電子照射加熱を繰り返して清浄化された後、オージェ電子分光(AES)と低速電子回折(LEED)で確認されている。第4章の第一原理計算では、擬ポテンシャルや平面波基底など密度汎関数法(DFT)の詳細が説明されている。

佐藤君の具体的な研究成果は二つあり、その内容は第5章、6章に記されている。まず第5章では、金属基板とチオフェンおよびその誘導体との相互作用が取り上げられている。この系は不均一触媒反応や分子エレクトロニクスなど多くの分野で注目されているが、反応機構や機能発現の解明には価電子構造の情報が不可欠であることは論を俟たない。本実験では、金属基板としてPt(111)面、分子系としてチオフェン(TP)、チオフェンチオール(TT)、ピチオフェン(BTP)およびピチオフェンチオール(BTT)が用いられている。官能基(-SH)の有無や π 共役系の大きさが分子-金属相互作用においてどのように反映されるかを系統的に調べている。UPSとMAESによる電子状態計測、slabモデルによるDFT計算により以下の結果が得られている。

- (1) 金属基板と直接的に結合していないTP, TT, BTP および BTT 分子の凝集薄膜は絶縁体である。
- (2) TP 分子は低被覆率と高被覆率の単分子層を形成し、前者では分子がPt(111)基板に対して平行に、後者では分子が傾いた配向で弱く化学吸着する。この結論は先行研究と一致する。BTP 分子は弱く化学吸着するが、TT および BTT 分子はS-H結合が開裂して、S原子を通して金属基板と強く結合する(チオレート形成)。

(3) 単分子層の MAES スペクトルでは、化学吸着誘起準位 (CIGS) が基板のフェルミ準位直下に出現し、有機-金属界面では金属的な電子構造が形成されていることを明らかにした。DFT 計算によると、このような CIGS は分子-金属間の軌道混成に基づく。CIGS は真空準位のシフトや有機-金属界面におけるキャリア注入障壁に決定的な役割を果たす。

(4) フェルミ準位における CIGS の相対強度は、TP (平行配置) > TT > TP (傾斜配置) の順になった。この結果は、CIGS の空間的な広がりや有機-金属間結合の強さや吸着構造によって変化することを示す。このような特徴は単分子電気伝導など分子素子において大変重要な情報をもたらす。

以上の成果は、既に学術誌 (*Phys.Chem.Chem.Phys.*) に公表されている。

二つ目の成果は、ジベンゾペンタセン (DBP) と K 原子の相互作用に関する研究である。DBP 固体に K を添加すると化学量論比が 1:3.5 の当りで超伝導を示すことが最近発見された ($T_c=33$ K)。佐藤君は超高真空中でよく制御された Au(111) 基板の上に薄膜を作製し、その上に K 原子を蒸着して、UPS と MAES による電子状態計測を行った。また herring bone 構造を仮定した DFT 計算も併せて行った。その結果、以下のことが新しく見出された。

(1) K 原子の添加により、基板のフェルミ準位近傍 (DBP 母体の HOMO-LUMO ギャップ内) に 3 種類のギャップ準位が形成される (GS1, GS2, GS3)。K_nDBP 錯体の形成過程には 4 つの段階があり、ギャップ準位の成長や消滅に対応づけられる。

(2) K₁DBP 錯体の形成過程では、GS1, GS2 が出現する。DFT 計算によると、前者は変調された HOMO、後者は K 4s から DBP LUMO への電荷移動により生じた状態に帰属される。

(3) K₂DBP 錯体の形成過程では、GS1, GS2 が成長する。DBP LUMO へ 2 個の電子が移動すると、錯体は閉殻 (絶縁体) となる。

(4) K₃DBP 錯体の形成過程では、GS3 が出現する。DFT 計算によれば、LUMO+1~3 の混成状態に帰属される。つまり、3 つの K 原子から 3 個の電子が DBP に移動することによって出現する準位である。DFT 計算ではこの系は金属的な電子構造をとることが予想されるが、実際には絶縁体 (半導体) である。つまり、この系はモット絶縁体であり、電子相関をあらわに取り込んだ扱いが必要になることを示す。なお、このギャップ準位 GS3 の形成が超伝導と密接に関わる。

以上の成果は、学術誌に投稿準備中である。

学位論文の 7 章では結論が述べられている。なお、Au(111) 上の DBP 単分子層の UPS スペクトルにおいて、HOMO バンドでホール-分子振動カップリングによる微細構造が観測された結果 (有機-金属系では初めての観測例) や in situ 条件下における電気伝導度とギャップ準位の相関など新規な成果も得られていることも付記しておく。

このように、佐藤君は、有機分子と金属との界面における電子構造、特に金属のフェルミ準位近傍の電子構造を電子分光による実験と第一原理計算によって明らかにするとともに、単分子電気伝導や超伝導との関わりについて重要な知見を得た。したがって、本審査委員会は博士 (学術) の学位にふさわしいものと認定する。