

課題名 (タイトル) :

シリコン上有機分子の電子状態

利用者氏名 : 湊 丈俊

所属 : 和光研究所 基幹研究所 Kim 表面界面科学研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

近年、分子エレクトロニクスの実現のために、固体表面上における原子や分子の配列を制御する技術への関心が高まっている。特に、シリコン表面上のスチレン誘導体は、ラジカル反応を利用することで、1次元構造を作製することが可能であり、高い注目を浴びている。しかし、シリコン表面上のスチレン誘導体の吸着構造や電子状態は未だ明らかとなっておらず、更なる発展の妨げになっている。本研究では、密度汎関数計算を用いてシリコン表面上のスチレン誘導体の吸着状態、電子状態を明らかにすることを目的とした。

2. 具体的な利用内容、計算方法

密度汎関数計算パッケージである D-mol³ を用いて、スチレン誘導体のシリコン表面における吸着状態、電子状態を計算した。計算には GGA-PBE を用い、周期境界条件を用いて、(4×2)、5 原子層で水素終端 Si(100) のユニットセルを構成した。構造最適化においては、ユニットセルの Si 層から、下部 2 層の原子位置を固定し、それ以外の原子位置を緩和させた。スチレン誘導体としては、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレンを選び、水素欠損サイトに吸着することで得られる 1次元構造を水素終端 Si(100)表面上に作製し、構造最適化、全エネルギー計算、電子状態計算を行った。

3. 結果

図 1 に α -メチルスチレンが水素終端 Si(100)上に形成した 1次元構造の最適化構造を示す。分子は、Si ダイマーの同じサイトに吸着し、分子内のフェニル環がジグザグに並ぶ構造が最も安定な構造として得られた。このジグザグ構造は、走査トンネル顕微鏡 (STM) による観察と一致したことから、水素終端 Si(100)上で α -メチルスチレンの 1次元配列はジグザグ構造を形成することが明らかとなった。メチル基とフェニル基が離れた構造を形成していることから、メチル基とフェニル基の分子間の反発相互作用により、分子の配列構造が

規定されることが示されている。

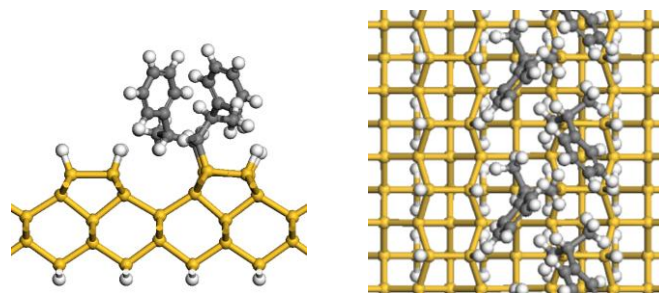


図 1. 水素終端 Si(100)上で α -メチルスチレンが形成する 1次元構造。

次に、分子内の置換基の結合サイトが、分子の配列構造に与える影響を調べるために、 β -メチルスチレンの 1次元配列構造について構造最適化計算を行った。得られた最適化構造を図 2 に示す。

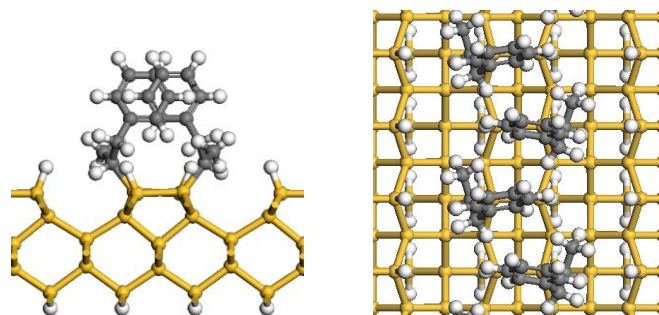


図 2. 水素終端 Si(100)上で β -メチルスチレンが形成する 1次元構造。

β -メチルスチレンの 1次元構造は、 α -メチルスチレンとは異なり、Si ダイマーの異なるサイトに交互に吸着することでジグザグ構造を形成することが分かった。密度汎関数計算で得られたこの構造は、STM 観察の結果と一致し、 β -メチルスチレンが水素終端 Si(100)上でジグザグ構造を形成することが分かった。

この α -メチルスチレンと β -メチルスチレンが作る 1次元構造の違いについては、メチル基と Si 基板との距離によるものと考えている。 β -メチルスチレンは、Si と結合している炭素 (C) にメチル基が結合している。そのため、メチル基の空間的な配置に対する自由度が低くなり、 α -メチルスチレンのように分子が Si ダイマー

の同じサイトに吸着すると、メチル基とフェニル環の相互作用を下げるような分子構造を取りえないと考えられる。従って、 β -メチルスチレンは、Si ダイマー中の異なる Si サイトに吸着し、ジグザグ構造を形成すると考えられる。

さらに、これらの 1 次元構造が作る電子状態についても計算を行い、配列構造の変化が電子状態に与える効果が明らかとなった（結果は未発表のため、公開せず）。

4. まとめ

シリコン上の α -メチルスチレン、 β -メチルスチレンが形成する一次元構造について、構造最適化、全エネルギー計算、電子状態計算を行った。これらの計算結果と、STM による実験的観測を加えることによって、分子内の置換基が配列構造に与える効果を明らかとした。

5. 今後の計画・展望

本年度の成果から、分子内の置換基の結合サイトが分子の配列構造に与える効果が明らかとなった。今後は、分子配列構造の形成反応の素過程を明らかにし、配列構造制御の方法の確立を目指す。

平成 24 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

Md. Zakir Hossain, R. S. Dasanayake-Aluthge, Taketoshi Minato, Hiroyuki S. Kato, and Maki Kawai, *Journal of the Physical Chemistry C*, 117, 270–275 (2013).