

課題名 (タイトル) :

DMol3 を使った金属表面における分子の吸着構造の計算

利用者氏名 : 佐藤 遼太郎

理研での所属研究室名 : 和光研究所 基幹研究所 表面化学研究室

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

1.1 研究の背景

物質の表面はそれ以外の部分とは異なった性質を示すことが多く、触媒やナノデバイスのように応用的な観点からも注目されることが多い部分である。そのため表面の状態を知ることは重要である。その方法の一つとして表面上の振動を見るという方法がある。

表面分子の振動は吸着状態を反映したものになるため吸着状態を見るのにも役に立つ。他の方法と比べて結合している原子の特定を行いやすいこと、全ての原子の状態を高い感度で観測出来ること、全体的な状態を見やすいということが長所として考えられる。

表面に吸着した分子の振動を見る方法として高分解能エネルギー損失分光 (HREELS) や赤外反射吸収分光法 (IRAS) がある。これらの方法では鏡面電荷によって表面に平行な双極子モーメントが相殺されるため、表面に平行な振動が検出されないことを使って、吸着分子の方向によって単独分子とは異なる赤外吸収スペクトルを作っている。そのため、これらの方法を使った表面分子の吸着の同定にはその表面分子の赤外吸収スペクトルと、おのおのの吸収がどの結合、方向の振動に対応しているか (帰属されているか) を知る必要がある。その吸収の帰属と実際のスペクトルの違いから吸着状態を判断する。

簡単な分子ならスペクトルおよびその帰属はすでに分かっているが、複雑な分子だと帰属を含めた赤外吸収スペクトルがないことがある。そこで帰属を決めるためのより確実な方法が、コンピュータを使って分子の構造を計算し、そこから吸収スペクトルを求める方法である。しかし、このような計算には膨大な原子がかかわってくるため、非常に大きな計算時間を必要とする。

そのため本課題では、複雑な分子の振動スペクトルを求めることを主な目的として RICC を使った。

1.2 計算した物質および研究背景

今回の計算では主に基板としてアルミニウム (111) 表面を、吸着分子として 4,4'-ビフェニル-1-チオール (BPT) を用いた計算を使った。

アルミニウムは非常に酸化されやすく、酸化膜がナノサイズの微細加工を阻む要因となっている。そこで BPT をアルミニウムに蒸着させた後に電子線のある程度の強さで照射すると、何もしていない表面と比べて酸化膜が形成されにくくなるのが分かっている。しかし電子線照射によって BPT に何がおこったのか、なぜ酸化を抑えているのかはよくわかっていない。そこで BPT を吸着させたアルミニウムに電子線を当てた場合と当ててない場合それぞれの HREELS スペクトルを見比べたところ C-H 結合が切断されていることは分かったがそれ以外は分からないままである。そこで今年度は RICC による計算と実験を使って Al (111) 表面上の吸着構造を判別することを目的とした。

2. 具体的な利用内容、計算方法

まずは BPT 分子を MS Modeling を使ってモデリングした後に RICC と DMol3 を使って最適化計算と振動の計算を行った。そして得られた振動スペクトルを実験の実験結果と比べた。比べる時にはモデリング時同様に MS Modeling を使った。

表面吸着状態の BPT 配置を計算する場合、あらかじめ前述の方法で構造を最適化させた BPT をアルミニウム (111) 表面に硫黄原子とアルミニウム原子が密着するように配置し、DMol3 による構造の最適化を実行した。この際、BPT の配置や分子同士の結合をさまざまなものに変え、実験で出たピークとできるだけ合致するような配置を探した。

3. 結果

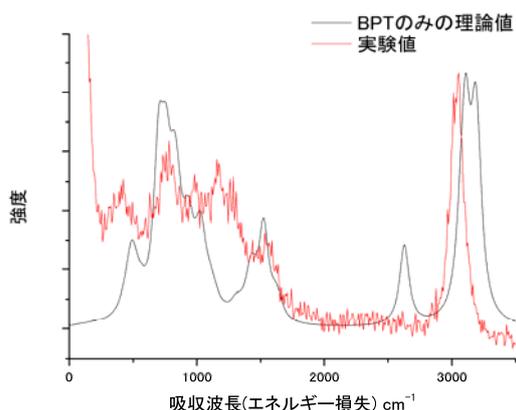


図. 1 BPT 単独の理論計算値と BPT を吸着させたアルミニウムの HREELS スペクトル(電子線照射前)との比較

まず BPT 単独のピークの計算と電子線照射前の BPT を吸着させたアルミニウムの HREELS スペクトルを比べてみたところ(図. 1)、計算で見つかった 2600cm^{-1} 付近にあるべきピーク(S-H 振動由来)が実験では検出されなかった。また、 $1100\sim 1350\text{cm}^{-1}$ と $380\sim 400\text{cm}^{-1}$ の領域では計算ではピークが見られなかったものの実験ではピークが検出された。電子線照射後は $380\sim 400\text{cm}^{-1}$ のピークは消えたが $1100\sim 1350\text{cm}^{-1}$ の領域には吸収が検出された。

そこで BPT のベンゼン間の側面部分をつなげた形の分子の赤外吸収スペクトルを計算し、電子線照射前、照射後のスペクトルとつき合わせてみたところ、単独分子よりよく一致したスペクトルを得ることができた。このため C-H 結合が解離した後は別の BPT と C-C 結合を作るのではないかと考えられる。

また、BPT が表面に垂直に吸着したと仮定し、その赤外吸収ピークを計算させたところ、 400cm^{-1} 付近に実験結果同様吸収が見られた。振動を見たところ、Al の格子振動と BPT の分子振動が同時に生じているようである。しかし強度が出ていなかったこと(設定が悪かったのかもしれないが)、表面の配向パターンが多数あること、表面に垂直な振動と平行な振動が似たような振動数に混在していることから、他の手段なしでこれ以上吸着構造を同定するのは難しいことが分かった。

4. まとめ

HREELS スペクトルと分子計算によるスペクトルの比較から C-H 結合が電子線によって切断され C-C 結合が生成されている可能性があることが分かった。このことから当初の目的である振動スペクトルによる表面構造の決定にはある程度貢献したと言える。しかし肝心の C-C 結合が生成されているという確実な証拠ははっきりしておらず、現在研究を行っている最中である。

5. 今後の計画・展望

5.1 他の分子に取り組むこと

ドデカンチオールも BPT と同様に酸化膜を作りにくくなることが分かっているため、こちらの計算も行っていきたい。

5.2 走査プローブ顕微鏡 (STM) など他の方法を使って分子の最適化の時間短縮と精度の向上をすること

吸着状態には分子の傾きや回転、他の分子や基板原子との相互作用など考慮すべき事柄が多数存在する。これらを最初全て行き当たりばったりで決定したため最適な状態の決定に非常に時間がかかった。そのため今後は STM のような他の表面状態を分析する方法を使って最適な配置を決定するまでの時間を短縮していく必要があると考えている。

5.3 他の測定への適用範囲の拡大

DMo13 では赤外吸収スペクトルだけではなくさまざまなステータスを計算することができる。これらを活用することで HREELS 以外の測定にも計算を応用することができるようにする。

6. RICC の継続利用を希望の場合は、これまで利用した状況(どの程度研究が進んだか、研究においてどこまで計算出来て、何が出来ていないか)や、継続して利用する際に行う具体的な内容

これまでの利用でアルミニウム表面上のピフェニルチオールについて予測することはできたが目標としてあげた分子構造の確定にまで至っておらず、期待したほどの成果を上げることは出来なかった。

継続して利用する際は計画・展望にあげたものを行っていきたくと考えている。

7. 利用研究成果が無かった場合の理由

平成 23 年度 RICC 利用報告書

今回研究成果を発表できなかった原因は分子振動が複雑なためスペクトルの解釈が難航したことと、表面上に分子を載せた場合の計算が思うようにうまくいかなかったことが原因であると考えられる。来年度はこの成果を発表できるであろうと考えている。