

水素終端 Si(001)表面上の単分子列形成過程における置換基の影響

(理研¹・東大院新領域²) R.S. Dasanayake-Aluthge^{1,2}, 湊丈俊¹, Md. Z. Hossain¹,
○加藤浩之¹, 川合真紀^{1,2}

【序】水素終端 Si(001)表面では、不飽和炭化水素のラジカル連鎖反応によって、自発的に単分子列が形成される。特にスチレン分子の場合、末端にあるフェニル基が一軸方向にスタックする構造をとることから、分子列に沿った導電性が期待され、ナノスケールワイヤーの候補として注目を集めている [1,2]。従来の単分子列はSiダイマー列方向へ成長するのみであったが、先の当研究室の研究によって、ダイマー列に直行して成長する分子が見出され、単分子列を2次元配列することが原理的に可能となった [3,4]。また今後は、官能基で修飾した分子列などを作って、分子ワイヤーのみならず、分子センサーなどへの応用も期待されている。そこで本研究では、置換基によって、単分子列形成が如何に影響を受けるかを調べるために、メチル基等を付加した各種スチレン誘導体の分子列形成を比較検討した。

【ラジカル連鎖反応】加熱(600 K)した Si(001)表面に H 原子を照射すると良好な水素終端表面 Si(001)-(2×1)-H を得る。この表面に、走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針から電子パルスを与えると任意の位置に孤立ダングリングボンドを形成することができる(図 1a)。ダングリングボンドは、不飽和炭化水素との相互作用が強く、ある種の分子(スチレンなど)は二重結合のボンドを切って吸着し、ラジカルを形成する(図 1b)。このラジカルが、最寄りの表面水素を引抜いて安定化するため、吸着分子の近傍に新たな孤立ダングリングボンドが生成される(図 1c)。これら一連の反応が連鎖的に繰り返され、単分子列が自発的に形成される(図 1d)。

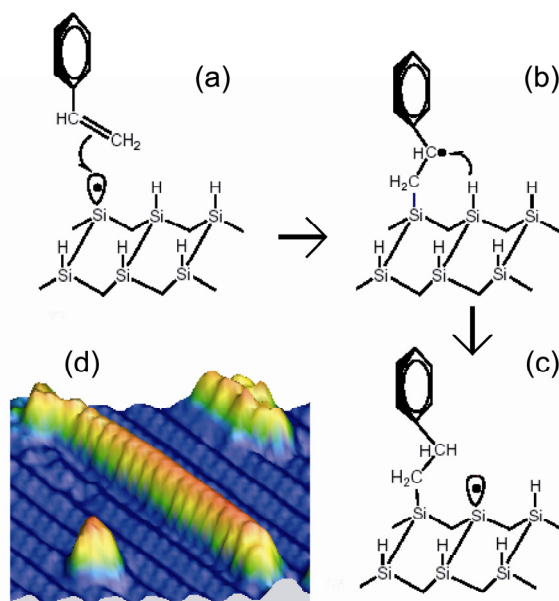


図 1. 水素終端 Si(001)表面上のダングリングボンドを起点としたスチレン分子のラジカル連鎖反応の模式図と測定例：(a)ダングリングボンドとビニル基との相互作用、(b)ラジカルの生成、(c)ラジカルによる水素の引抜き反応、(d) STM によって観測されたスチレン単分子列の3次元化イメージ。

【研究手法】実験には、超高真空(到達真空度： $<10^{-8}$ Pa)型 STM 装置(Omicron; VT-STM)を用いた。スチレン誘導体には、フェニル基の2つの水素をメチル基で置換した2,4-ジメチルスチレン、ビニル基の水素をメチル基で置換した α -メチルスチレンおよび β -メチルスチレンについて測定し、形成された単分子列を比較した(図 2)。

反応と STM 観測はいずれも室温で行った。また、第一原理計算に基づく理論計算 (DMol³)により、分子列形成に関して考察をくわえた。

【結果と考察】まず、2,4-ジメチルスチレン分子の連鎖反応では、Si ダイマー列の片側に綺麗に整列した単分子列が観測された。この様子は、スチレン分子の分子列形成と同様であり、フェニル基での水素-メチル置換では、単分子列形成にはおよそ影響しないことが示された。一方、ビニル基での水素-メチル置換では、形成された単分子列に大きな変化が見られた。 α -メチルスチレンの場合、スチレン分子と同様に Si ダイマー列の片側に分子列を形成するものの、高く真空側に突出した部位と低くやや横方向に配向した部位が交互に配置した2倍周期構造となった。また、 β -メチルスチレンの場合は、Si ダイマー列の中心をまたいで左右均等に交互に並ぶ2倍周期構造が観測された。このことは、 β -メチルスチレン分子の吸着が Si ダイマー列の両側に交互に結合していることを示唆している。これら分子列の安定構造を理論計算によって確認したところ、ビニル基に付加したメチル基が分子面から大きく張り出した構造となっており、これが分子列形成に影響を与えたものと考えられる。発表では、観測結果の詳細を示すと共に、この形成過程における置換基の影響について議論する。

(a) 2,4-dimethylstyrene (b) α -methylstyrene (c) β -methylstyrene

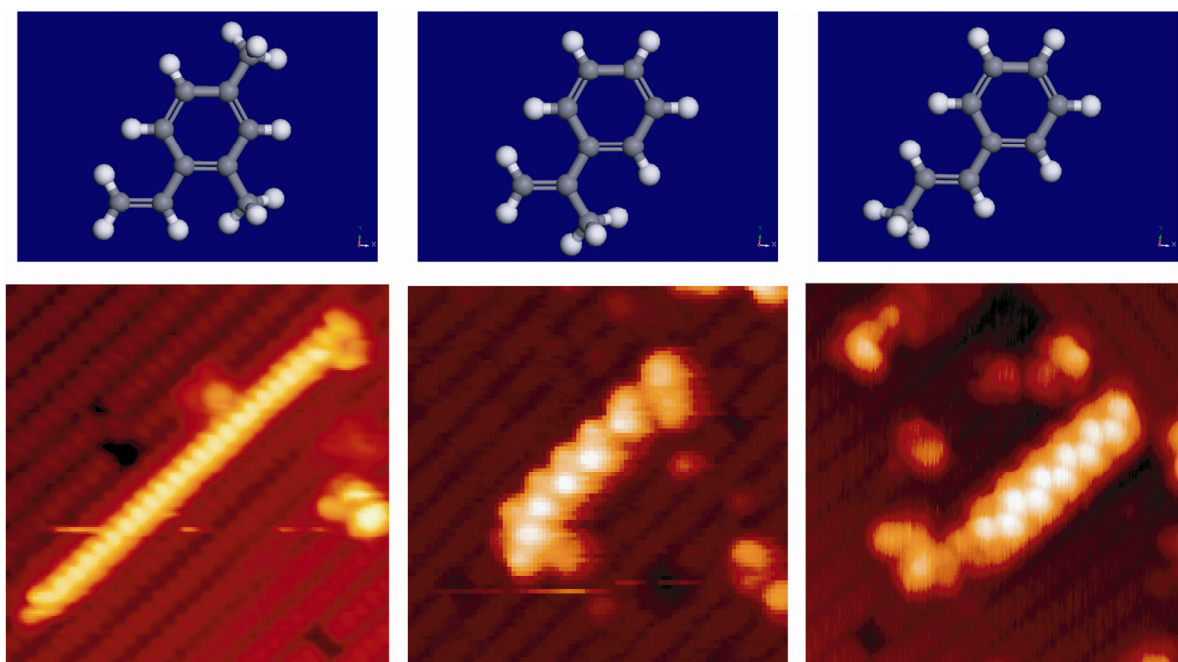


図2. 各種スチレン誘導体の分子構造 (上段) と誘導体によって水素終端 Si(001)表面上に形成された単分子列の STM イメージ (下段) : (a) 2,4-ジメチルスチレン、(b) α -メチルスチレン、(c) β -メチルスチレン。

- 参考文献 : [1] G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *Nature* 406 (2000) 48.
[2] P. G. Piva, *et al.*, *Nature* 435 (2005) 658.
[3] Md. Z. Hossain, H. S. Kato, M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 15030.
[4] Md. Z. Hossain, H. S. Kato, M. Kawai, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23129.