

3P056

Si(111)7x7 表面上のベンゼン及びトルエンの吸着構造

(広大院理、JST 研究活用成果プラザ広島^A)

関谷徹司、富本博之^A、隅井良平、佐古恵理香、和田真一、田中健一郎

【序】シリコン表面上の芳香族分子の化学は数多くの研究の対象となっているが、特にベンゼン(C_6H_6)は芳香族化合物の吸着を理解する上で典型的な分子であり、トルエン($C_6H_5CH_3$)はベンゼンの基本的な置換体の 1 つである。本研究では、トルエンとベンゼンの Si(111)7x7 表面上での吸着構造について、STM により調べるとともに密度汎関数法によるクラスター計算で STM の結果と比較検討した。

【実験と計算】実験は JEOL 社製の JSTM4500XT を用いて行った。Si(111)7x7 表面は 1520 K でアニールし液体窒素で冷却した。ベンゼンとトルエンは back-filling により導入した。計算では、Si(111)7x7 表面はアドアトムとレストアトムを 1 つずつ含む $Si_{30}H_{28}$ クラスターをモデルとし、クラスター上のさまざまな位置に分子を配置して構造最適化を行った。構造最適化には Gaussian98 を用い、吸着した構造は、HF/3-21G, HF/3-21G*や B3LYP/6-31G*レベルで最適化した。結合エネルギーは吸着構造と分子とクラスター個々の間の全エネルギーの差として計算した。

【結果と考察】 図 1 に 6L のベンゼンに露出させた Si(111)7x7 表面の STM 像を示す。図に見られる明るいスポットは、Si(111)7x7 表面のアドアトムである。ベンゼンを吸着させると、反応したアドアトムサイトが暗く変化するとともに、反応したアドアトムとレストアトムの間に図中に矢印で示すように、輝度の低いスポットが新たに観測された。これは吸着したベンゼンによるものであり、その位置よりベンゼンがアドアトムとレストアトムにブリッジして吸着している構造をとっていると示唆される。さらに露出量を増やしていくと、各サブユニットで 3 つのアドアトムが反応したところで飽和するが、その中に 3 つのアドアトムが一直線に並んだパターンがないことも、吸着したベンゼンがアドアトムとその隣接したレストアトムと相互作用していることを示唆している。これまでに他のさまざまな手法によりベンゼンの吸着構造についての研究が行われているが、それを裏付ける結果が STM 像により得られた。

トルエンを吸着させた系でも、同様に反応したアドアトムサイトが暗く変化するとともに、反応したアドアトムとレストアトムの間に、輝度の低いスポットが観測された。

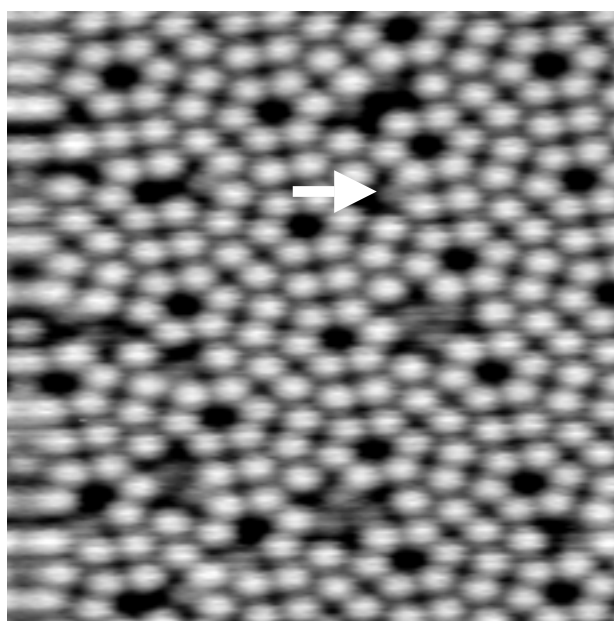


図 1 ベンゼンの吸着した Si(111)7x7 表面の STM 像($V_S = 0.8V$, $I_t = 0.1nA$)

また、ベンゼンと同様に飽和吸着では各サブユニットで3つのアドアトムが反応するが、3つのアドアトムが一直線に並んだパターンは観測されなかった。トルエンもベンゼンと同様の吸着構造をとっているとみられる。アドアトムにはセンターアドアトムとコーナーアドアトムの2種類があるが、ベンゼンでは、センターアドアトムに優先して吸着している。トルエンでも、同様にセンターアドアトムの方が反応性が高かったが、センターとコーナーアドアトムの間の反応性の違いはベンゼンよりもトルエンの方が小さかった。これは、トルエンのメチル基の立体障害によると考えられる。

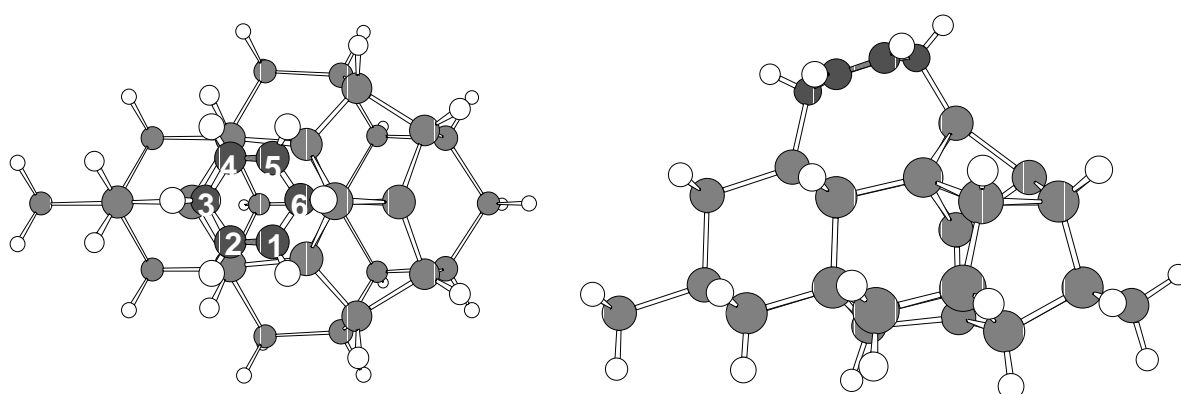


図2 構造最適化により得られた Si クラスタ上のベンゼン
(1,4-シクロヘキサジエン状構造) 左:Top view 右: Side view

$\text{Si}_{30}\text{H}_{28}$ クラスタモデルを使った計算の結果、ベンゼンでは、2つのオントップ構造と1,4-シクロヘキサジエン状のベンゼンからなる1つのブリッジ構造がエネルギー的に安定な構造として得られた。図2に、最適化された構造のうちのブリッジ構造を示す。このとき、ベンゼンはアドアトムとレストアトムにブリッジして吸着しており、ベンゼン環の各CC結合の長さから、シクロヘキサジエン状の吸着構造をとっていることがわかる。各々の結合エネルギーを比較することにより、この1,4-シクロヘキサジエン状吸着構造が最も望ましい構造であった。この吸着構造はSTMの結果やこれまでに行われた過去の研究ともよく一致している。

トルエンの場合、1つのオントップ構造と4つのブリッジ構造が得られた。4つのブリッジ構造は、ベンゼン環の部分は吸着ベンゼンと似た構造をとっており、4つの構造ではメチル基の位置が異なっている。結合エネルギーを比較することにより、1,4-シクロヘキサジエン状構造がオントップ構造よりエネルギー的に安定な構造であった。特に、その中でも図2中の1のCにメチル基が結合している1-メチル-1,4-シクロヘキサジエン状構造が最もエネルギー的に望ましい構造であった。この吸着構造は、ベンゼンとトルエンにおいて、センターアドアトムとコーナーアドアトムの反応性が異なっている原因をメチル基の立体障害に起因するとしたときに導かれる構造のひとつであり、STMなどの結果とよく一致している。