

## 2P177

### Au(111)表面における自己組織化単分子膜の吸着構造と電子状態の解明

(阪大産研<sup>1)</sup>, 産総研<sup>2)</sup>, CREST-JST<sup>3)</sup>) ○名兒耶 彰洋<sup>1,3)</sup>, 森川 良忠<sup>1,2,3)</sup>

#### 【序】

Au(111)表面に吸着したチオレート系分子によって形成される自己組織化単分子膜 (SAM) は様々な分野への応用が期待され、これまで盛んに研究が行われてきた系である。特に有機分子エレクトロニクス材料としてSAMを応用する場合にはその構造や電気的特性を明らかにする必要がある。Au(111)表面へのチオレートの吸着構造については最も良く研究されてきた系であるが、第一原理計算の多くはbridgeへの吸着が安定構造であるとしているのに対し [1, 2]、最近の実験によるとontopと報告されており [3, 4]、未だ一致した結論には至っていない。また、接合原子としてSではなくSeを用いると、よりも伝導性が良くなることが報告されている。本研究では密度汎関数法による第一原理計算を用いてメチルチオレート (CH<sub>3</sub>S, MeS)、セレノレート (CH<sub>3</sub>Se, MeSe) 自己組織化膜の構造とその電子状態を明らかにする。

#### 【計算方法】

全ての計算は計算パッケージSTATE (Simulation Tool for Atom TEhnology) を用いて行った。密度勾配近似 (GGA) による密度汎関数法 (DFT) であり擬ポテンシャル法—平面波基底を用いた。表面は基板Au原子4層と吸着子、約10~14Åの真空層が繰り返すslabモデルによって再現した。その後より精度を高めるため基板に6原子層を用いた計算をおこなった。

#### 【結果と考察】

まず、吸着分子として最も簡単な構造をもつMeS、および、MeSeを用いてSAMを形成した表面状態について計算を行った。各吸着構造を下図に示し、各吸着サイトでの相対的エネルギー (E<sub>tot</sub>)、S-C結合の表面垂直方向からの傾き (θ)、および、Au-S (Se) 結合距離 (r (Au-L)) を表1に示す。最安定構造はMeS、MeSe共に吸着構造や安定性は良く似ており、bridgeへの吸着が安定であり、ontop吸着が最も安定性が低い。MeSの結果に関しては過去に行われた計算の結果と良く一致している。

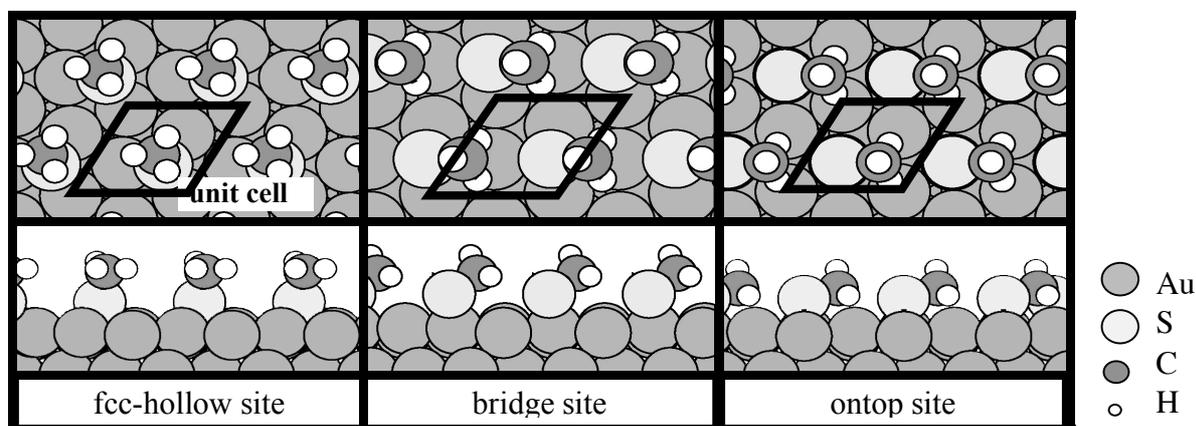


表 1. MeS、MeSeの各構造での相対的エネルギー、S-C結合の傾き、Au-S(Se)結合距離。

4Layers	吸着サイト	$E_{\text{tot}} / \text{kJ/mol}$	$\theta/\text{degree}$	$r(\text{Au-L})/\text{nm}$
MeS	bridge	0	52.7	0.250
(-SCH <sub>3</sub> )	Fcc-hollow	23.17	16.7	0.252
	Ontop	33.35	70.1	0.237
MeSe	Bridge	0	52.7	0.260
(-SeCH <sub>3</sub> )	Fcc-hollow	25.73	16.7	0.263
	Ontop	37.47	79.1	0.246

次に、各構造の電子状態の違いを見るために、分子吸着による仕事関数の変化を表 2 に示す。表 2 には仕事関数の変化、および、そこから見積もった吸着子あたりの電気双極子モーメントを示す。MeS、MeSeの吸着によって仕事関数が下がるが、吸着サイトによって大きく違うことがわかる。MeSがbridgeに吸着したときは-1.32eVであるが、この結果は最近の実験結果である-1.2eV[5]と非常に良く一致しており、bridge構造が正しいことを強く示唆している。表面双極子の起源を見るために、仮想的にMeS層のみが真空中にあるときの双極子および電気二重層の大きさを示してある。この結果より、表面での電気二重層はほぼ孤立分子が作る双極子に一致していることがわかる。

表 2. 各吸着構造での仕事関数の変化( $\Delta\phi$ )および分子あたりの双極子( $\mu$ )。

4L		bridge	Fcc-hollow	ontop	CH <sub>3</sub> S <sub>⊥</sub>
Isolated	$\Delta\phi / \text{eV}$	-1.36	-1.85	-0.90	-1.89
MeS	$\mu / \text{D}$	0.81	1.10	0.53	1.12
MeS	$\Delta\phi / \text{eV}$	-1.32	-1.94	-0.32	
On Au(111)	$\mu / \text{D}$	0.78	1.15	0.19	
MeSe	$\Delta\phi / \text{eV}$	-1.38	-1.71	-0.55	
On Au(111)	$\mu / \text{D}$	0.82	1.02	0.33	

今後はより精度の高い計算を行うなど吸着分子の金表面での最安定構造を明らかにするとともに各構造における電子状態、振動モード等、界面状態を系統的に調べることにより、有機分子デバイスとしてSAMを用いるための指針を得ることを目指す。

#### 【参考文献】

- [1] T. Hayashi, Y. Morikawa, and H. Nozoye, *J. Chem. Phys.*, **114**, 7615 (2001).
- [2] Y. Akinaga, T. Nakajima, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **114**, 8555 (2001).
- [3] H. Kondoh, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 066102 (2003).
- [4] M.G. Roper, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **389** 87 (2004).
- [5] V. De Renzi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 046804 (2005).