

Si(100)-c(4×2)再構成に関する量子化学的研究

(九大院・総理工*, JST・さがけ**) 三浦雅典*, 折本裕一*, 青木百合子**

[序] Si(100)表面では dangling bond を解消するために隣接表面原子間で dimer を形成し、再構成表面を構築する事は良く知られている。この dimer は一次元的に配向し dimer 列を形成するが、基底状態においては buckling により dimer 自身が歪んだ構造を有するため、Si(100)表面の最安定相は c(4×2) 相となる。この c(4×2)相における buckling dimer の配列に注目すると dimer 列方向には反発的な、またその垂直方向には引力的な dimer 間相互作用が働く事によって形成される秩序相であると見なせる。近年、この Si(100)表面における基底状態の予測に関する理論計算は盛んに行われてきたが、この隣接 dimer 間相互作用の役割や相互作用経路についてはあまり知られていない。そこで我々は NBO 解析を用いてこの隣接 dimer 間相互作用、特に今回は電荷移動相互作用に注目し、dimer-buckling の安定化に対するその役割及び相互作用経路について検討した。

[理論] Fig. 1 に Si(100) 表面の計算モデルとして用いた Single Dimer Cluster Model(SDCM)及び Double Dimer Cluster Model(DDCM)を示す。SDCM、DDCM はそれぞれ dimer 列方向に1つ及び2つの dimer 構造を系内に含むクラスターである。これらにおいて dimer を構成する Si 原子の傾き角を Fig. 1 のように θ 及び ϕ で定義する。ただし DDCM において向かい合う dimer 構造における4つの傾き角の内、互いが対角に位置する2つの傾き角を θ 、また残る2つを ϕ と定義した。即ち (θ, ϕ) において DDCM 系内の2つの dimer は互いに避け合うように buckling する。各クラスターに含まれる dimer は $\theta = \phi$ の場合には対称な構造を、また $\theta \neq \phi$ の場合には buckling した非対称な構造を有し、それぞれを対称 dimer 構造及び非対称 dimer 構造と呼ぶ。SDCM 及び DDCM の Potential Energy Surface(PES)はこれら θ 及び ϕ を様々に変えながら構造最適化を行う事によって計算した。また本研究では NBO 解析を用いて非対称 dimer の安定化に対する電荷移動相互作用の役割とそれに由来する隣接 dimer 間相互作用について調べた。この解析に用いた SDCM 及び DDCM の構造は、 $\theta = \phi$ の制約条件の下で構造最適化して得られた対称 dimer 構造と、一切の制約を課さず構造最適化して得られた非対称 dimer 構造である。

NBO 解析では () Orbital deletion, () CT-cutting の2つの方法を用いて解析を行った。前者は、まず注目する一つの Acceptor-NBO を消去し、その前後のエネルギー差を対称 dimer 構造 (E_{sym}) 及び非対称 dimer 構造 (E_{asym}) のそれぞれにおいて計算する。その差 $E_{orb}(= E_{asym} - E_{sym})$ は注目する Acceptor-NBO を介して生じる電荷移動相互作用が dimer-buckling に伴って新たに獲得する安定化エネルギーを示す。この E_{orb} を全ての Acceptor-NBO について求めることで、非対称 dimer 構造の安定化に対して大きな寄与を持つ Acceptor-NBO を見付ける事が出来る。後者は () と類似の方法であり、注目する Acceptor-NBO と Donor-NBO の間の電荷移動相互作用を消去することで、非対称 dimer 構造の安定化に対するその相互作用の寄与の大きさ E_{D-A} を求める解析方法である。

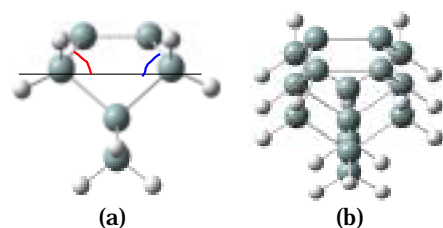


Fig. 1. (a)Single Dimer Cluster Model(SDCM) 及び(b)Double Dimer Cluster Model(DDCM)

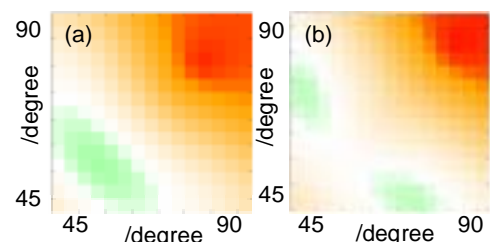


Fig.2. dimer傾斜角 θ 及び ϕ の関数として表した(a)SDCM, (b)DDCMにおける Potential energy Surface(RHF/6-31G)

[結果] Fig. 2 に SDCM 及び DDCM のそれぞれに対して得られた PES を示す。この図において低エネルギー領域は緑で、高エネルギー領域は赤で示した。SDCM においては対称 dimer 構造($\theta = 54^\circ$)が最安定となるのに対して、DDCM においては非対称 dimer 構造が最安定となる。DDCM における非対称 dimer 構造と対称 dimer 構造のエネルギー差は 2.4kcal/mol であった。また非対称 dimer 構造と対称 dimer 構造における各原子上の net charge を比較したところ、特に dimer 原子の Up-atom(+0.12e)と Down-atom(-0.33e)において著しい電荷の変化が生じ、電荷移動相互作用が Si(100)における dimer-buckling に対して重要な役割を果たしていることが示唆される。そこで我々は NBO 解析を用いて dimer-buckling に対する電荷移動相互作用の寄与の大きさを評価した。Fig.3 に通常の計算で得られた DDCM の全エネルギーと、系内の全ての電荷移動相互作用をカットして得られた全エネルギーを示す。DDCM において非対称 dimer 構造の電荷移動相互作用に由来する安定化エネルギーは約 686kcal/mol に及び、これは対称 dimer 構造の 517kcal/mol を大きく上回る。結果としてカット後の両者の相対的な安定性は逆転し対称 dimer 構造が安定となる。すなわち DDCM における電荷移動相互作用はその歪みによる不安定性を大きく凌駕するほど非対称 dimer 構造を安定化させていることが明らかとなった。さらに我々は DDCM においてこの非対称 dimer 構造の安定化に寄与する電荷移動相互作用が、どの Donor-Acceptor 軌道間相互作用に由来するものなのかを Orbital Deletion 及び CT-cutting を用いる事によって解析した。興味深い事に非対称 dimer 構造の安定化に寄与する電荷移動相互作用はわずか 4 種の Acceptor-NBO のみを介して生じている事が明らかとなった。これらは全て Up-atom とそれに隣接する原子との結合上に位置する Acceptor-NBO であり、dimer 結合上の dimer-*, dimer-*, また第 2 層目の原子との結合上に位置する Ridge(1)-*, Ridge(2)-* である。非対称 dimer 構造の安定化に最も大きな寄与を及ぼす Acceptor-NBO は dimer-* であり、非対称化に伴って 110kcal/mol もの電荷移動相互作用に由来する安定化エネルギーを獲得することが分かった。DDCM におけるこれら 4 種の Acceptor-NBO とその周囲の Donor-NBO 間の電荷移動相互作用について求めた E_{D-A} を Fig.4. に示す。これら 4 種の Acceptor-NBO はいずれも DDCM の系内に 2 つ存在するが、片方の Acceptor-NBO のみに注目し、 E_{D-A} が 1kcal/mol 以上の相互作用のみを表している。非対称 dimer 構造の安定化に寄与する各電荷移動相互作用の内、そのほとんどが dimer ユニット内に閉じたものであるが dimer-* は隣接 dimer の中間に位置する Si-Si 単結合を介して隣接 dimer と相互作用が可能である事が明らかとなった。これらの結果より、我々は電荷移動相互作用に由来する隣接 dimer 間相互作用は、隣接 dimer 上の dimer-* がその中間に位置する Si-Si 単結合を介して相互作用する Through-Space Interaction である事を明らかにした。当日は系のサイズ効果や基底依存性なども含め、より詳細な検討を行う予定である。

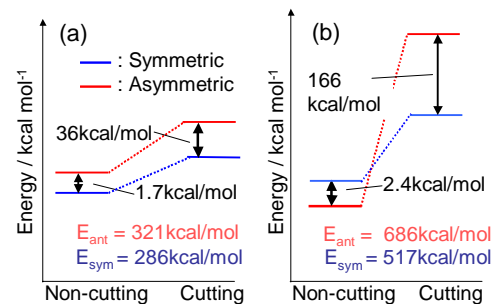


Fig. 3. (a) SDCM、(b) DDCMにおける全電荷移動相互作用カット前後の全エネルギー

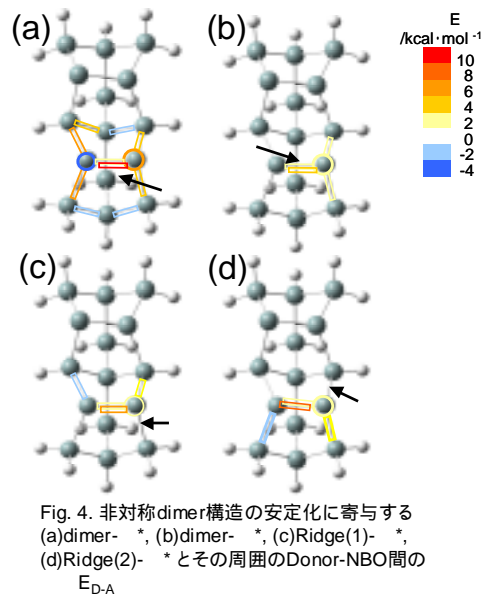


Fig. 4. 非対称dimer構造の安定化に寄与する (a)dimer-*, (b)dimer-*, (c)Ridge(1)-*, (d)Ridge(2)-*とその周囲のDonor-NBO間の E_{D-A}