

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

所属 : 和光研究所 基幹研究所 小林脂質生物学研究室

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

昨年度まで所属した表面化学研究室では、従来よく規定された固体表面に吸着した分子を各種の実験的手法で観測し、数々の吸着系につきその構造を明らかにしてきた。

本年度より報告者は小林脂質生物学研究室に所属したが、昨年度より継続して、ケイ素基板上の表面科学的研究を、走査トンネル顕微鏡及びX線光電子分光法、高分解能エネルギー電子エネルギー損失分光法など表面分光法で観測する研究を継続している。

本年度実行した研究はケイ素表面の含フッ素吸着種の構成と観測である。

2. 具体的な利用内容、計算方法

平成 16 年度にライセンス取得した米国アクセルリス社の分子軌道計算ソフトウェア "Dmol3 Ver.4.0" を RICC のディスクに常駐させ、理研和光本所内ネットワークからバッチジョブ投入して計算操作を行う。現在、最高 64 コアでの運用が可能である。入出力はネットワークパソコン上の DMol3 対応 GUI 「MS Visualizer」を利用して入力ファイルを作成し、計算終了後はやはり「MS Visualizer」を用いて結果の表示、画像表示、評価を行う。これを用いて、まず入力したモデル構造をトータルエネルギーミニマムで構造最適化し、ヘシアン行列を計算して振動数を求め、また波動関数をプロットして諸々の量子力学的パラメーターの計算につなげる。

3. 結果

(1) ケイ素表面の含フッ素吸着種の構成と観測

ケイ素ウエハ表面の最表面ケイ素原子に直接共有結合した有機分子については、表面化学研究室では既に十指に余る種類の新たな有機単分子層を作製することに成功してきている。

昨年度の実験研究により、ケイ素ウエハ表面の不動

態化 (化学反応を起こさない性質) を最高のレベル (即ち、水溶液中で基板ケイ素の酸化が全く起こらないレベル) にするため、フッ化メチル (CF_3 -) 終端ケイ素 $\text{CF}_3\text{:Si(111)-(1}\times\text{1)}$ の作製の可能性が示された。既に X 線光電子分光による表面の元素分析、高分解能電子エネルギー損失分光による振動測定は既に実行済みである。

そこで有機合成的手法によって実際にこの $\text{CF}_3\text{:Si(111)-(1}\times\text{1)}$ 構造を形成する反応経路について、二通り検討した。 CF_3I ガスを金属マグネシウムと反応させて合成されるグリニャール試薬 CF_3MgI をテトラヒドロフラン (THF) 溶媒中で塩素終端 $\text{Cl:Si(111)-(1}\times\text{1)}$ と反応させる方法において成功を収めた。

得られた表面を超高真空中の電子分光法、電子回折法等で確かめたところ、確かに CF_3 の化学量論比の吸着種が認められ、格子構造は (1×1) であった。また、先に得られている構造最適化計算の際に派生的に得られた振動スペクトルのシミュレーションと完璧に一致した。即ち、 $\text{CF}_3\text{:Si(111)-(1}\times\text{1)}$ が単分子吸着層として得られていることが確実となった。そこで現在は走査トンネル顕微鏡によって実際に一様傾斜ドメインが確認できるかどうか、実験を進めている。

この研究は、事前に作製可能性が分子軌道計算で吟味でき、その計算結果を信じて合成手法開発の実験を粘り強く追及できたことが成功につながったといえる。

4. まとめ

本年度展開した実験研究では、ケイ素表面の含フッ素吸着種の構成と観測において実験的ブレークスルーを実現できた。このテーマの推進において大規模計算機による計算シミュレーションも随所で力を発揮してきており、その貢献は色んな意味で大きい。

5. 今後の計画・展望

次年度では、アルミニウム表面上の吸着種において同様の実験計測と理論計算を実行して、金属アルミ

ニウム表面の理想的な不動態化に挑戦したい。

6. RICC を継続して利用希望の場合は、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できて、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

アルミニウム表面上の吸着種は実験的には既に数多くの吸着種を作成し、また電子ビーム照射による不動態性の向上も見出しているが、不動態性を決定的に左右するのは、表面の微視的モルフォロジーであり、次年度は走査トンネル顕微鏡（STM）を用いてこの観測を実行したい。その際STMで見える分子像には厳密な解釈が不可欠であり、ここに分子軌道法最適化計算による表面吸着構造のシミュレーションが欠かせない。

平成 24 年度 RICC 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

1. 佐藤遼太郎、山田太郎

「アルミニウム上におけるチオール単分子膜の構造解析」

2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会（東京都新宿区、平成 24 年 3 月 18 日）