

1C03

Pt(111)面に形成した単層グラフェン上における直鎖アルカンの凝集構造

(東京農工大¹、千葉大²、KEK-PF³)

○遠藤 理¹、中村 将志²、雨宮 健太³、尾崎 弘行¹

[序] グラファイト基板において、直鎖アルカンは長軸を表面に平行にして凝集したラメラ構造を形成する。ラメラ構造は、室温付近では分子軸周りの回転や並進運動が一部自由になった液晶相にあるが、低温では分子間距離や炭素骨格面の配向、基板との整合関係が固定された結晶相に転移する。我々は最近、炭素数 36 の直鎖アルカンのラメラ構造において、中性子線回折の結果により報告されていた整合結晶相[1]とは異なる、不整合結晶相が出現することを、走査トンネル顕微鏡観察(STM)と炭素 K 吸収端 X 線吸収微細構造分光(C K-NEXAFS)の結果により報告した[2]。C K-NEXAFS 法は、内殻を励起し遷移先の軌道方向と入射光の偏光方向の関係から分子配向を決定する手法であるが、高配向熱分解グラファイト(HOPG)基板を用いると、基板からの信号が多いため、スペクトルの一部を用いた解析に限定される。本研究では、Pt(111)面に単層グラフェン(MG)を形成し、これを基板とすることで基板信号の影響を軽減し、さらにオージェ電子の放出角分布解析による深さ分解測定を行って、グラフェン層と直鎖アルカン層のスペクトルを分離した。

[実験] 超高真空下で Pt(111)を酸素アニール、フラッシュアニールにより清浄化した後、1000 K で、 1×10^{-7} Torr で 1 h $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ を曝露した。室温で $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ を蒸着し多層膜を形成した後 400 K に昇温して単分子層とした。C K-NEXAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設(KEK-PF)の、軟 X 線分光ステーション BL-7A において、阻止電位 200 V を印加した部分電子収量法により、基板温度 400、300、120 K で行った。MCP 背面の蛍光像を CCD カメラで読み込み、電子の放出角分布を測定した。基板表面に対して偏光方向が平行な直入射(NI)および斜入射(GI)の入射条件で測定した。スペクトル帰属のための内殻励起(GSCF3)計算を行った。また室温および低温における STM 観察を行った。

[結果と考察] 図 1 に Pt(111)面における MG 上の $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ 単分子層の低温における STM 像を示す。ラメラ軸方向(矢印)に、HOPG 基板と同様の不整合結晶相を反映する約 2 nm 周期の梯子様のパターンが観測されている。図 2 に低温における C K-NEXAFS スペクトルを示す。各バンドは低エネルギー側からそれぞれ、1s から π_{CC}^* 軌道への遷移、 $\sigma_{\text{CH}}^*/\text{R}$ 軌道への遷移(R は Rydberg 状態)、 σ_{CC}^* 軌道への遷移に帰属される。MG 由来の π_{CC}^* 軌道への遷移が GI で強調されており、グラフェンシートが基板表面に平行に成長していることが分かる。MI および GI のスペクトルの π_{CC}^* 軌道への遷移は MG の信号のみを含み、NI のスペクトルの $\sigma_{\text{CH}}^*/\text{R}$ 軌道への遷移はアルカン層の信号のみを含むことに着目し、それぞれの励起エネルギーでの電子の放出角依存の曲線を片方の基準とする。一方、他層の基準は、これに $\exp(-d/\lambda \sin\theta)$ を乗じた関数を用いる。全ての励起エネルギーに対する放出角分布曲線を、これらの基準曲線の線形結合で表すように振り分けることでスペクトルの分離を行った結果が図 3 である。ここで d は MG とアルカンの深さの差で λ は電子の平均自由行程、 d/λ として $\pm 3/4$ を用いた。MG のスペクトル(a)はアルカン蒸着前のスペクトルと定性的に一致しており、分離が適切に行われてい

ることを示している。一方、アルカンのスペクトル(b)において、基板信号に紛れていた σ^*_{CC} 軌道への遷移が 293 eV 付近に NI で顕著に現れており、分子軸が基板表面に平行であることと良く対応している。また GI のスペクトルに、HOPG 基板上では検知できなかった 291.2 eV 付近のバンドが現れている。 $\sigma^*_{CH/R}$ 軌道への遷移は 3つのガウス関数でフィットされ、GSCF3 理論計算の結果と比較すると、最低エネルギーのバンドは、炭素骨格面を基板表面に平行にして吸着した flat-on 配向の分子に特有の、CH 結合方向を向いた $\sigma^*_{CH/R_{CH}}$ 軌道への遷移に、高エネルギー側のバンドは数種の $\sigma^*_{CH/R_{||}}$ 遷移と $\sigma^*_{CH/R_{\perp}}$ 遷移(|| と \perp は炭素骨格面に対する向きを表す)に帰属される。前者はエネルギーが分子間距離にあまり依存せず、バンド幅が比較的狭い(~ 0.35 eV)が、後者は分子間、分子基板間距離に大きく依存するため、線幅の広い(~ 1 eV)バンドである。これらの遷移から、低温不整合結晶相において、炭素骨格面配向、分子間距離が多様な図 1 挿入図のモデルが妥当であることが明らかとなった。

[参考文献]

- [1] K. W. Herwig et al., *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995)3154.
 [2] O. Endo et al., *J. Phys. Chem. C*, **115**(2011) 5720.

[謝辞]

GSCF3 計算でお世話になった分子研の小杉先生に感謝致します。
 本研究は科研費若手(B)(No. 22760027)の助成を受けて行ったものである。

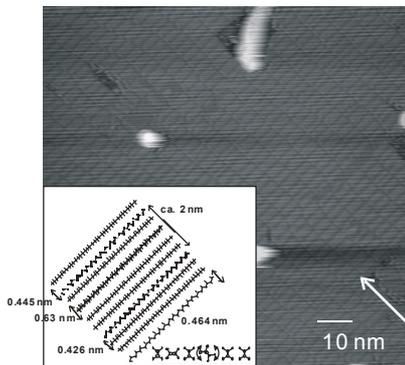


図 1. Pt(111)上の MG に形成した $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ 単分子層の不整合結晶相 STM 像と構造モデル。観測温度 80 K, $105 \times 105 \text{ nm}^2$ 。バイアス電圧 $V = 2.0 \text{ V}$, トンネル電流 $I = 0.1 \text{ nA}$ 。

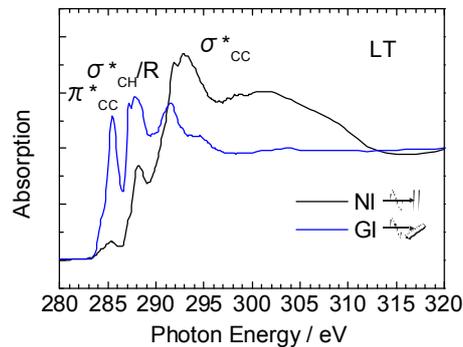


図 2. $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}/\text{MG}/\text{Pt}(111)$ の C K-NEXAFS スペクトル。

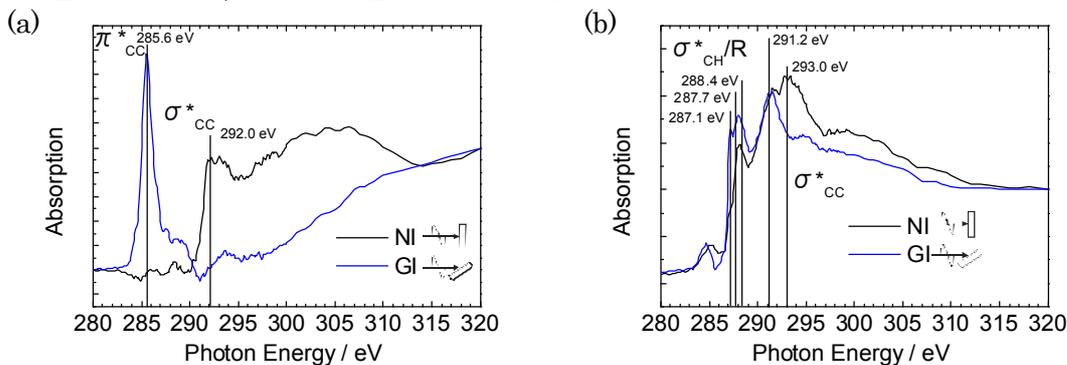


図 3. 図 2 のスペクトルから抽出した MG のスペクトル(a)および $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ のスペクトル(b)。