

3B08

金(111)面における直鎖アルカン脱水素反応とグラフェンナノリボン生成 Dehydrogenation of n-alkane and formation of graphene nano ribbon on Au(111)

(東京農工大¹、千葉大工²、KEK-PF³)

○遠藤 理¹、中村 将志²、雨宮 健太³、尾崎 弘行¹

[序] 炭素の単原子シートであるグラフェンを一定幅で切り出した物質であるグラフェンナノリボン(GNR)は、幅とエッジの状態によってバンドギャップを変化させることが理論的に予測されている[1]。金(111)面に吸着した分子量の比較的大きな直鎖アルカンは、真空中の加熱により分子が脱離する前に脱水素反応を起こすことが知られている[2]。この加熱生成物の詳細は明らかではないが、金(111)面に吸着した芳香族化合物は脱水素反応によって GNR に変換されることが報告されている[3]。我々は直鎖アルカンの加熱反応を極限まで進行させた場合 GNR が生成する可能性がある点に着目し、幅やエッジの状態を制御した GNR の作成法として確立することを目指した研究を行っている。本研究では直鎖アルカン単分子層の脱水素反応の炭素 K 吸収端近傍 X 線吸収分光(C K-NEXAFS)および C1sX 線光電子分光(XPS)測定、走査トンネル顕微鏡観察(STM)を行った。

[実験] 大気中でバーナーアニールにより清浄化した Au(111)面を不活性雰囲気下で冷却した後硫酸水溶液中のサイクリックボルタンメトリー(CV)により清浄表面を確認した。再アニール後 $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ の n -ヘキサン溶液に浸した試料を純ヘキサンでリンスし、単分子層の形成を CV で確認した[4]。試料を真空槽($\sim 5 \times 10^{-8}$ Torr)へ移送し、400~800 K で加熱後測定を行った。C K-NEXAFS および XPS 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 BL-7A および BL-13B で行った。直線偏光した入射光に対し、直入射(NI)および斜入射(GI)でスペクトルを測定し、それぞれ面内および面直成分を検出した。NEXAFS 測定は SES-2002 電子エネルギーアナライザーを用いて 235-275 eV の運動エネルギーの電子を計数するオージェ電子収量法で行った。XPS は励起エネルギー430 eVで行った。エネルギー較正には高配向熱分解グラファイト(HOPG)の π^*_{CC} 遷移(285.5 eV)、金の $4f_{7/2}$ 、 $4f_{5/2}$ XPS ピーク(84.0、87.7 eV)を用いた。STM 観察は超高真空中室温で行った。

[結果と考察] 図 1a は 400 K で加熱し溶媒分子を取り除いた後の $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}/\text{Au}(111)$ の C K-NEXAFS スペクトルである。NI で 292 eV 付近に $1s \rightarrow \sigma^*_{\text{CC}}$ 軌道遷移(σ^*_{CC} 遷移)が顕著にみられ、分子軸が表面に平行であることを示している。また 287 eV のピークは $\sigma^*_{\text{CH/R}}$ 遷移(R は Rydberg 状態を表す)に帰属され、対応する軌道が Au(111) 表面への吸着により CH 方向へ分布するため NI、GI 両スペクトルで観察されている。286 eV の GI に見られるバンドは M^* 遷移に帰属され、CH と基板の金の電子との混合により生じる状態である[5]。これらの特徴は炭素骨格面が基板に平行にした配向を示している。図 1b は 800 K での加熱時のスペクトルである。GI で 283 ~ 286 eV に π^*_{CC} 遷移が現れ、 $\sigma^*_{\text{CH/R}}$ 遷移は NI、GI 双方で消失しており、脱水素反応がほぼ完全に進行したと考えられる。NI の σ^*_{CC} 遷移は 292~305 eV に広がっており、図 1d に示した Pt(111)面上の単層グラフェン(MG)のスペクトルに類似していることから、グラフェン類似の物質が生成し、flat に配向していることを示している。GSCF3 理論計算によ

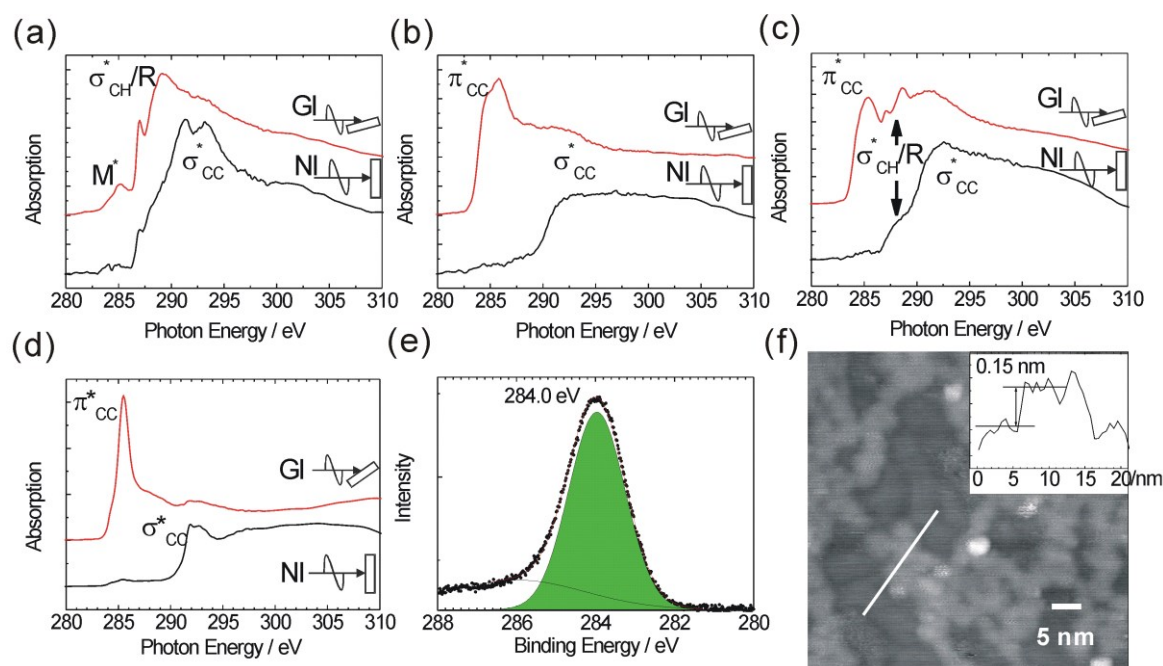


図 1。(a) $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}/\text{Au}(111)$ 、(b) $\text{GNR}/\text{Au}(111)$ (800 K)、(c) $\text{GNR}/\text{Au}(111)$ (室温)、(d) $\text{MG}/\text{Pt}(111)$ の C K-NEXAFS スペクトル。(e) $\text{GNR}/\text{Au}(111)$ の C1s XPS(800 K)。(f) $\text{GNR}/\text{Au}(111)$ の STM 像(室温)。(55.3 nm)²、 $V = -2.0$ V、 $I = 30$ pA。

り、グラフェンよりも低エネルギーの 284.5 eV 付近の π_{CC}^* 遷移は、アームチェアエッジの炭素での遷移に帰属される。図 1c は加熱後に室温で測定したスペクトルである。矢印で示したように NI、GI 両スペクトルで $\sigma_{\text{CH/R}}^*$ 遷移が再生しており、再水素化によって CH_2 が生成したものと考えられる。実際 DFT 計算によれば、水素分圧に依存し CH_2 端が安定となる場合があることが予測されている[6]。図 1e に 800 K における C1s XPS スペクトルを示す。ピークエネルギー 284.0 eV は Au(111)面における芳香族化合物の加熱で得られた GNR の 284.5 eV [3] に近い。図 1f に示した室温における STM 像では、幅数 nm 程度で高さ約 0.15 nm のリボン状の物質が観察されており、GNR の生成を裏付けている。

[謝辞]

NEXAFS スペクトルの GSCF3 理論計算でお世話になった分子研の小杉先生に御礼を申し上げます。本研究は JSPS 科研費 26390061 の助成を受けたものです。

[参考文献]

- [1] M. Ezawa, *Phys. Rev. B* **73**(2006)045432.
- [2] D. Zhong, et al., *Science* **334**(2011)213.
- [3] J. Cai et al., *Nature* **466**(2010)470.
- [4] O. Endo et al., *J. Phys. Chem. C* **112**(2008)17336.
- [5] K. Weiss et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **128**(2003) 179.
- [6] T. Wassmann et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**(2008)096402.