

2D03

金(111)面における直鎖アルカンの脱水素反応と不飽和結合の変遷

Dehydrogenation of *n*-alkane molecules and changes of unsaturated bonds on a Au(111) surface

(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] グラフェンナノリボン(GNR)は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り、エッジの構造やリボン幅によってバンドギャップが制御できることが知られている[1]。最近金(111)面で精密合成した芳香族ハロゲン化炭化水素の自己組織化単分子層の加熱重合による GNR 生成が報告されている[2,3]。我々は出発物質の簡略化のため直鎖アルカンからの GNR 作成に取り組んでおり、金(111)面に吸着した直鎖アルカンを真空中で加熱すると幅 1 nm 程度のグラフェンナノリボン(GNR)が生成することを報告した[4]。この反応は直鎖アルカンの脱水素反応と芳香環生成反応を経て進行すると考えられるが、詳細な過程は不明である。そこで本研究では反応の各段階における不飽和結合の性質を調べるため、臭素との反応を炭素の K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光(C K-NEXAFS)で解析した。

[実験] 超高真空中で金(111)面を Ar⁺スパッタ(1.5 keV, 5 μ A)およびアニール(880 K)により清浄化し、室温で *n*-C₄₄H₉₀ を蒸着し単分子層を形成させた。その後基板温度を 400-650 K まで適宜上昇させた。臭素は臭化銀の電解により発生させ室温で dose した。臭素の dose 量は電解電流 30 μ A \times 15 分を 1 単位(表面上の炭素原子の約 100 倍の臭素分子に相当)として時間で調節した。C K-NEXAFS 測定は PF の BL-7A で MCP 検出器を用いた部分電子収量法(阻止電位 200 V)により面内方向を主に観測する直入射(NI)と面直方向を観測する斜入射(GI)条件で行った。入射光のエネルギー較正には 285.5 eV に現れるグラファイトの 1s \rightarrow π^*_{cc} 遷移(π^*_{cc} 遷移)を用いた。

[結果と考察] 図 1 に金(111)面に形成した *n*-C₄₄H₉₀ 単分子層の C K-NEXAFS スペクトルの 550 K までの加熱および臭素 dose 後の変化を示す。図 1a は NI、1b は GI のスペクトルである。NI において 292 eV 付近に顕著に観察される吸収バンドは σ^*_{cc} 遷移に帰属され、分子が長軸を表面に平行にして吸着していることを示す。287-289 eV 付近の吸収は $\sigma^*_{CH/R}$ 遷移(R は Rydberg 状態)に帰属される。287 eV のピークは NI よりも GI で強調されており、スペクトル形状は炭素骨格面が基板に平行な配向(flat-on 配向)であることを示している。550K までの加熱により、284-285 eV 付近に π^*_{cc} 遷移に帰属される吸収が GI で観察されている。同時に NI および GI で $\sigma^*_{CH/R}$ 遷移がやや減少している様子がみられる。これらの変化は加熱によって脱水素反応が進行し不飽和結合が生じたことを示している。図 1c は GI スペクトルの π^*_{cc} 遷移領域の拡大図である。一般に、孤立する二重結合の π^*_{cc} 遷移はエチレンと同様におよそ 285 eV 付近に吸収が現れ、非芳香族性の共役二重結合ではブタジエンと同様に 284.5 eV 付近に吸収が現れると予想される[5,6]。また芳香族化合物であるベンゼンでは 285.5 eV に吸収が現れ、多環芳香族化合物では芳香環の連結方式に応じて 284-286 eV の範囲に吸収が現れる[6,7]。これらのことから 284.5 eV の π^*_{cc} 遷移には非芳香族性共役二重結合由来のものと芳香環由来のものが存在すると推測される。図 1c のスペクトルにおいて、臭素の 2 単位以上の dose により 284.5 eV の π^*_{cc} 遷移強度が減少していることから、この π^*_{cc} 遷移に非芳香族性で臭素が付加す

る不飽和結合に対応する成分が含まれていることが分かる。このことは 288 eV 付近に新たに σ_{CBr}^* 遷移に帰属できる吸収が生じていることから裏付けられる。一方、285 eV 付近の π_{CC}^* 遷移については臭素 dose による強度の変化が見られなかったことから、臭素の付加しない芳香族性の不飽和結合に由来するものであったと示唆される。このことは 550 K までの加熱で芳香環の生成が進行していることを示している。284.5 eV の残存する π^* 遷移は、芳香環のエッジに由来すると考えられる。図 1d に GI スペクトルの吸収の立ち上がり領域の臭素 dose による変化を示す。臭素の dose によって立ち上がり位置が 0.5 eV 程度低エネルギーシフトしている様子が分かる。650 K での加熱後 $\sigma_{\text{CH/R}}^*$ 遷移が完全に消失した生成物でも同様のシフトが見られた。吸収端の低エネルギーシフトの要因としては、1s 軌道エネルギーの上昇、 π_{CC}^* 軌道エネルギーの低下、低エネルギーの π_{CC}^* 軌道状態密度の増大が考えられる。GNR のエッジ構造ではエッジ状態を有し金属的な電子構造を有するジグザグ型の方が、主に半導体型となるアームチェア型と比較して低エネルギーに π_{CC}^* 遷移が現れることが予測されている[8]。一方グラフェンやグラファイトに臭素を dope すると、臭素への電荷移動によってホール密度が増大することが報告されている[9]。これらのことから、吸収端の低エネルギーシフトは臭素 dose による芳香環のエッジ構造の変化もしくは臭素への電荷移動を反映していると考えられる。

[謝辞] 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] J. Cai, et al., *Nature* **466**(2010)470.
 [3] P. Ruffieux et al., *Nature* **531**(2016)489.
 [4] O. Endo et al., *Surf. Sci.* **635**(2015)44.
 [5] M. G. Kim et al., *Phys.Scr.* **115**(2005)393.
 [6] C. Kolczewski, et al., *J. Chem. Phys.* **124**(2006)034302.
 [7] H. Oji et al., *J. Chem. Phys.*, **109**(1998)10409.
 [8] Z. Hou et al., *J. Phys. Chem. C* **115**(2011)5392.
 [9] Z. Chen, et al., *ACS Nano* **8**(2014)2943.

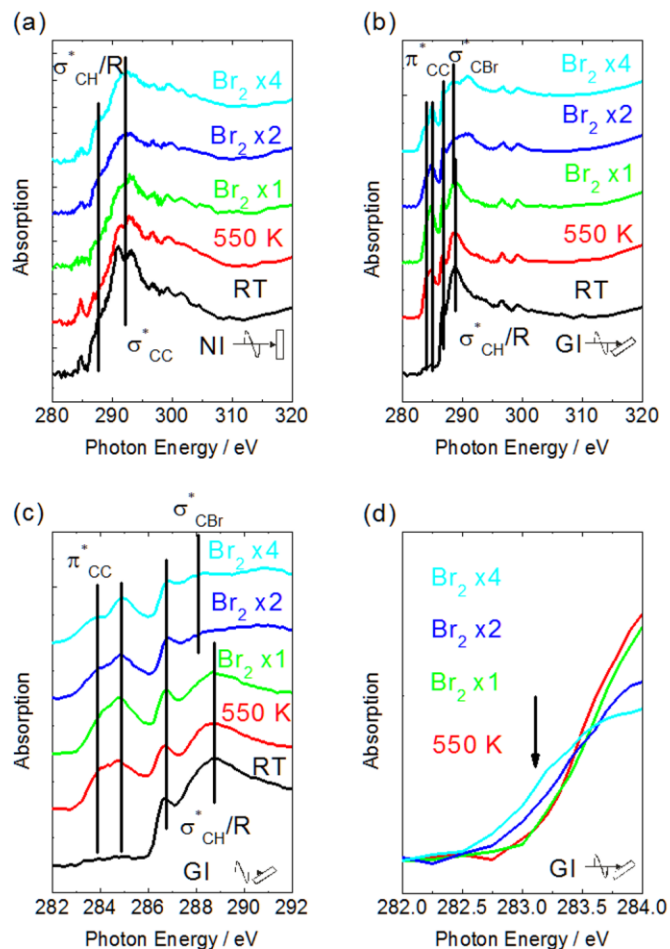


図 1. 金(111)面に形成した $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ 単分子層の C K-NEXAFS スペクトルの 550 K までの加熱および臭素 dose 後の変化。(a)NI。(b)GI。(c)GI 拡大図。(d)GI 吸収端。

図 1. 金(111)面に形成した $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ 単分子層の C K-NEXAFS スペクトルの 550 K までの加熱および臭素 dose 後の変化。(a)NI。(b)GI。(c)GI 拡大図。(d)GI 吸収端。