

## Au(111)面におけるペリレンの臭素化およびカップリング反応

<sup>1</sup>東京農工大, <sup>2</sup>ICU, <sup>3</sup>千葉大工, <sup>4</sup>KEK-PF

○遠藤理<sup>1</sup>, 田旺帝<sup>2</sup>, 中村将志<sup>3</sup>, 雨宮健太<sup>4</sup>, 尾崎弘行<sup>1</sup>

### Bromination and coupling reaction of perylene molecules on a Au(111) surface

○Osamu Endo<sup>1</sup>, Wang-Jae Chun<sup>2</sup>, Masashi Nakamura<sup>3</sup>, Kenta Amemiya<sup>4</sup>, Hiroyuki Ozaki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan*

<sup>2</sup>*International Christian University, 3-10-2 Osawa, Mitaka Tokyo 181-8585, Japan*

<sup>3</sup>*Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba, Japan*

<sup>4</sup>*Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization (KEK-PF), Institute of Materials Structure Science (IMSS), Japan*

**【Abstract】** Interactions of bromine with perylene molecules in a monolayer on a Au(111) surface have been studied by the polarization dependent X-ray absorption spectroscopy near the carbon K-edge (C K-NEXAFS). The perylene molecules are laid flat on the Au(111) surface in the monolayer and change the orientation upon bromine dosage. The characteristic  $1s \rightarrow$  singly unoccupied molecular orbital (SUMO) transition is observed as a result of the sufficient amount of bromine dosage, which indicates the charge transfer or hole injection. After heating at 600 K, the low-energy shift of the absorption edge and the decrease of the first absorption peak are observed, which reflect the coupling reaction of the perylene molecules.

**【序】** 炭素の単原子シートであるグラフェンは特異なバンド構造に基づく高移動度を示すことや柔軟性を持った材料であることなどから次世代のデバイス材料として盛んに研究されている。グラフェンを 1 次元的に切り出したグラフェンナノリボン (GNR) はエッジの構造とリボン幅によってバンドギャップが制御できるため配線や素子の候補として有望と考えられている。近年固体表面における多環芳香族炭化水素 (PAH) からの合成反応 (on-surface synthesis) によって幅 1 nm 程度の GNR が得られることが報告されている[1]。多くの on-surface synthesis では臭素が第一段階のカップリング反応の起点となるが、反応後臭素は失われる。表面上で臭素化が行えれば新たな起点を作成することができる。また臭素は PAH の  $\pi$  共役系に対するホールのドーパントとしても有用であることから PAH と臭素との相互作用は興味深い。そこで本研究では金(111)面に p 型有機半導体として知られるペリレンの単分子層を形成し、臭素を導入することによって生じる変化を、炭素 K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光法 (C K-NEXAFS 法) で明らかとすることを目的として実験を行った。

**【実験】** 実験は KEK-PF の軟 X 線分光ステーション BL-7A で行った。超高真空中で Ar<sup>+</sup>スパッタ (1.5 keV) およびアニール (ca. 800 K) によって清浄化した金(111)面に室温でペリレンを蒸着した。蒸着量は水晶振動子膜厚計によってモニターした。臭素は AgBr を電解することによって発生させた。ドーズ量として電気量  $10 \mu\text{A} \times 300 \text{ s} = 3 \text{ mC}$  を 1 単位とした。この電気量に対応する Br<sub>2</sub> 分子の発生量はおよそ  $1 \times 10^{16}$  ヶであり金(111)面における臭素の飽和吸着量 (ca.  $0.49 \text{ ML} = 6.8 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^2$  [2]) の約 15 倍に

相当する。臭素ドース後 350–600 K に加熱した。C K-NEXAFS 測定は MCP によって部分電子収量法で行った。直線偏光した入射光を入射角 90°(直入射、NI)、55°(魔法角入射、MI)、15°(斜入射、GI)で入射した。入射光強度  $I_0$  は上流の金メッシュの光電流で測定した。入射光エネルギーはグラファイトの  $1s \rightarrow \pi^*_{cc}$  遷移( $\pi^*_{cc}$  遷移)のピーク位置(285.5 eV)で校正した。測定は全て室温で行った。

【結果・考察】図 1 に金(111)面上におけるペリレン単分子層の C K-NEXAFS スペクトルを示す。285 eV 付近のバンドは  $\pi^*_{cc}$  遷移(LUMO および LUMO+1 への遷移)に帰属され[3]、GI で強調されていることから分子面が基板表面に平行な分子配向であることを示している。288 eV 付近の構造は  $\sigma^*_{CH/R}$  遷移(R は Rydberg 状態)および  $\pi^*_{cc}$  遷移に帰属され、292 eV 付近の小さなこぶ状の吸収および 310 eV 付近までのブロードな吸収バンドは  $\sigma^*_{cc}$  遷移に帰属される。 $\sigma^*_{cc}$  遷移は NI で強調されており、分子面が基板に平行なことと対応している。図 2 は臭素を 5 単位ドースした後の C K-NEXAFS スペクトルである。285 eV 付近の  $\pi^*_{cc}$  遷移が NI でも観測されており、分子面が傾いた配向に変化したことが示唆される。また 283 eV に新たに吸収が観測されている。この吸収はペリレンの HOMO から電子が臭素に移動した結果生じた半非占有軌道(singly unoccupied molecular orbital, SUMO)への遷移に帰属される。実際アントラセンのラジカルカチオンに対するスペクトルの *ab-initio* 計算の結果では同様の位置に吸収が現れることが示されている[4]。図 3 に臭素ドース後 450 K と 600 K に加熱後の GI スペクトルの吸収端  $\sim \pi^*_{cc}$  遷移領域の変化を示す。加熱後には SUMO への遷移は消失していることに加え LUMO への遷移の立ち上がり位置が低エネルギーシフトし、LUMO+1 への遷移との強度比が変化している。これは加熱によって臭素が脱離すると同時にペリレンがカップリング反応を起こし、共役系が拡張したことにより LUMO のエネルギーレベルが低下したことに対応すると考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] A. Kimoucheet et al., Nature Comm.6(2015)10177.
- [2] O. M. Magnussen et al., J. Phys. Chem. 100(1996)5500.
- [3] H. Oji et al., J. Chem. Phys., 109(1998)10409.
- [4] J. Wenzel et al., J. Chem. Theory Comput. 10(2014)4583.

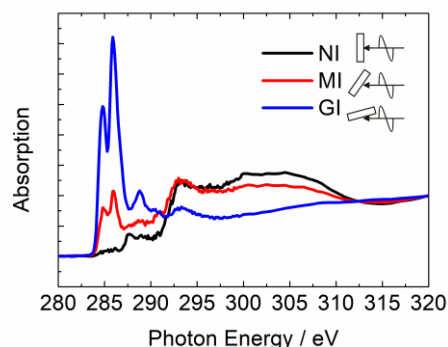


図 1. 金(111)面上のペリレン単分子層の C K-NEXAFS スペクトル。

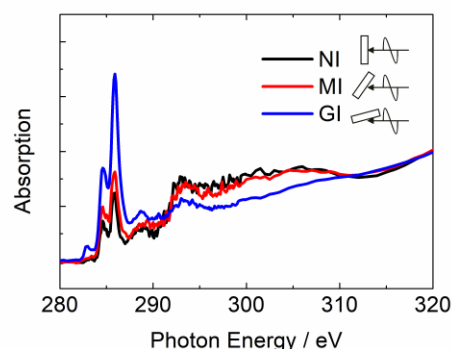


図 2. 金(111)面上のペリレン単分子層臭素ドース後の C K-NEXAFS スペクトル

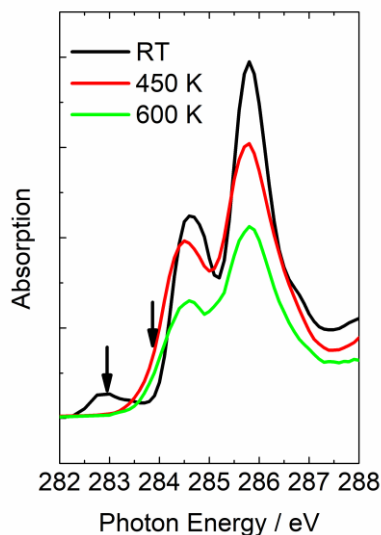


図 3. 臭素ドース後 450 K と 600 K に加熱後の GI スペクトルの吸収端  $\sim \pi^*_{cc}$  遷移領域。