

3C01

## Si(001)-(2x1)表面における 1,4-シクロヘキサジエンの 熱的吸着状態変化

(理研<sup>1</sup>・東大院新領域<sup>2</sup>・東大物性研<sup>3</sup>) ○加藤浩之<sup>1</sup>・若土雅之<sup>1</sup>・川合真紀<sup>1,2</sup>・吉信淳<sup>3</sup>

**【序】** 1,4-シクロヘキサジエンは C=C 二重結合を持つため、Si(001)-(2x1)表面にある Si=Si ダイマーと [2+2] 環化反応を起こし、6員環を分解することなく化学吸着することが知られている。理論計算では、1,4-シクロヘキサジエンが持つ2つの C=C 二重結合が各々環化反応したときに最安定状態であると結論しているものの、これまでの実験では、1つの C=C 二重結合のみ環化した吸着種だけが報告されていた。本研究では、昇温脱離法(TPD)、高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)等を用いて、吸着状態の温度依存性を調べ、優先的に2つの C=C 二重結合が環化する反応経路を見出すことが出来た。発表では、実験結果を示すと共に、その化学吸着過程について議論する。

**【実験手法】** 実験は、全て超高真空中(到達真空度： $\leq 2 \times 10^{-8}$  Pa)で行った。Si(001)試料は、液体窒素をもちいた冷却機構により 85 K まで冷却することが可能で、かつ、直接通電加熱法によって制御良く Si の融点付近まで加熱することが可能である。これによって、良い真空度の下で、昇温による Si(001)表面の清浄化を行うことができた。試料温度は、放射温度計および C タイプ熱伝対 (W5%Re-W26%Re) を試料に取り付けて計測した。TPD 測定では、電源を PC によって制御し、昇温レートが一定となるよう努めた。HREELS 測定では、低エネルギーの入射電子線 ( $\approx 5.5$  eV)、鏡面反射方向(入射・出射ともに  $60^\circ$ )での検出によって、双極子遷移が強調される条件として振動スペクトルを得た。

**【結果と考察】** 図1に、1,4-シクロヘキサジエン (80 amu) を Si(001)表面に吸着させたときの TPD 結果を示す。85 K で吸着させた場合(図1 a)、露出量が高いときには、凝集した 1,4-シクロヘキサジエンの脱離が 150 K 付近に観測されているものの、殆どの吸着分子は表面で脱水素化し、ベンゼン (78 amu) と水素分子 (2 amu) となって脱離することが分かる。ここでのベンゼンの脱離温度分布は、直接ベンゼンを吸着させたときの分布 (350~450 K) とは異なり、およそ 400~650 K と高温まで広く分布しているの

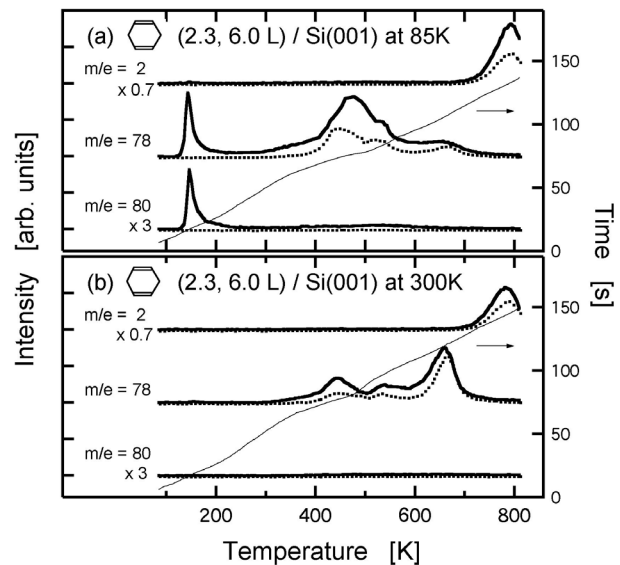


図1. Si(001)表面に 1,4-シクロヘキサジエンを吸着させたときの昇温脱離分布：(a) 85 K で吸着させた場合。(b) 300 K で吸着させた場合。

で、1,4-シクロヘキサジエンはある種の化学吸着状態にあって、脱水素化が起こった直後に脱離しているものと考えられる。一方、300 K で 1,4-シクロヘキサジエンを吸着させたときの TPD 結果を図 1 b に示す。脱離するベンゼンの分布が 600–750 K にシフトしていることが見て取れる。このことから、吸着状態の異なる 1,4-シクロヘキサジエンが生じ、より高温まで安定的に存在した後、脱水素化していることが推察される。

図 2 に、1,4-シクロヘキサジエンを Si(001)表面に吸着させたときの HREELS スペクトルを示す。まず、85 K の表面に少量の 1,4-シクロヘキサジエンを吸着させたのが図 2 a であり、全ての分子が表面に直接吸着している状態を示している。にもかかわらず、スペクトルは液相の 1,4-シクロヘキサジエンのスペクトルに良く似ており、分子状に吸着していることが示唆される。しかし、詳細を比べると、C=C 二重結合の伸縮振動（一般に  $1650\text{ cm}^{-1}$  付近）の一つが、 $1575\text{ cm}^{-1}$  となっており、大きく低波数側にシフトしていることに気付く。理論計算との比較から、この吸着状態は、ダウンダイマーの Si 原子に  $\pi$  軌道を介して吸着した 1,4-シクロヘキサジエンであると帰属される。一方、この表面を 300 K まで昇温して得られるスペクトルが、図 2 b である。スペクトルは大きく変化し、1,4-シクロヘキサジエンが化学吸着状態に移行したことが見て取れる。中でも、2 つあった C=C 二重結合の伸縮振動が 1 つになっており、一つの C=C 二重結合が Si ダイマーと環化反応を起こした単一 di- $\sigma$  結合状態（先の研究で最も良く調べられている吸着状態）であると帰属される。

これらに対し、300 K の Si(001)表面に 1,4-シクロヘキサジエンを吸着させたときは、さらに異なったスペクトルが観測された。最も特徴的な点は、C=C 二重結合の伸縮振動と  $sp^2$  タイプの C-H 伸縮振動が殆ど見られないことである。このことから、1,4-シクロヘキサジエンは、2 つの C=C 二重結合の両方で、環化反応した二重 di- $\sigma$  結合状態にあると考えられる。よって、この吸着状態にある 1,4-シクロヘキサジエンが、より高温まで安定的に表面に存在し、600–750 K で脱水素化するものと考えられる。

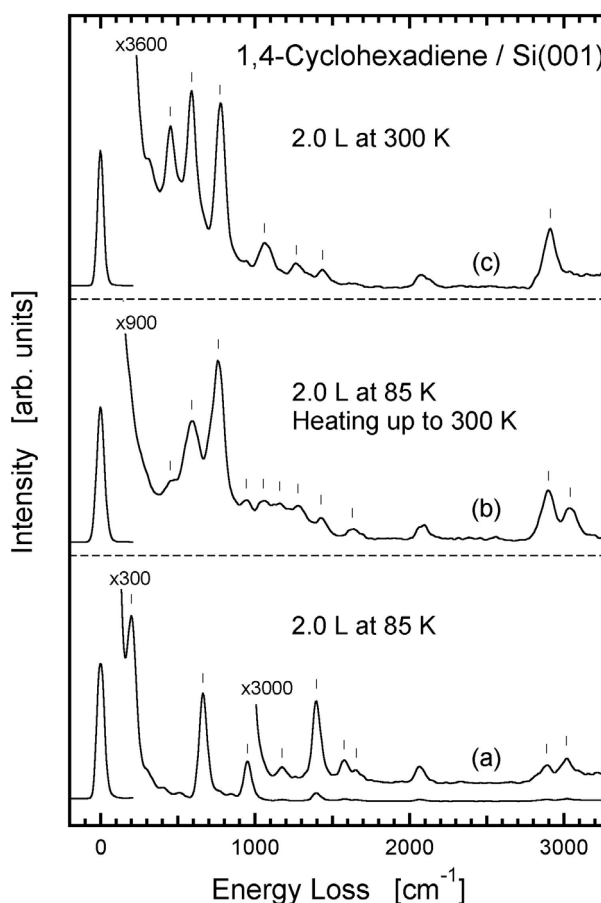


図 2. HREELS スペクトルから識別した Si(001)表面における 1,4-シクロヘキサジエンの 3 つの吸着状態：(a) 分子状  $\pi$  結合状態、(b) 単一 di- $\sigma$  結合状態、(c) 二重 di- $\sigma$  結合状態。