

## 直鎖アルカンで修飾した金(111)面におけるパラジウムナノクラスター Palladium Nanocluster on a Au(111) Surface Modified with *n*-Alkane

遠藤 理<sup>1\*</sup>、中村 将志<sup>2</sup>、雨宮 健太<sup>3</sup>

<sup>1</sup>東京農工工、〒184-8588 小金井市中町 2-24-16

<sup>2</sup>千葉大工、〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

<sup>3</sup>KEK-PF、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

O. Endo<sup>1\*</sup>, M. Nakamura<sup>2</sup>, K. Amemiya<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Faculty of Engineering,  
Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University,  
Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

<sup>3</sup>Photon Factory, IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

### 1 はじめに

固体表面における金属成長は、低次元的な構造の作成手法として興味深い。金(111)表面に吸着させた直鎖アルカンは分子長軸を表面に平行にしてラメラと呼ばれる凝集構造からなる単分子層を形成する[1]。この単分子層の異方的な配列構造を利用した金属の成長様式の制御を試み、パラジウムおよび金を蒸着して走査トンネル顕微鏡観察(STM)を行ったところ、パラジウムでは異方的な成長が観察され、金では等方的な成長が観察された。本研究課題ではこの成長様式の違いの原因を明らかにするため、炭素 K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光(C K-NEXAFS)およびパラジウム L3 端 X 線吸収微細構造分光(Pd L3-XANES)測定を行った。

### 2 実験

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)、または SCIENTA 分光器を用いたオージェ電子収量法( $E_k = 235\text{-}275\text{ eV}$  の電子を計数)で測定した。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 に現れるグラフアイトの  $1s \rightarrow \pi^*_{cc}$  遷移( $\pi^*_{cc}$  遷移)を用いた。Pd L3-XANES 測定は BL-11B で全電子収量法により測定し、パラジウム蒸着前の基板のスペクトルをバックグラウンドとした。金(111)面を大気中でバーナーアニールにより清浄化し、不活性雰囲気下で冷却した後  $n\text{-C}_{35}\text{H}_{72}$  または  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$  の  $n$ -ヘキサン溶液に浸して単分子層を形成させた。試料を真空槽へ移送し、 $5 \times 10^{-6}$  Pa 程度の高真空下でパラジウムまたは金をタングステンフィラメントに巻き付け、通電加熱によって蒸着した。蒸着量は時間で制御した。

### 3 結果および考察

図 1 にパラジウムを蒸着した際の C K-NEXAFS スペクトル(a:NI、b:GI)を示す。蒸着前の単分子層のス

ペクトル(黒線)において NI で 292 eV 付近に大きく観測される吸収バンドは  $\sigma^*_{cc}$  遷移に帰属され、分子軸が表面に平行であることを示しており、STM で観察されるラメラ構造と対応している。一方、287 eV 付近のバンドは  $\sigma^*_{CH/R}$  ( $R$  は Rydberg 状態)遷移に帰属される。 $\sigma^*_{CH/R}$  遷移には炭素骨格面に平行な遷移( $\sigma^*_{CH/R_{\parallel}}$  遷移)と垂直な遷移( $\sigma^*_{CH/R_{\perp}}$  遷移)があり、それぞれ多層膜中では 287.6 eV と 288.2 eV 付近に観測される[2]。金属表面に炭素骨格面を基板に平行にして吸着すると(flat-on 配向)、遷移モーメントの方向が CH 結合の方向を向くため NI と GI 両偏光で観測されるようになり、Cu(110)面では 286.3 eV と 287.3 eV に吸収が現れる[3]。図 1 のスペクトルでは 287 eV と 288 eV に対応するバンドが観測され、flat-on 配向であることを示している。パラジウムを蒸着すると、GI のスペクトルで 285 eV 付近の吸収バンドが増大した(赤、緑線)。このバンドは金属表面と flat-on 配向の CH 結合の相互作用の結果生じる遷移( $M^*$  遷移)か、CC 不飽和結合の生成により生じる  $\pi^*_{cc}$  遷移に帰属される。DFT 計算によれば Pd(111)面の方が Au(111)面よりも CH との相互作用が大きく、増大した  $M^*$  遷移の寄与が存在する可能性を示している。一方 NI で観測される  $\sigma^*_{cc}$  遷移のピーク位置は高エネルギーシフトしており、CC 結合距離が短くなったことを示唆している。このことから不飽和結合が生成していると考えられるので、285 eV 付近の吸収には  $\pi^*_{cc}$  遷移の寄与がより大きいと考えられる。パラジウムは不飽和結合への水素付加の触媒としてよく知られているが[4]、不飽和結合とパラジウムに強い相互作用が働くため、脱水素反応促進も可能であると推測される。脱水素後、この強い相互作用によりパラジウムが分子列に沿って配列することが異方的な成長の起源であると考えられる。

図 2 に金を蒸着した際の C K-NEXAFS スペクトルを示す。パラジウム蒸着時と同様、蒸着前(黒線)は flat-on 配向を反映したスペクトルであるが、金蒸着によって GI の 285eV 付近のバンドは増大せず、NI

の  $\sigma_{CC}^*$  遷移のピーク位置も変化していない(赤、緑線)。金(111)面において  $n$ -アルカンはおよそ 450 K 以上の温度では脱水素反応を起こすが[5]、今回は室温下であることから起こらなかったと考えられる。図3のNIスペクトル(緑線)において 288 eV 付近の  $\sigma_{CH/R}^*$  遷移の強度が増大しており、これは金蒸着により炭素骨格面が基板に対して傾いた分子が出現したことを示している。STM では金クラスターの下において、アルカン分子のラメラ構造の配列が変化した領域が観察された[6]。

図3左に Pd/ $n$ -C<sub>44</sub>H<sub>90</sub>/Au(111)の Pd L3-XANES スペクトルを示す。L3 端は主として 2p→4d 遷移を観測しているため、吸収端のピーク強度(white line 強度)は d-hole の数を反映する[7]。図からバルクに比べて蒸着パラジウムでは white line 強度が減少していることが分かる。これは単原子厚で数 nm サイズのクラスターとなることによって、パラジウムの配位数が減少し、d バンドの幅が狭くなり占有数が上昇した結果と考えられる。White line 強度から以前と同様の方法[8]で見積もった d-hole の数を図右に黒四角で示した。被覆率 0.35 ML を境に d-hole 数が一定となっているが、これは STM で観察されたクラスター間の融合開始に対応している。赤丸はアルカン層のない金(111)面に蒸着したパラジウムの結果である。アルカン層によって同じ被覆率においては d-hole の減少度合いが小さい傾向にある。これは、アルカン層存在時の方がパラジウム原子の拡散速度が速く、クラスターサイズが早く成長するためと、Pd-Au 合金化によっても d-hole 数の減少がみられることによると考えられる。一方、水素とパラジウムが結合した場合に white line から 5-10 eV の位置に現れると考えられる Pd-H 反結合軌道への遷移[7]は観測されていないので、水素は脱離したと考えられる。

#### 4 まとめ

金(111)面に形成した直鎖アルカン単分子層にパラジウムおよび金を蒸着した系の C K-NEXAFS スペクトルを測定した。パラジウム蒸着によって脱水素が進行した結果生じた不飽和結合と蒸着原子との間の強い相互作用が、異方的な成長促進の原因であると考えられる。

#### 参考文献

- [1] H.-M. Zhang, et al., Chem. Eur. J. 10(2004) 1415.
- [2] O. Endo et al., J. Phys. Chem. C 117(2013) 21856.
- [3] K. Weiss et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 128 (2003) 179.
- [4] A. Valcárcel et al., J. Phys. Chem. B 109(2005) 14175.
- [5] D. Zhong, et al., Science 334(2011)213.
- [6] O. Endo et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. 13 (2015) 209.
- [7] M. W. Tew, et al., J. Phys. Chem. C 113(2009) 15140.
- [8] O. Endo et al., PF Activity Report 2013 #31 (2014) B,2011G629.

\* oendo@cc.tuat.ac.jp

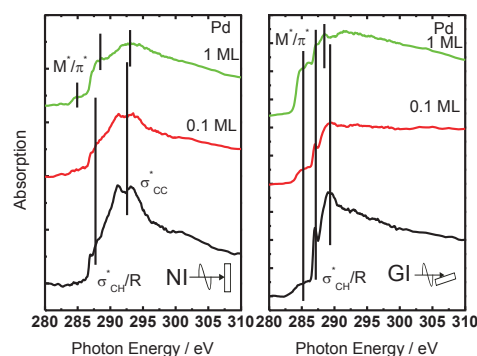


図1: Pd/ $n$ -C<sub>44</sub>H<sub>90</sub>/Au(111)の C K-NEXAFS スペクトル。

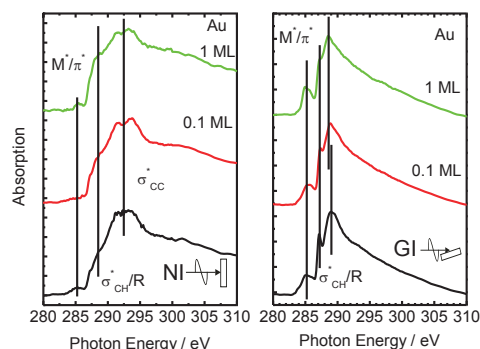


図2: Au/ $n$ -C<sub>35</sub>H<sub>72</sub>/Au(111)の C K-NEXAFS スペクトル。

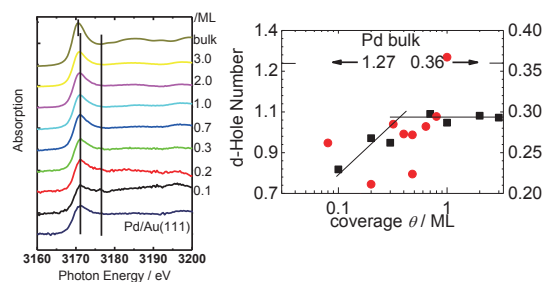


図3: (左)Pd/ $n$ -C<sub>44</sub>H<sub>90</sub>/Au(111)の Pd L3-XANES スペクトル。(右)white line 強度から見積もった d-hole 数。