

金(111)面における直鎖アルカンの脱水素反応による グラフェンナノリボンの創成

Formation of graphene nanoribbon on Au(111) by dehydrogenation of *n*-alkane

遠藤 理^{1*}、中村 将志²、雨宮 健太³

¹東京農工工、〒184-8588 小金井市中町 2-24-16

²千葉大工、〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

³KEK-PF、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Osamu Endo^{1*}, Masashi Nakamura², Kenta Amemiya³

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

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

³Photon Factory, IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

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が変化す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(炭素数>32)直鎖アルカンは、真空下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]。本研究で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、直鎖アルカンの脱水素反応生成物の炭素 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)測定を行った。

2 実験

C K-NEXAFS および XPS 測定は PF の軟 X 線分光ステーション BL-7A で行った。金(111)面を大気中でバーナーにより加熱し、窒素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)により清浄度を確認した。その後 *n*-C₃₆H₇₄ 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]。試料を真空槽へ移送し、5x10⁻⁸Torr 程度の真空下で測定を行った。室温での単分子層の測定後通電加熱により 600~900 K まで順次加熱を行った。C K-NEXAFS 測定は試料直下に設置した MCP の蛍光スクリーン像を CCD カメラでモニターすることにより直入射(NI)および斜入射(GI)条件下室温で行った。XPS 測定は励起エネルギー430 eV で SES-200 電子分光器により行った。

3 結果および考察

図 1. に加熱による C K-NEXAFS スペクトルの変化を示す。面内方向の遷移を観測する NI のスペクトルでは反応前には 292 eV 付近に σ^*_{CC} 軌道への遷移が観測されており、分子鎖が基板に平行に吸着していることを示している。また、288 eV 付近に $\sigma^*_{CH/R}$ 軌道への遷移が NI および GI の両スペクトルに現れており、炭素骨格面が基板に平行な配向と垂直な配向の分子が混在していると考えられる。285 eV 付近に現れている吸収バンドは CH と金の電子状態の混成により生じる軌道への遷移に帰属される[5]。

加熱によって脱水素反応を進行させると GI スペクトルの 285 eV 付近に新たな吸収が現れる。このバンドは脱水素反応の進行により生じた π^* 軌道への遷移に帰属される。最高温での加熱後には 284.7 eV と 286.3 eV にピークがあり、低エネルギー側のバンドは 1,3 シクロヘキサジエンなどに見られることから、類似の構造をもつアームチェア型のエッジの GNR が生じていると考えられる。一方ジグザクエッジに対しては理論計算ではさらに低エネルギー側 (~283 eV) に遷移が生じることが予測されているが、これは見られない。図 2 に加熱後の試料の C1s XPS スペクトルを示す。284.1 eV の主ピークは Au(111) 面上の GNR (~284.5 eV) に近く[3]、こちらでもジグザクエッジに対応すると考えられる低エネルギーのバンドは観測されない。加熱時の変化の過程を見ると、GI における π^* 軌道への遷移の増大に遅れて NI の σ^*_{CC} 軌道への遷移のバンド形状が変化し、292 eV 付近のやや狭いバンドと 305 eV 程度まで広がる広いバンドに変化している。このバンドの形状はグラフェンに類似しており、先行する脱水素後に炭素間

結合が新たに生じて芳香環骨格が成長する過程をたどったものと考えられる。最終生成物では $\sigma^*_{\text{CH/R}}$ 軌道への遷移が NI、GI 双方で残存していることから、エッジの一部が CH_2 端になっていることを示唆している。実際、熱力学的には水素分圧が高い場合、CH 端よりも CH_2 端の方が安定と予測されている[6]。

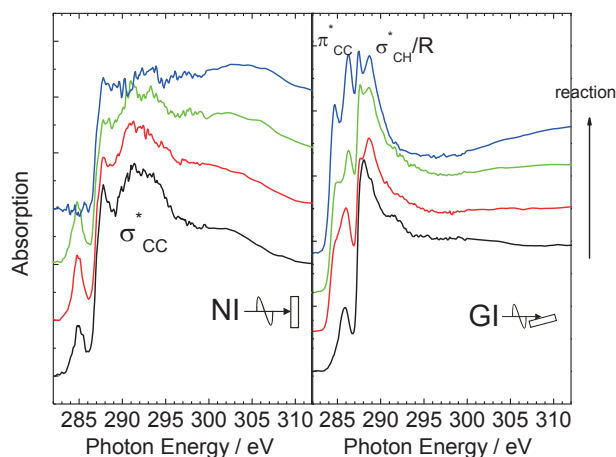


図 1 : Au(111)面における $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ の C K-NEXAFS スペクトル。加熱による変化

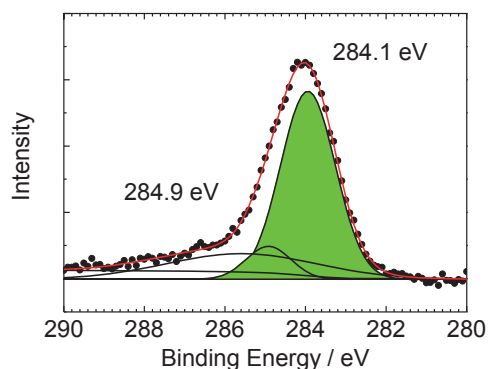


図 2 : Au(111)面における $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ 加熱生成物の C K-NEXAFS C1s XPS スペクトル。

4 まとめ

金(111)面における直鎖アルカンの加熱による脱水素反応を C K-NEXAFS および XPS によって解析した。加熱により π^* 軌道が生成した後に芳香環骨格が形成され、 CH_2 端を有する GNR が生成したと考えられる。

謝辞

C K-NEXAFS スペクトルの理論計算でお世話になった分子研の小杉先生に謝意を表します。

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.

* oendo@cc.tuat.ac.jp