

Au(111)表面におけるジブロモフルオランテンの反応経路解析

Mechanisms of Covalent Coupling Reaction of Dibromofluoranthene on Au(111)

豊田中研[○]名児耶彰洋, 大庭伸子, 手塚裕之

Toyota Central R&D Labs., Inc.,[○]Akihiro Nagoya, Nobuko Ohba, Hiroyuki Tetsuka

E-mail: e1405@mosk.tytlabs.co.jp

1. 目的

Au(111)表面におけるカップリング反応は, 原子配列構造が制御されたグラフェンナノリボン(GNRs)のボトムアップ合成に有用である[1]. 一方, グラフェンの原子配列に五員環を導入することで, 電子状態を制御できることが示されている[2]. 五員環を含有した GNRs の合成手法として, Au(111)表面におけるジブロモフルオランテン(Br₂FL)の反応について計算解析を行い, 反応の可否, および, 実験条件を明らかにする.

2. 方法

密度汎関数理論(DFT)による反応経路の計算解析を行った. 図 1(a)に仮定した反応過程を示す. 反応の初期過程である脱 Br 化, 表面拡散, および, 二量体化について Climbing-Image Nudged Elastic band (CI-NEB)[3]を用いた反応経路解析を行い, エネルギー障壁と反応速度を評価した.

3. 結果

Br₂FL の脱 Br 化, 表面拡散, および, 二量体化のエネルギー障壁はそれぞれ 0.8, 1.3, 1.8 eV であった. 図 2 (b) にエネルギー障壁の値から見積もった反応速度を示す. 図 2 (b) から, 二量体化が律速過程であり, 二量体化の反応速度が脱 Br 化, および, 表面拡散よりも小さい. 二量体化の反応速度は 600 Kにおいて $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であり, 5 min のアニールにより原料の約 8 割が反応する. この結果から, Au(111)表面における Br₂FL のカップリング反応により, 五員環を含有した GNRs が合成できることがわかった.

[1] L. Talirz, P. Ruffieux, and R. Fasel, *Adv. Mater.* **28**, 6222 (2016)

[2] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, Z. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **112**, 2372 (2015)

[3] G. Henkelman and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000)

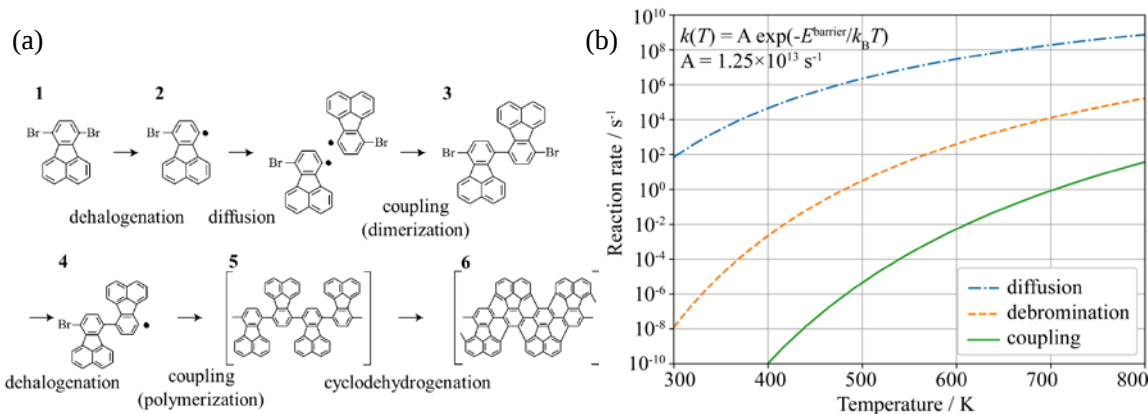


Figure 1. (a) The reaction scheme of the coupling reactions of Br₂FL on Au(111). (b) The reaction rates of debromination of Br₂FL, radical diffusion, and radical coupling on Au(111).