

グラフェン・ナノリボンの ボトムアップ成長過程におけるエッジ修飾基の影響

Effect of functional groups in bottom-up growth of graphene nanoribbons.

富士通研・富士通¹, 奈良先端大² °大伴 真名歩¹, 林 宏暢², 林 賢二郎¹, 實宝 秀幸¹,
山口 淳一¹, 大淵 真理¹, 山田 容子², 佐藤 信太郎¹

Fujitsu Labs and Fujitsu Ltd.¹, NAIST², °Manabu Ohtomo¹, Hironobu Hayashi², Kenjiro Hayashi¹,
Hideyuki Jippo¹, Junichi Yamaguchi¹, Mari Ohfuchi¹, Hiroko Yamada², Shintaro Sato¹

E-mail: ohtomo.manabu@fujitsu.com

グラフェンナノリボン (GNR) を、臭素化芳香族炭化水素の表面反応を用いてボトムアップ成長する手法が知られている。そのような GNR の PN 接合形成を目的として、エッジの置換基修飾によってイオン化ポテンシャルの異なる GNR を作製する試みが行われているが、置換基が脱離するケースがある[1]など課題が多く、反応プロセスの理解から設計指針を確立する必要がある。本研究ではエッジにチオフェン環を付与した前駆体の脱水素環化反応プロセスを例に取り、リボン化プロセスにおけるエッジ修飾基の効果を考察する。

実験的には超高真空中で Au(111)面を 200°C で保持しながら、エッジにチオフェン環を付与した前駆体分子 (Fig. 1(a)) を蒸着し、その後 400°C で加熱した。第一原理計算は密度汎関数法パッケージ OpenMX (GGA-PBE) を使用し、ファンデスワールス力は半経験的な DFT-D2 法で扱った。反応プロセス解析には、Nudged Elastic Band (NEB)法を用いた。

Fig. 1 (a)の前駆体からは、リボン化の過程でチオフェン環が脱離することが、XPS スペクトルから確認された (not shown)。その原因の一つとして、前駆体分子骨格の剛直性によってポリマーの水素原子が基板から遠ざかり、基板に落ちなくなっていることが考えられる。NEB法で見積もったところ、チオフェン環をエッジに持つポリマーの場合、図 1 (c)の赤丸で示した水素が基板に脱離する際のバリアは~2.1 eV であり、10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene (DBBA)の場合より大きくなっている[2]。その一方で図 1 (b)のように、エッジの炭素に遷移する際のバリアは~0.6 eV と相対的に小さい。そのため水素原子がチオフェン環の炭素に遷移し、チオフェン環の開裂を誘起している可能性が高い。講演ではそのほかの連鎖重合反応への影響なども議論する。【謝辞】本研究では、JST、CREST (No. JPMJCR15F1) の支援を受けた。【参考文献】 [1] ACS Nano 11, 6204 (2017). [2] Acs Nano 6, 2020-2025 (2012).

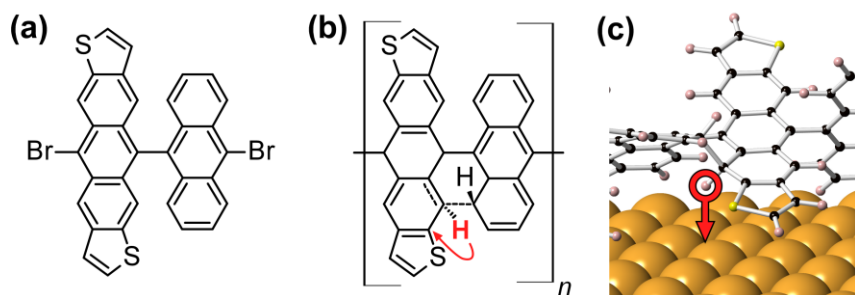


Fig. 1 (a) The structural formula of precursor. (b) The reaction formula of hydrogen atom hopping onto adjacent carbon atom. (c) The optimized structure of poly-anthracene on Au(111) surface. The migration barrier of hydrogen atom indicated by red circle to Au surface was discussed.