

課題名 (タイトル) :

固体表面上での金属フタロシアニン錯体の電子状態の解明

利用者氏名 :

○今田 裕\*、三輪 邦之\*

理研での所属研究室名 :

\*Kim 表面界面科学研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

発光効率が高く、耐久性にも優れたフタロシアニン分子は、有機 EL や有機トランジスタ等の有力な材料として広く研究されている。これまでに、気相や分子結晶中のフタロシアニンの特性に関する様々な研究が報告されているが、実際のデバイス応用の際には電極などの金属や絶縁体薄膜の表面に分子を吸着させる。しかしながら、固体表面上に吸着したフタロシアニンがどのような電子特性、光学特性、構造となるかは未解明な部分が多く、理論と実験の両面から詳細に解析する必要がある。

Kim 表面界面科学研究室では、走査トンネル顕微鏡を用いて、単一分子レベルで固体表面上に吸着した分子の特性を調べている。実験から得られる微分コンダクタンススペクトルや発光スペクトルの解釈、および、分子構造の解明には、密度汎関数理論に基づく第一原理計算 (DFT 計算) を用いた理論解析が有用である。またフタロシアニン分子は、中心部分に金属原子を含む錯体を形成し、金属原子の種類により、多彩な電子特性・光学特性を示す。DFT 計算により、固体表面上の分子の特性を理論予測することは、実験を効率よく進める上で肝要である。そこで本研究では、DFT 計算により、表面上に吸着したフタロシアニン分子の特性を調べる。

本年度は、3d 遷移金属 (transition metal) とフタロシアニン分子の錯体 (TMPc) が絶縁体薄膜に吸着する際、吸着構造の決定にどのような相互作用が支配的に寄与するか詳しく調べた。

2. 具体的な利用内容、計算方法

近年実験で着目している数原子層の NaCl 薄膜の表面における、3d 遷移金属フタロシアニン (TMPc, TM=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) の吸着構造を調べた。計算には、DFT に基づく第一原理電子状態計算が可能なソフトウェア、Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) を用いた。

3. 結果

2 原子層の NaCl 薄膜上に、TMPc が吸着した系において、吸着構造の決定に支配的に寄与する相互作用を調べた。TMPc は遷移金属の種類に依存して、異なる吸着構造を示し、7 種類の TMPc (TM=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn) については、分子の中心が薄膜の Cl<sup>-</sup>イオン上に位置する吸着サイト (Cl top site)、NiPc および CuPc については、分子の中心が、薄膜の Na<sup>+</sup>イオン上に位置する吸着サイト (Na top site) が最安定となった (図 1)。吸着の機構を解明するため、分子内の遷移金属と NaCl 薄膜の Cl イオンとの化学結合、および、分子のリガンドと NaCl 薄膜の静電相互作用について解析を行った。

TM-Cl の化学結合には遷移金属の  $d_{z^2}$  軌道と Cl イオンの  $p_z$  軌道が主に寄与しており、3d 軌道を占める電子数がこの結合の大きさに影響することがわかった。また、リガンドと NaCl 薄膜の静電相互作用としては、分子のピロールの間に位置する N 原子と基板の Na<sup>+</sup>イオンの静電相互作用、および、分子内のベンゼンと NaCl 薄膜の Na<sup>+</sup>イオンの静電相互作用が主に寄与することがわかった。以上のことから、(1) Cl top site に分子が吸着した場合には、TM-Cl 結合が吸着によるエネルギー利得に主に寄与し、遷移金属の種類によっ

て吸着エネルギーが大きく変化し、(2) Na top site に分子が吸着した系では、静電相互作用が吸着によるエネルギー利得に主に寄与し、今回調べた遷移金属の場合には、吸着エネルギーが遷移金属の種類に依らずほぼ一定であること、を明らかにした (図 1)。

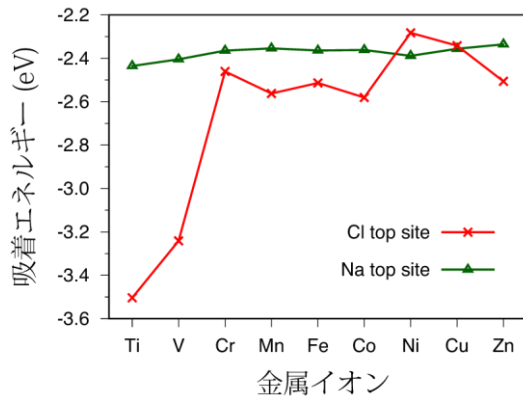


図 1. 2 原子層の NaCl 薄膜上の遷移金属フタロシアニンの吸着エネルギー。赤色および緑色の実線は、遷移金属フタロシアニンの中心部分の遷移金属が NaCl 薄膜最表面の Cl イオン上および Na イオン上にある場合の結果を示す。ここで吸着エネルギー  $E_{ad}$  は、系全体のエネルギー  $E_{total}$ 、気相の分子のエネルギー  $E_{mol}$ 、清浄 NaCl 薄膜のエネルギー  $E_{NaCl}$  を用いて、 $E_{ad} = E_{total} - [E_{mol} + E_{NaCl}]$  で表されるとした。

#### 4. まとめ

2 原子層の NaCl 薄膜上に、3d 遷移金属フタロシアニン (TMPc, TM=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) が吸着した系を対象に、分子の吸着構造を決める上で主に寄与する相互作用を解析した。分子の中心金属と Cl イオンとの結合形成、および、分子のリガンドと Na イオンの静電相互作用が吸着構造決定に重要であることを見出した。

#### 5. 今後の計画・展望

今後は分子の電子特性、磁気特性、輸送特性、光学特性についても解析を行い、これらの物理量の相関について調べる予定である。また絶縁薄膜を成長させる基板として用いる金属基板が、分子の特性に与える影響についても調べる予定である。