

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*

所属 : *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 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、無金属フタロシアニン(H₂Pc)およびマグネシウムフタロシアニン(MgPc)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(001)終端 NaCl 薄膜上に、H₂Pc および MgPc が吸着した系について、エネルギー最安定構造を求めた。得られた結果を図 1 に示す。H₂Pc/NaCl では、分子の中心が、薄膜の Na⁺イオン上に位置する (図 1(a))。ここでは分子内の H-N の結合が[100]または[010]方向に沿うように、分子が配向している。H₂Pc と NaCl 薄膜の間に働く力を解析したところ、分子内のピロールの間に位置する N 原子と基板の Na⁺イオンの静電相互作用、および、分子内のベンゼンと基板の Na⁺イオンの静電相互作用が、分子の配向決定に重要な役割を果たしていることがわかった。

MgPc/NaCl では、分子の中心が、薄膜の Cl⁻イオン上に位置する (図 1(b))。ここでは分子内の Mg-N の結合が表面[110]方向から±7° だけ回転して、分子が配向する。図 2 に基板に対する分子の方位角 ϕ を変えた構造の、それぞれのエネルギーを示す。 $\phi = \pm 7^\circ$ の 2 つの安定構造の間で、分子の配向が変化するための活性化障壁は、9.0 meV 程度であることがわかった (図 2)。

MgPc/NaCl の吸着構造を決める機構を解明するため、電子構造を解析した。その結果、Mg-Cl の結合が形成されるため、MgPc が Cl サイトに吸着する構造の方が、エネルギー的に安定となることがわかった。また、分子と薄膜の静電相互作用を解析した結果、ピロールの間に位置する N 原子と基板の Na⁺イオンの静電相互作用に比べ、分子内のベンゼンと基板の Na⁺イオンの静電相互作用が強いことがわかった。すなわち、MgPc が図 1(b)のような配向をとる機構は、分子内のベンゼンと基板の Na⁺イオンの引力的な静電相互作用であると結論した。

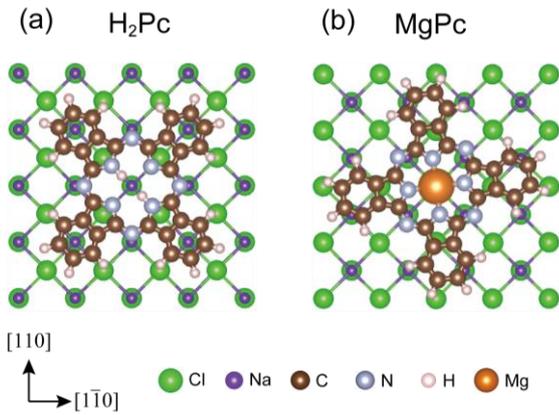


図 1. (a), (b) 2 原子層の(001)面終端 NaCl 薄膜上における、無金属フタロシアニン(H₂Pc)およびマグネシウムフタロシアニン(MgPc)の吸着構造

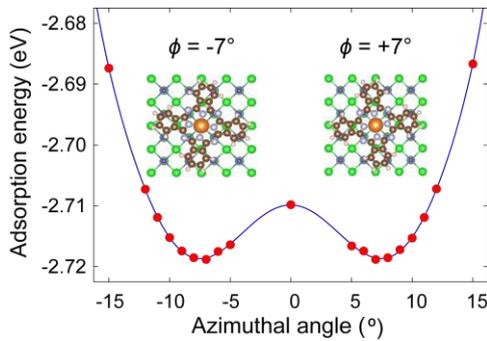


図 2. MgPc/bilayer-NaCl における吸着エネルギーの分子配向依存性

4. まとめ

2 原子層の(001)終端 NaCl 薄膜上に、H₂Pc および MgPc が吸着した系における、エネルギー最安定構造を、DFT 計算に基づき決定した。分子の中心金属と Cl-イオンとの結合形成、および、分子と NaCl 薄膜の静電的な相互作用が、吸着サイトおよび基板上の分子配向を決める上で重要であることを見出した。

5. 今後の計画・展望

今回の解析をさらに進め、NaCl 薄膜上のフタロシアニンの電子特性、輸送特性、光学特性を調べる予定である。また、Fe や Cu などの 3d 遷移金属とフタロシアニンの錯体が、NaCl 薄膜に吸着した系の構造を調べる予定である。ここでは、3d

遷移金属の種類により、Cl-イオンとの結合の形成しやすさが異なると考えられるため、錯体の吸着サイトが異なることが予想される。錯体の吸着構造と、錯体の電子特性、輸送特性、光学特性の相関についても、2016 年度に解析する予定である。