

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(1)、三輪 邦之(1)

理研における所属研究室名:

(1)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 薄膜上における、TMPC の吸着構造を調べ、そ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、TM=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn では、分子の中心が薄膜の Cl⁻イオン上に位置する吸着サイト(Cl top site)、NiPC および CuPC では、分子の中心が薄膜の Na⁺イオン上に位置する吸着サイト(Na top site)が最安定となる。また、吸着構造の決定には、TM-Cl の化学結合、および、リガンドと NaCl 薄膜の静電相互作用が重要な役割を果たしていることがわかった。今回はさらに、これまで用いていた汎関数では取り扱いが不十分であった、遷移金属の d 軌道を占める電子間に働くクーロン相互作用についてその影響を考慮する必要が生じた。その補正を行った際にも、上記の結果が成り立つかの検証を進めている。

4. まとめ

NaCl 薄膜における、3d 遷移金属フタロシアニン(TMPC, TM=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)の吸着構造とその決定要因について調べた。TMPC の中心金属と NaCl の Cl イオンとの結合形成、および、TMPC 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。遷移金属の d 軌道を占める電子間に働くクーロン相互作用の影響について解析を進めている。

5. 今後の計画・展望

吸着特性の解析が完了した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う予定である。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。