

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、昨年度に引き続き、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。特に、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解析した。また、フタロシアニンと類似した構造を持つナフタロシアニン分子について、吸着構造の決定を行なった。

### 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)、および、ナフタロシアニン分子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

これまでの計算によって、TMPc は中心金属に用いる 3d 遷移金属の種類により、異なる吸着構造を示し、TM=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn では、中心金属が NaCl 薄膜の Cl<sup>-</sup>上に位置する吸着サイト(Cl top site)、NiPc と CuPc では、中心金属が NaCl 薄膜の Na<sup>+</sup>上に位置する吸着サイト(Na top site)が最安定となることを明らかにしている。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を解析するため、その補正を行う DFT+U 法を用い、U の値を変化させた際にも、上記の結果が成り立つことを確認している。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を明らかにしており、実験結果との比較を行って、これらの成果のまとめを進めている。

ナフタロシアニン分子の吸着構造では、無金属ナフタロシアニン(H<sub>2</sub>Nc)分子を用いた計算を行なった。これまでに計算を行なった無金属フタロシアニン(H<sub>2</sub>Pc)分子と比較すると、吸着サイトは両者とも Na top site が最安定であるが、最安定な分子配向は、H<sub>2</sub>Nc と H<sub>2</sub>Pc で異なることがわかった。実験においても、Na top site 上で2つの異なる配向を持つ H<sub>2</sub>Nc が観測され、これらは最安定および準安定な吸着構造の H<sub>2</sub>Nc 分子であると考えられ、計算結果とよく一致することがわかった。

### 4. まとめ

2 原子層の NaCl 薄膜における、3d 遷移金属含有フタロシアニン錯体(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。また、無金属ナフタロシアニン(H<sub>2</sub>Nc)分子の吸着構造について計算を行い、無金属フタロシアニン(H<sub>2</sub>Pc)分子の場合との類似点や相違点が明らかになった。吸着時の分子配向の違いは、

リガンドとNaCl 薄膜の静電相互作用に由来すると予測され、今後詳細な解析を行う予定である。

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と磁気特性に着目して、解析を行う予定である。また、フタロシアニン分子以外にも実験を進めている、ナフトロシアニン分子について、吸着構造の決定要因に関する解析や基板上での分子の回転および拡散に関する解析を行う予定である。