

プロジェクト名(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. 本プロジェクトの研究の背景、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、スピン軌道相互作用が大きく効くことが期待される Pt 原子とフタロシアニン分子の錯体(PtPc)が絶縁体薄膜を蒸着した金属基板に吸着した系を観察した実験結果を解析するために、PtPc の電子状態および分子振動の理論解析を行なった。本研究の主目的は固体表面上に吸着したフタロシアニン分子に対する解析であるが、その準備計算として、気相の孤立分子に対する理論解析を行なった。分子の電荷輸送特性を解明するために、中性分子と+1 価および-1 価に帯電した分子の電子構造および分子振動数の解析を行なった。また分子の光学特性を明らかにするために、分子の蛍光および燐光に関するスピン一重項およびスピン三重項の励起電子状態のそれぞれの電子構造と

分子振動数の解析を行なった。分子振動が輸送特性および光学特性に与える影響を解明するために、電子状態間遷移にともなう振動状態変化についても解析した。

2. 具体的な利用内容、計算方法

近年実験で着目している PtPc 分子の光学特性および輸送特性を解明するために、密度汎関数理論(DFT)および時間依存 DFT(TDDFT)に基づく第一原理計算が実行可能なソフトウェア、Gaussian を用いた。計算では、分極および分散関数を含む triple-zeta valence basis set (def2-TZVPD)を基底関数に用い、汎関数には range separation parameter ω を最適化した range-separated hybrid density functional (LC- ω HPBE)を使用した。

3. 結果

DFT 計算および TDDFT 計算を援用し、中性分子および帯電した分子のそれぞれで基底電子状態における構造緩和計算を行い、安定な分子構造を確認した。零点振動の寄与を含む全エネルギーの比較により、分子のイオン化ポテンシャルおよび電子親和力が-5.62 eV および-2.95 eV である結果を得た。これは、分子が基板に物理吸着した系での STM 観察の実験結果から、鏡像力と基板の仕事関数を考慮して見積もられるエネルギーとよく一致した。さらに中性分子の励起電子状態における構造緩和計算を行い、蛍光スペクトルおよび燐光スペクトルのシミュレートを行なった。計算および実験で得られた光学スペクトルの比較を行い、発光に参与する励起電子状態の解析を行なった。さらに、PtPc 分子では大きなスピン軌道作用の影響により、スピン一重項励起状態とスピン三重項励起状態の混成が起こり、その影響が分子特性に大きな影響を与えられられる。次のステップとして、スピン軌道作用が分子の特性に与える影響をより詳細に調べる予定である。

4. まとめ

PtPc 分子の輸送特性および光学特性を解析するために、DFT および TDDFT に基づく第一原理計算を行い、遷移エネルギーや遷移に伴う振動状態変化の解析を行なった。

5. 今後の計画・展望

今年度の計算では、Pt 原子の内殻電子の影響を有効ポテンシャルで置き換えることで取り入れる effective core potential を用いた方法で計算を行った。スピン軌道相互作用の影響をより詳細に調べるため、内殻電子も露わに考慮し相対論的密度汎関数法を援用して、分子特性を調べる必要がある。さらに孤立分子の特性の解析を終えた後、吸着分子に関する解析を行う。