

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、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 が吸着した系のエネルギー最安定構造を求めた。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) が最安定であることがわかった。NiPc および CuPc 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) が最安定であった。最安定吸着サイトが遷移金属の種類に依存して変わる理由を調べるために、遷移金属と Cl イオンとの化学結合、分子のリガンドと NaCl 薄膜との相互作用についてそれぞれ解析を行った。その結果、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、結合の結果生じる結合性軌道および反結合性軌道の電子占有数が化学結合の強さに大きく影響することがわかった。Ti から Co までの遷移金属元素を含む TMPc では、Cl top site に吸着する構造が安定だが、3d 軌道を占める電子の数が増えるにつれ TM-Cl の結合が弱まる。NiPc および Cu では上記の反結合性軌道が電子に占有されるため、TM-Cl の結合形成によるエネルギー利得に比べて、Na top site において分子のリガンドと NaCl 薄膜との静電相互作用によるエネルギー利得の方が大きくなることがわかった。

以上の結果から、3d 遷移金属内包フタロシアニンの NaCl 薄膜上の吸着構造の決定には、遷移金属と NaCl 薄膜の相互作用および分子のリガンドと NaCl 薄膜の相互作用のバランスが大きな役割を果たしていることがわかった。また金属表面上に蒸着した NaCl 薄膜に FePc, CuPc, NiPc がそれぞれ吸着した系の実験結果と比較し、今回得られた知見によりこれらの実験結果が統一的に解釈できることがわかった。

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<sup>-</sup>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のバランスが、分子の吸着構造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

これまで調べた 3d 遷移金属内包フタロシアニンの吸着構造に加え、今後は分子の電子特性、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。