

3d 遷移金属フタロシアニン薄膜の電子構造

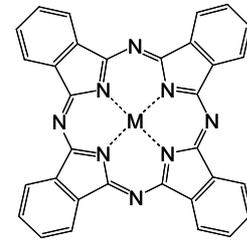
(千葉大院・融合 KEK*)

青木健, 細海俊介, 狩野力, 根橋弘二郎, 永松伸一, 隅井良平*, 解良聡, 上野信雄

【序】遷移金属フタロシアニン類(MPc[Fig.1])は、触媒や色素、有機デバイス材料に利用されている [1]。これら材料の機能は電子構造に由来するため、分子のエネルギー準位を求める実験と理論計算が数多く行われている。しかし、実験と計算で良い一致例は少なく、分子軌道(MO)の帰属はほぼできていない [2]。そこで我々は特に有機金属錯体のモデルとして十分研究されている 3d 遷移金属を配位した 3d-MPc に対し、分光実験的に MO の帰属を行うことを試みた。しばしば有機・金属界面間の強い相互作用により、界面電子構造は大きく影響を受けるため、相互作用の十分小さな界面が期待されるグラファイト基板上に 3d-MPc 単分子層を形成させ、放射光励起角度分解紫外光電子分光法(SR-ARUPS)測定を行った。光電子の放出強度分布と散乱理論計算の結果を組み合わせることで、主に 3d 遷移金属に分布する MO(Fig.2b)のエネルギー準位を特定した。さらにその準位のエネルギー位置に金属原子の d 電子占有数と相関があることがわかった。

【実験】実験は分子科学研究所の極端紫外光実験施設(UVSOR)BL8B2で行った。基板は高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用いた。加熱処理(400)を行い、清浄化を行った。試料は HOPG 基板上に 3d-MPc を膜厚 3.0 蒸着後、加熱処理(~200)を行うことで単分子層を作製した [3]。この単分子層膜は 3d-MPc 分子平面が基板表面に対して、平行に配向している。この試料に対して、SR-ARUPS を用いて二種類の測定を行った。一つ目は入射エネルギー($h\nu$)依存性、二つ目は光電子の放出角依存性である。

【結果と考察】始めに、SR-ARUPS の $h\nu$ 依存性の結果を示す。Fig.3 は一例として、FePc/HOPG の最高占有分子軌道(HOMO)領域の結果である。縦軸は入射光強度で規格化した光電子強度、横軸は基板のフェルミ準位(E_F)を基準とした電子の束縛エネルギーである。図は、スペクトルが上に行くにつれ、



M=metal ion
Fig.1 遷移金属フタロシアニン(MPc)の化学構造式.

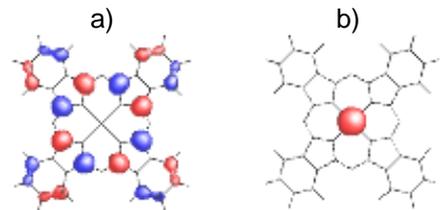


Fig.2 MPcの分子軌道(MO)
a)ポルフィリン環に分布するMO
b)3d遷移金属のd軌道を含むMO

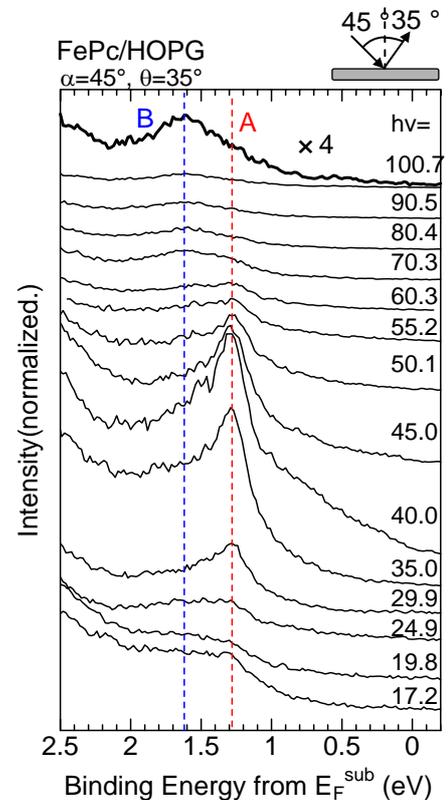


Fig.3 FePc/HOPGのSR-ARUPS
スペクトルの $h\nu$ 依存性

$h\nu$ は大きくなる。これらのスペクトルより、AとB二種類の準位が確認できる。そして両準位のピーク強度に注目すると、 $h\nu=40\text{eV}$ 以上では、 $h\nu$ が大きくなるにつれ、AのBに対する相対強度が弱くなっている。この結果は、M0のイオン化断面積の違いを反映しており、Aは軌道由来のM0(すべてのPcに存在するポルフィリン環に分布するM0 [fig.2a])、Bは3d遷移金属のd軌道を含んだM0と帰属される。

次に光電子の放出角依存性の結果の一例を示す。Fig.4はMnPc,CoPc,NiPc/HOPGにおけるA(軌道由来のM0)とB(3d遷移金属のd軌道を含んだM0)に対するピーク強度の放出角度依存性を極座標表示したものを示している。赤がピークAに対して、青がBに対してプロットした結果である。まず、Aのパターンに注目すると三種類共に40度付近で最大強度となり、ほぼ一つの羽の形になっている。一方Bでは $0^\circ \sim 10^\circ$ 付近で最大強度となり、また $30^\circ \sim 50^\circ$ 付近でも強度が強くなる。この結果は以下のように解釈できる。放出角パターンを決める要因は入射光の電場ベクトル方向とM0分布および、両者の相対空間座標である。三種類の分子は共に入射光条件と空間座標が同一であるため、角度パターンの類似性は分子軌道の類似性を示唆している。つまり、Aはポルフィリン環に分布する軌道、Bは3d遷移金属に分布するd軌道(さらに同一の対称性をもつ [fig.2b])を示唆している。

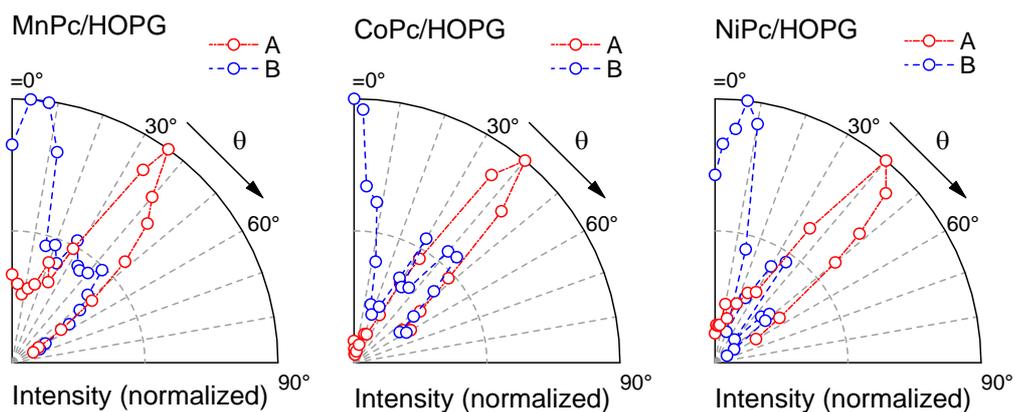


Fig.4 HOPG上のMnPc,CoPc,NiPc単分子膜の光電子放出角依存性

最後に各MPcにおける基板の E_F 近傍におけるM0のエネルギー位置を示す(Fig.5)。縦軸が基板の E_F を基準とした電子の束縛エネルギー、横軸は中心金属の種類であり、右に行くにつれて3d遷移金属原子の原子番号が増える。図より、A(ポルフィリン環に分布する軌道)は3d遷移金属原子の電子占有数に対して、エネルギー位置にほとんど違いが無いが、B(3d遷移金属のd軌道成分を含むM0)は3d遷移金属原子の原子番号が大きくなるにつれて高束縛エネルギー側に位置している。

発表では理論計算との比較による軌道対称性を含めた詳細な考察を示す予定である。

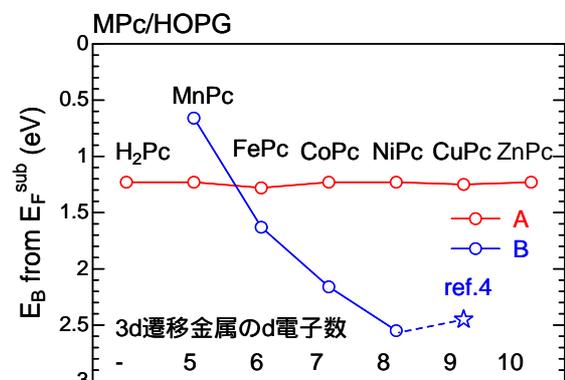


Fig.5 3dMPcエネルギー準位

[1]E.Orti *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 8669

[2]L. Kronik *et al.*, 4th Workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces(2008)

[3]J. hlund *et al.*, Surf. Sci. **601** (2007) 3661

[4]F. Evangelista *et al.*, J. Chem. Phys. **126** (2007) 124709