

## 4B04 有機分子と金属界面の理論的研究：n-アルカン分子の場合

(阪大産研<sup>1</sup>・産総研<sup>2</sup>・東北大通研<sup>3</sup>・名大物質国際研<sup>4</sup>) 森川良忠<sup>1,2</sup>, 石井久夫<sup>3</sup>, 関一彦<sup>4</sup>

【序】n-アルカンと金属表面との界面は有機-金属界面の最も単純な系として基本的であるうえ、触媒など応用上も重要な系である。n-アルカンの金属表面上への吸着エネルギーはCH<sub>2</sub>ユニットあたり~10kJ/mol とかなり小さいため、n-アルカンは金属表面とは化学的な結合を持たず、相互作用の弱い典型的な物理吸着系であると考えられている。しかしながら、0.7eV程度の界面電気二重層の形成や50~150cm<sup>-1</sup>程度のCH伸縮振動モードのソフト化が観測され、n-アルカンと金属との界面ではかなり相互作用があることが知られていた。また、その起源については種々の機構が議論されていた。

界面電気二重層とは、有機分子と金属電極との界面に、電子分布の変化によって生じる電気双極子能率を持った層のことである。これは、電極と有機層との相対的なポテンシャルを変化させ、電極と有機分子層間の電子移動の際のバリアーを変化させる。そのため、有機デバイスの効率を大きく左右する重要な層である。n-アルカンと金属との界面でも、銅表面上で0.3eV、金表面上は0.7eVものポテンシャルの変化が生じることが報告されている。物理吸着した分子によって界面電気二重層が生じる原因としては、真空側に染み出した金属の電子雲を分子が押し戻す効果、分子が金属表面付近で鏡像ポテンシャルを感じて分極する効果、さらには、金属の電子軌道と分子軌道との量子力学的な交換相互作用による効果が指摘されていた。また、仕事関数の大きい基板金属ほど界面電気二重層によるポテンシャルの変化も大きい傾向があることが実験的に報告されていた。この要因としては、仕事関数の大きい基板ほど真空側への電子の染み出しが大きく、分子の押し戻す効果も大きくなるのではと解釈されていた。一方、CH伸縮振動モードのソフト化についてはn-アルカンやシクロアルカンが金属表面に吸着した系で観測されており、原因としては1)水素と金属との結合、2)CH伸縮振動モードの動的な双極子とその鏡像双極子との相互作用による安定化、3)アルカンの非占有軌道と金属電子軌道との混成、などが考えられていた。これらの現象の主要な要因について明らかにするため、第一原理電子状態計算による研究を行った。<sup>1)</sup>

【計算方法】計算は産総研および阪大産研で開発している第一原理分子動力学プログラムSTATE(Simulation Tool for Atom Technology)を用いた。密度汎関数法(DFT)に基づき、電子の交換相関エネルギー汎関数としてはPerdew, Burke Ernzerhofらによる一般化密度勾配近似(GGA)の汎関数を用いた。電子とイオンコアの相互作用はウルトラソフト擬ポテンシャルによって表し、波動関数および電子密度は平面波基底を用いた。カットオフエネルギーは振動モードを精度良く再現するために、波動関数に関しては36Ry、電子密度は400Ryと高めの値を用いた。ブリルアンゾーン内の積分は、1×1のユニットセルに対しては均一な12×12メッシュ状のk点を取り、他のユニットセルに対しても同等のk点を用いた。

【結果と考察】まず、計算の信頼性を確かめるために、構造および電子状態の実験的研究が良く行われたCu(100)表面上にn-アルカンが吸着した系について計算を行った。図1.(a)にポリエチレン(無限に長いCH<sub>2</sub>鎖を持つn-アルカン)がCu(100)表面に吸着した構造を示す。この構造を用いて吸着エネルギー、CH伸縮振動モード、および、仕事関数変化を調べたところ、吸着エネルギーに関しては実験値に比較してかなり小さくなるが、CH伸縮振動モードの

変化および仕事関数の変化に関しては実験と良く一致した結果が再現できることがわかった。その点を確かめた上で、さまざまな金属表面上でのn-アルカンの吸着について研究を行った。図1.(b)にブタンがCu(100)表面に吸着した構造、図1.(c)にブタンがMg, Al, Ru, Ag, Pt, Auのそれぞれの最密表面に吸着した構造を示す。これらの構造は実験的に示唆されているものを元にして示している。これらの系でアルカン分子を真空側から金属表面に近づけていった際の仕事関数の変化( )、これは界面電気二重層によるポテンシャルの変化に等しい)、および、CH伸縮振動数の変化(  $\Delta\nu(\text{CH}_p)$ ) を求め、結果を図2に示す。横軸は炭素原子と表面第一層原子面との距離である。下

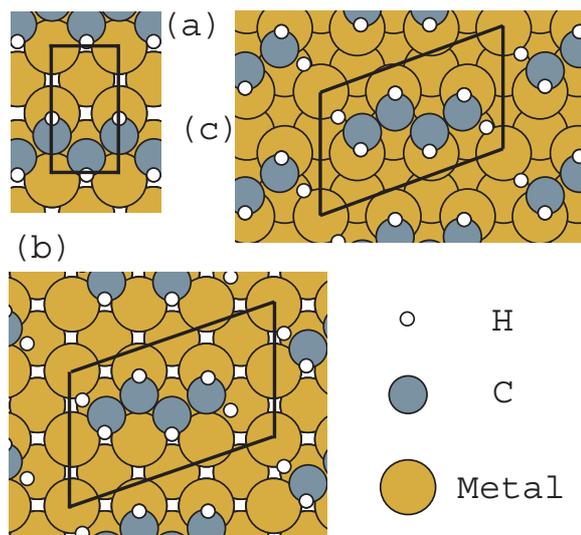


図1 .(a) Cu(100)にn-アルカンが吸着した構造、(b) Cu(100)にブタン分子が吸着した構造、(c) Pt(111)にブタン分子が吸着した構造。

左図から、炭素原子の位置が各表面でほぼ同じであるとすると、実験的に観測されている傾向を再現することができない。炭素原子の位置が、Cu(100)表面上で  $Z_c \sim 0.38\text{nm}$ 、Au(111)表面上で  $Z_c \sim 0.35\text{nm}$  付近であることが必要である。すなわち、炭素と表面との距離は基板金属によって大きく異なり、これが界面双極子の大きさに大きく寄与していることがわかる。また、下右図からは単純金属より遷移金属表面上の方がソフト化の傾向が大きく、分子軌道と金属基板の軌道との混成が重要であることを強く示している。講演ではさらに詳しくこれらの点について議論する。

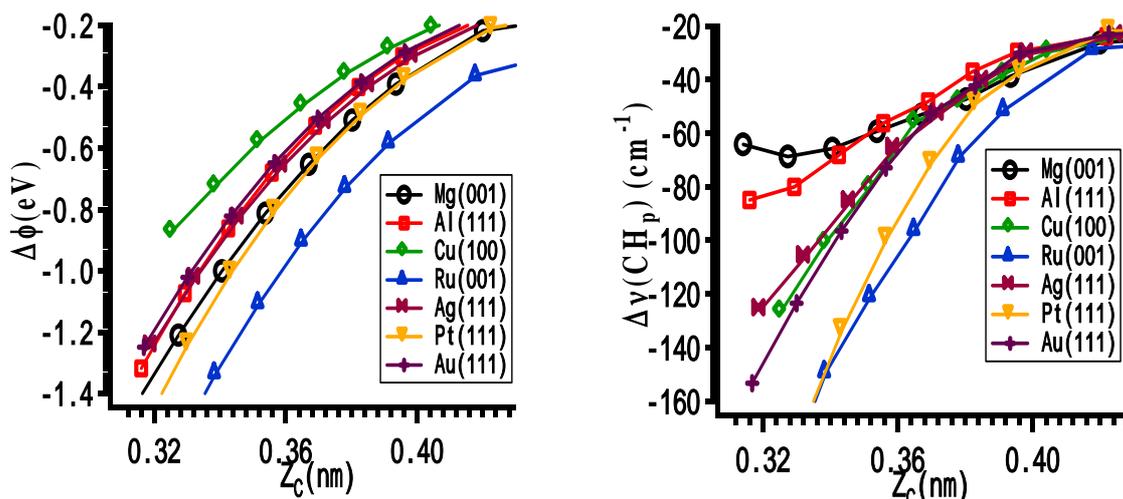


図2 . 左：様々な金属表面上にn-アルカンが吸着した際の仕事関数の変化を分子と金属表面との距離の関数として示す。右：CH伸縮振動の振動数の変化を分子と金属表面との距離の関数として示す。