

金属フタロシアニン誘導体の自己集合膜の構造について 勝又春次 (いわき明星大薬)

[目的] 走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy:STM) を用いて金属フタロシアニン誘導体 (M-Pc, M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, OV, ClAl, Sn, Pb) の自己集合膜を HOPG 基板で室温大気中で観察することに成功した。STM 像の特徴はフタロシアニン環の中心部の金属によって bright や dark となること、Sn-Pc と OV-Pc の集合膜だけが他の誘導体と異なり disorder となることである。これらの特徴を分子軌道計算によって考察する。

[実験] 基本的には試料をオクチルベンゼン(OB)に溶解して HOPG 表面に滴下し、STM 観察したが溶解度によって以下の A,B,C 溶液を用いた。

- A) Pc, Co-Pc, Cu-Pc, Zn-Pc, Sn-Pc, Pb-Pc in OB
- B) ClAl-Pc, OV-Pc in CH₃OH
- C) Mg-Pc, Fe-Pc in C₆H₆

装置は Digital Instruments 社製 Nanoscope E とヘッド 1367A を使い、Tip は白金イリジウム(Pt/Ir)線を使用した。Sample bias polarity は+である。

分子軌道計算は GAUSSIAN HF/6-31G を使用した。

[結果と考察] 図1は Sn-Pc の分子軌道計算の最適化構造で、Sn は Phthalocyanine 環の平面からはずれる。図2aは ClAl-Pc の STM 像であり、1 個の分子は球形の明るいスポットとなって現れている。解析の結果、スポットサイズは 0.67 nm で、分子間距離は 1.103nm であった。分子像は 3 方向に整然とした配列をしており、このような ClAl-PC の自己集合膜の構造は、金属フタロシアニンの典型的な Zn-Pc の自己集合膜(図2b)と類似している。図3a, b はそれぞれ OV-Pc と Sn-Pc の STM 像である。以上まとめると、M-Pc の自己集合膜の分子配列は六方対称をなすが、Sn-Pc と OV-PC は disorder となり他の分子膜と異なる。Pc, Mg-Pc, Cu-Pc, Zn-Pc, Pb-Pc, Sn-Pc は分子像の中心が dark になる。一方、Co-Pc, Fe-Pc, ClAl-Pc は分子像の中心が bright になる。LUMO energies が 0.103 a.u.以下で 3d 軌道を含む場合 bright となりやすいかと思われる。また、分子膜が disorder になるのは dimer 計算の結果から平面が保持されないためと思われるが、今後、分子動力学法によるシミュレーションを期待したい。

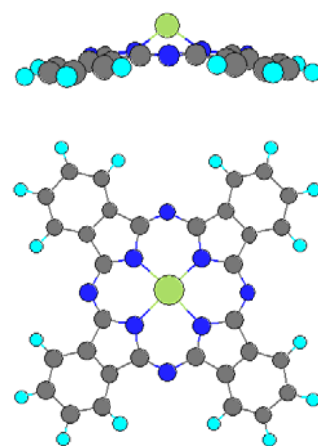


図1、Sn-PC の分子構造

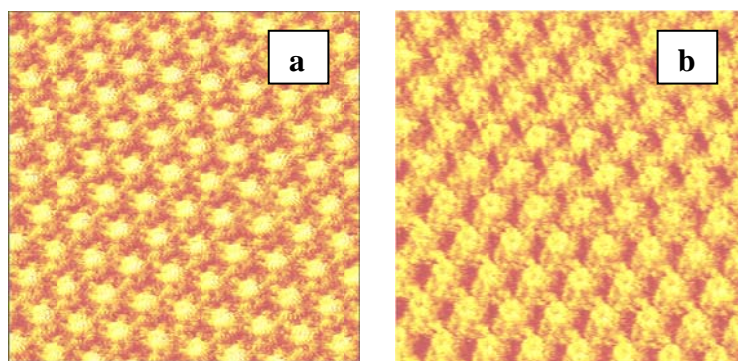


図2、ClAl-PC(a)と Zn-PC(b)の STM 像 10×10 nm

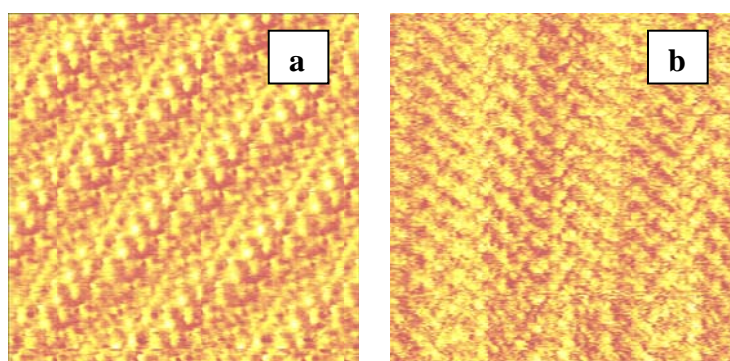


図3、OV-PC(a)と Sn-PC(b)の STM 像 10×10 nm