

表面場を用いた開殻分子のジラジカル性変調に関する理論検討

Theoretical investigation for diradical tuning of open-shell molecules by surface interactions

産総研¹, 大阪大理², °多田 幸平¹, 川上 貴資², 日沼 洋陽¹

AIST¹, Osaka Univ.², °Kohei Tada¹, Takashi Kawakami², Yoyo Hinuma¹

E-mail: k-tada@aist.go.jp

近年、機能性分子を一つのデバイスとして用いる試み、つまりは分子デバイスに対する気運が高まっている。分子をデバイスとして用いるためには、(1) 機能をもたらす開殻電子状態の制御と、(2) 表面吸着などによる分子の固定化が必要となる。分子の開殻電子状態の解析においては、ジラジカル状態（擬縮重・縮重軌道に2つ以上の電子を持つ状態）の解析が重要であるとされており、その特徴量であるジラジカル性（ジラジカル状態における2電子励起配置の寄与）を用いた分子設計が行われている[1]。一方で、分子吸着状態において固体表面場が開殻電子状態にどのような影響を与えるのか、に関しては未だ不明瞭な点が多い。そのため、「表面場を用いて分子の開殻電子を制御できるのか」という問いに答えることは難しく、表面場を用いた開殻分子機能制御に関する理論検討が必要とされている。

本発表では、p-benzyne のジラジカル性が、MgO (001)ならびに SrO (001)による物理吸着によって変化することを密度汎関数理論 (DFT) に基づく理論計算から検討した。交換相関汎関数には GGA-PBE を使用し、基底関数には平面波基底を用いた。内殻領域は PAW 法で取り扱い、カットオフエネルギーは 550 eV とした。物理吸着を取り扱うため、DFT-D3 法による補正を行った。MgO, SrO はスラブとしてモデル化し、層厚は4原子層とした。吸着位

置を効率的かつ系統的に選出するため、先行研究[2]で用いた電荷密度による位置選別を行った。ジラジカル性は、電荷密度に基づく近似式により算出した[3]。

吸着で生じるジラジカル性変化量 (Δy) を、分子が歪むことによるもの (Δy_{dis})、分子間相互作用によるもの (Δy_{coh})、分子-表面相互作用によるもの (Δy_{surf}) に分割して検討した（表1）。検討した5つ全てのモデル構造において、 Δy_{surf} の絶対値が最も大きく、ジラジカル性が低下することが確認された。このジラジカル性変化の要因は、表面による軌道分極と電荷分極によるものであった。本検討により、分子を壊さない弱い吸着であってもジラジカル性が変化することが明示された[4]。

表 1. 検討モデルでのジラジカル性変化。

Model	Δy_{dis}	Δy_{coh}	Δy_{surf}	Δy
A	0.2	0.8	-1.8	-0.8
B	-0.1	-0.6	-5.0	-5.7
C	-0.8	0.6	-5.7	-6.0
D	-0.7	0.6	-11.0	-11.1
E	-1.8	0.6	-4.4	-5.5

[1] T. Stuyver et al., Chem. Rev., 2019, 119, 11291.

[2] Y. Hinuma et al., J. Phys. Chem. C, 2020, 124, 27621.

[3] K. Tada et al., Chem. Lett., 2021, 50, 392.

[4] K. Tada et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2023, 25, 29424.