

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

## 表面相互作用によるジラジカル性変調に関する理論研究

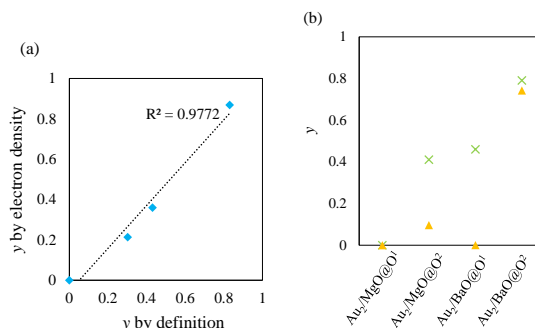
○多田 幸平<sup>1\*</sup>, 尾崎 弘幸<sup>1\*</sup>, 藤丸 航志<sup>1,2</sup>, 北河 康隆<sup>3</sup>, 川上 貴資<sup>2</sup>, 奥村 光隆<sup>2</sup><sup>1</sup>産業技術総合研究所電池技術研究部門, <sup>2</sup>大阪大学大学院理学研究科, <sup>3</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科

## Can we enhance diradical character using surface interactions?—A theoretical investigation using chemical indices

○Kohei Tada<sup>1\*</sup>, Hiroyuki Ozaki<sup>1</sup>, Koji Fujimaru<sup>1,2</sup>, Yasutaka Kitagawa<sup>3</sup>, Takashi Kawakami<sup>2</sup>, and Mitsutaka Okumura<sup>2</sup><sup>1</sup>Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>2</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, <sup>3</sup>Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University

分子の分解過程において生じるジラジカル状態とよばれる電子状態の詳細検討は量子化学分野における重大な研究トピックの一つである<sup>1,2</sup>。このジラジカル状態は開殻電子状態の一つであり、酵素の活性中心や単分子磁石、安定有機ラジカルや複核錯体など様々な材料にあらわれ、その物性の根源となっている<sup>2</sup>。近年、このジラジカル状態の特異性を分子デバイスとして確立すべく、ジラジカル分子の表面固定化が試みられている。しかしながら、実践例は未だ少なく理論計算に基づくデータ駆動型の設計が望まれている。一方で、固体表面の理論計算で一般的に用いられる密度汎関数平面波法 (DFT/plane-wave 法) によるバンド計算結果からジラジカル分子の特性を理解・解析する手段は未だ確立されておらず、データ駆動型のジラジカル修飾表面デバイス研究の実行を妨げている。本研究では、このような現状を打破すべく、DFT/plane-wave 法の標準出力から簡便にジラジカル分子の特徴量を計算する近似手法を提案する<sup>3</sup>。この近似精度は量子化学計算による定義に基づく算出値と比較することで確かめられた。そして、開発手法を用いてジラジカル分子の性質が表面で変調する可能性を理論的に検討した。

ジラジカル状態の特徴量として最も広く利用されているのが、ジラジカル性である。ジラジカル性は2電子励起配置の寄与として定義されており、量子化学計算で求める軌道占有数を用いて解析的に求まる (理論値)<sup>2</sup>。他方、我々は DFT/plane-wave 法の標準出力でもある電荷密度分布より近似的に算出する方法を見出した (近似値)<sup>3</sup>。Fig. 1(a)は開発手法で計算したジラジカル性の近似値を理論値に対してプロットした結果であり、それらは非常に良い一致を示す。Fig. 1(b)



**Fig. 1.** (a) ジラジカル性 (y) の理論値と近似値 (開発手法) の比較。最小二乗による傾きは 1.062,  $R^2$  は 0.9772 であった。(b) 表面 (MgO (001), BaO (001)) 吸着前後のモデルジラジカル (金二量体) のジラジカル性。@O<sup>1</sup>, @O<sup>2</sup> は吸着サイトの違いを示すインデックス。×が吸着後の値で、△が吸着前の値。

はモデルジラジカル分子のジラジカル性を表面吸着の有無で比較した結果である。採用したジラジカル分子は金二量体、吸着表面は MgO (001) と BaO (001) である。表面相互作用によりジラジカル性が増幅されている。金二量体と表面の間に電荷移動は確認されず、この増幅効果は酸化物アニオンによる磁性軌道に対する分極誘起であることが確認された。当日では、具体的な計算式とともに他の特徴量の結果も発表する。

## 文 献

- 1) A. Szabo and N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry, (Dover Publications, 1996).
- 2) T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. De Proft, R. Hoffmann, Chem. Rev., **119**, 11291 (2019).
- 3) K. Tada, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, S. Tanaka, Chem. Lett., **50**, 392 (2021).

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