

2P036 磁性分子としての酸素分子の低次元細孔への吸蔵や分子表面への吸着現象の理論計算

(阪大院理¹・阪大院基工²)

○川上 貴資¹・木下 啓二¹・片岡 祐介¹・北河 康隆¹・山中 秀介¹・山口 兆²・奥村 光隆¹

【序】我々は従来より分子磁性の研究分野で理論計算を行い、数々の磁性種を扱ってきた。その中でも、酸素分子は安定三重項であり、磁性分子の基礎的な研究に適している。例えば、我々が理論計算を進めてきた (1) 気体吸蔵錯体では、その低次元細孔への酸素分子の吸蔵を行うと、分子配置と配向を維持して配列させることができ、磁気スピン鎖のデザインができる。この時には、酸素分子は「一次元固体」となり、通常の固体状態とは異なる性質を示す可能性がある。また、同じく我々が理論計算を進めてきた (2) グラフェンに関しては、酸素分子の存在下で、グラフェンの電子物性を制御可能であることが、実験科学者において指摘されている。この機構に関しては、シート上への気体分子の吸着や、エッジの炭素ラジカルや格子欠陥での気体分子の反応など、いろいろと考えられるが、まずは前者を考えてみることにした。

そこで、これら気体吸蔵錯体やグラフェンへの酸素分子の吸蔵や吸着の影響を詳細に解析することを、本研究の目的とした。詳細な理論解析のための出発点として、構成骨格であるフェニル基や炭素六員環構造を炭化水素 (ベンゼン分子, etc.) でモデル化して、酸素分子をはじめとする気体分子 ($^3\text{O}_2$ と $^1\text{O}_2$, N_2 , etc.) との相互作用を分子軌道法の各種手法 (HF, DFT, MP, CAS, etc.) により解析した。

【計算】まず、気体吸蔵錯体での低次元細孔への酸素分子の吸蔵に関してでは、以前から対象としてきた系は、高見澤・森らの実験によって報告された結晶 $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ である。単結晶X線構造解析によると、この結晶に酸素分子を吸蔵させた時、各分子が格納される空間には2種類が存在する。つまり、(A) 4個のフェニル (ph) 基から囲まれた空間と、(B) 3個のph基とピラジン (pyz) とカルボキシル (COO) 基で囲まれた空間である。これら両者は一次的に連なり、その中で吸蔵した酸素分子が整列することになる。つまり制御された磁性スピンの鎖を作成可能である。我々の以前に実行した理論計算 (分子動力学法・分子軌道法) では、その磁氣的相互作用の算出と、安定構造の推定を可能とした。そこで、本研究で詳細な計算を行った結果、結合エネルギーは、当然ながらベンゼンと酸素間の配向に大きく依存した。かつ酸素分子の三重項 (基底) と一重項 (励起) とでも異なり、それぞれ物理吸着や化学吸着という

現象にも関係していることも判明した。これは、エチレン分子への酸素分子の反応の当研究室でのAP法による理論解析とも整合性がある。また、以前の研究で、吸蔵されたある酸素分子は、両隣の酸素分子の存在で、より安定化されることを指摘したが、より詳細な解析を行った。

次に、グラフェン表面への酸素分子の吸着に関しては、実験での様々な報告がある。榎 (東工大) らは、酸素分子 (や他分子) の雰囲気下でグラフェンの化学ポテンシャルを変化させる実験の報告を行っている。また、理論計算での先行研究として、プログラムVASPを用いた平面波基底関数での密度汎関数法計算など多数存在するが、本研究ではLCAO基底での分子軌道法で、精度を高めることを目指した。これらの結果等の詳細は当日講演する。

【結果】 図1の模式図の通り、気体の吸蔵/吸着と言え、物理吸着と化学吸着が一般的であるが、特に本研究では、物理吸着に関しては、気体吸蔵錯体への吸蔵で起きている可能性が計算で支持された。これは実験での報告で、酸素を吸蔵した状態での単結晶X線構造解析データで原子間距離がvdW距離と同程度であることから分かる。また、気体分子種類にあまり関係なく可逆的に出入りが起こる点でも、支持される。一方、化学吸着に関しては、グラフェンへの吸着で起きている可能性が計算で支持された。今回の計算でのモデル構造は非常に貧弱であるため、実験によるグラフェンでの電子物性の結果を説明するにはいささか不十分ではある。しかし、酸素分子への電荷移動によりグラフェンの電子状態が変化する可能性を示すことができた。なお、もし酸素分子がグラフェンと化学反応を起こす場合には、吸着の可逆性を失い、実験結果と異なってしまう。その点では、計算結果からは、生成物を与えるほどの安定化は見られず、実験での結論を支持している。

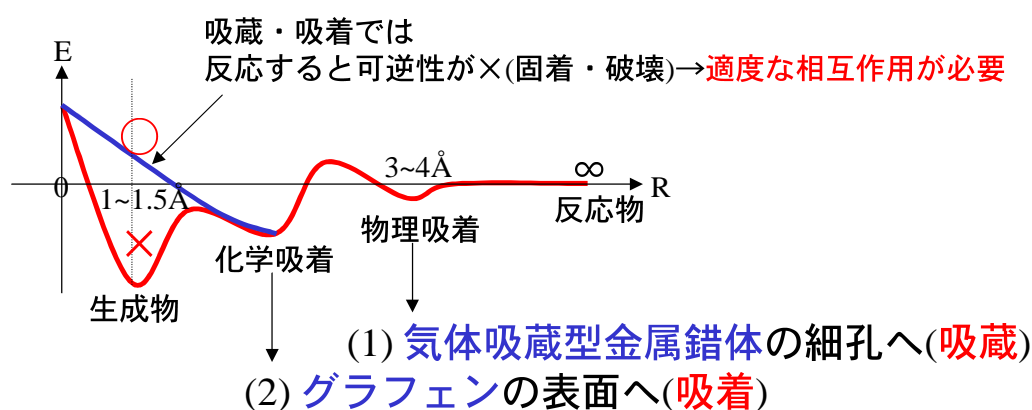


図1 気体の吸蔵・吸着現象の模式図