

令和 6 年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

研究種目：個人 研究 研究期間：令和 6 年 10 月 ～ 令和 7 年 9 月（予定）

研究課題名：固体による開殻電子性制御指針の確立に向けた理論基盤の構築

ラボ長

所属：大学院基礎工学研究科 物質創成専攻

職位 助教 氏名：多田 幸平

研究成果：

(概要) 本研究課題は、分子の材料機能と密接に関わる開殻分子性を固体複合による制御する理論を確立するため、独自技術であるスピン射影密度汎関数理論平面波法を用いて検討を行うものである。令和 6 年度では、固体表面による開殻分子性変調は「**軌道分極による増幅効果**」と「**電子移動による減少効果**」の**相反する効果のバランスによって決定される**ことを見出した。このバランスを意図的に崩すことによって、開殻分子性の固体制御が達成可能であると考えられる。令和 7 年度では、対称モデル系を d 電子系や共役電子系に拡張することで、より一般的な制御指針の確立を目指す。

(本文) 本研究課題における令和 6 年度（令和 6 年 10 月～令和 7 年 3 月）における成果は以下の 2 つに分けられる。

(1) s 電子系ジラジカルの系統的検討に基づく、相反する表面効果の同定

[論文 1 報（発表論文等[1]），発表 2 件（発表論文等[4],[9]）]

(2) 独自開発した解析手法の分子材料系への応用

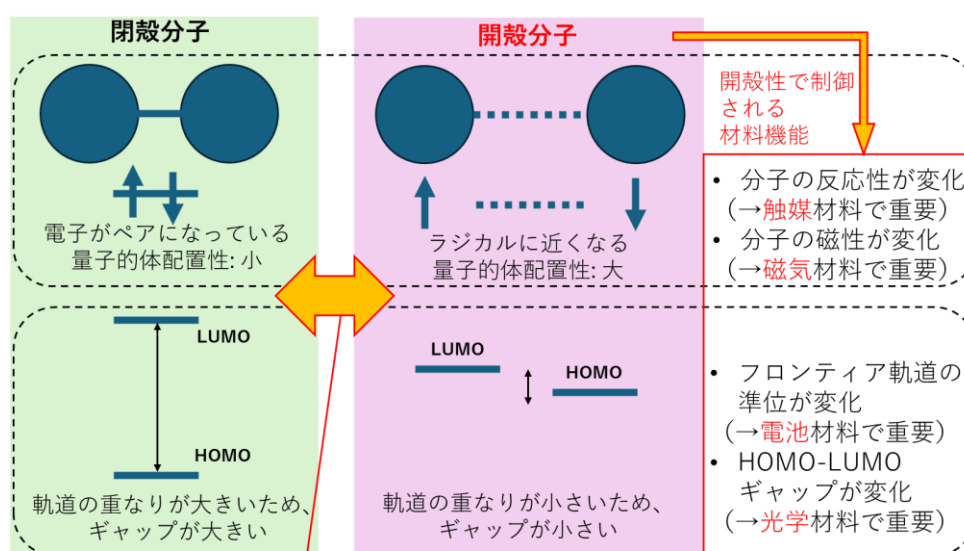
[論文 2 報（発表論文等[2],[3]），発表 9 件（発表論文等[5-8],[10-14]）]

特に（1）の成果は、研究課題である「固体による開殻電子性制御指針の確立」において大きな進展をもたらした。分子の開殻性は材料機能との密接な関係性が知られている（図 1）。この開殻性を固体によって制御する指針を確立するのが本研究課題の目的である。「制御」のためには、対象にとる量を「増加させる機構」と「減少させる機構」の両方を見出す必要がある。この点に関して、独自技術である分子-固体複合系の開殻性解析技術を用いて、Au, Ag, Cu の二原子吸着に関して系統的なモデルによる密度汎関数理論計算を行った。その計算結果から、酸化物表面に露出する酸化物イオンには、**①軌道分極効果による開殻分子性を増加させる機構**と**②電子移動による開殻分子性を減少させる機構**が存在しており、表面吸着によって開殻分子性が増加あるいは減少するかは、この**相反する機構のバランスによって決定されることを見出した（図 2）**。Au 吸着においては①の効果が大きく表面により開殻分子性が増幅されやすく、Ag 吸着においては②の効果により開殻分子性が減少する傾向が確認された。

この成果に基づけば、①の軌道分極による増幅効果と、②の電子移動による減少効果のバランスを意図的に崩すことによって、分子の開殻性を表面で制御できると考えられる。ラボ長の多田は、以前に表面吸着によって実分子（p-benzyne）の開殻性が減少することを見出し、その理由の一つとして電荷分極・電子移動を考察した[Phys. Chem. Chem. Phys. 25 (2023) 29424]。これは、不安定な開殻分子を表面吸着によって安定化できることを示す結果であるが、これとは逆のことも可能ではないかと着想した。つまり、開殻性を持たない分子に対して固体吸着を行うことで、開

殻性を付与できるのではないかと考えた。気相では開殻性を持たず、軌道分極が起こりやすい系として cyclobutadiene を選択し、その金属表面による吸着を理論計算により検討した。その結果、cyclobutadiene (閉殻分子) の軌道分極が固体により誘起され、開殻電子状態に変化することを確認した。本結果に関する論文を執筆中であり、国際会議での発表も予定している。令和7年度では、表面構造の工夫による開殻性制御に関して検討を加えていく。

モデル系での検討だけでなく、共同研究の裾野を広げるため、金属有機構造体 (MOF)、分子エレクトロニクス材料、単分子メモリ、燃料電池用複合体、蓄電池用有機物正極に関して検討を行い、成果を学術論文および学会での発表で公表を行った (成果 (2))。令和7年度では、機械学習技法との連携も視野にいれつつ、d-電子系や共役電子系開殻分子に対する固体効果の体系化を進め、分子エレクトロニクス、単分子メモリ、有機物蓄電池への応用を行っていく。



固体との相互作用で制御できないか? → 新しい材料設計のコンセプト

図1. 分子の開殻性と材料機能の関係。本研究課題で確立を目指す設計コンセプト。

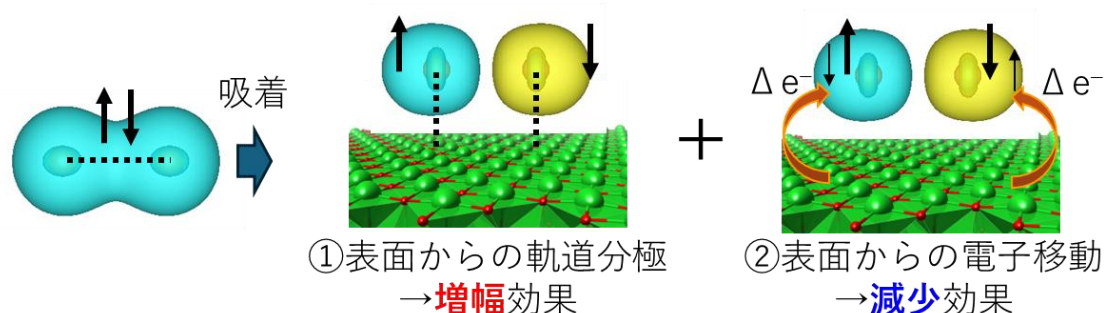


図2. 固体吸着が開殻分子に与える2つの効果。増幅と減少という相反する効果のバランスで、固体による開殻分子変調の傾向 (増加 or 減少) が決定される。

研究経費 (R6 年度) の内訳 :

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
828,630 円	0 円	1,800 円	0 円	9,570 円	840,000 円

共同研究者等：

(1) 共同研究者（氏名・所属）

なし

(2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

北野 幸親 大阪大学 基礎工学部化学応用科学科 学部 4 年

廣田 陸哉 大阪大学 基礎工学部化学応用科学科 学部 4 年

松山 快 大阪大学 大学院基礎工学研究科物質創成専攻 博士前期課程 1 年

益田 晃希 大阪大学 大学院基礎工学研究科物質創成専攻 博士前期課程 2 年

甘水 君佳 大阪大学 大学院基礎工学研究科物質創成専攻 博士後期課程 3 年

発表論文等（令和 7 年 3 月 31 日現在）：

〔雑誌論文〕

- [1] Systematic Investigation on Surface Diradicals Using Theoretical Models: 2M/MgO and 2M/BaO (M = Cu, Ag, and Au)

Kohei Tada, Koki Masuda, Ryohei Kishi, Yasutaka Kitagawa

Chemistry, 6 (2024) 1572-1592. [Issue cover 選出](#)

- [2] Difference in spin structure of magnetic metal-organic frameworks between cluster model and periodic system

Naoka Amamizu, Kohei Tada, Ryohei Kishi, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka, Yasutaka Kitagawa

Chemistry Letters, 53 (2024) upae230.

- [3] Theoretical study on single-molecule electron conductivity of paddlewheel-type dichromium(II,II) tetracarboxylate complexes

Naoka Amamizu, Keisuke Sasaki, Mitsuhiro Nishida, Koki Masuda, Ren Inoue, Kaito Taka, Kohei Tada, Ryohei Kishi, Yasutaka Kitagawa

Bulletin of the Chemical Society of Japan, 97 (2024) uoae130. [In-side cover 選出](#)

〔著書〕

なし

〔学会発表〕

- [4] Quantum chemistry for solid-molecule interfaces: Theoretical development and issues on achieving ab initio data-driven science

Kohei Tada

Japan Society of Vacuum and Surface Science 2024 (JVSS2024), 2024.10.22. [Plenary Talk](#)

- [5] 分子配位による固体触媒高機能化: 量子化学計算を用いた検討

多田 幸平

第 7 回錯体化学会フロンティアセミナー, 2024.12.11 [招待講演](#)

- [6] 表面吸着ダブルデッカー型イットリウム(III)―フタロシアニナト錯体に関する理論研究

廣田 陸哉、多田 幸平、岸 亮平、北河 康隆

第 20 回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, 2025.2.6 ポスター

- [7] 第一原理バンド計算を用いた Li-inserted trioxotriangulene 結晶の理論研究
北野 幸親、多田 幸平、岸 亮平、北河 康隆
第20回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, 2025.2.6 ポスター
- [8] 有機二次電池正極材料に向けた TribromoTrioxoTriangulene 磁性結晶の第一原理計算による構造・電子状態解析
北野 幸親、多田 幸平、川上 貴資、岸 亮平、北河 康隆
第72回応用物理学会春季学術講演会, 2025.3.14 ポスター
- [9] 固体表面吸着が開殻分子性に与える影響の考察: モデル計算を用いた元素依存性の検討
多田 幸平、益田 晃希、岸 亮平、北河 康隆
第72回応用物理学会春季学術講演会, 2025.3.14 口頭
- [10] ダブルデッカー型イットリウム(III)―フタロシアニナト錯体の磁性制御における基板選択の重要性に関する理論計算
廣田 陸哉、多田 幸平、加藤 恵一、岸 亮平、北河 康隆
第72回応用物理学会春季学術講演会, 2025.3.16 ポスター
- [11] 表面上での二次元ハニカム格子
橋本 直樹、石井 榛、市川 稜、多田 幸平、堀江 正樹、山田 豊和
第72回応用物理学会春季学術講演会, 2025.3.16 ポスター
- [12] 密度汎関数理論及び機械学習ポテンシャルを用いた燃料電池用白金触媒への分子修飾効果の理論的検討
多田 幸平、山崎 眞一、朝日 将史、五百蔵 勉
第135回触媒討論会, 2025.3.19 ポスター
- [13] 第一原理バンド計算を用いた Li-inserted trioxotriangulene 結晶の構造・電子状態の解析
北野 幸親、多田 幸平、川上 貴資、岸 亮平、北河 康隆
日本化学会 第105 春季年会, 2025.3.28 口頭
- [14] 表面吸着ダブルデッカー型イットリウム(III)―フタロシアニン錯体の磁性と電子状態に関する密度汎関数理論を用いた考察
廣田 陸哉、多田 幸平、加藤 恵一、岸 亮平、北河 康隆
日本化学会 第105 春季年会, 2025.3.28 口頭
- 〔その他〕
なし

外部資金獲得状況・申請状況：

JSPS 科研費（基盤 C）に採択

参考となる HP 等：

論文[1]の URL: <https://doi.org/10.3390/chemistry6060095>

論文[2]の URL: <https://doi.org/10.1093/chemle/upae230>

論文[3]の URL: <https://doi.org/10.1093/bulcsj/uoe130>