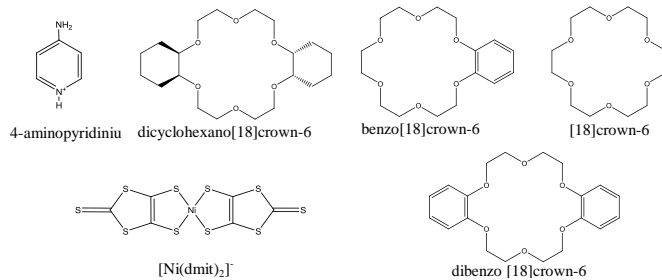


## 4-aminopyridinium/[18]crown-6 誘導体超分子カチオンを含む [Ni(dmit)<sub>2</sub>]塩の結晶構造と物性

(北大院環境科学<sup>1</sup>・北大電子研<sup>2</sup>・東北大多元研<sup>3</sup>)

○劉 尊奇<sup>1</sup>・李 玲<sup>2</sup>・久保 和也<sup>1,2</sup>・野呂 真一郎<sup>1,2</sup>・芥川 智行<sup>3</sup>・中村 貴義<sup>1,2</sup>

**【緒言】**我々は、*m*-fluoroanilinium/dibenzo[18]crown-6 超分子カチオンと [Ni(dmit)<sub>2</sub>] アニオンからなる (*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] 結晶が超分子カチオン部位の回転運動による双極子モーメントの変化により、346K で強誘電転移を起こすことを報告している[1]。我々は新たな強誘電体開発を目指し、flip-flop 運動以外にも振り子運動やプロトン移動による強誘電性発現が期待できる、4-aminopyridinium/[18]crown-6 誘導体からなる超分子カチオンに着目した。本研究では、この超分子カチオンを導入した [Ni(dmit)<sub>2</sub>] との塩、4 種類 (4-aminopyridinium<sup>+</sup>)(dicyclohexano[18]crown-6)-[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**1**), (4-aminopyridinium<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)-[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**2**), (4-aminopyridinium<sup>+</sup>)(benzo[18]crown-6)-[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**3**), (4-aminopyridinium<sup>+</sup>)([18]crown-6)-[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**4**) を合成し (Scheme 1)、それらの誘電特性と磁性および結晶構造をもとに検討したので報告する。



**【実験】**結晶 **1** は H 型セルを用いた拡散法により得た。H 型セルの一方に 4-aminopyridinium (50mg, 0.27mol) と dicyclohexano[18]crown-6 (200mg, 0.54mol) を溶解したアセトニトリル (20ml) 溶液を、もう一方には (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] (20mg, 0.03mol) のアセトニトリル (20ml) 溶液を加え、中間層としてアセトニトリル (20ml) を加え、室温で一週間静置し、拡散させることによって黒色の結晶 **1** を得た。結晶 **2** は蒸発法によって合成した。(*n*-Bu<sub>4</sub>N)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] (20mg, 0.03mol) を溶解

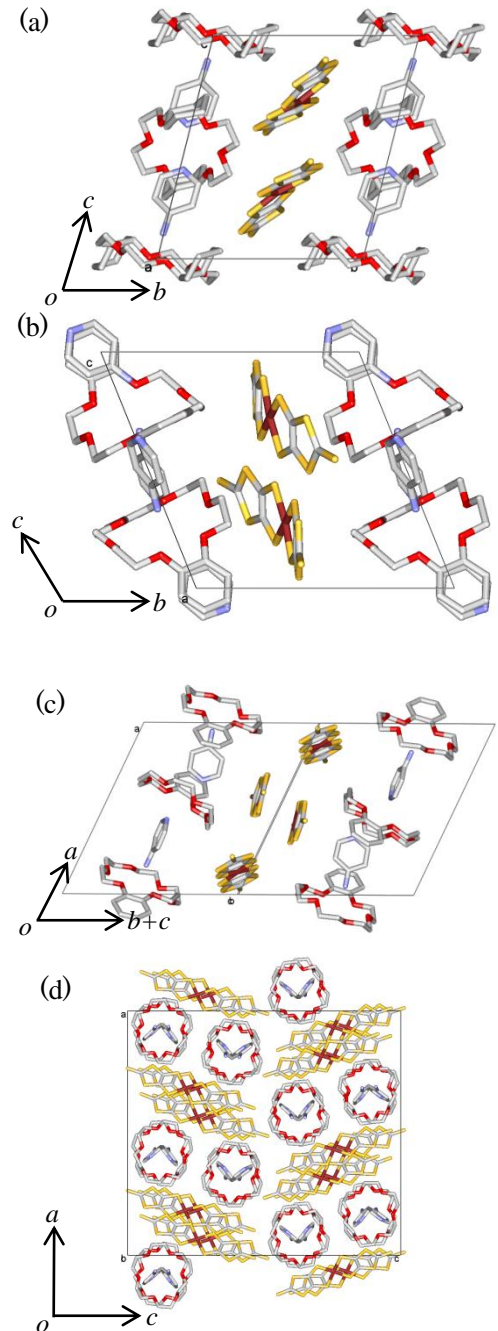


図 1, (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**  
および (d) **4** の結晶構造

したアセトン(30ml)溶液と、4-aminopyridinium (50mg、0.27mol)と dibenzo[18]crown-6 (200mg、0.56mol)を溶解したアセトン (30ml) 溶液を混合し、室温で5日溶媒を蒸発させることにより、目的の黒色結晶 **2** を得た。結晶 **3**、**4** は結晶 **2** と同様の方法により得た。すべての結晶の組成は、元素分析およびX線構造解析により決定した。

**【結果・考察】** 図1に、単結晶X線構造解析により得た、結晶 **1**、**2**、**3**、**4** の構造を示す。結晶 **1**、**2**、**3** の晶系は triclinic の  $P-1$ 、結晶 **4** は orthorhombic の  $Pca2_1$  であった。結晶 **1** では超分子カチオンからなる二次元層と  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオンの二次元層が  $b$  軸方向に、交互に積層している。超分子カチオン内の 4-aminopyridinium は、dicyclohexano[18]crown-6 二分子によって包接され、 $a$ - $c$  軸方向にサンドイッチ構造を形成していた(図2(a))。4-aminopyridinium 分子のピリジン環窒素およびアミノ基部位の窒素と dicyclohexano[18]crown-6 上の酸素の最も短い距離は、それぞれ 2.946Å、3.057 Å である。よってこれらの部位で、4-aminopyridinium 分子の N-H と dicyclohexano[18]crown-6 の酸素原子間で水素結合を形成していると考えられる。ピリジン環上の窒素原子とアミノ基の C-N 結合の成す角  $\text{N}\cdots\text{C}-\text{N}$  はほぼ  $180^\circ$  である。したがって 4-aminopyridinium カチオンは結晶 **1** 内で  $\text{N}\cdots\text{C}-\text{N}$  軸に沿った flip-flop 運動が可能である。結晶 **1** 中における、分子回転について検討を行うために、RHF 法を用いてカチオン分子の回転ポテンシャル計算を行った。結果を図 2(b)に示す。カチオンの回転角が  $90^\circ$  と  $270^\circ$  で極大値をとり、ポテンシャルエネルギーは約 100kJ/mol および 130 kJ/mol であった。この結果から、結晶 **1** で 4-aminopyridinium 分子は容易に回転できることが示唆された。結晶 **1** の  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオンの配列を図 2(c)に示す。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオン間のトランスファー積分を計算したところ、 $t_1 = -30.06$  meV、 $t_2 = 32.38$  meV、 $t_3 = -13.41$  meV であり。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオン間に二次元的な相互作用があることが分かった。結晶 **1** の誘電率温度依存性を各軸方向に、1kHz~1000kHz の周波数で、測定した。4-aminopyridinium カチオンの  $\text{N}\cdots\text{C}-\text{N}$  軸に沿った flip-flop 運動に対しほぼ垂直な方向である  $a$  軸方向に電場をかけて測定したところ、低周波数領域において大きな誘電応答が見られたことから(図 2(d))。この挙動は 4-aminopyridinium カチオン分子の flip-flop 回転運動に起因するものと考えられる。当日は、結晶 **2**、**3**、**4** も含めて、結晶構造および物性の詳細について報告する。

[1] T. Akutagawa *et al.*, *Nature Materials* **2009**, 8, 342.

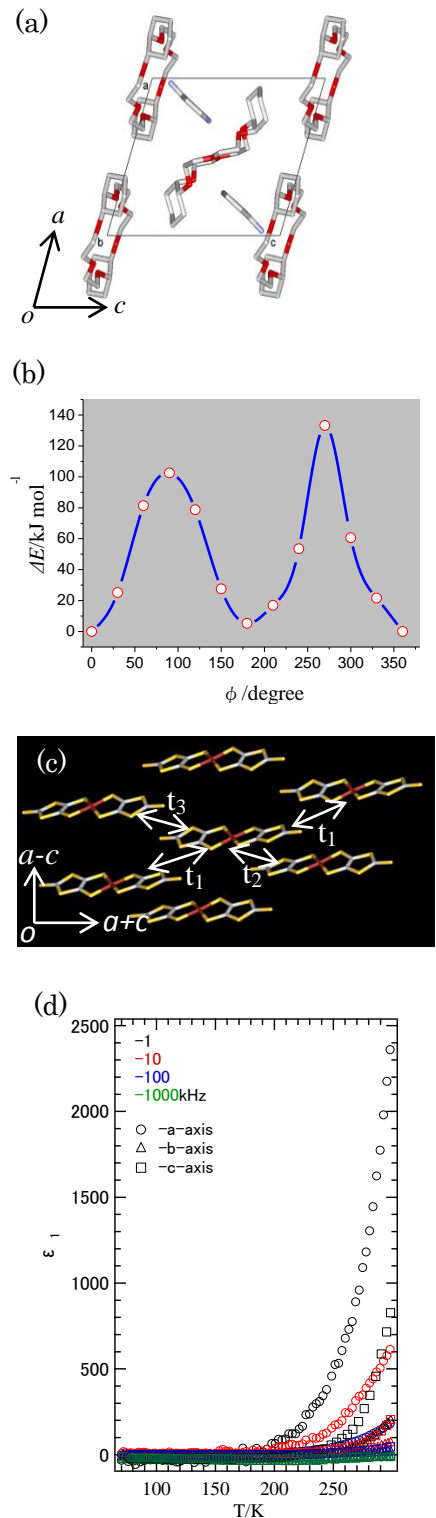


図 2. 結晶 **1** の (a)超分子カチオン構造、(b)分子回転ポテンシャルエネルギー、(c)アニオン層の分子配列、(d)誘電率の温度依存性

## ヨウ化 TTP ドナーを用いたラジカル塩の構造と物性

(首都大院理工<sup>1</sup>・兵庫県立大院・物質理<sup>2</sup>)○磯 大介<sup>1</sup>, 吉本 治男<sup>1</sup>, 藤田 渉<sup>1</sup>, 兒玉 健<sup>1</sup>, 菊地 耕一<sup>1</sup>, 山田 順一<sup>2</sup>

我々は, BDT-TTPとBDA-TTPやBDH-TTPの両骨格を有し, 置換基としてヨウ素を付加した図1のドナーを用いて, 新たな有機超伝導体の開発を目的に研究を行っている. これまでに得られたラジカル塩を表1にまとめる.

結晶構造解析より, 置換基にヨウ素原子を加えたことで, DTDH-TTPに見られたdisorderを除去できた. ドナーのヨウ素原子とアニオンとのハロゲン相互作用によって, ドナーの配列

をDAはドナー分子の向きが交互になるように, DHは同じ向きになるように制御できた. DAの向きが交互である理由はジチアン環による立体反発により積層が阻害されたことによるものと考えられ, DAの正八面体型アニオンとの塩は粉末しか得られない要因でもあったと考えられる. (DH)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, (DA)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>におけるそれぞれのドナーの配列, フェルミ面を図2に示す. (DH)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の

フェルミ面は閉じたフェルミ面が存在し, 二次的な電子構造である. その結果, 常温で高い伝導度を有し, 極低温まで金属的伝導挙動に示す.

(DA)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>は, 常温での電気伝導度が低く, フェルミ面が一次的であるため, 金属絶縁体転移が起きる. 一方, 3:1塩である(DH)<sub>3</sub>FeCl<sub>4</sub>はこれまでの実験では常圧における転移温度など不明瞭な点があったため, 再測定を行うとともに電子状態との関連を検討した.

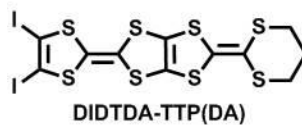
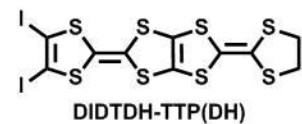
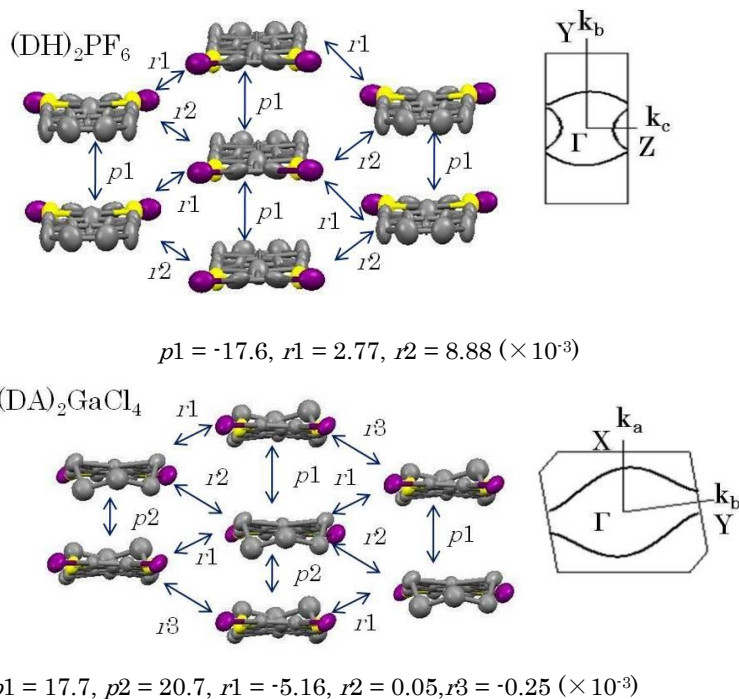


図 1

表 1

	D:A	$\sigma_{RT}(\text{Scm}^{-1})$	伝導挙動
(DH) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	2:1	230	4.2 K まで金属的
(DH) <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub>	2:1	190	4.2 K まで金属的
(DH) <sub>3</sub> FeCl <sub>4</sub>	3:1	40	T <sub>Mi</sub> (230 K)
(DH)I <sub>3</sub>	1:1	$2.2 \times 10^{-3}$	絶縁体
(DA) <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub>	2:1	7.9	T <sub>Mi</sub> (100 K)
(DA) <sub>2</sub> GaCl <sub>4</sub>	2:1	8.7	T <sub>Mi</sub> (110 K)

図 2 (DH)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> と (DA)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> のドナーの配列, フェルミ面

今回測定した(DH)<sub>3</sub>FeCl<sub>4</sub>の伝導度測定の結果を図3に示す。(DH)<sub>3</sub>FeCl<sub>4</sub>における金属絶縁体転移温度は220 Kであり、6 kbarの圧力下ではその転移が抑制されることを明らかにした。

(DH)<sub>3</sub>FeCl<sub>4</sub>塩のドナーの配列、バンド構造、フェルミ面を図4に示す。(DH)<sub>3</sub>FeCl<sub>4</sub>はカラム間方向の相互作用が強いため、小さな正孔を有し、特徴的な電子構造を有している。静水圧下での電子状態を考えるため、6 kbarの圧力下では結晶の体積が5%縮むと仮定し、ドナーのHOMOは常圧のまま、格子を変化せることにより、分子間距離を変化させ、バンド構造を計算し、フェルミ面を求めた。(図5) その結果、カラム間の重なり積分が消失し、1次元的なフェルミ面になった。このフェルミ面では、低温で金属絶縁体転移が起こりやすいと考えられるが、実際の6 kbarにおける伝導挙動の結果は異なる。このため、今後圧力下での構造解析を行い、電子状態の解明が必要である。

(DH)<sub>3</sub>FeCl<sub>4</sub>は特有の電子構造を有するので、異方的に圧力をかけた場合、電子構造がどのように変化するのに興味深い。そこでカラム方向ならびカラム間方向の分子間距離をそれぞれ縮めた場合におけるバンド構造の計算を試みた。

カラム方向を縮めた場合、カラム間の重なり積分が消失し、圧力により正孔がなくなり、1次元的なフェルミ面になった。一方、カラム間方向を縮めた場合、カラム間の重なり積分が強くなり、Y方向の正孔が大きくなった。これら結果からすると一軸圧においても物性が大きく変化することが期待され、これから一軸圧における物性研究を行う予定である。

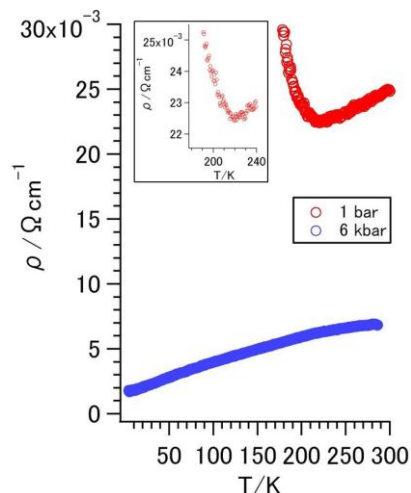
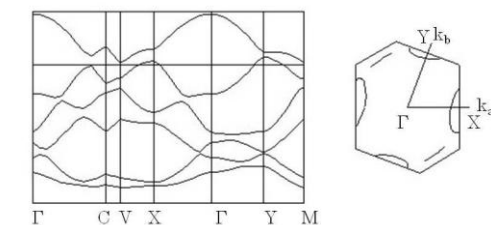
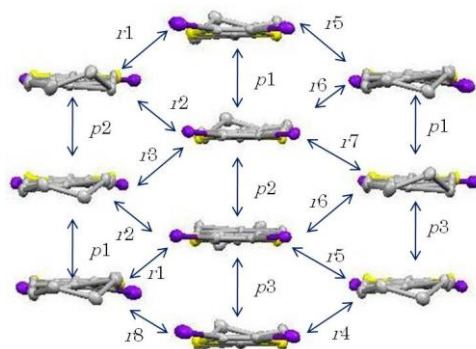


図 3 (DH)<sub>3</sub>FeCl<sub>4</sub>の抵抗率測定



$$p1 = -19.5, p2 = -19.9, p3 = -17.8,$$

$$r1 = 3.54, r2 = 7.60, r3 = 1.90,$$

$$r4 = 6.92, r5 = 4.53, r6 = 7.31,$$

$$r7 = 7.47, r8 = 7.44 (\times 10^{-3})$$

図 4 (DH)<sub>3</sub>FeCl<sub>4</sub>のドナーの配列、バンド構造、フェルミ面

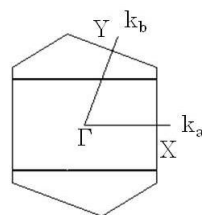


図 5 体積 5%減少した(DH)<sub>3</sub>FeCl<sub>4</sub>のフェルミ面



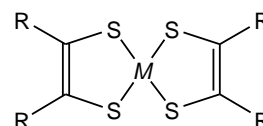
## 新しいジチオレン配位子 1,3,2-Dithiazole-4-thione-5-thiolate を用いた

## 金属錯体の合成と性質

(首都大学東京)○中村 惟允, 兒玉 健, 菊地 耕一, 藤田 渉

## [序論]

金属ジチオレン錯体は図 1 に示すような構造を持つ分子であり、固体状態で強磁性や超伝導など様々な電子物性を示すことが知られている。この物質群において新しい電子物性を引き出すには、新しい配位子を合成することがキーワードとなる。我々はこれまでの研究により、優れた磁気機能を有する有機ラジカルの基本骨格を導入した、新しいジチオレン配位子 1,3,2-Dithiazole-4-thione-5-thiolate ( $\text{dttt}^-$ ) の合成に成功している。 $\text{dttt}^-$  のテトラブチルアンモニウム塩( $\text{TBA} \cdot \text{dttt}$ )は図 2 のような構造を有しており、室温で反磁性を示す物質である。また、 $\text{TBA} \cdot \text{dttt}$  は多くの有機溶媒に溶けやすく、空气中で安定であることから、錯体合成の際に扱いやすいことが特徴である。本研究では  $\text{dttt}^-$  と様々な金属イオンを組み合わせ、新しい磁気特性を有する金属ジチオレン錯体の開発を目指した。



金属ジチオレン錯体

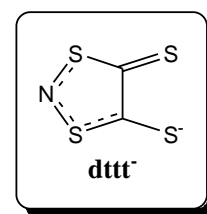
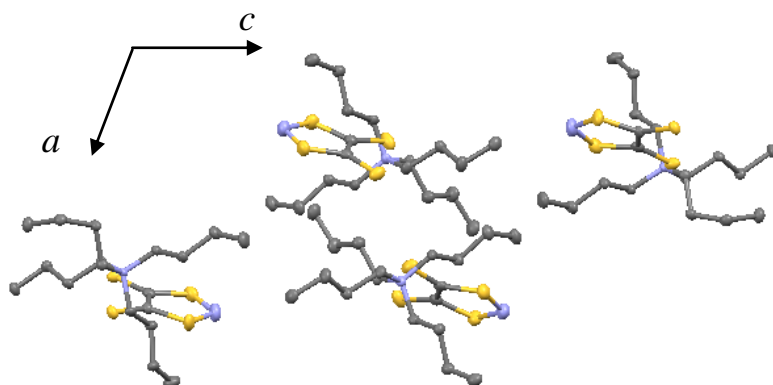


図 1

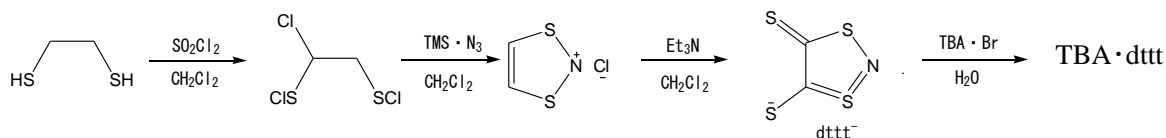
図 2  $b$  軸方向から見た  $\text{TBA} \cdot \text{dttt}$  の構造

## 結晶学的データ

Formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_4$
Space group	$P2_1$
Crystal system	monoclinic
$a$ (Å)	8.5728(13)
$b$ (Å)	12.9355(13)
$c$ (Å)	21.224(3)
$\beta$ (°)	106.298(7)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1310.1(4)
$Z$	4
$R$ (%)	4.42

## [実験]

$\text{dttt}^-$  は以下の反応スキームに従って、テトラブチルアンモニウム塩 ( $\text{TBA} \cdot \text{dttt}$ ) として得た。



金属ジチオレン錯体は表 1 に示す条件下で反応を行った。 $\text{TBA} \cdot \text{dttt}$  と表 1 にある金属試薬をそれぞれ有機溶媒に溶かし、金属試薬の溶液に  $\text{TBA} \cdot \text{dttt}$  を当量含む溶液を滴下することによって、粉末として得た。得られた粉末について元素分析、磁気測定を行った。

表 1 金属錯体の合成条件とその結果

金属試薬	dttt <sup>-</sup>	溶媒	温度	生成物	M : dttt <sup>-</sup>
Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	TBA · dttt	アセトニトリル	60°C	黒色粉末	1 : 2
MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	TBA · dttt	メタノール	室温	黒色粉末	1 : 2
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	TBA · dttt	エタノール+アセトン	室温	黒色粉末	1 : 2
ZnCl <sub>2</sub>	TBA · dttt	エタノール	室温	茶色粉末	1 : 2
HgCl <sub>2</sub>	TBA · dttt	アセトニトリル	50°C	赤紫色粉末	1 : 2
PtCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN) <sub>2</sub>	TBA · dttt	アセトニトリル	60°C	緑色粉末	1 : 2

[結果と考察]

元素分析の結果から Mn、Co、Cu、Zn、Pt、および Hg を含む粉末試料には dttt<sup>-</sup> が 2 分子含まれていることが分かった。これらの錯体について磁気測定を行ったところ、Mn、Co および Cu を含む試料は室温で常磁性を、Zn、Pt および Hg を含む試料は反磁性を示した。

図 3 に Co を含む試料における常磁性磁化率と温度との積  $\chi_p T$  の温度依存性を示す。温度の減少とともに  $\chi_p T$  値が減少したことから、常磁性に関与する不対電子間には反磁性的相互作用が優勢に働いていると考えられる。また 35 K 付近から  $\chi_p T$  値は急激に増加し、9 K 付近で極大値を示した。磁気転移を確認するために交流磁化率の測定を行ったところ、8.6 K において虚数部の異常が観測された。図 4 に 2 K における Co を含む粉末試料の磁化曲線を示す。低磁場側で強磁性体に特徴的なヒステリシスループが観測された。磁場の増加とともに磁化は緩やかに増加したが、7 T においても飽和の傾向は認められなかった。以上のことから、この粉末試料は 8.6 K で弱強磁性転移を起こしたと考えられる。

この試料の磁氣的性質を理解するには Co イオンの配位環境や結晶内での錯体分子の配列を知る必要がある。現在、X 線構造解析を行うため、単結晶試料の作成を試みている。

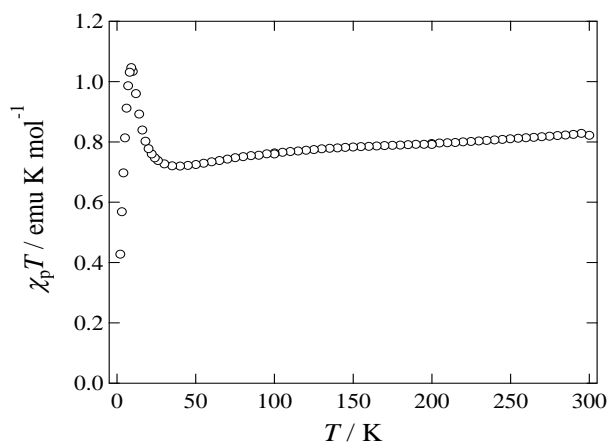


図 3 Co を含む試料の  $\chi_p T$  vs  $T$  プロット

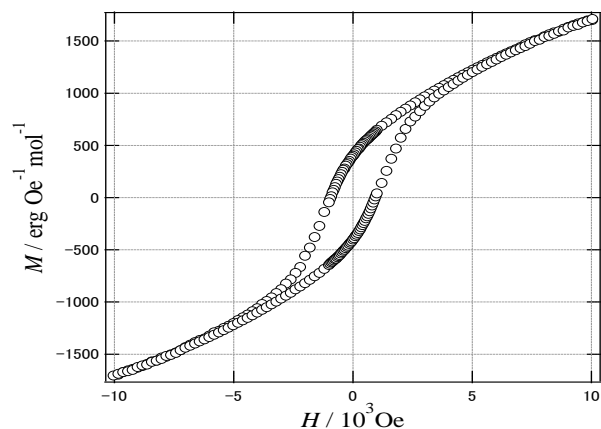


図 4 Co を含む試料の磁化曲線

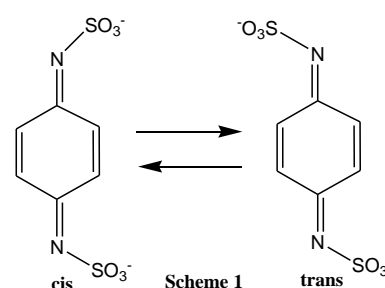
## 2P034

### アニオン性アクセプター *N,N'*-Disulfo-1,4-benzoquinone-diimine への置換基の導入とそのアニオンの電荷移動塩の開発

(兵庫県立大院・物質理) ○瀧川 雄輝, 坪 広樹, 山田 順一, 中辻 慎一

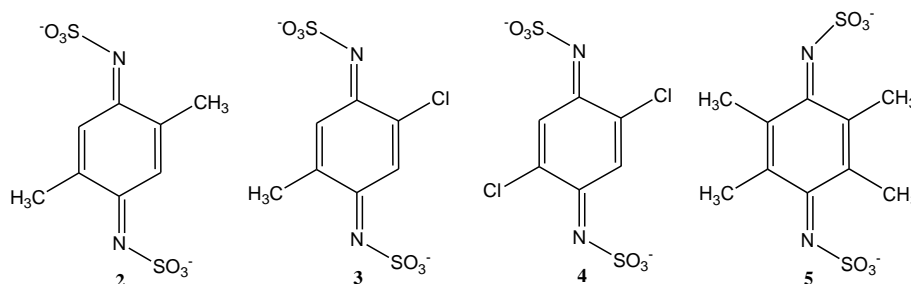
【序】当研究室ではこれまでアクセプター性を有するアニオンを作成し、それを対イオンとするドナー・アニオン型有機伝導体の開発を行ってきた。このようなアニオンは錯体中でそのアクセプター部がドナーから電荷( $x$ )を僅か( $x \ll 1$ )に受け取り、アニオン全体で $-(1-x)$ の電荷を持つ可能性があり、この $x$ 分だけドナー層へのパーシャルホールドーピングが期待できる。

代表的なアクセプター分子として過去にヒューニツヒらによって合成されたDCNQI(*N,N'*-dicyano quinine diimine)があり、これは強力なアクセプター性を持ち、各種ドナーと伝導性錯体を形成することが知られている。そこで昨年の分子科学討論会において私達はこのDCNQIのシアノ基部分をスルホ基に置き換えたアクセプター性の比較的強いアニオン性アクセプター *N,N'*-Disulfo-1,4-benzoquinone diimine (**1**) およびそのBEDT-TTF 錯体について報告した。しかし、このBEDT-TTF 塩の電解結晶作成を再現することが今のところ出来ず、また、得られた結晶は非常に細かったため、構造解析の精密化や詳細な物性測定が出来ず、ホールドーピング効果の有無については未だはっきりしていない。



私達はこの原因を cis/trans 異性化のためと仮定した (Scheme 1)。よってこの **1** の 2 位と 5 位にメチル基やクロロ基等の置換基を導入することで cis/trans 異性化を防ぐことを目的とし、さらにもう 1 つの目的として導入する置換基を選択することでアクセプター性を制

御することも考えた。電子供与基を入れればアクセプター性は低下し、電子求引基を入れればアクセプター



性が向上すると考えられる。今回は 2,5-dimethyl (**2**), 2-chloro-5-methyl (**3**), 2,5-dichloro (**4**) および 2,3,5,6-tetramethyl 誘導体 (**5**) の作成に成功したので報告する。

【実験と結果】 2,5-dimethyl-, 2-chloro-5-methyl-, 2,5-dichloro- および 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamine を  $\text{SO}_3$ -Pyridine 錯体と氷水中で数時間反応し、続いて  $\text{PPh}_4\text{Br}$  と塩交換することにより、それぞれ 2,5-dimethyl-, 2-chloro-5-methyl-, 2,5-dichloro- および 2,3,5,6-tetramethyl-

-*N,N'*-disulfo-1,4-phenylenediamine をそれぞれ  $\text{PPh}_4$  塩として得た (収率はそれぞれ 14, 25, 36, 14%)。続いて塩化メチレン中で酢酸鉛(IV)を用いて酸化することにより **2**、**3**、**4**、**5** を得た (収率はそれぞれ 57, 30, 43, 54%)。確認は Mass スペクトルにより行った。

サイクリックボルタンメトリー法により測定したジアニオン、**2**、**3**、**4**、**5** の第一還元電位の値はそれぞれ 0.34 V、0.46 V、0.64 V、0.11 V vs. SCE であり、置換基によってアクセプター性が制御出来た事が分かる。しかし CV の再現性は良くなかった。詳しい事に関しては後に述べる。この4つの塩を再結晶する際、富溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にエーテルを用いて再結晶させたが、ジアニオン **2**、**3**、**4** に関してはアクセプター性が強いほど不安定性が増していき、この内 **2** と **3** の単結晶は得ることが出来たのだが、一番アクセプター性の強い  $(\text{PPh}_4)_2$  **4** 塩は再結晶中に色が黄色から褐色に変わって分解が起こるほど不安定で、今のところ単結晶を得ることが出来ていない。アクセプター性のずっと弱い **5** はしかし、**3** と同程度の安定性であった。

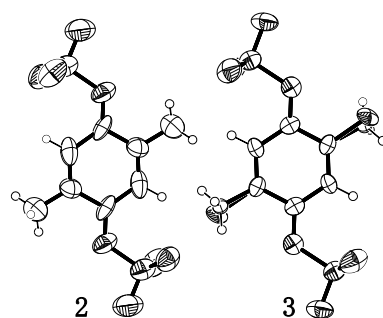


図1.  $\text{PPh}_4$  塩中の **2**、**3** の構造 (**3** では  $\text{Cl}^-$  と  $\text{CH}_3^-$  が disorder している)

次に X 線構造解析によって得られた  $\text{PPh}_4$  塩の構造を示す。 $(\text{PPh}_4)_2$  **2** および  $(\text{PPh}_4)_2$  **3** から得られた構造はどちらも trans 体であり、R 値はそれぞれ 8.3 および 10.4% であった。図 1 に **2** および **3** の分子構造を示す。 $(\text{PPh}_4)_2$  **3** の構造に関してはクロロ基とメチル基が disorder していた (図 1 右)。このため R 値が高いと考えられる。

次に  $(\text{PPh}_4)_2$  **5** と酸化する前の 2,3,5,6-tetramethyl-*N,N'*-disulfo-1,4-phenylenediamine の  $\text{PPh}_4$  塩 (**5'**) の分子構造を図 2 左に示した。**5'** ではスルホ基はメチル基との立体障害を避けるように、ベンゼン環平面の上下に突き出すような配座であった。**5** は cis 型であった。スルホ基はキノン骨格の上側に突き出しており、メチル基はその逆側に突き出すようにして、立体障害を避ける様にキノン骨格全体が湾曲していた。この立体反発の影響はキノン骨格が電子を受け取っても残ると考えられる。このためアクセプター性は低く、また低い割にはそれほど安定でなかったと考えられる。

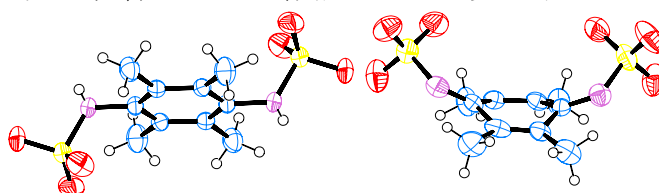


図2  $\text{PPh}_4$  塩中の **5'**、**5** の構造 (左図が **5'**、右図が **5**)

**2** と BEDT-TTF との電解合成により得られた粉末についてペレットを作成して伝導度測定を行ったところ、活性化エネルギー 0.47 meV,  $\sigma_{rt} = 0.074$  (S $\text{cm}^{-1}$ ) の半導体であった。**1** に対して BEDT-TTF と **2**、**3** との錯形成能を比較すると良くなっており、黒色の板状、針状、粉末状の結晶が得られたが、いずれも細かな結晶で今のところは構造解析を行うに至っていない。**5** と各種ドナー分子との電解結晶育成は現在進行中である。



## 蒸着ブタノールガラスとそれから生じた過冷却液体の挙動

(学習院大・理) ○竹野雄太, 仲山英之, 石井菊次郎

## 【序論】

ガラスとは、原子、分子、イオン等が不規則な配列をした無定形固形で、過冷却液体との間で転移を示すものである。この転移はガラス転移と呼ばれる。蒸着法で作成したアルキルベンゼン類のガラスとそれから生じた過冷却液体には、以下のような性質が見られた[1]。ガラス転移点  $T_g$  より十分低い温度で蒸着したガラスは低密度であり、昇温による熱膨張、体積減少を伴う構造緩和を経て過冷却液体となる。 $T_g$  近傍で蒸着したガラスは高密度であり、昇温により熱膨張、体積増加を伴う構造緩和を経て過冷却液体となる。こうしたアルキルベンゼン類のガラスの挙動と比較するために、水素結合をつくり、多くの配座異性体をもつブタノールの蒸着ガラスの昇温に伴う構造変化を、反射光強度とラマンスペクトルの変化により調べた。また、ブタノールの各相における配座異性体の存在比を知る目的で Gaussian 03 を用いた分子軌道計算により、各配座異性体の安定な構造とラマンスペクトルを推定した。さらに、その傍証を得るため、ブタノールの気体や液体状態のラマンスペクトルも測定した。

## 【実験】

真空装置をターボ分子ポンプで  $10^{-9}$  torr 程度まで排気した後、Cold finger に低温の He ガスを流して蒸着基板を冷却した。等温に保った基板に試料を蒸着し、膜厚が約  $10 \mu\text{m}$  のガラスを作成した。ガラス作成後、約  $0.28 \text{ K/min}$  の速度で昇温した。蒸着開始から基板に対しレーザーを入射させ、反射光強度とラマンスペクトルを測定し、昇温による構造変化を調べた。なお、液体状態のラマンスペクトルはガラス管

に封入した試料を用い、さらに気体状態のラマン測定はブリュースター角の窓をもつセルと多重反射法を用いて行った。

## 【結果と考察】

90 K で蒸着した試料の蒸着終了時(A)と昇温時(B)の反射光強度変化を図1に示した。蒸着中の反射光強度は図の(A)に見られるような干渉パターンを示したが、それは、徐々に減衰し、試料は失透しつつあったことがわかる。アルキルベンゼン類が示した挙動との比較から、昇温中の強度変化は、約 108 K で試料がガラス転移をし、さらに約 133 K で結晶化したと考えられる。また、約 120 K の過冷却液体状態で強度の落ち込みがある。 $T_g$  よりも十分低い温度で蒸着したアルキルベンゼンガラスは過冷却液体で同様の強度の減少を起こし、その過程で液体-液体緩和が起こっていると考えられている[1,2]。低温蒸着のブタノール試料の示したこの強度の落ち込みはアルキルベンゼン類で見られたほど顕著ではないが、一方、95 K 以上で蒸着した試料では全く見られず、上記の落ち込みは、アルキルベンゼン類と同様に、液体-液体緩和が起きている事を示唆している。

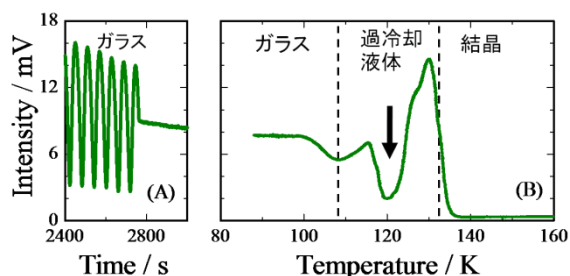


図1 90 K 蒸着試料の蒸着中(A)と昇温中(B)の反射光強度変化

図2に、昇温中の反射光強度変化から求めた試料のモル体積を示す。この解析には文献[3]で報告した手法を用いた。点線は過冷却液体の体積の見積りであり、このデータを得るためにブタノール液体の屈折率の温度依存性の測定をした。今回作成したブタノールの蒸着ガラスは、いずれも昇温に伴って、はじめ膨張をして、次に  $T_g$  に向かって体積減少を起こす。ただし、90 K の試料に関しては失透の効果により、はじめの体積膨張が見られなかった。蒸着アルキルベンゼンガラスのモル体積変化と比較すると、全体として、 $T_g$  直下での緩和による変化が緩やかであることが特徴である。これにはブタノールが配座異性体を多く持つことが影響していると考えている。

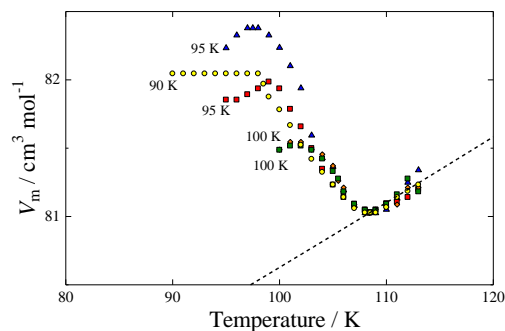


図2 蒸着ブタノールガラスのモル体積の昇温による変化

78 K 蒸着実験で得られたブタノールのガラス相、過冷却液体相(SCL)、結晶相のラマンスペクトル、また室温液体相、気体相(383 K)のラマンスペクトルを図3に示す。ガラスと過冷却液体の間ではスペクトルに大きな違いが見られないが、結晶はこれらと大きく異なるスペクトルを示す。このことは、各相における配座異性体の存在比の違いに起因していると考えられる。

Gaussian 03でいくつかの配座異性体のエネルギーを計算し、また、ラマンスペクトルを推定した。計算方法はDFT B3LYP 6-311G (d,p)である。結果を図4に示す。ブタノールは、O-C<sub>1</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>の3つの結合を軸とした組み合わせで主な配座異性体を作る。それぞれの軸には

trans 構造、gauche 構造が存在し、例えば全ての軸が trans ならば、O-C<sub>1</sub>軸から順に t-t-t というように命名した。

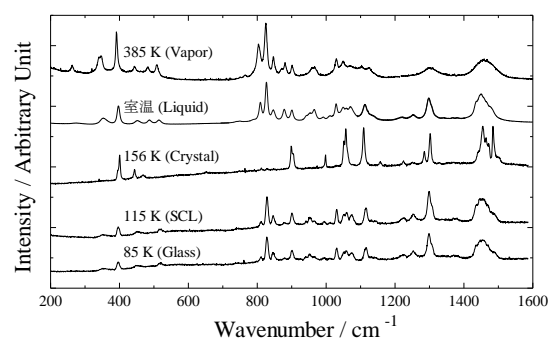


図3 ブタノールの各相のラマンスペクトル

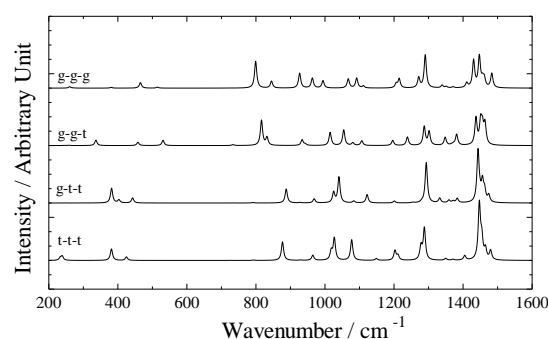


図4 Gaussian 03により推定したブタノールの各配座のラマンスペクトル

図4を見ると、出現するピークの位置が異性体により著しく異なる振動バンドがあることがわかる。これらの結果を参考にして図3を改めて見ると、ガラス状態や気体や液体状態では全てのバンドが混在しているが、結晶では t-t-t と g-t-t が支配的であることがわかる。このことはエタノールの既報の結晶構造とよく対応している[4]。現在、ブタノールのガラスや過冷却液体状態における配座異性体の存在比について、また、水素結合の量について検討を行っている。

[1] K. Ishii et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (2009) 1240.

[2] K. Ishii et al., *Chem. Lett.*, **39**(2010) 958.

[3] K. Ishii et al., *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 876.

[4] P. G. Jönson, *Acta. Cryst.*, **B32** (1976) 232.

# 高分解能固体 NMR による

## RbMn[Fe(CN)<sub>6</sub>]の電荷移動相転移の研究

(北大院・総合化学<sup>1</sup>、北大院・理<sup>2</sup>) ○中西 匠<sup>1</sup> 丸田 悟朗<sup>2</sup> 武田 定<sup>2</sup>

<序論>

プルシアンブルー類似体  $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$  は A(アルカリ金属、アルカリ土類金属元素)、M,M'(遷移金属元素)から成る化合物であり、磁性、材料分野などで広く研究されている。

本研究の対象であるプルシアンブルー類似体  $Rb_xMn[Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$  は 2002 年、大越らによって、構造相転移を伴う Fe(III)-CN-Mn(II) (高温相)  $\leftrightarrow$  Fe(II)-CN-Mn(III) (低温相) 状態間の電荷移動によるスピンの相転移現象が報告されており、今日までにメカニズムの解明、光、圧力による相転移誘起や試料の組成比との関係などが研究されてきた。[1]

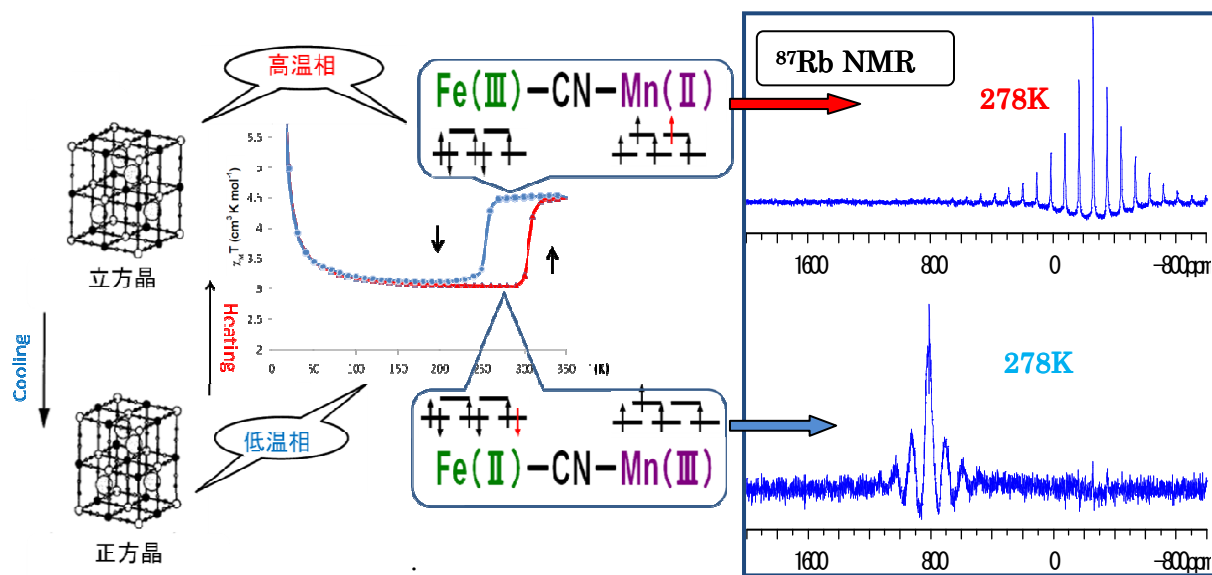


図1 RbMn[Fe(CN)<sub>6</sub>]の相転移の様子と磁化率、各相における<sup>87</sup>Rb NMR スペクトルの変化

本研究では高分解能固体 NMR による<sup>87</sup>Rb NMR スペクトルを相転移温度周辺で測定し、高温相、低温相にて Rb 核上に誘起された電子スピンの密度から、Rb イオンを介する相互作用モデルを考察する。

<実験>

測定試料は沈殿法により合成した。CHN および ICP-AES 元素分析から、<sup>87</sup>Rb NMR 測定用試料の組成式を Rb<sub>0.98</sub>Mn[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>1.00</sub> と決定した。また、相転移の有無、相転移温度を調べる目的で磁化率を温度範囲 5K~350K の間で測定した。

<sup>87</sup>Rb NMR スペクトル測定は 7T の磁場(<sup>87</sup>Rb の共鳴周波数 98MHz)の下、マジック角回転(MAS)法により 9kHz で粉末試料を回転させ、温度範囲 270K→210K、210K→350K、350K→290K 間を 20K 刻みで測定した。

## <結果、考察>

合成した試料( $\text{Rb}_{0.98}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1.00}$ )の磁化率測定結果から図1のX-T-Tプロットを得た。

温度300K、260K付近での磁化率の急な変化は低温相、高温相間でのスピンの大きさの違いに由来しており、試料は相転移していることを示している。

磁化率測定で得た相転移温度に基づいて測定範囲を転移点付近の温度周辺に設定し、 $^{87}\text{Rb}$  NMRスペクトル測定を行ったところ、高温相、低温相とで異なる周波数でピークが確認された。

それぞれの状態における270Kでのスペクトルを図1に示す。高温相では259.03ppmに鋭い共鳴線が、低温相では767.833ppmに幅広い共鳴線が観測され、それぞれ16本、6本のスピニングサイドバンドを伴っていた。

測定によって得られる等方性ピークの各温度でのシフトは、

$\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{F}} + \delta_{\text{dia}}$  ( $\delta_{\text{F}}$ : 不対電子の寄与の項、 $\delta_{\text{dia}}$ : その他の項) の関係にあり、

$\delta_{\text{F}} \propto A\chi$  ( $A$ : 超微細結合定数、 $\chi$ : 磁化率)、 $\chi = C/T$  より、温度の逆数に対し等方性シフトをプロットすることで、超微細結合定数を求めることができる。

今回 $^{87}\text{Rb}$ 核に対して得られた高温相、低温相での等方性シフトを温度の逆数に対してプロットすると、互いに傾きの異なる直線(図2)が得られた。

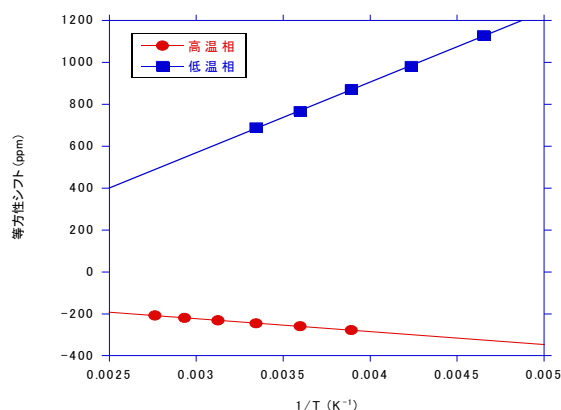


図2 等方性シフト-1/Tプロット

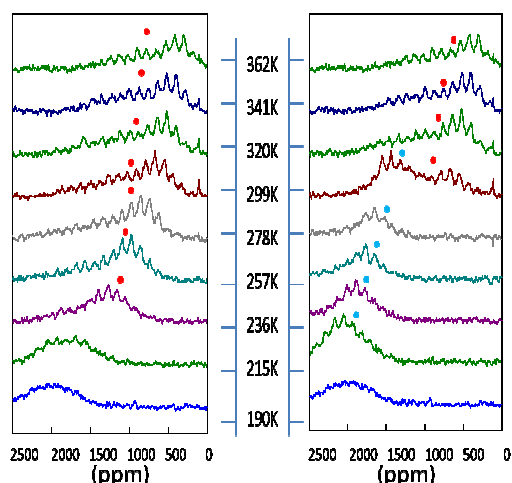


図3  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの温度変化

それぞれの傾きが正と負であることから、Rb核上には高温相では下向き、低温相では上向きの電子スピンの誘起されている事が今回明らかとなった。試料中でのRbイオンを介した磁気的な相互作用については当日報告する。

また、本研究では $^{87}\text{Rb}$  NMRのほかに、 $^{13}\text{C}$ 同位体標識した試料を用いた $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル測定も行っている(図3)。 $^{87}\text{Rb}$ と同様に観測されたスペクトルの周波数は低温相、高温相で異なる結果が得られた。 $^{13}\text{C}$  NMR、 $^{87}\text{Rb}$  NMRの結果を合わせて $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の高温、低温相での磁気的な相互作用モデルを当日報告する。

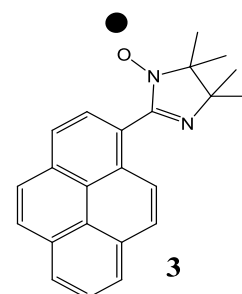
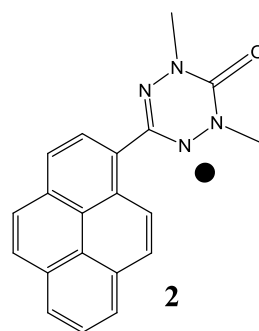
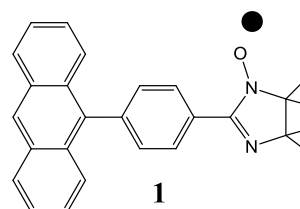
[1] Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, Masayoshi Utsunomiya, Mikiyoshi Mizuno, Masahiko Abe, and Kazuhito Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 106,10(2002)



## ピレン-安定ラジカル系の光励起状態

(阪市大院理) ○山達也, 秀熊隆史, 手木芳男

【序】我々は以前に行った研究で、 $\pi$  トポロジーを適切に考慮してアントラセンと安定ラジカルを  $\pi$  共役でつないだ分子 **1** がアントラセン部位を光励起することでラジカル部位のスピン軌道相互作用による零磁場スピン副準位への選択的増強系間交差が起こり、光励起四重項状態を形成することを確認している[1]。また、光励起高スピン状態をとる分子を用いた分子素子の基礎研究の一端として、分子 **1** を発光層に用いた分子素子を作成し、その EL 発光スペクトルを検出している。また、縮合多環芳香族部位をアントラセン誘導体系からピレンにかえたピレン-フェルダジラジカルからなる分子 **2** が、ピレン部位の励起三重項と側鎖についている安定フェルダジラジカル部位との間でスピン整列が達成され、分子 **1** に匹敵するような比較的強い信号強度で光励起四重項に由来する時間分解 ESR スペクトルを与えることを確認している[2]。今回、より良い発光特性を示す有機高スピン $\pi$ ラジカルを探索する目的でピレン-イミノニトロキシドラジカル (分子 **3**) の分子特性とスピン整列について報告をする。また、分子 **3** を発光層に用いた有機 EL 素子を作成し、その電界発光特性を明らかにする。



【実験】1-ピレンカルボキシアルデヒドを出発物に分子 **3** を合成した。磁化率測定によりラジカルの純度を、X線構造解析により結晶構造を明らかにした。そして、可視紫外吸収スペクトル測定、基底状態の ESR 測定、時間分解 ESR 測定を行い、基底状態及び光励起状態の電子状態を明らかにした。時間分解 ESR では励起光源としてナノ秒 YAG パルスレーザーでポンプするブロードバンド OPO システムを使用した。また、スピコーティングと真空蒸着によって分子 **3** を発光層に用いた有機 EL 素子を作成し、EL 発光の検出を試みた。

【結果と考察】図 2 に分子 **3** の磁化率の温度変化により得られた結果を示す。これより、ラジカルの純度は約 97% と非常に高い値であることが解った。また、

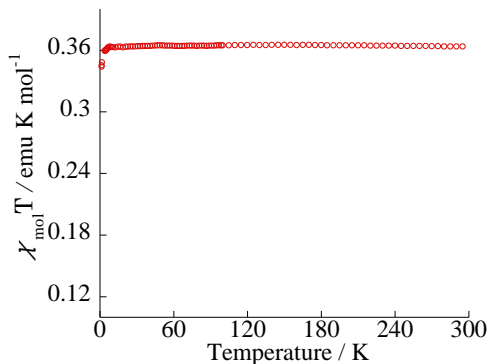


図2 分子3の磁化率

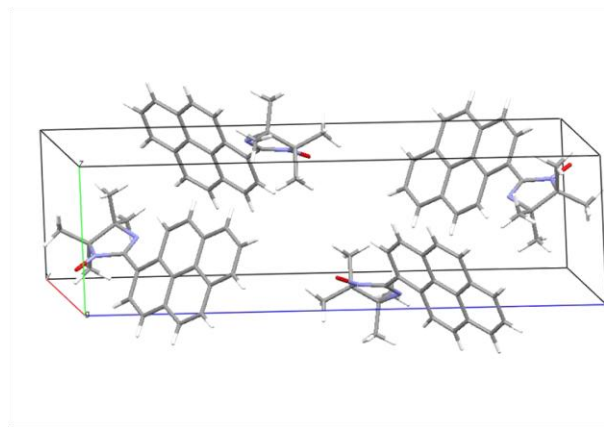


図3 分子3のX線構造解析

分子間にはほとんど相互作用がないことも解る。このことから、この系では二量化などによる発光の消光が起こりにくいことが予測され、高スピントラジカル系を用いた有機ELの有力候補の可能性が高い。図3にはX線構造解析の結果求めた分子構造を示す。分子3の結晶は単斜晶系をとっていることが解った。また、ピレン部位とラジカル部位がねじれて結合した構造をとることから二量体を形成しづらく、先程の磁化率の予測と一致する。図4に可視紫外吸収スペクトルの測定結果を示す。

250 nm から 400 nm に見られるスペクトルはピレン骨格部位、450 nm から 550 nm に見られるブロードなスペクトルはイミノニトロキシドラジカル部位に対応する吸収である。ラジカル部位の  $n\pi$  遷移に対応する 500 nm で励起後、0.58  $\mu$  秒後の時間分解 ESR スペクトルを図5に示す。スペクトルの中央に  $M_s = -1/2 \leftrightarrow 1/2$  の遷移が

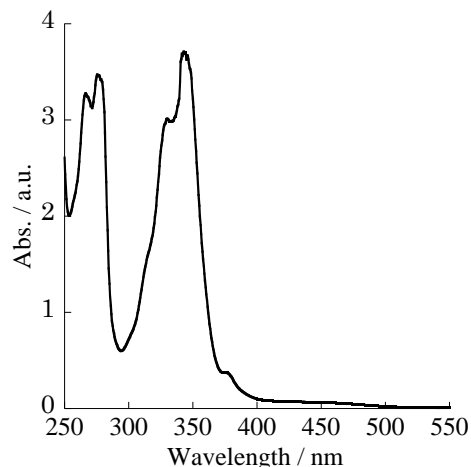


図4 分子3の可視紫外吸収スペクトル

出現していることから、分子3は光励起四重項状態をとると考えられる。また、分子3を発光層に用いた有機EL素子を作成し、不安定ながらも青色の発光を確認した。今後、CV測定結果と分子軌道計算結果から分子3のHOMO-LUMO

準位を決定し、より適したキャリア輸送層を選ぶことにより安定したEL発光を検出する予定である。

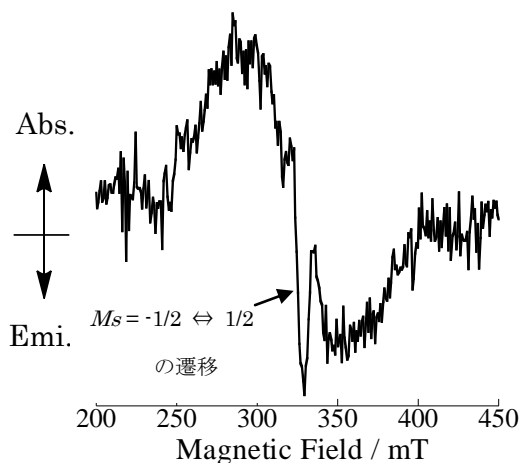


図5 分子3の時間分解 ESR (30 K)

- [1] Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji, and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 984 (2000).
- [2] Y. Teki, M. Kimura, S. Narimatsu, K. Ohara, and K. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 95-99 (2004)

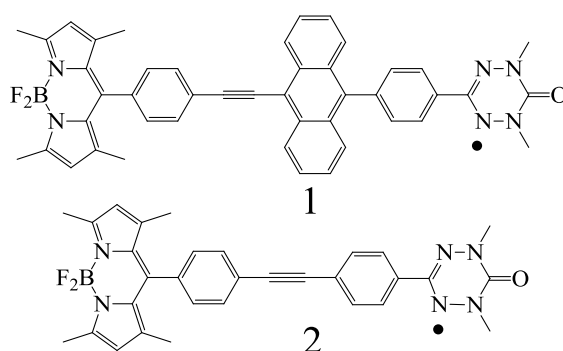
## Bodipy-安定ラジカル弱交換スピン系の

## 光励起状態と時間分解 ESR(2)

(阪市大院・理) ○川中優輔, 手木芳男

【序】我々の以前の研究で励起高スピン状態をとる有機 $\pi$ ラジカルの励起高スピン状態は、ラジカル部位の付加による増強系間交差によって引き起こされていることが確認されている。また、エネルギーアクセプターである Bodipy とアントラセンおよび安定ラジカルを連結した系 (1) や Bodipy のかわりに弱い電子アクセプターであるナフチルイミドを連結した系では、電荷分離イオン対状態を介したと考えられる

特異な動的電子スピン分極を示す時間分解 ESR が測定された[1,2]。またこの特異な動的スピン分極の形成と電荷分離イオン対状態から励起高スピン状態へ移るには、二重項—三重項が量子混合した状態の形成が重要である事を理論的にも明らかにした[3]。これらの研究



を通して励起状態のダイナミクスにとり、量子混合状態が重要であることがわかった。

そこで本研究では、交換相互作用が弱いスピン量子混合状態の励起状態での電子状態を明らかにする目的として、分子 1 からアントラセンを取り除きエネルギーアクセプターである Bodipy と安定ラジカルを弱く交換相互作用させた分子 2 を合成し、室温 ESR、紫外可視吸収スペクトル、時間分解 ESR を測定した。また Gaussian 03 を用いた分子軌道計算も行った。

【実験】分子 2 の合成は菌頭カップリングを用い、ラジカルへの酸化には p-ベンゾキノンを用いて行った。分子 2 の純度は元素分析と磁化率測定により確認した。時間分解 ESR 測定では、355 nm の YAG レーザーを使用しブチロニトリルの剛体溶媒中 30 K で行った。また、励起状態のスピンダイナミクスを詳細に明らかにする目的で時間分解 ESR は温度変化と時間変化の測定を行った。

【結果・考察】図 1 に、355 nm のパルスレーザーで光励起した際の 0.5  $\mu$ s 後の分子 2 の時間分解 ESR の結果を示す。得られたスペクトルは、今回測定した全磁場領域でマイクロ波の放出の信号を示した。260 mT~320 mT までの幅広い信号と 320 mT~330 mT のシャープな信号が観測された。これがそれぞれ別々の状態からの信号であるか、もしくは同一スピン状態からの信号であるかを時間依存性を調べることにより検証を試みた。幅広い信号とシャープな信号がそれぞれ別々の状態からの信号である場合には幅広い信号が励起四重項状態からのもの

ので、シャープな信号が励起状態を經由して分極した基底二重項状態からの信号であると考えられる。また両方が同じスピン状態によるものであれば、D 値の非常に大きな量子混合状態からの特異な信号である可能性がある。

図2に時間分解 ESR の時間依存性を示す。スペクトルの幅広い部分とシャープな部分は時間の経過につれ、共に同じように減衰していることがわかる。仮に、励起四重項状態の信号が時間の経過と共に減衰していき基底二重項へと移っていくのであれば、幅広い信号

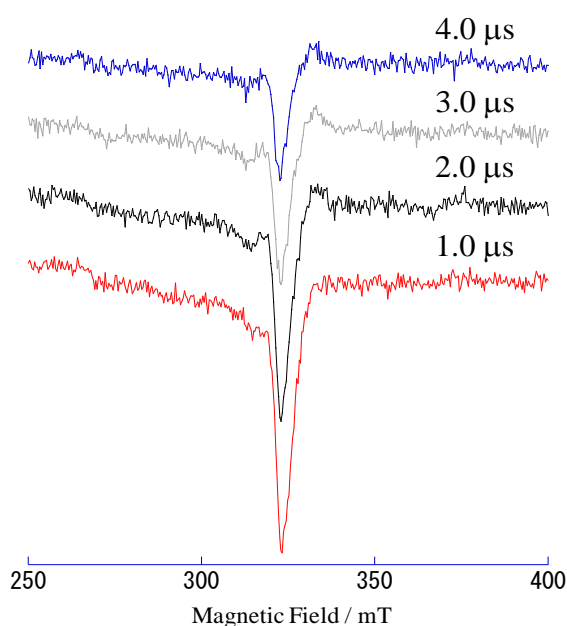


図2 TRESR スペクトルの時間依存性

れは ESR 試料管の石英の格子欠損からの信号が重なっているためである。図3に 30 K と 90 K のデータを示したが、これからわかるように温度の変化に伴うスペクトルの強度の変化はほとんど確認できなかった。スペクトルの帰属等詳細については現在のところ未解明であるが、今後スペクトルシミュレーションを用いてそれらを明らかにしていく。

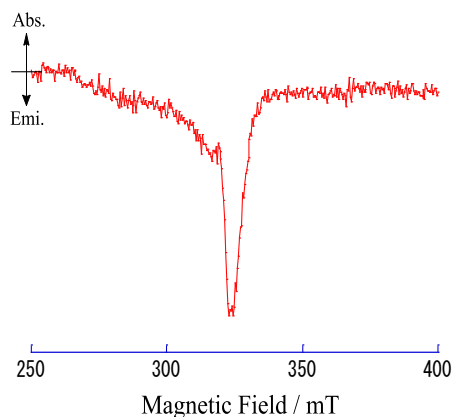


図1 355nm 励起で得られた分子2の TRESR スペクトル

の減衰につれて分極した基底二重項の信号が増えていくはずである。今のところ、得られた時間分解 ESR の信号はすべて類似の時間変化をすることから、これは同一状態からの特異な信号であると推察している。

図3には 324 nm のシャープな信号の強度の時間変化を示した。0-0.2 μs の間にマイクロ波の吸収信号がみられるが、こ

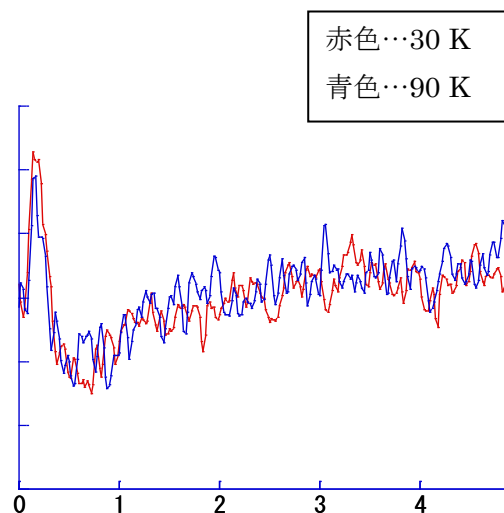


図3 TRESR スペクトルの温度依存性

- [1] Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi, Y. Miura, *J. Mater. Chem.*, **18**, 381(2008).
- [2] Y. Takemoto and Y. Teki, *Chem. Phys. Chem.*, **12**, 104 (2011)
- [3] Y. Teki, and T. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 5728 (2011)



# ペルフロロアルキル系アニオンを用いた アルキルフェロセニウム塩の融解挙動

(神戸大院・理)

○濱田 将太、持田 智行

【序】フェロセニウム塩は一般に高融点の結晶である。ところが最近、ビス(トリフロロメタンスルホニル)アミド (TFSA)を対アニオンとするアルキルフェロセニウム塩が低融点となることが見出された。これらの塩は興味ある熱物性を示すことが報告されている。そこで本研究では、アルキルオクタメチルフェロセンに対してペルフロロアルキル基を含むアニオンを組み合わせた塩 (Fig. 1)を合成し、その熱物性について検討した。具体的には、[1][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>], [1][C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>], [2][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>], [1][C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>]の4種類の塩を合成した。このうちカルボキシレート塩はいずれも、機械的ストレスの印加、もしくは長時間のアニーリングにより、融点以下の温度でも融解することがわかった。また、昇温速度に応じて、見かけの融解温度が上昇した。これらの結果は、融解過程が時間に依存していることを示唆している。時間に依存する融解過程は、分解を伴う化合物での報告例があるが[1]、今回の物質は分解を伴わず、変化も可逆である。この現象について詳細な検討を行った。

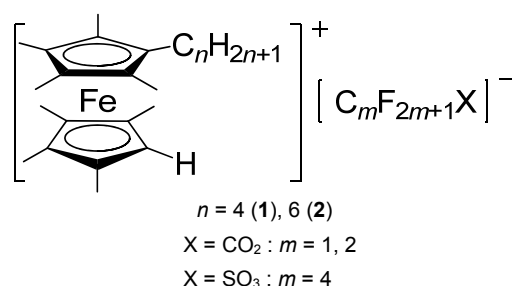


Fig. 1. ペルフロロ系アニオンを用いたアルキルオクタメチルフェロセニウム塩の構造式.

【合成】目的物はアセトンと水の混合溶媒中で中性のフェロセン誘導體と対応するアニオンの銀塩との直接反応、もしくはフェロセン誘導體の硝酸塩とアニオンのリチウム塩との複分解によって得られた。反応混合物をろ過し、目的物をジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタンとヘキサン、もしくはジクロロメタンとジエチルエーテルの混合溶媒で徐冷法による再結晶を行った。

## 【結果・考察】

機械的ストレスによる融解現象の観測. カルボキシレート塩の結晶は、ある温度以上で機械的ストレスを加えると融解するという特異な性質を示した。[1][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]の塩 (1 K min<sup>-1</sup>の融点 86.6 °C)の結晶に針で機械的刺激を与えたときの XRD パターンの変化を Fig. 2 に示した。当初の結晶状態 (20 °C)では回折パターンが確認されるが (Fig. 2a)、刺激によって回折が消失し、過冷却液体となった (Fig. 2b)。さらに 14.3 °C 以下に一度保持すると結晶化が起り、回折パターンが再度出現した (Fig. 2c)。同様の融解現象が

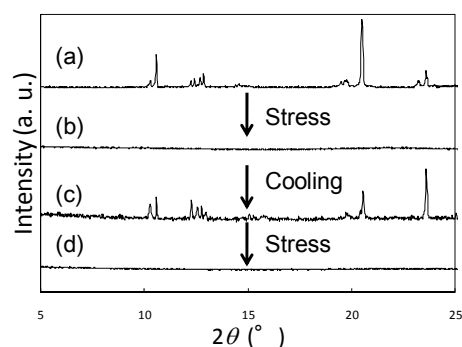


Fig. 2. [1][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]の回折パターン (室温). (a) ストレス印加前, (b) ストレス印加後, (c) 冷却・結晶化後, (d) ストレス印加後.

[1][C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>], [2][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]でも見られた。一方、スルホナート塩は通常の融解、結晶化挙動を示し、このような機械的ストレスによる融解現象は認められなかった。

**時間に依存した融解現象の観測.** これらの塩の DSC 測定を行った。カルボキシレート塩の結晶の融解温度は、昇温速度の増加に伴い数 K 以上上昇して観測された (Fig. 3)。この現象は可逆であることから、分解による融点変化[1]ではなく、カルボキシレート塩の融解が時間に依存していることを示唆している。

一方、スルホナート塩については、昇温速度によらず一定の融点が観測された。

また、カルボキシレート塩は融点より 10 K 程度低温でも、長時間放置すると融解した。[1][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]の塩 (1 K min<sup>-1</sup>での融解温度 86.6 °C)を 1 K min<sup>-1</sup> でアニーリング温度 (70–83 °C)まで昇温し、その温度で保持した結果、70 °C では 371–611 min、80 °C では 220–344 min、83 °C では 93–221 min 経過後に融解する様子が観測された。これらは測定を三回繰り返して観測された時間幅であり、ばらつきがあるものの、保持温度の上昇に伴って融解時間が短縮する傾向が見られた。これらの結果も、融解過程が時間に依存していることを示している。

**融解エントロピーの比較.** [1][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>], [1][C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>], [2][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]における最安定相から液体相までの転移エントロピーの総和は、それぞれ 130.4, 117.2, 66.0 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>であった。これらの値は、カチオンもしくはアニオンの炭素鎖伸長に伴って減少している。これは長鎖アルキル基を含む一般的な化合物とは逆の傾向であり、炭素鎖が伸長すると、低温で残存するディスオーダーが増大していることを示唆している。また、同じアニオンを有する一連のデカメチルフェロセニウム塩について X 線構造解析を試み、フロロアルキル基が低温でも激しくディスオーダーしていることを明らかにした。これは熱測定の結果とも矛盾しない。

以上のように、フロロアルキルカルボキシレート塩では、融点の昇温速度依存性、ストレスによる融解現象、等温での融解現象が観測された。これらの結果は、時間・温度に依存した融解過程が起きていることを示唆している。この現象は、ディスオーダー状態の変化が速度論的過程として起きているために生じた可能性があると考えられる。

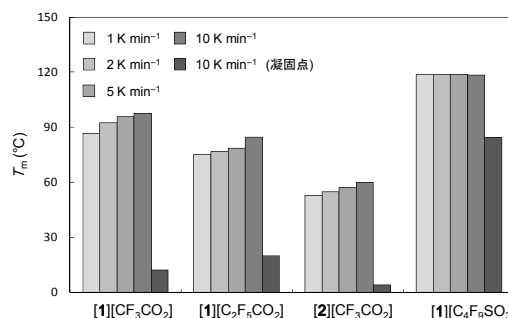


Fig. 3. ペルフロアルキル系アニオンを用いたアルキルオクタメチルフェロセニウム塩の融点.

[1] J. W. Lee, L. C. Thomas, S. H. Schmidt, *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 684–701 (2011).

## 2P040

### 鉄(II)二核錯体におけるスピントスオーバー転移の動的挙動

(北大院・総合化学<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>) ○野間洋人<sup>1</sup>, 景山 義之<sup>2</sup>, 丸田 悟朗<sup>2</sup>, 武田 定<sup>2</sup>

【序】d 軌道に電子を 4 個から 7 個持つ遷移金属イオンは配位子場の強さによって高スピン(HS)または低スピン(LS)の状態になる。その中には温度や光、圧力といった外場で HS と LS の間を行き来させることができるものがある。このような現象をスピントスオーバー(SCO)という。この現象を起こす錯体は前述の外部要因によってスピン転移が可逆的に起こるので、記録媒体としての応用に期待がもたれている。本研究では 224K で SCO を起こす鉄二核錯体  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$  がスピン転移を起こす際の  $[\text{HS-HS}] \rightleftharpoons [\text{HS-LS}] \rightleftharpoons [\text{LS-HS}]$  の相互変換の有無、およびこの変化に影響を与えていると思われる結晶溶媒 DMF の運動状態を解明することを目的とした。

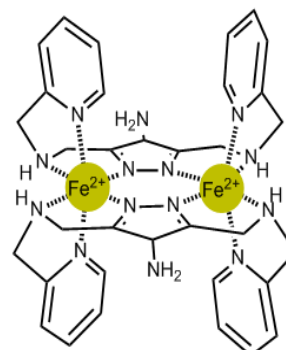


Fig.1  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2]^{4+}$

【実験】鉄二核錯体  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$  (Fig.1) と、その重水素化物である  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF-d}_7$  と  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT-d}_4)_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$  を文献に従って<sup>2</sup>合成した。報告されている温度<sup>1</sup>で SCO 転移が起こることを DSC を用いて確認した。その後、SUQID 磁力計を用いて磁化率を測定し(Fig.2)、重水素化物の <sup>2</sup>H 固体高分解能 NMR スペクトルを測定した。また、軽水素体の誘電率も測定した。

【結果】DSC 測定の結果から、この錯体は結晶溶媒である DMF がないとスピン転移を起こさないということが分かった。Fig. 3 に結晶溶媒として重 DMF を含む  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF-d}_7$  の <sup>2</sup>H NMR スペクトルの温度変化を示す。温度が下がるにつれ、だんだんとピーク強度が小さくなっていることが分かる。このスペクトルを解析することにより、DMF は相転移温度以下でも回転運動をしていることが明らかになった。

Fig. 4 に PMAT 配位子の一部を重水素置換した  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT-d}_4)_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$  の <sup>2</sup>H NMR スペクトル測定の結果を示す。Fig. 3 の DMF-d<sub>7</sub> のスペクトルよりも S/N 比が悪い。これは DMF-d<sub>7</sub> では、重水素が運動していて線幅も細くなるのに対して、PMAT-d<sub>4</sub> では運動性に乏しく、さらに重水素原子が常磁性を持つ鉄イオンにより近いところにあるため、ピークの強度が弱くなったと考えられる。また室温では NMR シグナル強度は比較的強いが、スピン転移温度付近に近づいたがってだんだんと小さくなり、スピン転移点ではシグナルとノイズの区別が付かなくなってしまう。もっと温度を下げていくとまた強度が大きくなってくる。これはスピン転移点付近で HS と LS の相互変換が起こっていることを示している。というのも錯体の 2 つの Fe<sup>2+</sup>イオンの電子スピン状態が  $[\text{HS-HS}] \rightleftharpoons [\text{HS-LS}]$  または  $[\text{LS-HS}]$  に変化するときそのゆらぎによって電子スピンのスピン格子緩和時間が短くなり、その電子スピンの双極子磁場のゆらぎが、PMAT 配位子の重水素核の緩和時間を短くして、エコー信号強度としては弱くなったと考えられるからである。

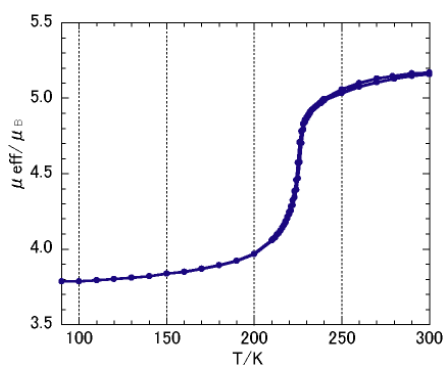


Fig.2  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$   
の有効磁気モーメント

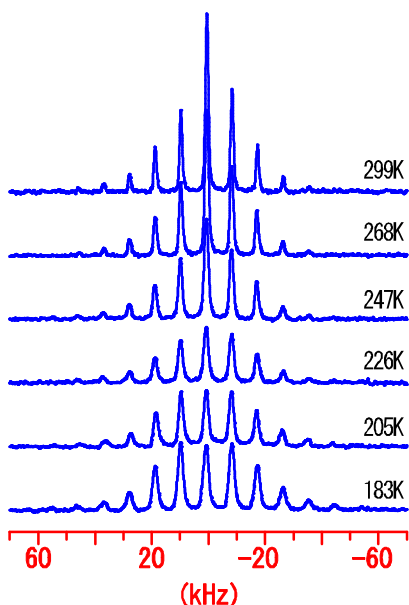


Fig. 3  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF-d}_7$   
の NMR スペクトル

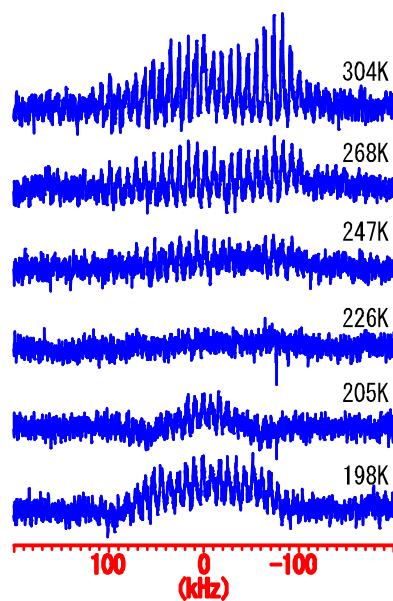


Fig. 4  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PMAT-d}_4)_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$   
の NMR スペクトル

誘電率測定を行うことで DMF 分子の回転運動の様子を調べた。室温での回転速度は 250kHz であった。この回転周波数の温度による変化をアレニウスプロットしたのが Fig.5 である。これを解析すると高温側では活性化エネルギーは 37kJ/mol に、頻度因子は 730GHz になった。低温側の方は分子運動の速さが遅く、測定機器の限界もあって、詳しく解析できないが、活性化エネルギーがそれよりも小さいことがわかった。通常の一次相転移では、低温側のほうが活性化エネルギーが高くなるのが一般的なので、これは通常とは違う興味深い結果になった。また、一次相転移ならば、分子運動は転移点前後で急激に変化すると予想していたが、転移点前後で分子運動の速さに飛びがないというのも興味深い点である。

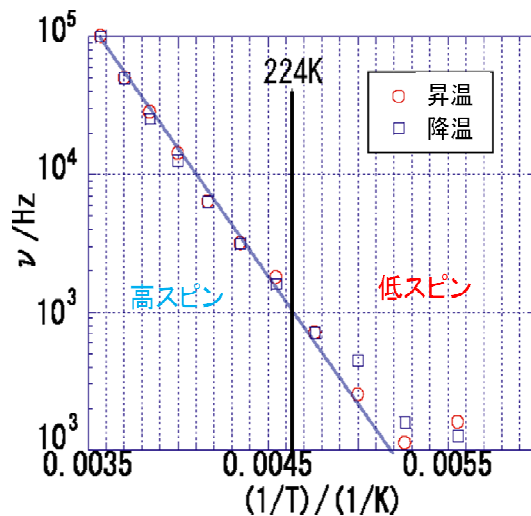


Fig. 5 DMF 分子の回転運動

[1] Marco H.Klingere, Boujemaa Moubaraki, John D.Cashion, Keith S.Murray and Sally Brooker *Chem. Commun.*, (2005), 987-989.

[2] Marco H.Klingere, Boujemaa Moubaraki, Keith S.Murray and Sally Brooker *Chem. Eur. J.* (2005), 11, 6962-6973.



## 環状チアジルバイラジカル化合物 NT の非線形光学特性

(名大院理<sup>1</sup>, 名大物質国際研<sup>2</sup>, 名大院工<sup>3</sup>)○鷹氏啓吾<sup>1</sup>, 水津理恵<sup>2</sup>, 阿波賀邦夫<sup>2</sup>, 岸田英夫<sup>3</sup>, 中村新男<sup>3</sup>

## 【序】

近年、半導体レーザーと光ファイバーの開発により光通信、光ディスク等が実用化され光エレクトロニクスは大きく発展した。次世代の光エレクトロニクス実現のためには、光の高速制御に必要となる大きな三次非線形光学応答を示す材料の開発が求められている。有機非線形光学材料は、非線形感受率が大きく、外場に対する応答速度が速いなどの利点を持つため、活発に研究が行われているが、その多くは閉殻電子化合物に限られ、ラジカル分子のような開殻電子化合物を用いた例はほとんどない。最近の理論計算[1]によると、バイラジカル化合物は大きな三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の値を持ちうることを報告されている。そこで本研究では、環状チアジルバイラジカル NT (= [Naphtho(2,1-d',6,5-d')bis(1,2,3)dithiazole], 図1)に着目し、非線形光学特性について研究を行った。

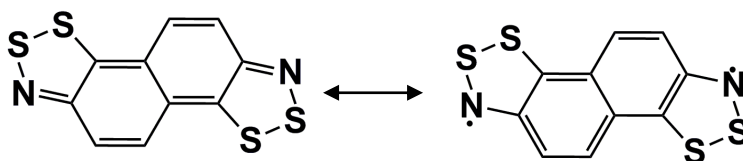


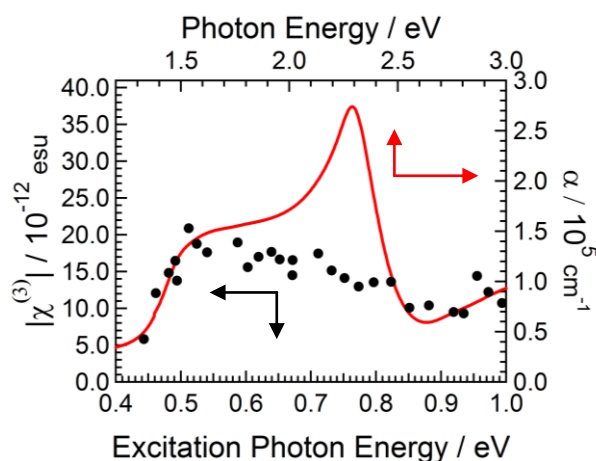
図1 NTの分子構造

## 【実験】

文献[2]に従って NT を合成した。真空蒸着法によって石英基板上に厚さ 100 nm の薄膜を作成した。得られた薄膜の非線形光学特性は、第三高調波発生 (THG) および電場変調吸収分光法により評価した。

## 【結果・考察】

図2に NT の紫外可視吸収スペクトル( $\alpha$ : 吸収係数)および THG 法によって求めた $\chi^{(3)}$ スペクトルを示す。吸収スペクトルの横軸(上)は $\chi^{(3)}$ の横軸(下)の三倍となっている。1.7 eV および 2.3 eV 付近にそれぞれ肩状の構造およびピークが観測された。NT 分子は Herringbone 構造(図3)をとっており、また励起子相互作用が強いため、Davydov 分裂が起こる。二つの構造は、それぞれ積層方向に垂直な遷移と平行な遷移に帰属される。次に、THG 法を用いて非線形光学特性の評

図2 NTの紫外可視吸収スペクトル(上軸、右軸)および $\chi^{(3)}$ (下軸、左軸)

価を行った。レーザー光(パルス幅 120 fs, 繰り返し周波数 1 kHz)を真空中でサンプルに照射し、発生した第三高調波強度を測定した。第三高調波強度の励起波長依存性より $|\chi^{(3)}|$ スペクトルを求めた(図2)。

吸収スペクトルで観測された二つの構造における $|\chi^{(3)}|$ は、 $15.4 \times 10^{-12}$  (1.69 eV)および  $7.98 \times 10^{-12}$  (2.29 eV) esuであった。1.69eVにおける性能指数 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ は  $1.01 \times 10^{-16}$  cm esu となり、これは今までに報告されている有機分子性薄膜の中でも大きな値である。また 1.69 eVよりも 2.29 eVにおける $|\chi^{(3)}|/\alpha$ 値が大きいことから、NT 分子間の相互作用は吸収係数よりも非線形感受率を、より効率的に増強していることがわかった。

1.7eV 付近のブロードな構造について詳しく調べるために、電場変調分光法による NT 薄膜の評価を行った。電極には楕円金電極(ギャップ  $2 \mu\text{m}$ )を用いた。偏光方向と垂直かつ薄膜面内に平行に電場(80kV/cm)を印加して透過率変化の波長依存性を測定した。得られたスペクトルを図4に示す。1.3~2.0 eV 付近に3つの正負の振動構造が観測された。このことから、吸収スペクトルにおける1.7eV 付近のブロードな構造は、いくつかの吸収のピークが集まってブロードになったものであると予想される。このことは NT の 4K における低温吸収測定において、対応するエネルギー位置に微細な構造が得られることによっても確認した。これらの吸収帯は一光子許容準位に NT 分子の骨格に由来する振動準位、または何らかの分子間相互作用に由来する準位が重畳したものであると考えられる。



図3 NTの結晶構造

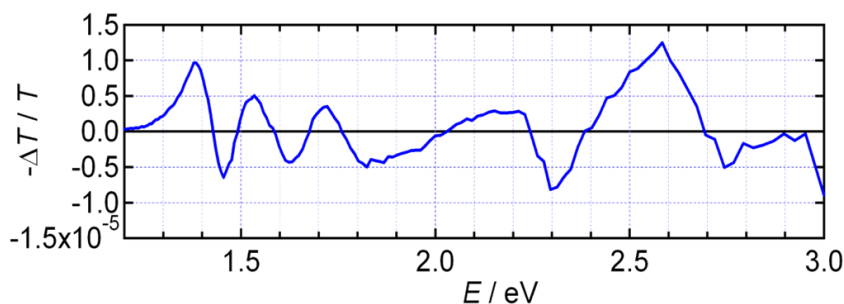


図4 電場変調吸収スペクトル

[1] M. Nakano, R. Kishi, T. Nitta, T. Kubo, K. Nakasuji, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 885 (2005).

[2] T. M. Barclay, I. J. Burgess, A. W. Cordes, R. T. Oakley and R. W. Reed, *Chem. Commun.*, 1939 (1998).

## 2P042

リン酸および酒石酸アニオンから成る分子性結晶の構造と誘電物性

(東北大院・工\*, 東北大・多元物質科学研究所\*\*)

吉井 祐弥\*, 星野 哲久\*\*, 芥川 智行\*\*,

【序】リン酸二水素カリウム (KDP) やロッシェル塩 (酒石酸カリウムナトリウム四水和物) 等は、強誘電性のイオン性結晶として古くから知られている。これらの強誘電性は、KDP 結晶では O-H ~ O 水素結合内のプロトン移動と連動した格子歪み、ロッシェル塩では水酸基の回転運動に起因する。本研究では、これらイオン性結晶内の無機カチオンを有機アンモニウムで置換したイオン性結晶を作製し、その水素結合様式および誘電物性に関する検討を行った。

【実験】アニリン、*o*-, *m*-, *p*-フルオロアニリン及び 4-アミノアゾベンゼンとリン酸または酒石酸を水-エタノール溶媒に溶解させ、蒸発法により単結晶を作製した。作製した単結晶の X 線結晶構造解析、DSC と誘電率を測定した。

【結果・考察】*o*-, *m*-フルオロアニリウム (*o*-FAni<sup>+</sup> と *m*-FAni<sup>+</sup>) とリ

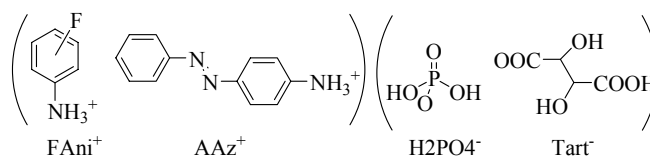


図 1 本研究で使用した分子の構造

ン酸の組合せから、[*o*-FAni<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] (結晶 1) および [*m*-FAni<sup>+</sup>]<sub>2</sub>[HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] (結晶 2) が、無色透明の単結晶として得られた。図 2 は、結晶 2 のユニットセルの *a* 軸投影図を示す。HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は、*a* 軸方向に一次元水素結合鎖を形成し、*ab*-面内に二次元的に配列していた。水素結合の酸素原子間距離は、2.584(2) と 2.582(2) Å であり、強い水素結合の形成が確認された。*m*-FAni<sup>+</sup> は *ab*-面内に最密充填し、カチオンとアニオンの層状構造が *c*-軸方向に形成していた。また、*m*-FAni<sup>+</sup> のフッ素基にディスオーダーが見られたが、回転ポテンシャルエネルギーの計算および誘電率の温度依存性から、静的なディスオーダーと結論できた。HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が形成する O-H ~ O 一次元水素結合鎖内のプロトン移動に関するポテンシャルエネルギー曲線を結晶構造から計算した (図 3 の○)。非対称なエネルギー曲線が得られ、水素

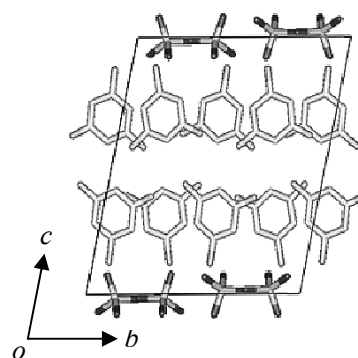


図 2 [*m*-FAni<sup>+</sup>]<sub>2</sub>[HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 結晶 2 のユニットセル

結合内でプロトン配置が局在化していると考えられる。

結晶 **1** では、**2** と同様にカチオンとアニオンの層状構造が観測されたが、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  が形成する水素結合様式に相違が見られた。 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_2$  水素結合ダイマーが結晶の  $b$ -軸方向にはしご状に配列していた。 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_2$  ダイマー内 (図 3 の□) およびダイマー間 (図 3 の●) のプロトン移動に関するポテンシャルエネルギー曲線では、結晶 **2** で見られた一次元水素結合鎖と比較して、プロトンの非局在性が増したと考えられる。

図 4 に、結晶 **1** の誘電率の温度周波数依存性を示す。150 K 以下の温度領域では、周波数に依存しない誘電率が  $\epsilon_1 = 3500$  で観測された。この値は非常に大きな値であり、水素結合鎖内のプロトンの量子的な運動が関与している可能性がある。 $T > 150$  K 以上では周波数応答が観測され、 $f = 1$  kHz の測定で最も大きな誘電応答が出現した。しかしながら、 $\epsilon_1 = 3500$  ( $T < 150$  K) と比較して、 $T = 300$  K における  $\epsilon_1$  は 3900 程度であり、その増加は 1.1 倍程度であった。一方、結晶 **2** の誘電率は全ての温度領域で、 $\epsilon_1 = 350$  程度の値が観測され、周波数依存性は僅かであった。以上の結果は、先の水素結合構造のポテンシャルエネルギー曲線の計算で示唆された結晶 **1** における水素結合内のプロトンの弱い局在性が起因すると考えられる。また、結晶 **2** で誘電率の周波数依存性が僅かであった事は、プロトンが強く局在化しているためと結論できる。当日は、他の組合せから得られた結晶に関しても、分子配列と水素結合様式及び誘電応答に関する報告を行う。

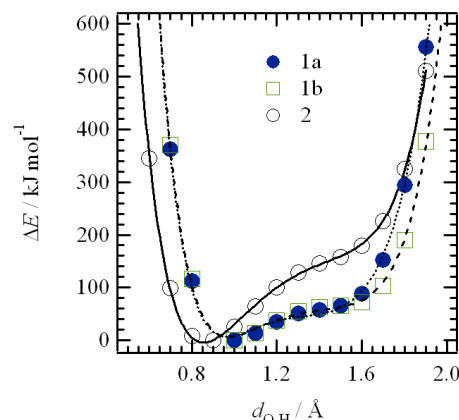


図 3 結晶 **1** および **2** においてリン酸アニオンが形成する水素結合内のポテンシャルエネルギー曲線

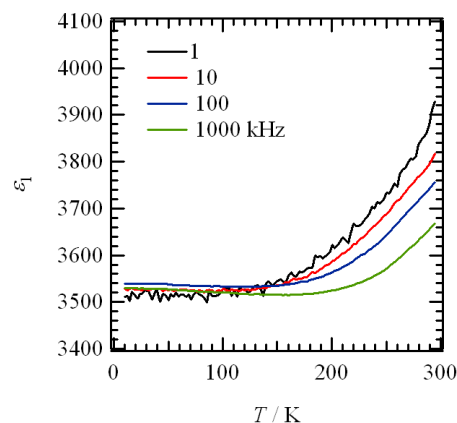


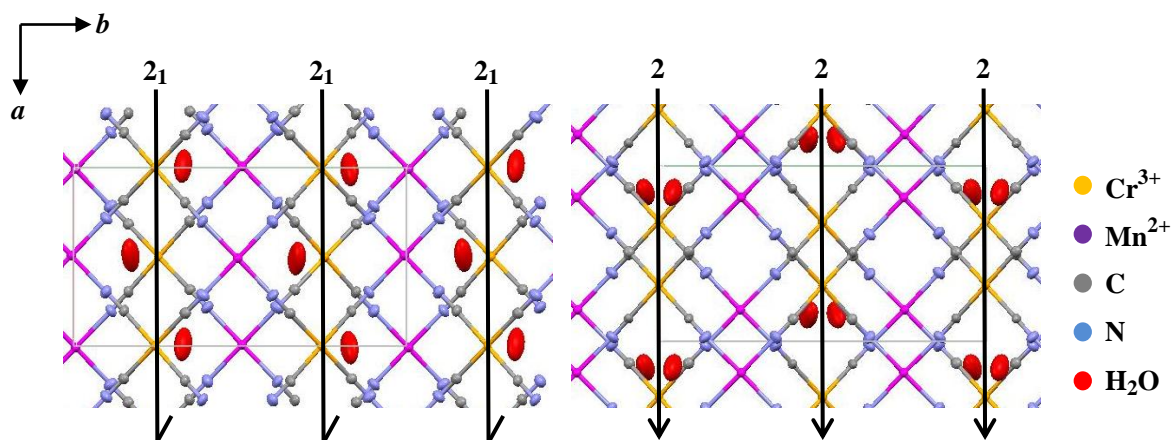
図 4 結晶 **1** の  $b$ -軸方向の誘電率の温度一周波数依存性

分子性磁性体  $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}((R)\text{-pnH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  の压力下における構造変化(首都大院理工<sup>1</sup>, 広大院理<sup>2</sup>) ○笹森幸太<sup>1</sup>, 兒玉健<sup>1</sup>, 藤田渉<sup>1</sup>, 菊地耕一<sup>1</sup>, 井上克也<sup>2</sup>

## 【はじめに】

分子性磁性体  $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}((R)\text{-pnH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  ( $(R)\text{-pn}$  =  $(R)$ -1,2-diaminopropane), 通称 Green Needle ( $(R)$ -GN) は、分子性磁性体の中では比較的高い磁気相転移温度  $T_c = 38$  K でフェリ磁性を示す。室温常圧においては空間群  $P2_12_12_1$  に属する結晶構造をとっている (Fig. 1, Table 1)。この  $(R)$ -GN は、温度を上げると構造相転移と脱水を起こすという興味深い特色も有する。この構造変化に伴って磁性も大きく変化する。

最近我々は、この  $(R)$ -GN が圧力によっても構造変化することを見出した。 $(R)$ -GN 単結晶を 25 kbar まで加圧した後、圧力を抜いて常圧に戻すと、元の構造とは異なる構造である加圧相へと変化する (Fig. 1, Table 1)。この加圧相は空間群  $P22_12_1$  に属する結晶構造をとっており、温度変化によって出現するいずれの構造とも異なっている。また常圧に戻しても元の構造へは戻らないという不可逆的な変化であり、その詳細な変化の機構には興味を持たれる。そこで本研究では、この圧力による構造変化の詳細な機構を明らかにすることを目的として、 $(R)$ -GN の压力下 X 線結晶構造解析を行った。

Fig. 1  $(R)$ -GN の室温常圧相 (左)、加圧相 (右) の結晶構造

## 【実験】

加圧にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、Daphne 7373 を圧力媒体とした。印加圧力は Ruby 蛍光法によってモニターした。X 線回折測定は MACScience DIP320V で行った。

## 【結果・考察】

3 kbar における構造解析の結果を Table 1 に示す。3 kbar においては室温常圧相と等構造であった。各軸、体積とも収縮しており、特に 2 次元シートが積層する方向である  $c$  軸が最も大きく収縮していた。

Table 1 結晶学的データ

pressure	1bar	3kbar	> 25 kbar → 1 bar
formula	$C_9H_{15}CrMnN_8O_2$	$C_9H_{15}CrMnN_8O_2$	$C_9H_{15}CrMnN_8O_2$
weight	374.23	374.23	374.23
crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
space group	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P22_12_1$
$a / \text{\AA}$	7.6370(4)	7.6050(8)	7.7077(4)
$b / \text{\AA}$	14.5270(11)	14.519(5)	14.5536(8)
$c / \text{\AA}$	14.9470(9)	14.790(3)	14.8204(8)
$V / \text{\AA}^3$	1658.26(18)	1633.1(7)	1662.48(15)
$Z$	4	4	4
$R$	0.0465	0.0643	0.0327
	室温常圧相	室温常圧相	加圧相

3 kbar 以上の圧力下においては、反射点の  $c^*$  軸方向へのブロード化が観測された (Fig. 3)。これは圧力下において、シート間方向である  $c$  軸方向の周期性が低下したことを示唆する結果である。この反射点のブロード化の影響により、3 kbar 以上の圧力下における構造解析は困難となったが、各圧力下で得られた回折像から、室温常圧相と等構造であるという仮定の下に格子定数を算出した。格子定数の圧力依存性を Fig. 2 に示す。各軸、体積とも圧力増加とともにほぼ単調に収縮しており、ここでもシート間方向である  $c$  軸の収縮が最も大きかった。

加圧相においては、空間群が  $P2_12_12_1$  から  $P22_12_1$  へと変化する。この変化に伴って、加圧相では消滅則の一部も変化し、 $h$  奇数の  $h00$  反射が観測される。加圧相への構造変化との関連を明らかにするため、この  $h$  奇数の  $h00$  反射に着目し、圧力下における回折像をより詳細に調べたところ、8 kbar 以上の圧力下において  $h$  奇数の  $h00$  反射が観測された (Fig. 3)。これは 8 kbar 以上の圧力下において、室温常圧相と加圧相が混在していることを示唆していると考えられる。加圧相は 25 kbar 以上まで加圧した後、常圧に戻すと出現するが、25 kbar 以上の圧力下においても反射点のブロード化が観測された。以上のことから、25 kbar 以上の高圧下でも単一の相とはならず、常圧に戻すときにはじめて単一の加圧相へ変化すると考えられる。

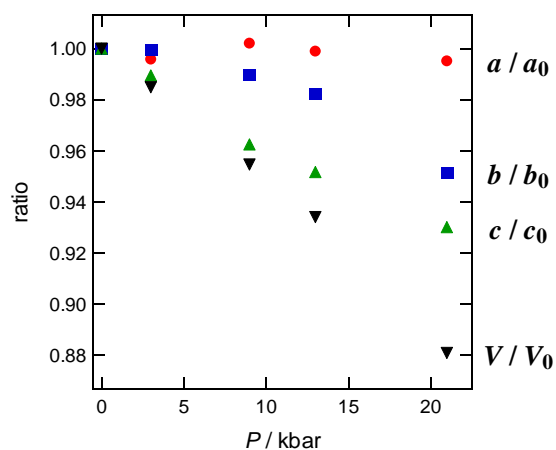


Fig. 2 格子定数の圧力依存性

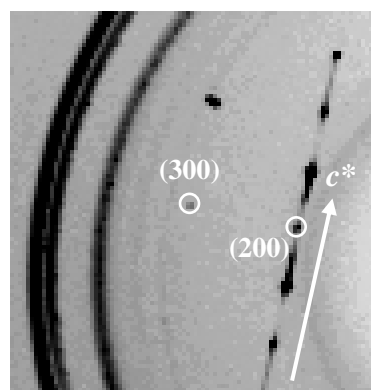


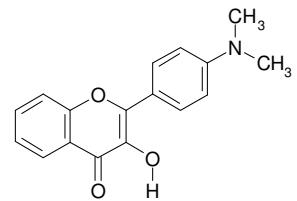
Fig. 3 8 kbar における回折像



## 4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxyflavone の電荷移動と 分子内プロトン移動の環境依存性と電場効果

(九大院理<sup>1</sup>・愛教大理<sup>2</sup>・北大電子研<sup>3</sup>) ○清田 一穂<sup>1</sup>, 日野 和之<sup>2</sup>, 中野 博文<sup>2</sup>,  
中島 清彦<sup>2</sup>, 中林 孝和<sup>3</sup>, 太田信廣<sup>3</sup>, 関谷 博<sup>1</sup>

【序論】電荷移動反応(CT), プロトン移動反応(PT)は最も基礎的な反応であり, その研究は溶液や生体系における複雑な反応の解明に有用である。これらの反応は, 分子間相互作用に大きな影響を受ける。当グループでは, 結晶状態において分子間相互作用によって束縛された分子の特異なダイナミクスを調査してきた。今回, 対象とした 4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxyflavone (DMHF) は, 極性溶媒中で CT および PT 反応が生じる分子として注目されている。DMHF は励起状態において大きな双極子モーメントをもつ。そのため, 極性分子との強い分子間相互作用によって CT および PT 反応に大きな影響が出現すると予測される。本研究では, 溶液状態, PMMA 薄膜状態, 及び結晶状態における DMHF の電子スペクトルの測定を行い, 分子間相互作用が励起状態ダイナミクスに及ぼす効果について調査した。



【実験】蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルは, キセノンランプを光源とし, 2 台の回折格子分光器を用いて測定した。結晶状態およびアセトニトリル溶液中の DMHF の蛍光スペクトルを 77K-293K で測定した。PMMA 薄膜中の分子の電場効果は室温にて行い, 電場の印加による吸収スペクトルの変化から基底状態と励起状態の双極子モーメントの差を測定した。

【結果と考察】図 1 に常温におけるヘキサン溶液, アセトニトリル溶液, PMMA 薄膜中の DMHF の蛍光スペクトルを示す。ヘキサン溶液中 550 nm のピークとアセトニトリル溶液中の 570 nm のピークは PT によって生成した互変異性体の励起状態からの発光, アセトニトリル中の 510 nm のピークは CT 発光に帰属される[1]。CT 発光が観測されるかどうかは溶媒の極性に依存する。PMMA 薄膜中では PT 発光と弱い CT 発光が観測されており, PMMA 薄膜中の DMHF が極性の小さな環境に存在することを示唆している。

図 2 に, アセトニトリル溶液における蛍光スペクトルの温度依存性を示す。アセトニトリルの融点は 228K と報告されている。溶媒が凝固する前後で DMHF 蛍光スペクトルの挙動が異なっている。凝固点より高温では, 温度の低下に伴い蛍光強度が著しく増加するとともに, 室温で 510nm に観測されている CT 蛍光のピークが次第にレッドシフトしている。これは, 温度の低下とともに溶媒の極性が変化するだけでなく, 無輻射遷移速度が減少しているためと推定される。一方, 570nm 付近の PT 発

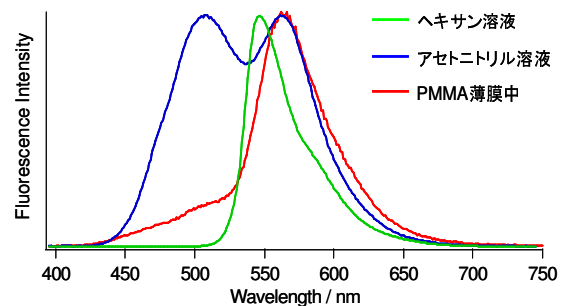


図 1. 常温における DMHF の蛍光スペクトル

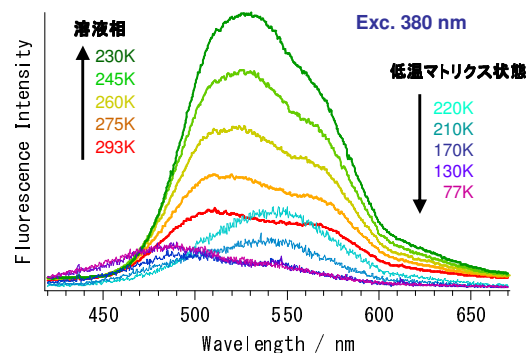


図 2. アセトニトリル溶液(融点 228K)における DMHF 蛍光スペクトルの温度依存性

光の強度変化は CT 発光と類似しているが、ピーク波長のシフトは殆ど見られない。凝固点以下に注目すると、PT 発光が消滅し、210K で 550 nm 付近までレッドシフトしている CT 発光が 170K では極めて弱くなり、代わりに 480nm に新たなピークが出現している。この結果は、DMHF 励起状態ポテンシャルに安定な CT 状態の極小とは別の極小が存在することを示唆している。図 3 には溶液相と低温マトリクス状態の DMHF のポテンシャル曲線の違いをモデル図で示した。

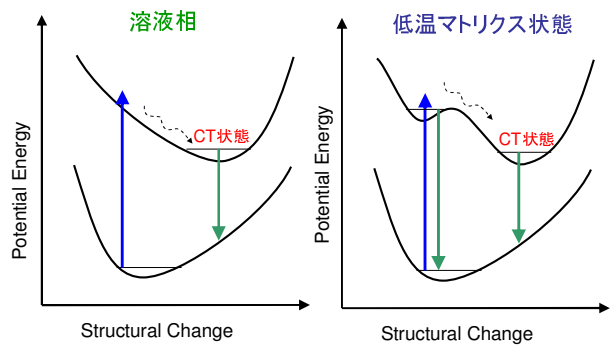


図 3. アセトニトリル中の DMHF のモデルポテンシャル曲線

次に微結晶状態における DMHF の蛍光スペクトル温度依存性を示す(図 4)。アセトニトリル溶液相と同様に温度の低下とともに蛍光強度の増加がみられた。530 - 650 nm 領域に CT 発光に観測され、アセトニトリル固相と同様に二つの発光領域(450 - 510 nm, 530 - 650 nm)が存在することが分かった。二つの発光領域が存在する点において、DMHF 微結晶のポテンシャル曲線は、図 3 に示したマトリクス中の DMHF のポテンシャル曲線と類似している。しかしながら、バンドパターンの違いから、低温アセトニトリルマトリクスと微結晶状態では安定構造には違いがあると考えられる。

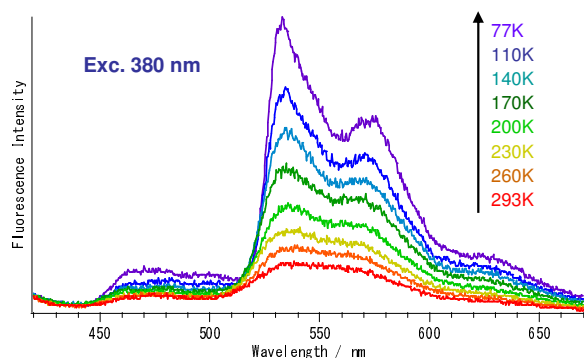


図 4. 微結晶状態における DMHF 蛍光スペクトルの温度依存性 (励起波長 380 nm)

DMHF の蛍光スペクトルが分子環境に著しく依存する理由を調査するために PMMA 薄膜中の電子スペクトルの電場効果から DMHF の電気双極子モーメントの測定を行った。図 5 に PMMA 薄膜中における DMHF

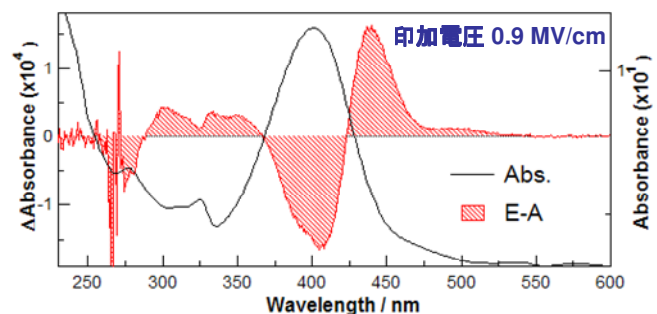


図 5. PMMA 薄膜中における DMHF 吸収の電場効果

の吸収スペクトルの電場効果を示す。電場の印加により、電場吸収スペクトル(E-A)で示されているように、吸収の増減が波長領域に依存していることが分かる。電場吸収スペクトルは、吸収スペクトルのゼロ次、一次、二次微分の線形結合で再現された。そのうち二次微分の寄与の大きさから、光励起に伴う永久双極子モーメントの変化量が 10 D と見積もられた。したがって、DMHF が極性環境において励起されると、大きな分子間相互作用を受ける。また、DMHF は、図 6 に示したように、ジメチルアミノ基と二つの芳香環の間のねじれが起きやすい分子である[2]。これらの二つの要因によって、強い分子間相互作用の存在下において、DMHF の構造と電子分布が励起状態と基底状態で大きく異なることが、電子スペクトルの著しい環境依存性の原因と考えられる。

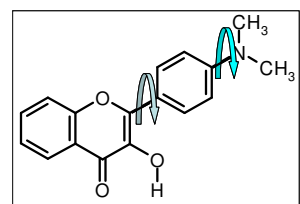


図 6. DMHF の光励起に伴う構造変化

#### 【参考文献】

- [1] T. C. Swinney, D. F. Kelley, *J. Chem. Phys.* **99**, 1, 211 (1993)
- [2] G. A. Brucker, D. F. Kelley, *J. Phys. Chem.* **92**, 3805 (1988)

## 電子・振動分光による 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole の多形結晶の水素結合の研究

○此島 隼人<sup>1</sup>,永尾 沙緒梨<sup>1</sup>,網本 貴一<sup>2</sup>,山本典史<sup>3</sup>,関根 正彦<sup>4</sup>,中田 宗隆<sup>4</sup>,清田一穂<sup>1</sup>,関谷 博<sup>1</sup>  
(1:九大院理 2:広大院教育 3:名大院情報 4:農工大)

【緒言】 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole 分子(HPBI)は enol 型から keto 型への励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)が生じる代表的な分子である. 溶液状態の ESIPT については詳細な研究が行われているが, 結晶状態の ESIPT については報告例がない. HPBI 結晶(Fig.1)の構造解析を行ったところ, NH 基の H 原子と OH 基の O 原子が水素結合によって一次的に繋がっている点では共通しているが, HPBI 分子面の 2 面角が異なる 2 つの結晶構造を発見した. 隣接する分子面が平行に近い結晶を  $\alpha$  型, 分子面が垂直な結晶を  $\beta$  型と呼ぶ. 本研究では, これらの結晶における水素結合と光異性化反応の相異について調査した.

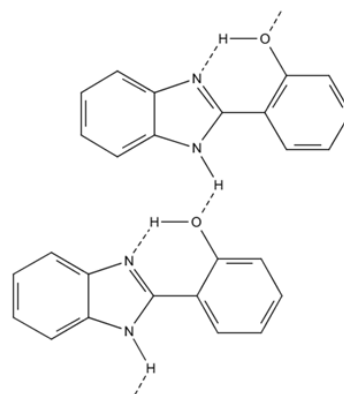


Fig.1 HPBI結晶

【実験】 キセノンランプを励起光源とし, 2 台の回折格子分光器とクライオスタットを用いて 77 K~297K の温度範囲で蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルの測定を行った. 顕微 FT-IR 装置を使用し, 単結晶の IR スペクトルを 173K~453K の温度範囲で測定した.

【結果・考察】 Fig.2 に  $\alpha$  型と  $\beta$  型の結晶が混ざっている試料の蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトルを示す. 蛍光励起スペクトルにおいて, 室温付近の温度においては 340 nm と 410 nm に 2 つの吸収ピークが観測されている. 温度の低下に伴い 410 nm のピークは顕著な強度の減少が見られる. 一方, 340 nm のピーク強度は, 温度の低下に連れて次第に増加している. どちらのピークを励起した場合も, 450 nm にピークをもつ同じ蛍光スペクトルが観測された. 蛍光スペクトルは keto 型の励起状態 (keto\*) から基底状態への遷移に帰属される. したがって, enol 型の 340 nm のピークを励起すると ESIPT によって keto\* 状態が生成することが分かる. 蛍光励起スペクトルの 410 nm のピークは, keto 型の基底状態から keto\* 状態への励起による. これに対応する吸収が HPBI 溶液を定常光で励起した場合には観測されないことから, 結晶状態では enol 型より keto 型の安定化が大きいことが示唆された.

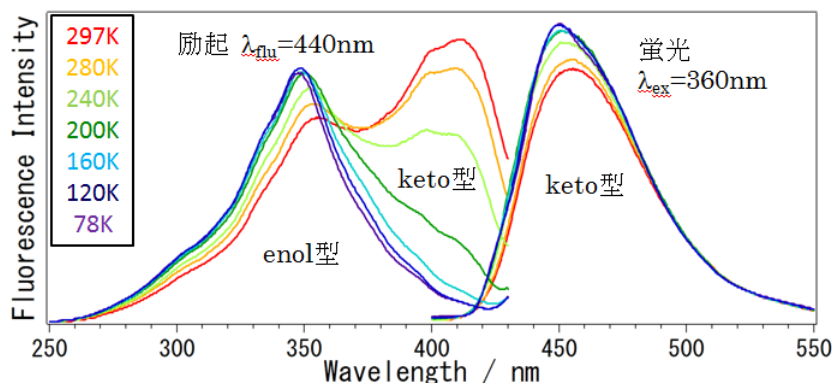


Fig.2 HPBI単結晶の蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトルの温度変化

$\alpha$ 型結晶と $\beta$ 型結晶では蛍光強度が著しく異なることを利用すると二つの結晶を区別できる。 $\alpha$ 型結晶と $\beta$ 型結晶の顕微 FT-IR スペクトルを測定した (Fig.3)。二つのスペクトルの振動パターンには明らかな違いが見られる。特に 2700-3500  $\text{cm}^{-1}$  付近の NH 伸縮振動領域に顕著な違いがある。ab initio 分子動力学計算を行った後、双極子モーメントのフーリエ変換をすることにより IR スペクトルをシミュレートしたところ、 $\alpha$ 型結晶と $\beta$ 型結晶の NH 振動の形状の違いを再現することができた (Fig.4)。二つの結晶の IR スペクトルは、室温以下において殆ど変化が見られなかったため、室温における keto 型の存在比は enol 型の数パーセント以下と推定される。一方、 $\beta$ 型結晶の IR スペクトルは、410 K より高温で $\alpha$ 型結晶の IR スペクトルに類似したシャープな NH 振動に変化することが分かった。この結果は、 $\beta$ 型結晶から $\alpha$ 型結晶への転移が起こることを示している。

孤立状態の HPBI の励起状態の理論計算 [1] から、enol 型を励起すると、keto\* 状態を経由して CT 状態が生成し、無輻射遷移により失活する経路の存在が示されている (Fig.5)。CT 状態は C-C 単結合した 2 つの芳香環がねじれた構造をとっている。 $\alpha$ 型結晶においては、芳香環がスタッキングしているために、二つの芳香環がねじれにくいと考えられる。そのため、keto\* 状態と CT 状態のポテンシャル障壁が高いと考えられる。一方、二つの芳香環がねじれやすい  $\beta$ 型結晶では、keto\* 状態と CT 状態のポテンシャル障壁が低く、無輻射遷移が速いと推定される。そのため、 $\beta$ 型結晶の蛍光強度が $\alpha$ 型結晶と比べて弱くなると推察される。本研究から、結晶構造の違いが分子間水素結合と励起状態ダイナミクスに大きな影響をおよぼすことが示された。

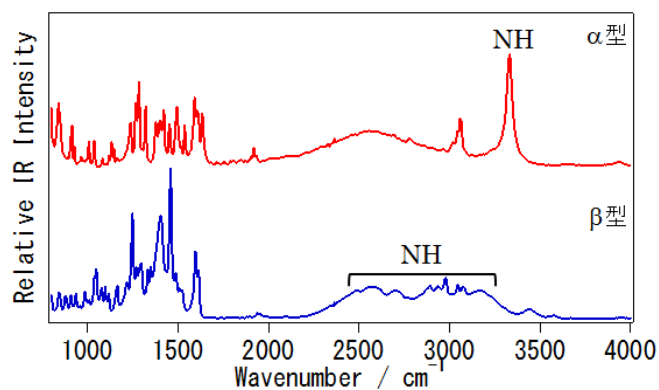


Fig.3 HPBI結晶のFT-IRスペクトル

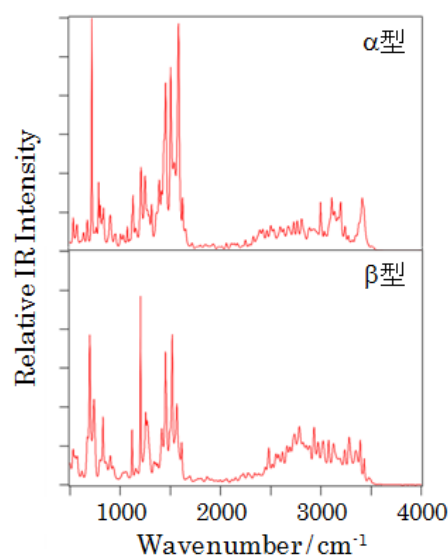


Fig.4 HPBI結晶のIRシミュレーション

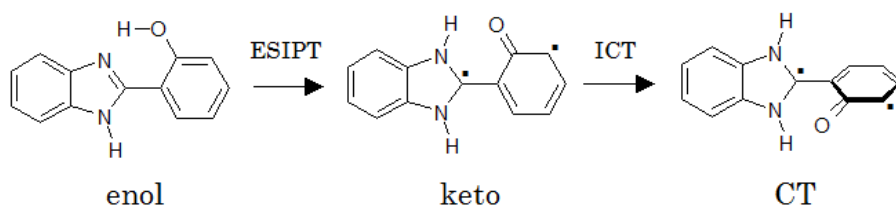


Fig.5 励起状態の構造変化

[1] Tsai HHG, Sun HLS, Tan CJ: *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 4065



## 2P046

### プルシアンブルー類似体の固体電気化学による磁性変化のその場観測

○山田 哲也<sup>2,3</sup>、山村 拓麻<sup>1</sup>、王 恒<sup>1</sup>、吉川 浩史<sup>1</sup>、阿波賀 邦夫<sup>2,3</sup>

(名大院理<sup>1</sup>、名大物質科学国際研究センター<sup>2</sup>、CREST<sup>3</sup>)

【はじめに】我々はこれまでに固体電気化学を利用し、多核金属錯体の蓄電機能に関する研究を行ってきた。その結果、放電過程で金属錯体が超還元状態を示すことが明らかとなった<sup>(1,2)</sup>。このことは固体電気化学がレドックス活性な金属錯体における新しい化学種の創製および磁性制御に有用な手段であることを示す。金属錯体の磁性の制御についてはこれまでに、熱や光といった外部刺激による試みがされているが、それらが一部の物質に限られる一方で、この電気化学的手法はレドックス活性な金属錯体すべてがその対象となる(図1)。

プルシアンブルー類似体 (PBA) はシアノ架橋による金属イオン間の強い相互作用及び、金属イオンの組み合わせが多様であることから、様々な磁気相互作用や外部応答を持つことが報告されている。この金属イオンのスピン数を固体電気化学により、恣意的に制御できれば、新たな相互作用の発現、制御が期待できる。例えば、PBA の1つである  $[M(II)_3(Co(III)_2(CN)_6)_2] \cdot nH_2O$  (M=Mn, Co, Fe, Ni, Cu) (以下 M(II)-Co(III)) は M(II)が有限のスピン量子数を持つが、もう一方の Co(III)は  $S=0$  であり、磁氣的相互作用は  $M-CN-Co-CN-M$  の遠い距離でのみ存在する。しかし酸化還元により  $Co(III) \rightarrow Co(II)$  の価数変化が起きた場合、 $M-CN-Co$  間に相互作用が生まれ、磁性が大きく変化することが予想される(図2)。

本研究では、固体電気化学手法を用いた PBA の磁性制御に取り組み、新たな磁性の発見を目指した。具体的には PBA を電極材料とした二次電池を作成し、その充放電によって PBA の酸化還元反応と磁性変化を起こすことを試みた。また、ここでは「その場(in-situ)」観察する環境を整え、構造と磁性のシームレスな変化の追跡を試み、磁気測定と固体  $^7Li$ -NMR により充放電と磁性変化の関係を検討する。

【実験】M(II)-Co(III)(M= Mn, Co, Fe, Ni, Cu)の合成は文献<sup>(3)</sup>に従い行った。二次電池のカソードには 10wt%の M(II)-Co(III)とカーボンブラックの混合物、アノードに金属リチウム、そして電解質には 1M  $LiPF_6$ (EC/DEC 溶媒)を用いた。ここでは、充放電特性を調べるためにコインセル型電池を用い、in-situ 物性を観測するために石英セル型電池を用いた。この石英セル電池は NMR や磁気測定装置に直接挿入するため、例えば NMR の場合では一辺が約 2.8mm と非常に小さい。充放電は 4.2~2V の電圧範囲で、定電流法で行った。固体  $^7Li$ -NMR には JEOL 社の ECA700 の装置を用いた。測定は 4mm ローター用プローブを用いて、16.4 T の外部磁場にて行った。また共鳴周波数は 272.1MHz であり、標準物質には  $LiCl_2(0ppm)$ を使用した。磁気測定には Quantum Design 社の MPMS を用いて、5T の磁場での磁化の温度依存性を調べた。

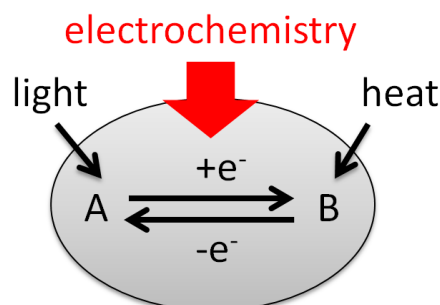


図1 外部刺激による金属錯体の酸化状態制御

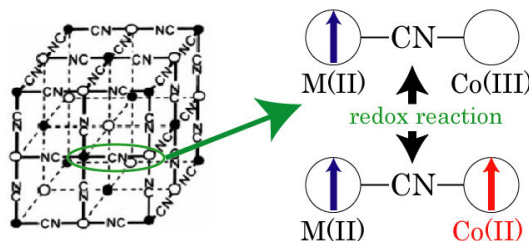


図2 PBA 構造と酸化還元反応によるスピン変化

**【結果】**ここでは Co(II)-Co(III)の結果を示す。図3はコインセル型電池を用いた Co(II)-Co(III)無水物の充放電特性である。ここでは初期電圧 (0) から充電 (1C) が始まり、続いて放電(1D)、更に再充電 (2C)が起きていることを示している。この結果から、この PBA へのリチウムイオンの出入りによる、酸化還元反応が起きていることがわかる。放電においてすべての Co(III)が Co(II)へと還元した場合の理論容量は 88Ah/kg であり、実験値は 4.2-2V の電圧領域で 1 サイクル目が約 83Ah/kg と理論値に近い値となった。このことから放電過程ではほぼ全ての Co(III)が Co(II)へと可逆的に変化していることがわかった。

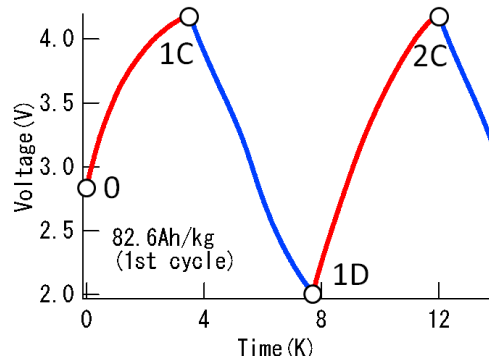


図3 Co(II)-Co(III)無水物の充放電特性

充放電後のリチウムの状態を知るため固体  $^7\text{Li-NMR}$  を行った。図4は充放電直後のコインセル型電池から取り出したカソードについての ex-situ static-NMR スペクトルである。全てのスペクトルで見られた幅広いピークは PBA に挿入されたリチウムイオン由来であると思われる。ピークの半値幅は主にリチウムイオンの動きやすさに依存しているため、線幅の広さがリチウムイオンの PBA への挿入率に関係する。よって各充放電状態のスペクトルは、リチウムイオンが充電時に PBA から出ていき、放電時に再び入っていく様子を表していると考えられる。

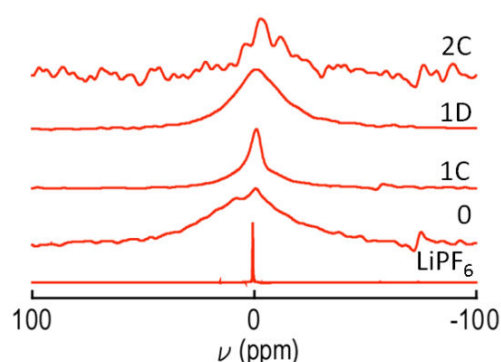


図4 ex-situ static  $^7\text{Li-NMR}$  スペクトル

最後に、充放電による磁性変化を調べた。図5は Co(II)-Co(III)無水物を含む電池セルの 1C と 1D における磁化の温度依存性である。ここでは充放電を行った石英セルを SQUID に挿入して測定した。温度依存性からは低温になるにつれて単調に磁化が上昇する様子が見取れるが、1C と 1D でその挙動に大きな差は見られない。一方で、室温での 1C, 1D の磁化には大きな差が見られた。この値は磁気モーメントに換算すると数  $\mu\text{B}/\text{ion}$  と大きなものであった。1D が 1C よりも大きな磁化を持つことから、1D の状態では放電で還元された Co(II)の数が 1C よりも多いと考えられる。還元後の Co(II)が増えることは PBA 中のリチウムが増えることと同義なので、この結果は  $^7\text{Li-NMR}$  で見られた、1D が 1C より線幅が広く、PBA 中のリチウムイオンの数が多い結果と一致する。

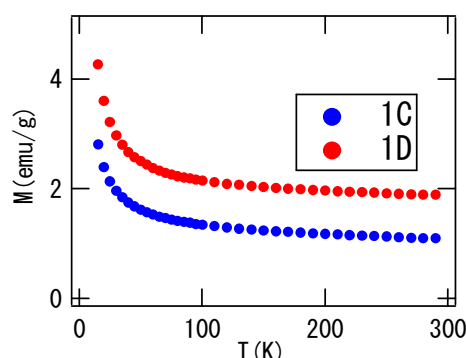


図5 電池セルの磁気測定結果

以上、固体電気化学による PBA の磁性変化の制御を試み、各種測定法により考察した。当日はその場観察により、磁性変化と PBA へのリチウム挿入の関係をより詳細に述べ、また他の PBA の磁性制御についても報告する予定である。

1 H. Yoshikawa, C. Kazama, K. Awaga, M. Satohb, J. Wadac, *Chem. Commun.*, 2007, 3169

2 H. Wang, S. Hamanaka, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Chem. Asian J.*, 2011, 6, 1074

3 S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6506



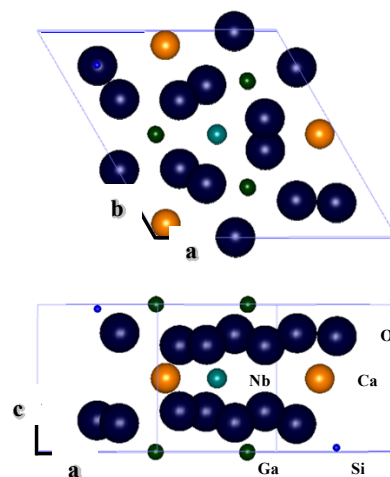
2P047

## Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (CNGS)の焼結反応過程に関する研究

(東北大・金研<sup>1</sup>, TDK(株)<sup>2</sup>, 東北大・NICHe<sup>3</sup>)○二見 能資<sup>1</sup>, 横田 有為<sup>1</sup>, 佐藤 真人<sup>2</sup>, 遠田 一重<sup>2</sup>, 小野寺 晃<sup>2</sup>, 柳田 健之<sup>3</sup>, 吉川 彰<sup>1,3</sup>

### 【序】

1000 度以上の高温下でも圧電特性を示す単結晶の一つにランガサイト型単結晶がある。ランガサイト型単結晶は電気機械結合定数が高く、融点まで相転移を起こさないなどの特徴を持っている。ランガサイト型単結晶の多くは、Cz 法による作製報告が多いが、近年、我々の研究室では  $\mu$ -PD 法による結晶作製に成功した。このランガサイト型単結晶の一つに Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (CNGS)がある。結晶構造は、Trigonal 構造(点群:32、空間群:P321)であることが知られている(右図)[1]。



CNGS は CaCO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> の 4 成分の原料からなり、効率よく単結晶を作製するために焼結原料の作製が行われる。本発表では、焼結原料の作製過程で生成する中間体の一つを同定できたので報告する。

### 【実験】

CaCO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> の粉末を良く混ぜ合わせて電気炉で焼結した。各原料は高純度なものを用いた。焼結時の温度は約 1100 ~ 1200 度である。焼結時間を変えて粉末エックス線回折(XRD)を測定して、XRD パターンの焼結反応の時間依存を調べた。そして、XRD データベースにある化合物の XRD パターンと比較して、焼結反応の生成物を帰属した。

[1] H. Jung, A. Yoshikawa et.al., *Journal of Alloys and Compounds*, **339** (2002) 149.

## 【結果】

混合した4種 ( $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ ) の粉末試料を 1100 度で 6 時間の焼結を行い、その後、1200 度 6 時間の焼結を 3 回繰り返した。図1に、焼結過程を図示した。図2に、この焼結過程の各点(A, B, C, D, E)で得られた XRD パターン、及び、報告されている CNGS と  $\text{CaGa}_3\text{Ta}$  の XRD パターンを示した。

A と B の XRD パターンを比較すると、非常に大きく変化しており、焼結反応が進行していることが分かる。C は、さらに反応が進行して、主に CNGS のみが生成していることが分かる。B の XRD パターンを示している化合物の帰属は難しい。C、D、E の XRD パターンを詳しく見ると、CNGS 以外の化合物の XRD パターンが含まれていることが分かる(赤い矢印)。C、D、E と焼結時間の経過とともに、強度が減少していること事から反応中間体であると考えられる。

この化合物の XRD パターンを以前に報告されている化合物と比較した結果、 $\text{Ca}_4\text{Ga}_4\text{Ta}_2\text{O}_{15}$  に非常に近いことが分かった。

今回の原料には Ta が含まれておらず、実際に観測されたものは、同じ族に含まれる Nb を含む  $\text{Ca}_4\text{Ga}_4\text{Nb}_2\text{O}_{15}$  であると結論付けた。

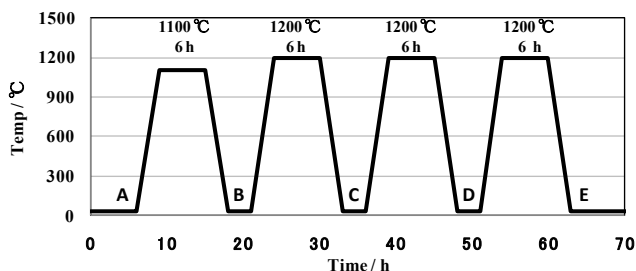


図1 焼結過程 (時間と温度)

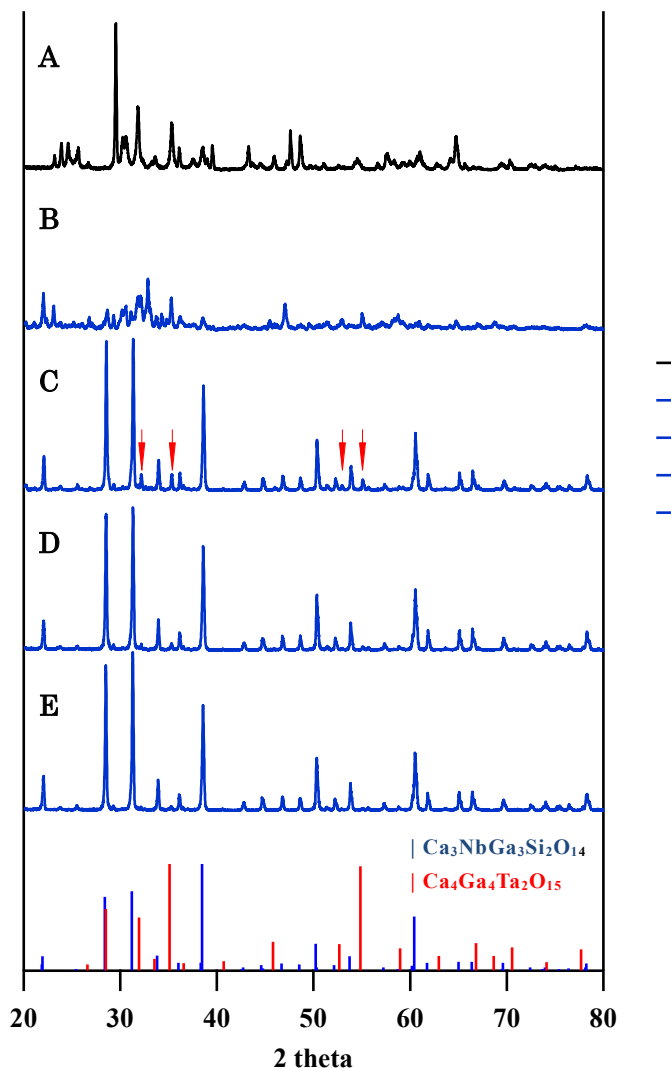


図2 粉末原料の XRD パターンの焼結時間依存

PtPc(FeCl<sub>4</sub>)<sub>0.67</sub> の結晶構造

(和歌山大院・システム工\*, 和歌山大・システム工\*\*) ○中西 健太\*, 山門 英雄\*\*

**【序】**白金フタロシアニン(PtPc)を用い、対アニオン FeCl<sub>4</sub> と組み合わせることで新規部分酸化塩 PtPc(FeCl<sub>4</sub>)<sub>0.67</sub> を合成した。白金フタロシアニンを用いた部分酸化塩は以前に何種類か報告されており<sup>1)</sup>(PtPc(ClO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>、PtPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>)、いずれも晶系は正方晶系であったが、今回得られた PtPc(FeCl<sub>4</sub>)<sub>0.67</sub> 部分酸化塩は三斜晶系であった。

**【実験】**PtPc は塩化白金(II)とフタロジニトリルをアルゴン雰囲気下で加熱攪拌することで得られ、それを 1 回昇華精製行ったものを用いた。また支持電解質の TEA・FeCl<sub>4</sub> は TEA・Cl と塩化鉄III六水和物をそれぞれ塩酸に溶かし、2つの溶液を攪拌しながら混合することで沈殿として得られ、エタノールと水の混合溶媒で再結晶を 1 回行ったものを使用している。錯体の合成は電解法で行っており、2μA の電流を 1 週間程度流すことで、陽極表面に紫色の針状結晶を得た。

**【結果と考察】**X 線結晶構造解析の結果を図 1 に示す。PtPc 環は a 軸方向に積層しており、組成比は PtPc:FeCl<sub>4</sub>=3:2 となっていた。空間群は  $P\bar{1}$  で晶系は三斜晶系となっており、これは PtPc 部分酸化塩では初めてみられる晶系であった。PtPc 環は三量体化していて、三量体内の分子面間距離は 3.155 Å、三量体間の分子面間距離は 3.307 Å となっていた。図 1 には描いていないが、溶媒として用いた 1-クロロナフタレンが格子の中心部分に入っている可能性があり、R-factor は 7.87% である。

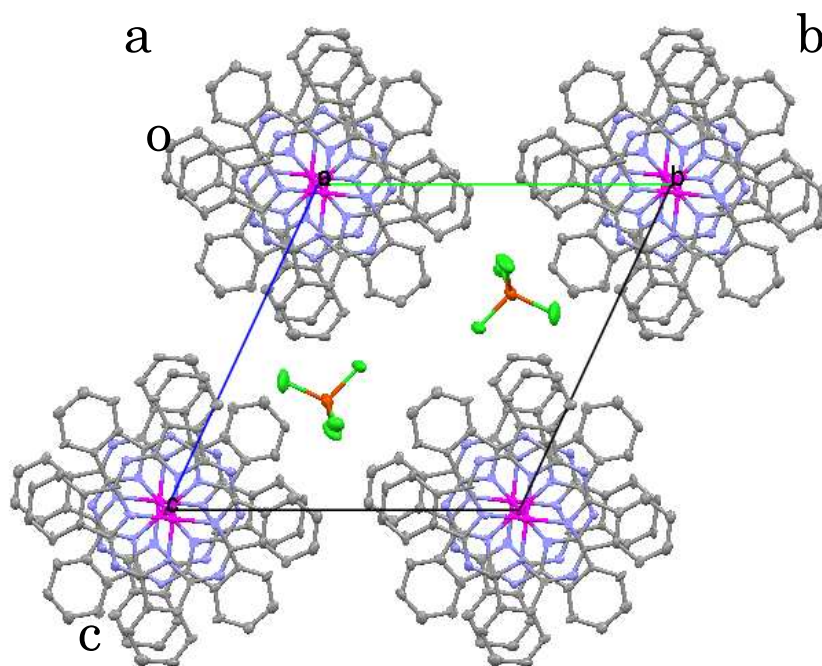


図 1 PtPc(FeCl<sub>4</sub>)<sub>0.67</sub> 塩の a 軸投影図

図 2 に PtPc(FeCl<sub>4</sub>)<sub>0.67</sub> の電気伝導度の温度依存性を示す。測定は 2 端子法で行っており、印加電圧は 10V で、温度を毎分 1K ずつ下げ 300K~236K の間で測定を行った。活性化エネルギーをアレニウスの式  $\sigma = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$  に当てはめて見積もると、 $E_a=0.35\text{eV}(259\text{K}\sim 241\text{K})$  であった。

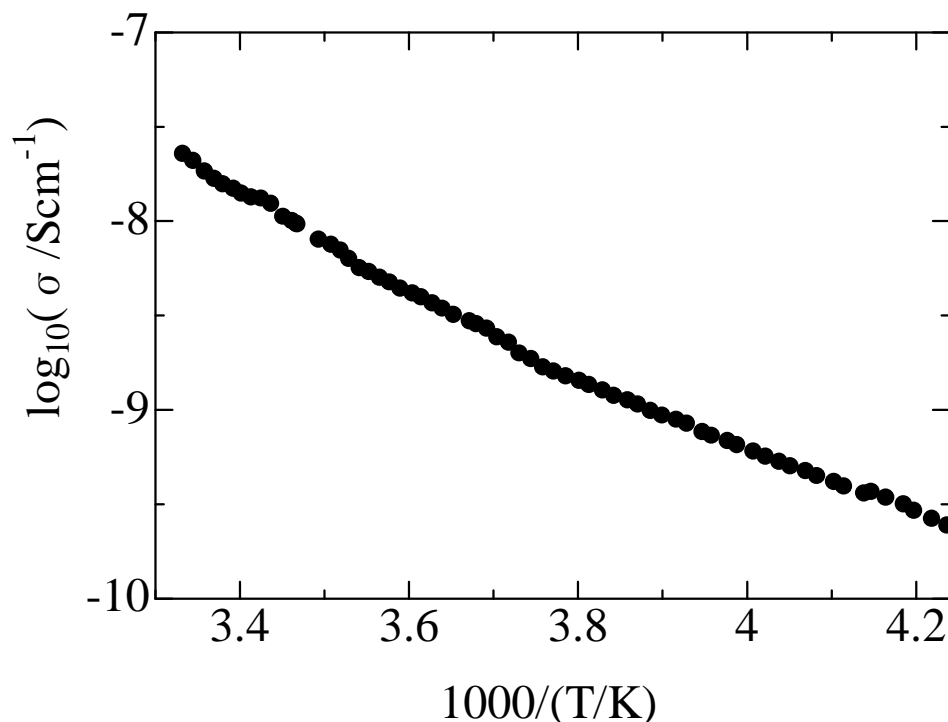


図 2 PtPc(FeCl)<sub>0.67</sub> の電気伝導度の温度依存性(cooling)

IR 測定について、H.Homborg<sup>2)</sup>らの研究によると金属フタロシアニンと対アニオンが錯体を形成する際に、対アニオンによって環の金属部分ではなく有機配位子部分から電子が引き抜かれると、部分酸化塩では中性の金属フタロシアニンに比べて 1289cm<sup>-1</sup>、1508cm<sup>-1</sup> 付近のピーク強度が弱くなり、反対に金属フタロシアニンでは弱かった 1353cm<sup>-1</sup>、1453cm<sup>-1</sup> 付近のピークが強くなるということが報告されており、本研究で得られた結果もおおむね同様の変化が見られることから部分酸化塩中の PtPc は金属部分ではなく配位子部分が酸化されていると考えられる。また 4500cm<sup>-1</sup> 付近にブロードなピークが広がっており、これは錯体のバンド間遷移に相当すると考えられる。この値は電気伝導度測定から見積もった活性化エネルギーの 2 倍ともおおむね一致する。

#### 参考文献

- 1) H. Yamakado, et al *Bull. Chem. Soc Jpn.* 62, 2267-2272 (1989)
- 2) H. Homborg *Z. Anorg. Alling. Chem.* 507, 35(1983)

(阪大院理)

○川上 貴資・木下 啓二・伊藤 章・北河 康隆・山中 秀介・山口 兆・奥村 光隆

【序】 単分子で巨大なスピンを持つ単分子磁石が注目を集めている。現在までの所、単分子磁石は主に複核金属錯体であることが多く、分子内磁気異方性により分子内でスピンの揃った方が安定となる。単分子磁石は分子メモリや量子ドットとしての応用性が期待されており、より良い単分子磁石の探索やその性質の探求が続けられている。これら単分子磁石は、電子のスピン自由度が興味深い電子物性を創造する「分子磁性」の一翼をしめるまでになっている。この分子磁性の研究分野では、先の有機強磁性体や有機超伝導体などでは分子軌道法による解析が、我々のグループをはじめ積極的に進められてきており、例えば、相互作用パラメータ ( $J, t, U$  等) は分子軌道法で非常に精度良く算出可能となっており、物性解析に多大な貢献をしている。一方、単分子磁石では相互作用パラメータとして  $D, E$  値などが重要となってくるが、その分子軌道法による計算は、各グループにより発展途上である。そこで、本研究ではこれら単分子磁石の性質を調べる時に必須となる、量子化学計算を用いての分子の磁気異方性を計算することを行った。次に述べるようにこのパラメータの発現には複数のメカニズムがあるので、簡単な有機分子と金属錯体を取り扱った。

【理論】 磁気異方性を表すハミルトニアンは  $H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$  である。磁気異方性はスピン - スピン (SS) 相互作用とスピン - 軌道 (SO) 相互作用に起因する。このうちSS相互作用は有機分子での場合に重要となってくる。一方、金属を持つ分子においては、SO相互作用が支配的である。本研究では、これら両者を算出することにする。前者はスピン双極子間の相互作用を記述するハミルトニアンが重要である。後者のSO相互作用は一次の相対論的效果であり、磁気異方性はSO相互作用の二次摂動により表現される。そこで、密度汎関数法 (DFT) によって得られる波動関数を用いて二次摂動項を計算すると、その量子化軸依存性から零磁場分裂定数 (ZFS) と主軸が算出できる。

【計算】 我々の研究室では、既にSSとSO相互作用から発現する磁気異方性パラメータD,Eに関して、それらを計算するプログラムを開発済みである。前者は庄司らによるものであり、前段階の分子軌道計算の計算結果を用いて精度良く算出できる [1]。一方、後者に関しては、武田らが開発しており、上記の理論に従ってD値の計算ルーチンを実装している (プログラム名「Q」)。これはPederson-Khannaの理論に立脚している[2]。また、参照として利用できるプログラムとしては他にF. Neeseらによるプログラム「ORCA」が存在する。これは、Neese (Coupled-perturbed method) 理論に立脚している。これも採用した。

以上のプログラムにより零磁場分裂定数 (ZFS) の計算を実施した。第一段階として、比較的計算コストが小さい有機分子 (TMAO分子) において検証を行った。SS相互作用が主要項である。次の段階として、金属錯体 (特に単分子磁石 (SMM)) の系に適用した。SO相互作用が主要項となってくる。その例として、 $S = 5/2$  の単分子磁石  $[\text{MnCu}(\text{Br-sap})_2\text{Cl}(\text{MeOH})]$  や、プロッキング温度が7Kのマンガンポルフィリン錯体 ( $[\text{MnTBrPP}]^+ [\text{TCNE}]^-$ ) のD値を計算した。結果の詳細は当日講演する。

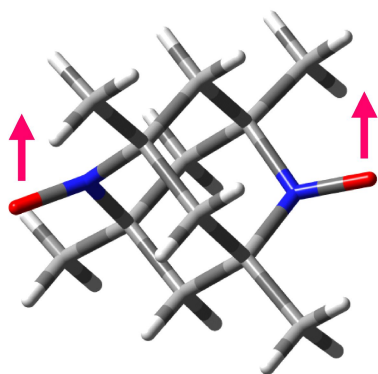


図1 TMAO分子

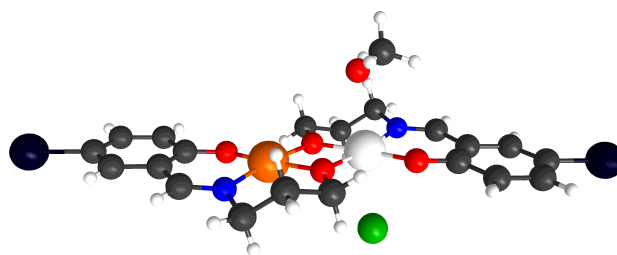


図2  $[\text{MnCu}(\text{Br-sap})_2\text{Cl}(\text{MeOH})]$

[1] M. Shoji, 博士論文 およびその引用論文

[2] R. Takeda, 博士論文

R. Takeda, M. Shoji, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, Polyhedron, 24 (2005) 2238.

R. Takeda, K. Koizumi, M. Shoji, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Polyhedron, 26 (2007) 2309.

R. Takeda, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, Int. J. Quant. Chem., 102 (2005) 80.

R. Takeda, S. Yamanaka, M. Shoji, K. Yamaguchi, Int. J. Quant. Chem., 107 (2007) 1328.



## 2P050

電子線ビーム励起された  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  薄膜からの蛍光の空間広がりに関する検討

(静大院・工) ○神谷将至、中西洋一郎、小南裕子、川田善正、杉田篤史

### 序

光学顕微鏡は回折限界の問題からその空間分解能はせいぜいサブミクロンメートルである。一方、電子顕微鏡はナノメートルオーダーの空間分解能を容易に実現することができるが、原則的に真空中での利用となるため、観測可能な試料は限定される。我々はこの両者の長所を合わせ持った電子ビーム励起型光学顕微鏡を提案している【1】。この顕微鏡は電子ビームによると薄膜蛍光体を励起し、そこから放射される微小光を光源として利用するものである。モンテカルロシミュレーションによると、蛍光体薄膜と電子ビームとの相互作用長が短い場合、蛍光体表面から放射される蛍光の空間広がりには十分回折限界を保证されるものと予想される(図1)。このような電子ビーム励起型光学顕微鏡を開発する上で、電子線のエネルギーから蛍光への変換効率の高い薄膜材料は必要不可欠である。本発表ではそのための候補となる材料として  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  薄膜を製作した結果について報告する。

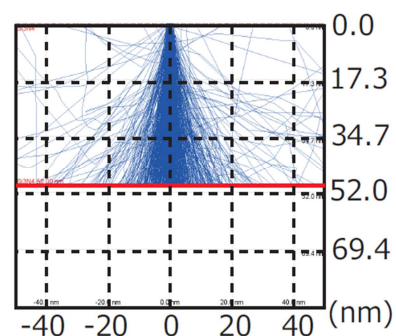


図 1: シミュレーションによって見積もられた蛍光薄膜中における電子線ビームの伝搬過程電子の加速電圧 5 kV であるとする

### 実験

$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  蛍光薄膜は石英ガラス基板上に積層した。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  中での Eu の濃度は 2 mol% である。最初に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  粉末を攪拌し、錠剤成形器によりペレットにしたものを 1000 °C にて焼結した。次に電子ビーム蒸着法により、ペレットに電子ビームを照射し、石英ガラス基板上に 50~400 nm の膜厚で蒸着をした。膜厚制御は水晶振動子法によって行なった。最後に結晶化度を向上させるために、1000 °C、3 時間でアニール処理を行った。蛍光体薄膜の評価は、X 線構造解析 (XRD)、吸収分光、蛍光分光、蛍光励起分光、カソードルミネッセンスの測定によって行なった。

### 結果と考察

図 2 は、膜厚 400 nm の  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  薄膜のアニール処理前後での XRD パターンを示す。アニール後の薄膜からは、 $2\theta$  (hkl) = 29.1° (222)、33.7° (400)、48.5° (440)、57.6° (622) に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  由来のピークが見られた。アニール前に確認できなかったピークも含め、アニール後のピーク強度が強くなっており、薄膜の結晶化度が向上していることが確認できる。

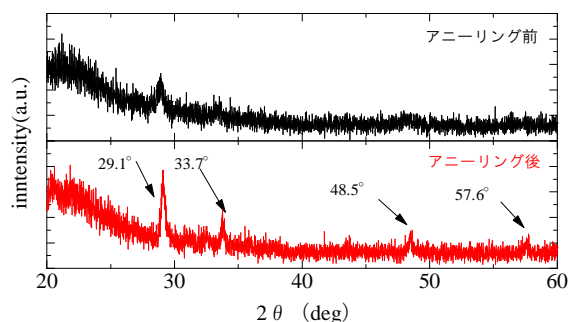


図 2: 膜厚 150 nm の  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  薄膜におけるアニール処理前後の X 線構造解析パターン

図3は膜厚 150 nm の  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  薄膜の(a)線型吸収スペクトル、(b)蛍光励起スペクトル、(c)蛍光スペクトルである。蛍光励起スペクトルは 612 nm の蛍光強度より、また蛍光スペクトルは 200 nm の励起光を用いて測定した。図 3a の吸収スペクトルでは、200 nm 付近とそれより短波長側に吸収帯が見られる。このうち前者は、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  由来のもの、後者は石英ガラスに由来するものである。実際、蛍光励起スペクトルに見られる 206 nm のピークは線型吸収のピークとよく対応するものである。蛍光スペクトルは 612 nm にピークを持つが、他にも 630 nm 及び 590 nm 付近にもサイドピークが見られる。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  は複数の単位結晶が存在するため、これらのサイドピークは安定な立方晶以外の構造の結晶によるものと考えている。

図4は、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  薄膜のカソードルミネセンス測定の結果である。加速電圧は 0~10 kV の間で行い、電流値は  $1.17 \mu\text{A}$  である。加速電圧が 5 kV のときにカソードルミネセンスの放射輝度は最大となった。加速電圧が 5 kV を超えるとカソードルミネセンスの量は増加せずむしろ減少している。電子線のエネルギーは蛍光体により減速されることなく薄膜を通過する確率が高くなったことによるものと考えている。

顕微鏡の性能を評価する上で空間分解能だけでなく、光源の明るさも重要なパラメータである。次の手続きに基づいて電子 1 個あたりの光子変換効率に見積もった。電子線に使われた電流量が  $1.17 \mu\text{A}$  であった。ここから、試料に照射したフォトン数は、 $7.3 \times 10^{12}$  個である。放射輝度は  $230 \text{ cd/m}^2$  であり、これは  $2.1 \text{ W/m}^2$  に相当する。カソードルミネセンス測定のための電子銃のビームサイズは面積が  $7 \times 10^{-6} \text{ m}^2$  であるため、光のエネルギーは  $1.5 \times 10^{-5} \text{ W}$  となる。ここで、 $E=h\nu$  より、610 nm の光のエネルギーを求めると、 $3.25 \times 10^{-19} \text{ W}$  となるため、発光によって出てきたフォトン数は、 $4.6 \times 10^{13}$  個となる。よって、変換効率は 6.3 となる。つまり、作成した試料では、電子線中のフォトンが 1 つ照射されることで、およそ 6 個のフォトンが蛍光として変換される。なお、講演では、SEM 用の集光電子ビームにより放射されたカソードルミネセンスについての実験結果についても報告する。

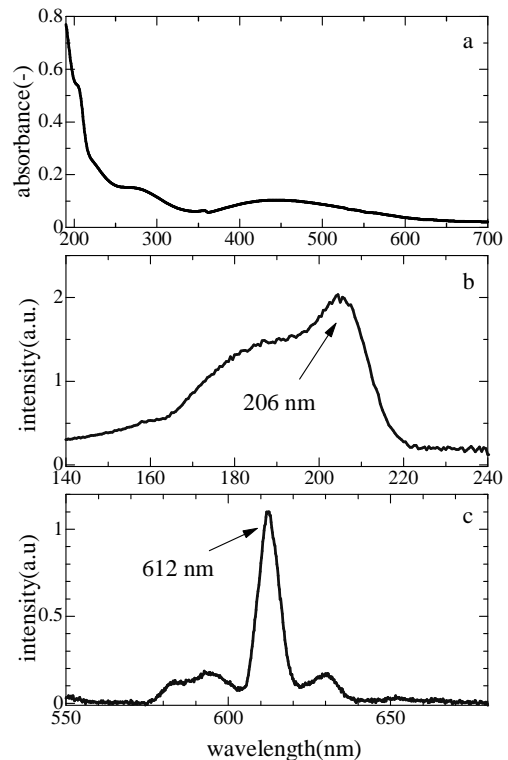


図 3:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  薄膜の(a)線型吸収スペクトル、(b)蛍光励起スペクトル、(c)蛍光スペクトル

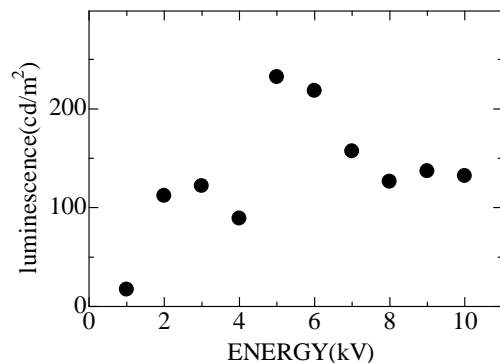


図 4:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  薄膜での、電子線の加速電圧に伴う放射輝度の変化 (膜厚 150 nm)

## 2P051

### 単一単層カーボンナノチューブの偏光表面増強ラマン計測

(北大院理) ○米田 啓一郎, 高瀬 舞, 長澤 文嘉, 保田 諭, 村越 敬

#### 【序論】

単層カーボンナノチューブ (Single Walled Carbon Nanotube : SWNT) は、シングルナノメートル以下のサイズ領域にて幾何構造と電子状態の規定された場を提供する。また、化学反応サイトとしての活性発現が期待される欠陥構造については、走査型トンネル顕微鏡 (STM) などの研究により欠陥構造が電子的特性に対し非常に局所的な応答を示すことが報告されているが、化学反応の評価に必要な局所の振動情報の検討は殆どされていない。既存の報告は集合体であるバンドル構造におけるものがほとんどであり、単一 SWNT 系における報告についてもチューブ全体の平均情報の検討に留まっている。そこで、本研究室では単一分子レベルでの分光が可能となる Au ナノダイマーギャップ構造における表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering : SERS) 効果を用いることにより、単一 SWNT の局所的な光学特性に関する評価をすること目的として研究を行った。

#### 【実験】

AR-NSL (Angle Resolved Nanosphere Lithography) 法を用いることにより、ガラス基板上に SERS 高活性な Au ナノダイマー構造を作成した。SWNT サンプルは ACCVD (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition) 法により作成されたものを NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidone) 溶液中に単分散させ使用し、分散液を基板上に滴下、

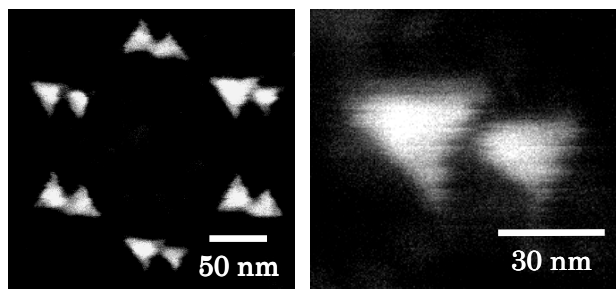


図 1. Au ナノダイマー規則配列構造の SEM 像。

乾燥させることにより担持した。そこへ直線偏光及び円偏光を入射し、散乱光をダイマーの長軸・短軸成分に分離、同時測定することにより、単一 SWNT の偏光 SERS スペクトルを取得した。ラマン測定は励起光波長  $\lambda = 785 \text{ nm}$  ( $E_{\text{Laser}} = 1.58 \text{ eV}$ )、強度  $I = 0.3 \text{ mW/cm}^2$ 、露光時間  $t = 2.0 \text{ s}$  にて実施した。得られた SERS スペクトルについて観測された各種振動バンドの強度、形状の変化に関する入射散乱偏光の種類及び方位に対する依存性を検討した。

#### 【結果と考察】

Au ナノダイマー長軸方位の直線偏光を照射した際における偏光 SERS スペクトルを図 2(a)に示す。得られた SERS スペクトルは SWNT 特有の直径方位振動 RBM (Radial Breathing Mode,  $\omega = 100 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ )、グラファイト特有の面内振動バンド G-band (Graphite band,  $\omega = 1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) に帰属される明瞭なラマンシグナルを示している。また SWNT の直径と周辺環境に依存した振動数、半値幅を示す RBM のピークはこの SERS スペクトルが単一の SWNT から得られていることを示唆している。G-band スペクトル形状は SWNT における  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$  対称のラマンモードの寄与によって説明可能であり、それらの観測強度は SWNT の分極方位により規定される。即ち G-band 形状の散乱方位による差異は、入射偏光及び散乱偏光の電場方位が SWNT に対し特定の配向性を保持していることを示唆している。この偏光 SERS スペクトルにおいては、

本来ダイマー構造では SERS 効果を誘起しない短軸方位のシグナルが強く観測されているここで図 2(b)に RBM, G-band の SERS 強度の入射偏光方位依存性を示す。このとき長軸成分と短軸成分の強度変化は共に、ダイマー間隙部に局在する電場強度から理論的に予測される変化とよく一致している。このことは Au ナノダイマー間隙部に局在する電場が SWNT の局所的なラマンモードを選択的に増強していることを示唆している。

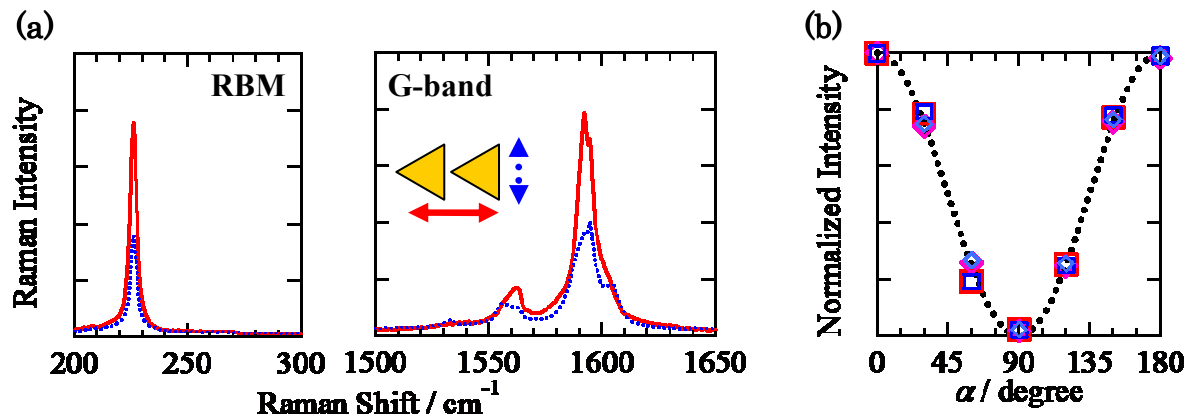


図 2. (a) 単一 SWNT の偏光 SERS スペクトル：ダイマー長軸方位の入射直線偏光( $\alpha = 0^\circ$ )に対する散乱光 (実線：長軸成分、点線：短軸成分)、(b) ピーク強度の入射偏光方位依存性：RBM (□)、G-band (◇)、理論計算 (点線)。

金属ダイマー構造に円偏光が照射された際、ダイマーのギャップ部において旋光方位に依存した局所電場が形成されることが予測されている。SWNT が存在する Au ナノダイマーに対して右円偏光ならびに左円偏光を照射、散乱光を取得する。得られた SERS スペクトルは各入射円偏光に対してその SERS シグナル強度、G-band スペクトル形状がサイトごとに異なった応答を示した (図 3)。これらの変化は上述の通り SWNT を分極する局在電場の強度及び方位の変化、即ち円偏光照射による Au ナノダイマー間隙部の局在電場の制御を示唆している。また六方格子の欠陥により誘起される振動バンド D-band (Disorder band,  $\omega = 1250 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) の G-band に対する相対強度  $I_D/I_G$  比も変化も観測されている。このことは SWNT の欠陥構造の局所的な電子状態への寄与を分光学的に観測可能となってことを示している。

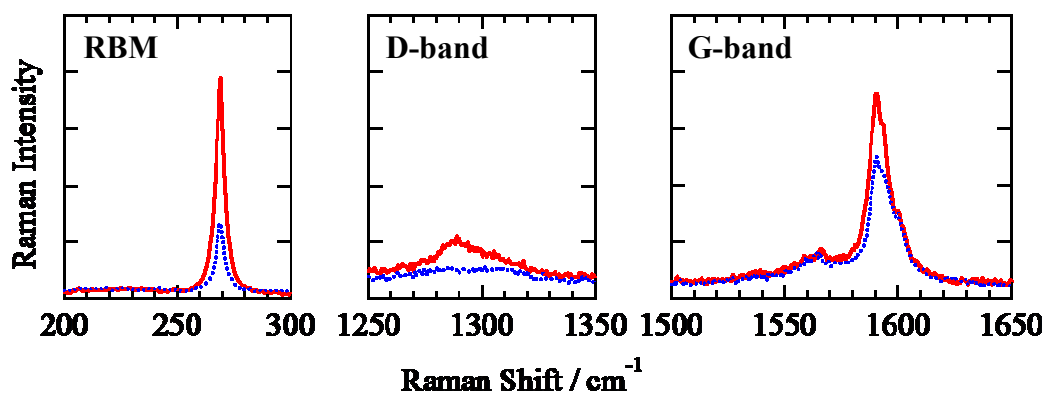


図 3. 単一 SWNT の円偏光 SERS スペクトル：左円偏光 (実線)、右円偏光 (点線)。

## 2P052

### ラマン分光法による五酸化バナジウムと有機半導体の相互作用に関する研究

(早大院・先進理工) ○森田 恵子, 古川 行夫

【序】有機発光ダイオード(organic light-emitting diode, OLED)は、低い消費電力、広い視野角、自発光など多くの利点を有し、新世代ディスプレイとして既に携帯電話や薄型テレビに使用されているが、更なる高効率化や長寿命化などが望まれている。ホール輸送層と陽極の間に、三酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )や五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )などの金属酸化物や金属化合物とホール輸送材料との共蒸着膜で作製したホール注入層を積層すると、駆動電圧が低下し、高効率化や長寿命化が実現することが知られている。しかし、金属酸化物の界面や金属酸化物と有機半導体の共蒸着物の固体構造に関する知見は多くない。したがって、本研究では、赤外・ラマン分光法を用いて、ホール輸送材料である  $N,N'$ -di(1-naphthyl)- $N,N'$ -diphenylbenzidine (NPD, 図1)と  $\text{V}_2\text{O}_5$  に関して、 $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜の固体構造と界面で生成した化学種について研究した。また、 $\text{MoO}_3$  をホール注入層に用いたデータと比較した。図2に作製したサンプルの構造を示す。

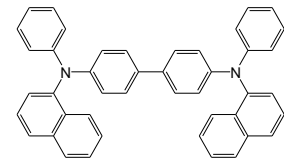


図1 NPD の構造



図2 サンプルの構造

【実験】インジウム・スズ酸化物(ITO)薄膜を作成したガラス基板を購入し、実験に使用した。洗剤、純水、アセトン、2-プロパノールで5分ずつ洗浄し、UVオゾン洗浄を15分間行ったのち、真空蒸着法により、ITO層上に $\text{V}_2\text{O}_5$  (または $\text{MoO}_3$ )膜 (膜厚、25 nm) を蒸着し、さらに、その上にNPD薄膜 (膜厚、25 nm) を蒸着した積層サンプルを作製した。また、ITO膜上に、NPDと $\text{V}_2\text{O}_5$  を共蒸着したサンプル(mol比、1.45:1; 膜厚、49 nm)を作製した。その後、532 nm励起のラマンスペクトル測定と赤外反射吸収測定を行った。また、 $\text{V}_2\text{O}_5$ のみをITO基板に蒸着したサンプルを作製し、加熱前と加熱後の赤外反射吸収スペクトルを測定した。

【結果・考察】図3(a), (b), (c)に、NPD薄膜、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NPD}$ 、 $\text{MoO}_3/\text{NPD}$ 積層サンプルのラマンスペクトルを示す。すべてのスペクトルに共通して現れている1099と $572\text{ cm}^{-1}$ のバンドは、ITOに由来する。(b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NPD}$ 積層サンプル、(c) $\text{MoO}_3/\text{NPD}$ 積層サンプルのスペクトルでは、NPDの1611, 1294,  $1193\text{ cm}^{-1}$ などのバンドが消失し、1602や $1200\text{ cm}^{-1}$ な

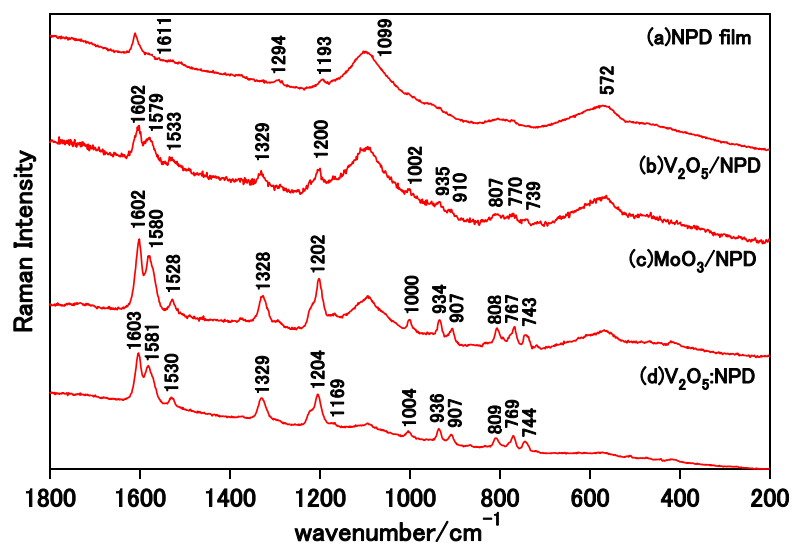


図3 532 nm 励起ラマンスペクトル

どに新しいバンドが出現している. 辻ら[1]が報告したNPDカチオンのラマンスペクトルと比較して, これらの新しいバンドはNPDのカチオンに由来することが分かった.  $V_2O_5$ と $MoO_3$ は界面において, 酸化剤として働き, NPDカチオンが生成したと考えられる.

図3(d)に, NPD: $V_2O_5$ 共蒸着膜のラマンスペクトルを示す. 先の積層サンプルと同様に, 共蒸着膜でもNPDカチオンが生成していることが分かった. 辻らの研究[1]により,  $MoO_3$ とNPD共蒸着膜においてもカチオンが生成していることが明らかにされているので, 共蒸着膜においても,  $V_2O_5$ と $MoO_3$ は酸化剤として働くことが分かった. 更に, 図3(b)と(d)を比較すると, 共蒸着膜のラマンスペクトルの方がより多くのカチオンを生成していることより, 単なる $V_2O_5$ 薄膜をホール注入層として用いるよりも, 共蒸着膜を用いた方がより効率よくホール注入を行えるのではないかと考えられる.

図4(a)と(b)に, ITOガラス基板上に蒸着した $V_2O_5$ 膜に関して, (a)加熱前と(b)加熱後の赤外反射吸収スペクトルを示す. 加熱により,  $V_2O_5$ 膜の $1004\text{ cm}^{-1}$ のバンドが消失し,  $1259$ と $1034\text{ cm}^{-1}$ に新しいバンドが出現した.  $1259\text{ cm}^{-1}$ バンドはITOに帰属できる.  $1034\text{ cm}^{-1}$ バンドは $V_2O_5$ に帰属でき, 加熱処理の実験結果は,  $V_2O_5$ の固体構造が変化したことを示している. 一般に, 蒸着膜ではアモルファス状態であること

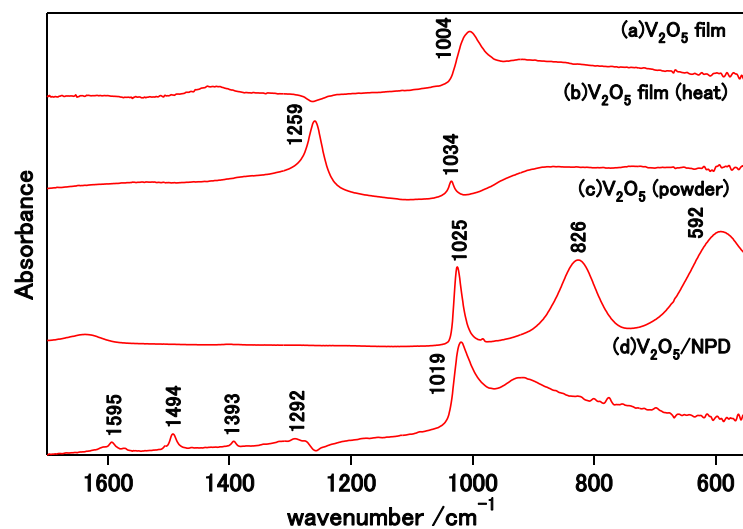


図4 赤外反射吸収スペクトル

が多いので, 蒸着したままの $V_2O_5$ 膜では, アモルファス状態を取っており, 加熱により結晶化したことが示唆される. 図4(c)に,  $V_2O_5$ 結晶粉末の赤外吸収スペクトルを示した. 粉末結晶では $1025, 826, 592\text{ cm}^{-1}$ にバンドが観測されている. 加熱した薄膜のスペクトルは, 粉末結晶のスペクトルと異なっており, 薄膜の結晶相はバルクとは異なっていると考えられる.

図4(d)に, ITO/ $V_2O_5$ /NPD積層サンプルの赤外反射吸収スペクトルを示す. NPDに由来する $1595, 1494, 1393, 1292\text{ cm}^{-1}$ のバンド以外に, 新たなピークの出現が見られなかった. アモルファス $V_2O_5$ の $1004\text{ cm}^{-1}$ バンドが $1019\text{ cm}^{-1}$ にシフトしており, NPDと $V_2O_5$ の相互作用によると考えられる.

ラマンスペクトルではNPDカチオンが観測されたが, 一方, 赤外スペクトルでは観測されなかった. これらの結果は, 少量のカチオンがNPDと $V_2O_5$ 層との界面で生成し, 量が少ないので赤外スペクトルでは観測できないが, ラマンスペクトルでは, 共鳴ラマン効果により, カチオンの散乱断面積が中性NPDよりも桁違いに大きいため, カチオンのピークのみが観測されたと解釈できる.

[1] 辻博也, 梶山卓郎, 古川行夫, 第5回有機EL討論会予稿集, p5~6, 2007.



## フタロシアニン膜の非占有準位の顕微角度分解光電子分光

(阪大院・理) ○山本 亮太・南 隆文・渋田 昌弘・山田 剛司・加藤 浩之・宗像 利明

### 【序論】

有機薄膜での電子伝達を考える上で、電極と有機分子第1層の界面に生ずる非占有準位が鍵となる。しかし、この非占有準位を高いエネルギー分解能で測定した例は少ない。2光子光電子分光(2PPE)法は非占有準位を高分解能で観測できる、有用な測定手法である。2PPEでは、電子を占有準位から非占有準位に光励起し、励起電子をプローブ光で光電子放出させて運動エネルギーを測定する。更に、光電子の取り込み角度を変化させて角度分解AR-2PPE測定を行うと、非占有準位のエネルギーと波数 $k_{\parallel}$ の関係が求まる。 $k_{\parallel}$ 空間でエネルギーに分散関係が生じる場合は、非局在化したバンド構造が生じていることを示す。分散関係が生じていない場合は、電荷が局在化していることを示す。電荷の局在化・非局在化の問題は、電荷伝達特性に大きな影響を及ぼす。そこで、界面の非占有電子状態の角度分解AR-2PPE測定を試みた。

### 【実験】

鉛フタロシアニン(PbPc)の1層膜と高配向性グラファイト(HOPG)の界面の非占有準位に注目した。これまでに波長可変のフェムト秒レーザー光を回折限界まで集光して測定範囲を $0.4\ \mu\text{m}$ 程度に絞った顕微2光子光電子分光を行った。PbPc薄膜の均一性の高い部分を選択的に測定し、非占有電子状態を明確にとらえることを可能にした。今回、角度分解顕微2光子光電子分光(AR Micro-spot 2PPE)装置を立ち上げた。角度分解型電子エネルギー分析器(SCIENTA, R3000)の2次元検出器を用いて低速電子の運動量分布を測定する場合、電子レンズの収差が問題となる。電子レンズの収差を抑え、サンプルが周りの電場の影響を受けないように改良し、1回の測定で実効的な取り込み角度 $15^{\circ}$ を可能にした。その結果、アナライザーに対してサンプルを傾けて、分子膜のブリルアンゾーンの端まで非占有電子状態をAR Micro-spot 2PPE装置で測定することができるようになった。

### 【結果】

図1にAR Micro-spot 2PPE装置で測定したHOPG清浄表面上の鏡像準位IPS1からの光電子の強度分布を示す。試料を $10^{\circ}$ ずつ回転させて光電子の2次元スペクトルをとり、重ね合わせるとなめらかにつながり、収差の影響を抑えて広い角度範囲で正確に角度分解測定できていることが確かめられた。IPS1は自由電子的なエネルギー分散を示し、有効質量は $m^*=1.1m_e$ と見積もられた。この値は従来のAR-2PPEで、サンプルを傾けて測定した値とよく一致した。有機薄膜のブリルアン

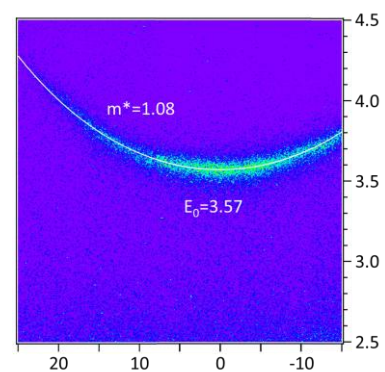


図1: HOPG 基板上的の鏡像準位(IPS1)からの光電子の分布

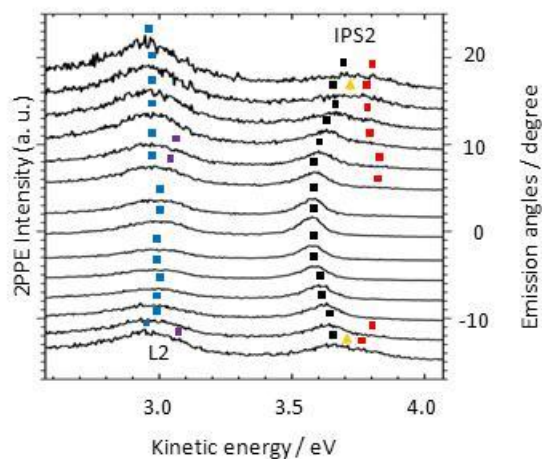


図2 1ML PbPc 表面の顕微角度分解 2 光子光電子スペクトル(図3 (b)から作成)  
レーザー光のエネルギー：4.33 eV

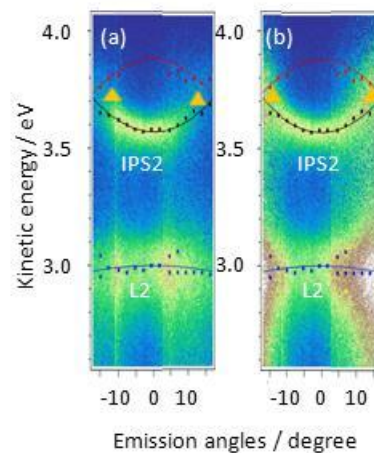


図3 (a) 1ML PbPc の非占有準位から放出された光電子の角度分布  
(b) (a)を IPS ピーク強度で規格化

ゾーンの境界まで角度分解測定できることが確かめられたので、鉛フタロシアニン (PbPc)1 層膜/グラファイト(HOPG)界面の AR Micro-spot 2PPE スペクトルを測定した結果を図2に示す。エネルギー軸は真空準位を基準としている。分子膜上の鏡像準位(IPS2:  $E_0 = 3.57$  eV)と、PbPc 分子の LUMO+2 由来の電子状態(L2:  $E_0 = 3.00$  eV)が観測された。従来の AR 2PPE では分子膜上の IPS の再現性が悪かったが、AR Micro-spot 2PPE では IPS のバンド構造を広い角度範囲にわたって捉えることができた。図3(a)で示すように、IPS2 (黒)は放出角が約  $14^\circ$  (オレンジ)で、バンドギャップが開きバンドの折り返し(赤)が観測された。図3(b)は(a)の2次元スペクトルを IPS2(黒線)の強度が各角度で同じになるよう規格化したもので、(a)よりも折り返し点付近のピーク構造がみやすい。 $14^\circ$ では IPS2 の波数は  $k_{||} = \pi/1.5 \text{ \AA}^{-1}$  となり、実空間でのフタロシアニン分子膜の格子定数にほぼ対応する。この結果は、IPS の電子状態が分子膜の周期ポテンシャルの影響を受けていることを示している。分子に由来する L2(青)は、わずか( $m^* \sim 10 m_e$ )であるが負の分散を示した。L2 は分子の  $\pi^*$ 軌道に由来する非占有準位である。隣接分子間の分子軌道の相互作用を強束縛近似で考えると、負の分散を示すことが説明できる。規格化後(図3(b))は、 $0^\circ$  付近で比べ放出角度が  $10^\circ$  付近で L2 の強度が強い。 $k_{||}$ が大きいことは実空間で考えるとブロッホ波の波長が短いことに対応する。L2 の波動関数の広がり数は数分子程度であることが規格化スペクトルから示唆される。

発表当日は、1層未満の被覆率の IPS と L2 の電子状態についても報告する。被覆率 0.4 ML の膜では基板上の鏡像準位 IPS1 が観測された。IPS1 には図1のように分散する成分に加え、分散しない成分が新たに加わった。PbPc 分子が吸着することで、IPS1 に励起された電子が分子によって散乱される。励起電子の平均自由行程と鏡像準位のエネルギー分散の関係について報告する。

## 金属基板上における多孔性配位高分子ナノ薄膜の逐次構築

(京大院理<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>・NIMS/SPring-8<sup>3</sup>)

○原口 知之<sup>1</sup>, 大坪 主弥<sup>1,2</sup>, 本山 宗一郎<sup>1</sup>, 坂田 修身<sup>3</sup>, 北川 宏<sup>1,2</sup>

### 【序論】

多孔性配位高分子 (PCP) は、金属イオンと架橋配位子が自己集積した結果、構成要素に応じて多様なナノ細孔を有する無限鎖構造をとる。また、PCP はガス吸蔵能を始めとして多彩な物性を示すことで注目を集めている。

PCP を薄膜化する手法を確立すれば、1 層ごとに構成要素を変えることで規則性の高い多様な構造設計が実現される。この結果としてもたらされる機能の集積化は、ガス分離、反応場や触媒材料への応用面から期待される。しかし、3次元骨格を持つ結晶配向性の PCP ナノ薄膜の報告例はない。

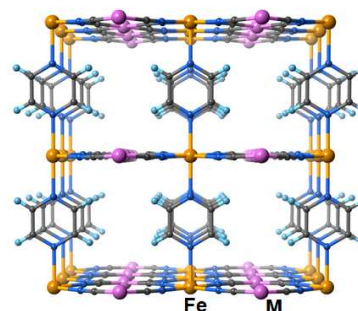


図 1 Hofmann 型 PCP  
(M = Ni, Pd, Pt)

そこで、我々は金属および配位子の組み合わせを変えることで多様な構造設計が可能であり、pillared layer 型構造を有する図 1 のような Hofmann 型 PCP :  $\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]$  (pz = pyrazine, M = Ni, Pd, Pt) に着目した。今回はこれを Layer-by-layer (LbL) 法を用いて基板上に逐次積層することで Hofmann 型 PCP ナノ薄膜の構築を行い、その構造についての知見を得たので報告する。

### 【実験】

下記の手順で  $\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]$  (M = Ni, Pt) 膜作製を行った (LbL 法、図 2)。

- 1: 金基板を 4-mercaptopyridine のエタノール溶液に浸漬し、基板表面に自己組織化単分子膜 (SAM) を構成
- 2:  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のエタノール溶液に基板を浸漬
- 3:  $(\text{TBA})_2[\text{M}(\text{CN})_4]$  (TBA = tetra-n-butylammonium, M = Ni, Pt) のエタノール溶液に基板を浸漬
- 4: pyrazine のエタノール溶液に基板を浸漬
- 5: 2,3,4 を繰り返すことで積層

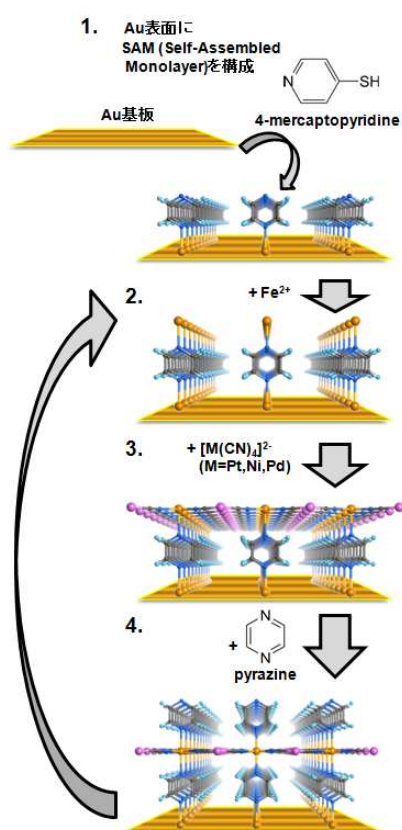


図 2 Layer-by-layer 法による  
膜の作製

試料膜の生成は赤外反射吸収スペクトル (IRRAS)、ラマン分光法を用いて確認した。また、試料膜の結晶配

向性の評価は放射光 (SPring-8, BL13XU) を用いた X 線回折法により行った。

【結果と考察】

図 3 に、Fe(pz)[Pt(CN)<sub>4</sub>] 膜における IRRAS の結果を示す。図 3(a)に積層サイクル毎のスペクトル変化、また図 3(b)に 2167 cm<sup>-1</sup> に観測されるν(C≡N)モードの吸収極大における吸光度の積層回数に対する変化を示す。積層回数の増加と共に吸光度が直線的に増加しており、金基板上に Hofmann 型 PCP がサイクル毎にほぼ等量ずつ積層されたことが示唆された。

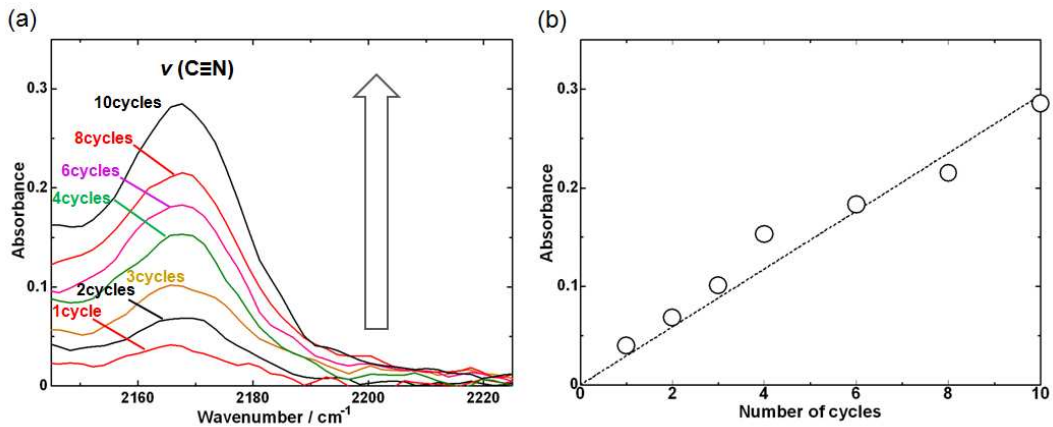


図 3 Fe(pz)[Pt(CN)<sub>4</sub>] 膜における IRRAS

(a) スペクトルの積層回数依存性

(b) ν(C≡N)モードの吸光度の積層回数に対する変化

図 4 に得られた Fe(pz)[M(CN)<sub>4</sub>] (M = Ni, Pt) の膜試料及びバルク試料のラマンスペクトル (532 nm 励起、rt) を示す。膜試料においてもピラジン環の振動モード、及びν(C≡N)モードがバルク試料と同様に観測され、金基板上に Fe(pz)[M(CN)<sub>4</sub>] (M = Ni, Pt) ナノ薄膜が形成されていることが明らかとなった。

更に、放射光を用いて基板に垂直 (面外)、平行 (面内) 方向の X 線回折測定を行ったところ、面外、面内方向でそれぞれ独立な回折パターンが観測されたことから、得られた PCP ナノ薄膜が結晶配向性を有していることが示唆された。これらに関する詳細は当日報告する。

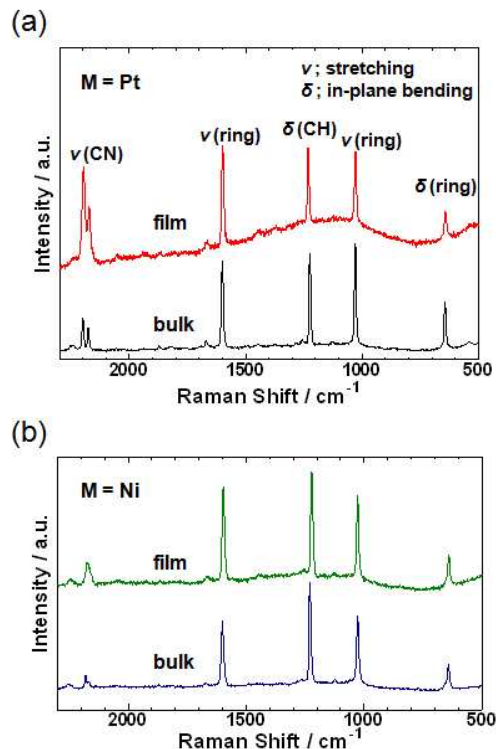


図 4 膜試料及びバルク試料のラマンスペクトル

(a) M = Pt, (b) M = Ni



## 局在プラズモン増強光電場による蛍光標識ポリマーの光捕捉と顕微蛍光追跡

(北大院理<sup>1</sup>, 東工大生命理工<sup>2</sup>, 阪大院基礎工<sup>3</sup>, 阪府大院工<sup>4</sup>, JST さきがけ<sup>5</sup>)  
 ○利光麻里子<sup>1</sup>, 東海林竜也<sup>1</sup>, 喜多村 昇<sup>1</sup>, 松村有里子<sup>2</sup>, 高瀬 舞<sup>1</sup>, 村越 敬<sup>1</sup>,  
 山内宏昭<sup>3</sup>, 伊都将司<sup>3</sup>, 宮坂 博<sup>3</sup>, 水本義彦<sup>4</sup>, 石原 一<sup>4</sup>, 坪井泰之<sup>1, 5</sup>

【緒言】 貴金属ナノ粒子が近接して形成されるナノギャップに共鳴光を照射すると、局在表面プラズモン(LSP)が励起され、ギャップにおいて著しく電場が増強する。この増強電場は、従来までは表面増強ラマン散乱(SERS)などの分光分析計測の高感度化に主に利用されてきたが、輻射圧の増大にも利用できる。これによって、従来の集光レーザービームを用いた光捕捉よりもはるかに弱い光でナノ・マイクロ粒子をナノギャップの近傍に光捕捉することができ、近年大きな注目を集めている。LSPを用いた光捕捉では、これまでに金ナノ粒子[1]やポリスチレンナノ粒子[2]の捕捉が報告されている。我々も最近、量子ドットの光捕捉に成功している[3]。しかしながら、LSPを用いた光捕捉に関する実験的な報告は非常に限られており、捕捉対象はいずれも「剛体球」ばかりであった。ナノギャップ近傍に反応性分子を捕捉できれば、LSPの増強電場を分子の光反応場として利用することで光化学反応の高効率化が期待できる。そのためには、剛体球だけでなく柔らかい「分子」の捕捉の実証が望ましい。そこで本研究では、蛍光プローブで標識した直鎖高分子を対象に、LSPを利用した光捕捉を試みた。プローブ分子の顕微蛍光計測によりナノ空間での捕捉挙動を追跡し、詳細に検討を行ったので報告する。

【実験】 LSP発生場として金ナノダイマーが規則的に配列した基板[3]、捕捉対象として温度に応答して相転移/相分離を引き起こす直鎖高分子(Fig. 1)を用い、その水溶液(1.0–3.0 wt%)を試料とした。水溶液中の試料高分子の流体力学的直径は10 nmである。LSPおよび試料の蛍光励起光源として近赤外レーザー( $\lambda = 808 \text{ nm}$ )と可視レーザー( $\lambda = 488 \text{ nm}$ )を用い、同軸で共焦点顕微鏡に導入して焦点位置での蛍光スペクトル測定並びに蛍光強度の時間変化測定を行った。

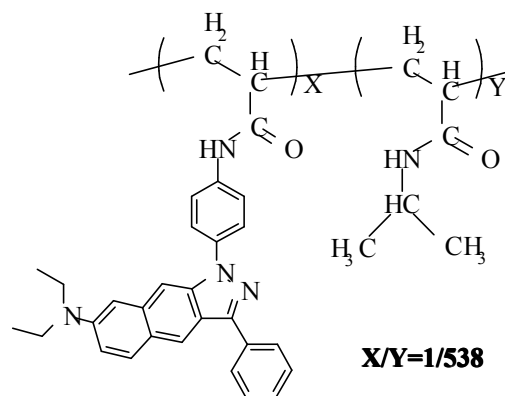
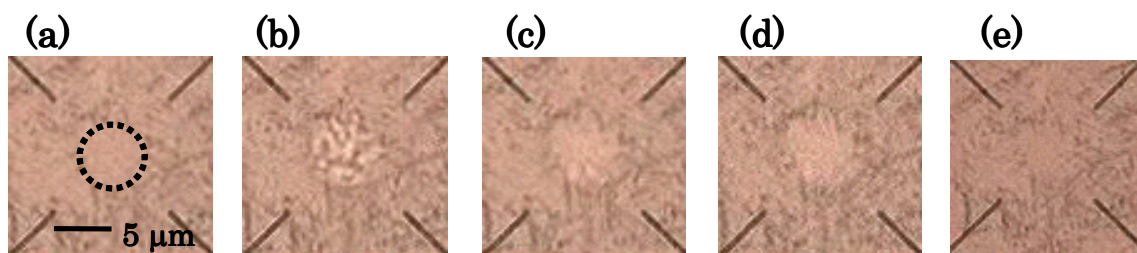


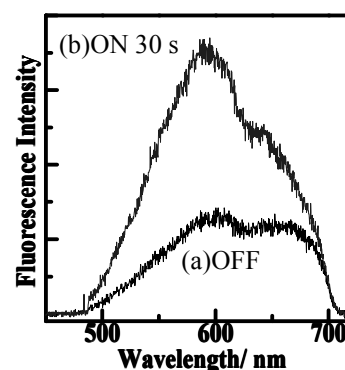
Fig. 1 Molecular structure of the sample

【結果と考察】 強度  $I = 1.0 \text{ kW/cm}^2$  の近赤外光( $\lambda = 808 \text{ nm}$ )でLSPを励起すると、レーザーの集光位置に高分子が集合、捕捉されることが顕微鏡観察から明確に確認できた。この集合体のサイズは、LSP励起領域(Fig. 2(a) 点線丸印)と同じサイズであり、近赤外光照射を続けても変化は見られなかった。また、この集合体の形態は、照射直後は微粒子状の集合体(Fig. 2(b))であるが、輻射圧の印加時間がある程度(～10秒)経過すると均一な膜状の形態へと再配列が観測された(Fig. 2(c), (d))。この集合体は、LSPの励起をやめると速やかに消失した(Fig. 2(e))。



**Fig. 2 Optical micrographs for LSP-based optical trapping at  $I = 1.0 \text{ kW/cm}^2$  of the polymer chains (3.0 wt%); (a) before irradiation, (b) 3 s, (c) 10 s, (d) 30 s after beginning LSP excitation, (e) after stopping excitation.**

この試料の蛍光を追跡すると、LSP 励起領域からの蛍光強度はその励起の on-and-off に対応して明瞭に増加・減少し、焦点位置における高分子濃度の可逆的な増加が分光計測からも確認された。このように、LSP の増強電場を利用した直鎖高分子の光捕捉を実証することができた。また、蛍光相関分光法により LSP 励起時の金ナノ粒子近傍の温度を定量的に評価した結果、 $I = 3.0 \text{ kW/cm}^2$  以上での温度上昇は 15 K 以上と見積もられた。この温度では、試料高分子はコイル-グロビュール相転移/相分離を引き起こし、直径 100 nm 程度の凝集体を形成することも分かった。よって、 $I = 3.0 \text{ kW/cm}^2$  以上では分極率の大きな凝集体が効率よく光捕捉される機構に切り替わると提案した。これは光照射前後で蛍光スペクトルが短波長シフトしたことからも支持された。本系では、LSP の輻射圧による力だけではなく、金基板への近赤外レーザー照射による熱効果といった副次的な力も捕捉に利用できることが分かった。



**Fig. 3 Fluorescence spectra (a) before irradiation at 808 nm, (b) during irradiation at 808 nm.**

#### 【まとめと展望】

LSP を利用した直鎖高分子の光捕捉を顕微鏡観察と蛍光計測により実証し、その捕捉メカニズムを提案した。また、本稿では述べなかったが、輻射圧と拮抗して働く熱泳動効果 (Soret 効果) に基づく斥力の存在も明らかとなり、現在定量的な解析を進めている。今後は種々の高分子系に本手法の対象を広げ、LSP 光捕捉の機構の全貌解明を目指す。

#### 【謝辞】

本研究の一部は文部科学省・科研費「特定領域研究」“光-分子強結合反応場の創成” (470) の助成のもとに行われました。

[1]Zhang WH, Huang LN, Santschi C, Martin OJF, *Nano Lett.* **2010**, 10, 1006.

[2]R. Quidant et al., *Nano Letters*, **2009**, 9, 3387

[3]Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 2327-2333



## 局在型表面プラズモンを利用したポリマーナノ粒子の光捕捉 ：光強度・粒径依存性と捕捉機構の検討

(北大院理<sup>1</sup>, 阪大基礎工<sup>2</sup>) ○柴田 路子<sup>1</sup>, 東海林 竜也<sup>1</sup>, 喜多村 昇<sup>1</sup>, 高瀬 舞<sup>1</sup>,  
村越 敬<sup>1</sup>, 山内 宏昭<sup>2</sup>, 伊都 将司<sup>2</sup>, 宮坂 博<sup>2</sup>, 坪井 泰之<sup>1</sup>

【諸言】近接した貴金属ナノ粒子に共鳴光を照射すると、金属のナノギャップ間で照射光の電場が局在化し、著しく増強する。この局在型表面プラズモン (Localized Surface Plasmon : LSP)による増強電場は SERS のみならず、光化学反応の効率化にも応用されている<sup>[1]</sup>。さらに LSP に基づく増強輻射圧を利用した新規なナノ粒子マニピュレーション技術が近年にわかに注目を集めつつある<sup>[2]</sup>。我々も最近、量子ドットの LSP 光捕捉とその分光計測に成功している<sup>[3]</sup>。しかしながら LSP を利用した光捕捉の研究例は未だ極めて限られており、最も基本的な実験パラメータである捕捉挙動の励起光強度依存性や粒子サイズ依存性さえ未だ明らかになっていない。本研究ではこれらを系統的に検討し、LSP 光捕捉の捕捉機構の解明を目指した。

【実験】プラズモン発生場として金ナノダイマーが規則配列したガラス基板 (Fig. 1)を使用した。捕捉試料は蛍光色素を添加したポリスチレンナノ粒子 (直径 20, 100, 200, 500 nm) を水中に分散させたものを用いた。LSP 励起と蛍光励起の光源は、近赤外レーザー ( $\lambda = 808 \text{ nm}$ )、可視光レーザー ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ )をそれぞれ使用

し、同軸で倒立型共焦点蛍光顕微鏡へ導入した。増強電場によって光捕捉される粒子の挙動を蛍光スペクトルの連続測定と暗視野顕微観察によって観測した。

【結果と考察】暗視野蛍光顕微観察により、焦点領域での粒子の捕捉挙動をリアルタイムで観察できた。500 nm 粒子の場合、Fig. 2 に示すように時間経過に沿って粒子がレーザー光照射領域に徐々に集まって 2 次元最密充填になるよう配列し、六角形に自己組織化して行く様子が観測された。通常、ナノメートルサイズの粒子を集光レーザービームで捕捉するためには  $\sim \text{MW}/\text{cm}^2$  程度の高い光強度が必要になるが、LSP を利用することにより数  $\text{kW}/\text{cm}^2$  まで光強度を減じた弱い励起光強度で光捕捉を実現できた。また、直径 100, 200, 500 nm の粒子の場合、近赤外レーザー光で LSP を励起すると、その照射領域における蛍光強度が瞬時に増加し、蛍光強度の増減は LSP 励起の on-and-off に明瞭に対応した (Fig. 3)。蛍光強度の増加は、LSP 増強電場の領域内におけるポリスチレンナノ粒子数の増加を表し、ナノ粒子の光捕捉に対応している。LSP 励起に伴う蛍光強度

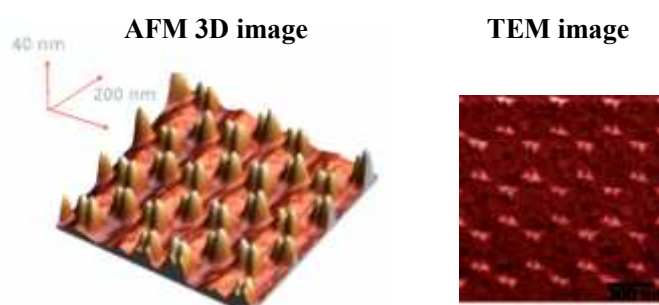


Figure. 1 TEM and AFM images of the Au substrate used here.

の増加の割合を Enhancement Factor ( $EF$ ) と定義し、その LSP 励起光強度依存性を調べた。直径 100 nm の粒子では、Fig. 4 に示すように励起光強度の増大に伴い  $EF$  も増加し、 $2.0 \text{ kW/cm}^2$  で極大となり、それ以上の励起光強度で  $EF$  は徐々に減少するのが観測された。この結果は LSP 励起光強度の増大に伴って捕捉力 ( $U = 1/2\alpha E^2$ ) が強くなる一方、同時に LSP 光捕捉を妨げる副次的効果も働き始める事を示唆している。例えば光照射により LSP が励起されると同時に、金ナノ構造近傍が局所的に発熱し、温度勾配が形成される。この温度勾配により粒子に Soret 効果が働き（熱泳動）、斥力として作用している効果が考えられる。そこで蛍光相関法を用いて金基板上の局所温度を定量的に見積もった。熱勾配力の計算結果を含め、LSP 光捕捉挙動の特徴と捕捉機構を検討した結果を報告する。

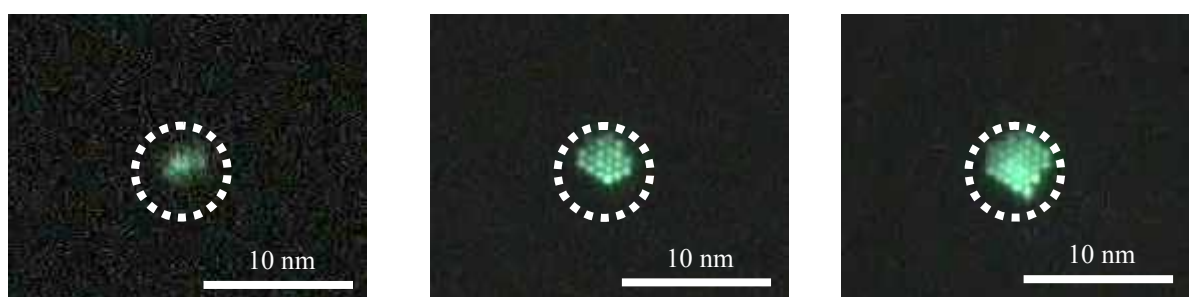


Figure. 2 Trapping behavior of 500 nm polymer nanobeads. Time after switching on of LSP excitation is given in the image. White circle is the laser irradiated area.

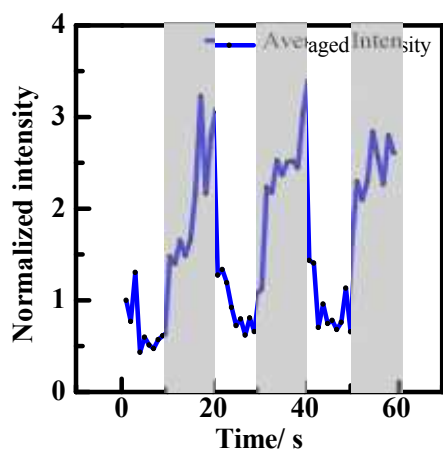


Figure. 3 Temporal profile of the averaged fluorescence intensity of polymer nanobeads modulated by repeated on and off plasmonic excitation (near-infrared laser intensity is  $2 \text{ kW/cm}^2$ )

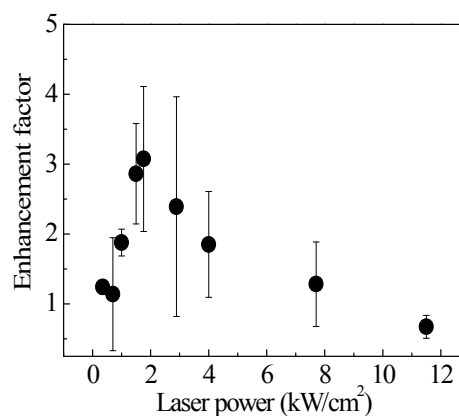


Figure. 4 Enhancement factor ( $= I_{ON} / I_{OFF}$ , where  $I_{ON}$  and  $I_{OFF}$  are the fluorescence intensity of polymer nanobeads with and without LSP excitation, respectively) as a function of excitation intensity.

【謝辞】本研究の一部は文科省・科研費「特定領域研究」“光-分子強結合反応場の創成”（470）の助成の下に行なわれました。

【参考文献】[1] Y. Tsuboi, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009), 12623 [2] Y. Zhang, et al, *Nature Photon.*, 2 (2008), 365 [3] Y. Tsuboi, et al, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010), 2327

## Ru(0001)表面における吸着酸素の移動

(コベルコ科研<sup>1</sup>, 原研<sup>2</sup>, 京大院<sup>3</sup>)○高橋 真<sup>1</sup>, 寺岡 有殿<sup>2</sup>, 吉越 章隆<sup>2</sup>, 有賀 哲也<sup>3</sup>

【序】遷移金属表面上における酸素分子の解離吸着および吸着酸素原子の挙動は基礎科学の観点から極めて興味深い。超音速分子線法は、分子に任意の並進運動エネルギーを与えること、またノズルを加熱することで高い振動励起準位にある分子の占有率を変えることが可能であることから、並進運動エネルギーと振動エネルギーをパラメータとした固体表面上における分子の吸着脱離過程に関する研究に用いられてきた。これまでに我々は超音速分子線を用いて Ru(0001)表面における酸素分子の運動エネルギーと振動エネルギーが解離吸着反応に与える効果を検討してきた<sup>1</sup>。今回は酸素原子が飽和吸着した Ru(0001)表面において、高い運動エネルギーを有する酸素分子の衝突が吸着酸素の移動（拡散・凝集）に与える効果について検討した結果を報告する。

【実験】実験はすべて SPring-8 に設置されている日本原子力研究開発機構(JAEA)専用ビームライン BL23SU の表面化学実験ステーションで行った。BL23SU は超音速分子線発生装置が設置されている国内で唯一のビームラインである。酸素分子の並進運動エネルギーはキャリアガス (He, Ar) と酸素の混合比を変えることで、1.0, 2.2 eV に設定した。なお、振動エネルギーが解離吸着に与える効果を一定にするためノズル温度を 1400 K に設定した。清浄な Ru(0001)表面は Ar<sup>+</sup>スパッタ、アニール、酸素処理を繰り返し行うことで得た。表面の清浄性は LEED および XPS で確認を行っている。この表面に対して超高真空条件で O<sub>2</sub> を暴露し、p(2×1)構造の 0.5 monolayer (ML)の酸素吸着表面 : Ru(0001)-0.5 ML を得た。超音速 O<sub>2</sub> 分子線を一定量ずつ Ru(0001)-0.5 ML 表面に照射後、O 1s と Ru 3d<sub>5/2</sub> の高分解能 XPS を測定した。使用した放射光のエネルギーはそれぞれ 640、368 eV である。O 1s の面積強度の変化から O 被覆率を算出し、O 吸着曲線を求めた。また、酸素照射量に対する Ru 3d<sub>5/2</sub> の Surface Core Level Shift 変化から吸着酸素原子の adlayer 成長過程を観察した。実験はすべて室温下で行った。

【結果と考察】Fig. 1 は Ru(0001)-0.5 ML 表面における Ru 3d<sub>5/2</sub> 内殻準位スペクトルである。バックグラウンドは Shirley 法を用いて差し引いた後、Doniach – Sunjic 関数を用いて Ru 3d<sub>5/2</sub> のピーク分離を行った。スペクトルは 3つのピーク成分で構成されており、各成分をそれぞれ Bulk、S<sub>1</sub>(20)、S<sub>1</sub>(30)とした。ここで Bulk は表面 2層目以降の Ru 原子、S<sub>1</sub>(20)と S<sub>1</sub>(30) はそれぞれ酸素原子が 2個または 3個結合した最表面 Ru 原子の成分と帰属した<sup>2</sup>。また、

Bulk 成分には酸素原子が1個結合した最表面 Ru 原子の成分 S<sub>1</sub>(10)を含んでいる。吸着 O 原子が飽和するまでの O<sub>2</sub> 照射量は分子線の運動エネルギーにより異なっているが、どちらのエネルギーでも 0.64 ML 程度で飽和した。これまでの研究では 0.5 ML 表面での酸素分子の解離吸着は直接解離過程で進むことが示されている<sup>1</sup>。この場合、高い運動エネルギーを持つ O<sub>2</sub> の方が早く飽和に達することが予想され、今回の実験結果も同様の傾向を示している。

Fig. 2 に酸素分子の照射量吸着量に対する Ru3d<sub>5/2</sub> の各ピーク成分の強度比を示す。O<sub>2</sub> 分子照射量 1.0×10<sup>17</sup> molecules cm<sup>-2</sup> 付近までの領域では、bulk 成分の強度比は減少傾向を示し、S<sub>1</sub>(20)と S<sub>1</sub>(30)の強度比は増加傾向を示している。その後、bulk の強度比は一定となり、S<sub>1</sub>(20)は減少傾向に転じている。また、S<sub>1</sub>(30)は単調に増加傾向を示している。各成分の強度比変化から S<sub>1</sub>(20)強度比が折り返す付近までは(2×2)-3O が形成し、その後は(1×1)-O が部分的に形成すると考察した。また、O<sub>2</sub> 照射量が 1.0×10<sup>18</sup> molecules cm<sup>-2</sup> 付近で酸素被覆率は飽和するが、飽和後も Ru3d<sub>5/2</sub> の各ピーク成分の変化が継続している。被覆率が飽和した後の表面では吸着酸素原子の移動が起きており、(1×1)-O が形成する傾向が継続していることが示唆される。この傾向は照射する O<sub>2</sub> 分子の運動エネルギーが高い方が顕著であり、このことから吸着酸素の移動は飛来する O<sub>2</sub> 分子の衝突により誘起されていると考察した。すなわち衝突する O<sub>2</sub> 分子の運動エネルギーと吸着酸素原子の間でエネルギー交換が起きていると考えられる。

【引用文献】

1. S. Takahashi et al., Chem. Phys. Lett., 433 (2006) 58; Surf. Sci. 601 (2007) 3809.
2. S. Lizzit et al., Phys. Rev. B, 63, 205419

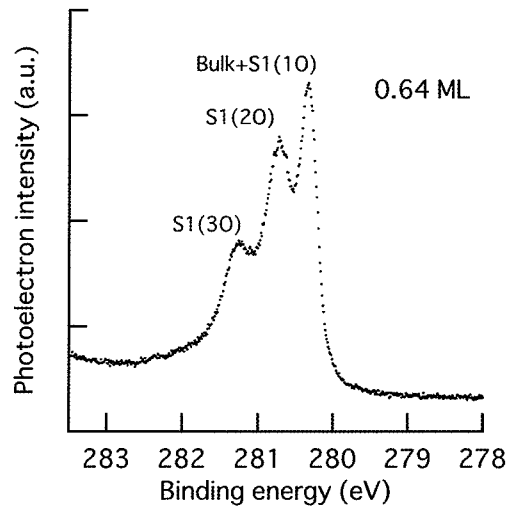


Fig. 1, Ru 3d<sub>5/2</sub> core level spectrum of Ru(0001) surface with oxygen coverage of about 0.64 ML.

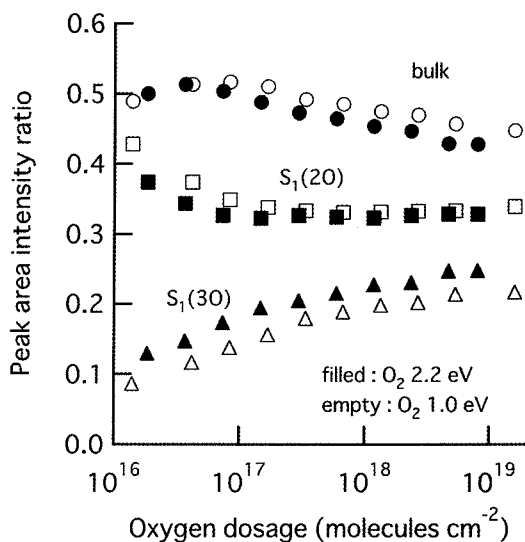
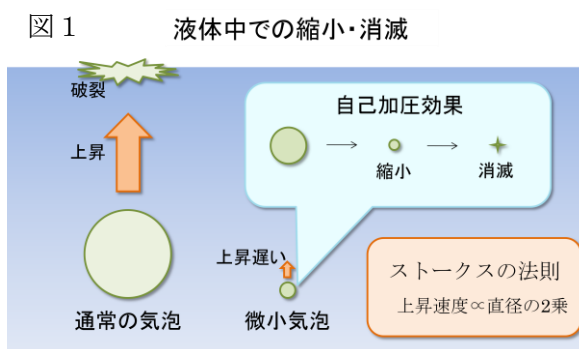


Fig. 2, Peak area intensity ratios of three surface components observed in Ru3d<sub>5/2</sub> core level spectra as a function of O<sub>2</sub> dosage.

## 分子動力学シミュレーションを用いた微小気泡内圧の解明

(東北大院理) ○高橋秀明 森田明弘

【序】近年、半径がマイクロメートル、ナノメートル単位の微小気泡が様々な分野で注目を集めているが、それは普段身の回りにあるマクロな気泡とは異なったいくつかの非常に興味深い性質をもつためである。その一つとして液体中での縮小・消滅がある。気泡が十分小さいとき、上昇速度は気泡直径の二乗に比例するというストークスの法則に従って上昇が遅くなり、また表面張力が気泡をより縮めようとする自己加圧効果が大きくなるためにこの性質が生じる。気泡が縮小・消滅する際、気泡内部圧力はこういった振る舞いを示すだろうか。気泡の内外圧差は気泡半径に反比例するという式(1)の Young-Laplace 式



$$p_{in} - p_{out} = \frac{2\gamma}{r} \quad \dots (1)$$

$p_{in}$ : 気泡内圧  $p_{out}$ : 気泡外圧  $\gamma$ : 表面張力  $r$ : 気泡半径

が一般的に知られており、これに従うと気泡が縮小して半径が限りなく0に近づくとき圧力差は無窮大ということになる。しかし、気泡が周囲の液体分子程度の大きさになるとマイクロな性質の影響が大きくなるためこの式は満たされなくなると予想される。本研究では実験での観測が難しい微小気泡内部の圧力を分子動力学(MD)シミュレーションにより探っていく。

【方法】シミュレーション中においても安定な微小気泡を生成したりその性質を調べたりすることは容易ではなく、これまでも様々な工夫がなされてきているが、今回は気泡を剛体球でモデル化することを試みる。系の圧力や気泡の大きさ、形状を自由に設定でき、また気泡と液体分子の弾性衝突による運動量変化から式(2)のビリアルを直接計算することで気泡内圧を明確に定義することができる。

$$p_{in} = \left\langle \frac{1}{3V} \sum \mathbf{r} \cdot \mathbf{F} \right\rangle \quad \dots (2)$$

$V$ : 気泡体積  $\sum \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}$ : ビリアル

計算を長時間安定して行うことのできるシンプレクティック形式をもつ能勢・ポアンカレおよびアンダーソンの方法によって定温定圧下で MD シミュレーションを行うプログラムを作成し、1atm、85Kでの液体 Ar に適用した。

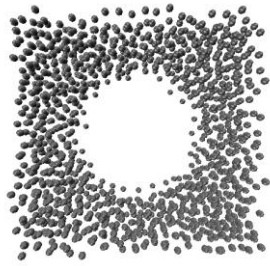


図2 気泡周りの Ar 分子のスナップショット

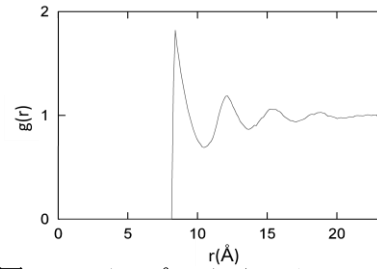


図3 半径 8Å の気泡の中心から見た Ar 分子の動径分布

【結果】気泡半径に対する気泡内圧は図4のようになった。図4中の実線は気泡外圧を 1atm、表面張力を  $2.024 \times 10^{-2} \text{N/m}$  としたときの Young-Laplace 式をプロットしたものである。気泡半径が 10Å より大きいところでは Young-Laplace 式を非常によく満たすが、それより小さいところでは少しずつ下方へずれていく。

3.5Å 付近で最大値およそ 900atm となり、これより半径が小さくなると急激に下がっていく。こういった振る舞いが見られるのは気泡半径が小さくなるにつれて液体分子の粒子性が顕になり、空孔の形成が比較的容易であることを意味している。内圧が極大値をとる半径 3.5Å の気泡は液体分子と同程度の大きさであり、このサイズ付近で空孔を形成する際に必要な自由エネルギーの様子が大きく異なってくるのがわかる。

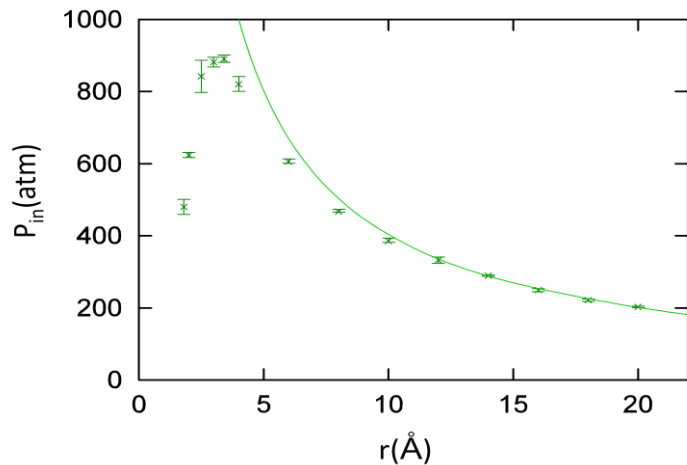


図4 気泡内圧の半径依存性

各点は MD の計算値。エラーバーも示す。  
実線は式 (1) に基づく予想値。

図4の実線における表面張力  $2.024 \times 10^{-2} \text{N/m}$  という値は図5のように気泡半径が十分大きいものの内部圧力から Young-Laplace 式を仮定して求めた値である。今回の結果の妥当性を確認するため、シミュレーションで用いた Ar における平面の気液界面を作成し、表面張力を計算した。平面気液界面の表面張力は  $(1.586 \pm 0.003) \times 10^{-2} \text{N/m}$  となり、今回の気泡モデルの表面張力  $(2.024 \pm 0.017) \times 10^{-2} \text{N/m}$  という値はこれに比べてやや大きくなっている。これは気泡が剛体であり界面の性質が異なることに起因すると考えられ、特に表面構造の緩和が制約されるため、気液界面の表面張力よりも大きくなるのが理解できる。この性質から今回の気泡内圧の結果は実際のものよりもやや大きな値をとっていることが予想できる。

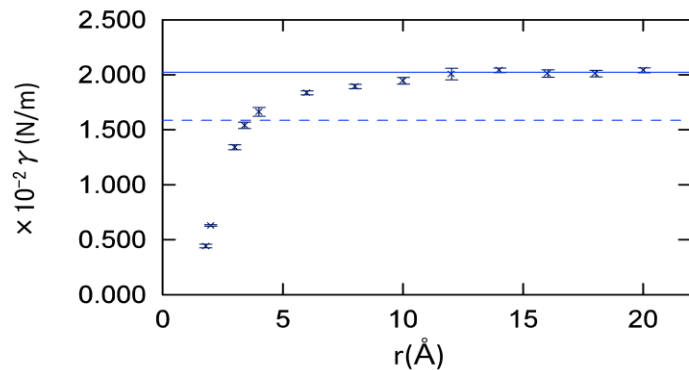


図5 表面張力の半径依存性

各点は MD の計算値。エラーバーも示す。  
実線は半径無限大での表面張力の漸近値。  
点線は平面気液界面での MD の計算値。

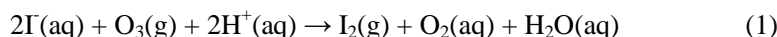


## 二酸化窒素とヨウ化物イオンの不均一反応によるヨウ素放出機構

(京大院工<sup>1</sup>, 東京学芸大教育<sup>2</sup>, 広島市大情報科学<sup>3</sup>, 地球研<sup>4</sup>)○藪下彰啓<sup>1</sup>, 中野幸夫<sup>2</sup>, 定森健悟<sup>3</sup>, 石渡孝<sup>3</sup>, 川崎昌博<sup>4</sup>

【序】塩素分子は、大気中でオゾン (O<sub>3</sub>) と反応して一酸化塩素 (ClO) を生成し、大気オゾン を触媒的に減少させることが、成層圏オゾン破壊においてよく知られている。一方、対流圏では一酸化ヨウ素ラジカル(IO)と対流圏オゾンの反応が、地球大気酸化能を減少させている。ここで、対流圏の IO(g)は、海洋沿岸部における海藻やバクテリアからの生物学的放出される揮発性有機ハロゲン化合物 (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> など) の光分解によって生成した I 原子が O<sub>3</sub>(g) と反応して生成される。海藻類は沿岸部にしか生息しないため、IO 放出は沿岸部に限定された現象であるとされていたが、近年、大洋での海洋境界層で IO(g) と I<sub>2</sub>(g) が観測された。

これまでの研究で、この未知の生成経路については、O<sub>3</sub>(g) とヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>) が気液界面で反応し、IOO<sup>-</sup> と HOI の反応中間体を經由して IO(g) と I<sub>2</sub>(g) を気相へ放出する反応機構を報告した<sup>1)</sup>。



本研究では、I<sub>2</sub>(g) 生成経路の候補として、二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) と海洋中の溶存物質である I<sup>-</sup>(aq) の不均一反応によるヨウ素の生成経路と、その反応機構を明らかにしたので報告する。



【実験】 気液界面不均一反応の研究用キャビティーリングダウン分光 (CRDS) 装置を、図 1 に示す<sup>1)</sup>。NaI(0.5-100 mM) 水溶液をセル内に注ぎこんだ後、NO<sub>2</sub>(3.2×10<sup>13</sup> - 3.2×10<sup>14</sup> molecules cm<sup>-3</sup>) を 1000 sccm で流す。このとき、セル内の全圧は 100 torr である。I<sup>-</sup>(aq) と NO<sub>2</sub>(g) の反応により気相中に放出された I<sub>2</sub>(g) を、CRDS により測定した。

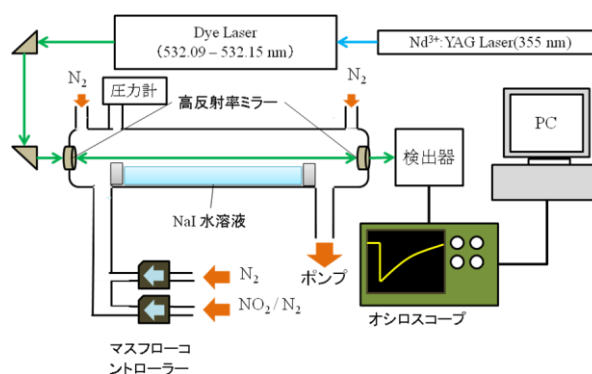


図1 気液界面反応研究用キャビティーリングダウン分光システムの模式図

【結果】NO<sub>2</sub>(g)(1.62×10<sup>14</sup> molecules cm<sup>-3</sup>) を NaI(2.5 mM) 水溶液にフローしたときの吸収スペクトルを図 1 (a) に示す。図 1 (b) はヨウ素の結晶を用いて I<sub>2</sub>(g)(4.3×10<sup>12</sup> molecules cm<sup>-3</sup>) のみを導入して測定したスペクトルである。両者を比較することにより、NO<sub>2</sub>(g) と NaI 水溶液の反応により I<sub>2</sub>(g) が生成したことは明白である。

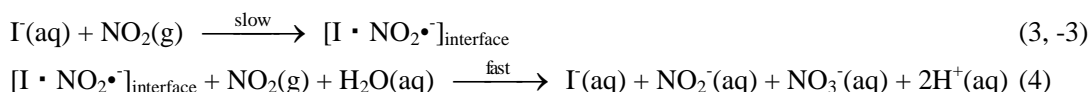
NaI 水溶液の pH を変えて同様の実験を行った。pH=1.4, 5.9, 13.1 の NaI 水溶液を用いて実験を行うと、I<sub>2</sub>(g) の濃度はそれぞれ、1.7×10<sup>12</sup> molecules cm<sup>-3</sup> (pH=1.4), 1.2×10<sup>12</sup> (pH=5.9), ~0 (pH=13.1)

となった。つまり、酸性度が高いほど  $I_2(g)$  を生成するが、アルカリ性条件下になると、 $I_2(g)$  を生成しない事が明らかとなった。

$I_2(g)$  生成量の  $NO_2(g)$  濃度依存性を測定した。pH=7 の NaI (2.5 mM) 水溶液に、 $NO_2(g)$  の濃度を  $(0.3 - 3.2) \times 10^{14}$  molecules  $cm^{-3}$  まで変化させて暴露し、 $I_2(g)$  濃度を測定した。その結果、 $I_2(g)$  濃度は  $NO_2(g)$  濃度に対して一次的に増加する事がわかった。また、 $I_2(g)$  は  $NO_2(g)$  を溶液に暴露した直後すぐに生成した。

【考察】本実験において、 $I^-(aq)$  を酸化して  $I_2(g)$  を生成させることのできる分子として、溶存酸素 ( $O_2(aq)$ ) と亜硝酸 ( $HONO(aq)$ ) が考えられる。しかしながら、 $O_2(aq)$  と  $I^-$  の反応は遅いため、 $NO_2(g)$  を暴露した直後に  $I_2(g)$  は生成しない<sup>2)</sup>。一方、 $HONO(aq)$  とは素早く反応して、 $I_2$  を生成することが知られている<sup>3)</sup>。

$HONO(aq)$  は、酸性条件下で  $H_2O$  と  $NO_2(g)$  の反応により生成することが知られているが、この反応は非常に遅い。しかし、純水微粒子と  $NO_2(g)$  の反応は非常に遅いが、少量のハロゲン化物イオン ( $X^-$ ) を含む水微粒子では非常に早くなり、 $NO_2(g)$  の取り込み係数が 100 倍も増加することが報告されている<sup>4)</sup>。また、ハロゲン化物イオンを含む場合の  $NO_3^-(aq)$  の生成は、 $NO_2(g)$  濃度に対して一次的に増加する。これらの原因は、ハロゲンイオンの求核性により、気液界面に中間体  $[X \cdot NO_2 \cdot]$  が生成するからである。



まとめると、図3に示した反応機構により  $I_2(g)$  や  $I_2(aq)$  が生成したと考えられる。

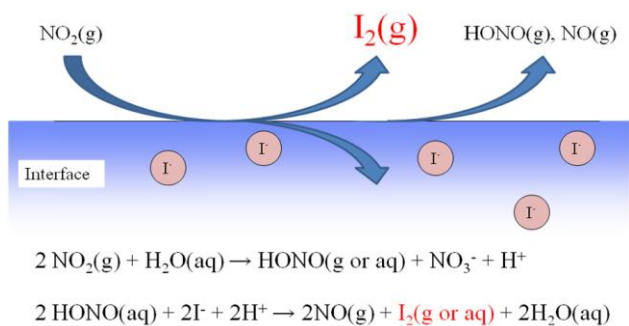


図3  $NO_2(g)$  と  $I^-(aq)$  の反応により  $I_2(g)$  や  $I_2(aq)$  が放出される

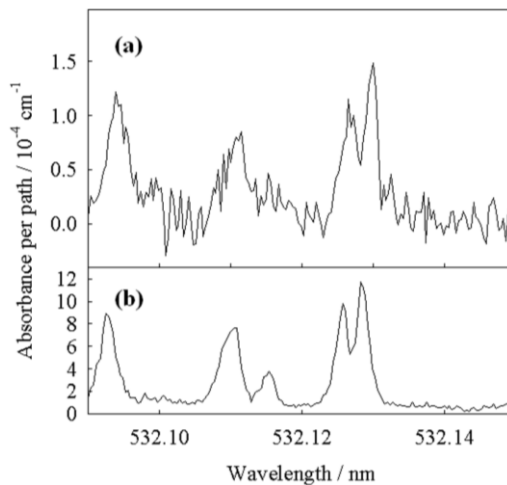


図2 (a)  $NO_2(g)$  と NaI 水溶液の反応により生成した  $I_2(g)$  の吸収スペクトル。(b) ヨウ素の結晶を用いて測定した  $I_2(g)$  の吸収スペクトル

#### 【参考文献】

- 1) Y. Sakamoto, A. Yabushita, M. Kawasaki, S. Enami, *J. Phys. Chem. A* **113**, 7707 (2009)
- 2) A. B. Couto, D. C. de Souza, E. R. Sartori, P. Jacob, D. Klockow, E. A. Neves, *Anal. Lett.*, **39**, 2763 (2006)
- 3) M. Kimura, M. Sato, T. Murase, K. Tukahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2900 (1993)
- 4) A. Yabushita, S. Enami, Y. Sakamoto, M. Kawasaki, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 4844 (2009)

## 水表面での分子内・分子間振動カップリングの SFG スペクトルへの影響

(東北大院・理<sup>1</sup>, 理研田原分子分光<sup>2</sup>) ○李 徳冠<sup>1</sup>, 石山 達也<sup>1</sup>, 二本柳 聡<sup>2</sup>,  
山口 祥一<sup>2</sup>, 田原 太平<sup>2</sup>, 森田 明弘<sup>1</sup>

【序】SFG (和周波発生)とは、異なる2種類の光を照射したときにそれぞれの和となる振動数をもつ光が発生する現象であり、2次の非線形光学過程の一つである。反転対称性が破れている系で発生することから、界面の構造解析の手法として SFG 分光法が用いられている。可視光-赤外光の組み合わせの SFG 分光法は多くの界面に適用されており、水表面もまたその一つである。従来の SFG 分光法では2次の非線形感受率  $\chi^{(2)}$  の絶対値2乗に比例した強度のスペクトルを得ていたが、近年、phase-sensitive SFG という新たな手法によって  $\chi^{(2)}$  の位相の情報が直接得られるようになった。 $\chi^{(2)}$  の位相、特に imaginary part ( $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ ) の符号は分子の双極子モーメントの方向を反映するとされている。

水表面において phase-sensitive SFG による測定が行われており、図1が OH の伸縮振動の領域における  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  の結果である<sup>[1]</sup>。図から、 $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  には三つの部分が見て取れる。第一に 3000–3200 $\text{cm}^{-1}$  に見られる正の部分、第二に 3200–3600 $\text{cm}^{-1}$  に広がる負の部分、第三に 3700 $\text{cm}^{-1}$  に見られる正のピークである。この内、第二の部分は界面の下で水素結合をした OH によるもの、第三のピークは dangling OH (free OH) と呼ばれる、気相側へ飛び出した OH によるものだということが分かっている。第一の正の部分は界面近くで水素結合を形成しながら双極子モーメントを気相側へ向ける OH があることを示している。今までの理論計算からはこのことを説明できる分子配向は明らかにできなかったが、我々は問題の部分を水素結合した水分子間で起こる異方性の分極相互作用によるものと解明し、MD (分子動力学) シミュレーションによる実験の再現にも成功した<sup>[2],[3]</sup>。

実験では重水素置換された水表面での測定が行われており、同様に低波数側に正の部分が表れている<sup>[4]</sup>。純水の系では水分子による分子内・分子間の振動カップリングがスペクトルに影響を及ぼしている可能性も考えられるが、重水素置換を行った系であれば振動カップリングの影響を消せると考えられる。対して、我々が唱える異方性の分極相互作用の機構は分子間の配向による相互作用であるため、重水素置換された系であっても問題なく働くはずである。この研究では重水素置換された水表面の系での MD シミュレーションを行い、振動カップリングの SFG スペクトルへの影響の有無の検証を行った。

【MD シミュレーション】SFG スペクトルの計算には双極子モーメントや分極率の変化を表

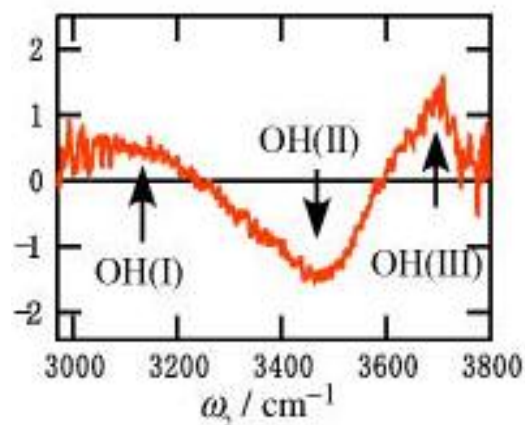


図1.水表面における  $\text{Im}[\chi_{\text{ssp}}^{(2)}$  の測定結果<sup>[1]</sup>

すことが必要となる。そのため、水分子のモデルには flexible かつ polarizable な性質をもつ Point Dipole モデルを使用した<sup>[5]</sup>。重水素置換については、(1)D<sub>2</sub>O 分子 500 個、HDO 分子 50 個を混合した系でシミュレーションを行った。また、比較として(2)H<sub>2</sub>O 分子 500 個、HDO 分子 50 個の純水に近い系のシミュレーションも行った。

【結果】

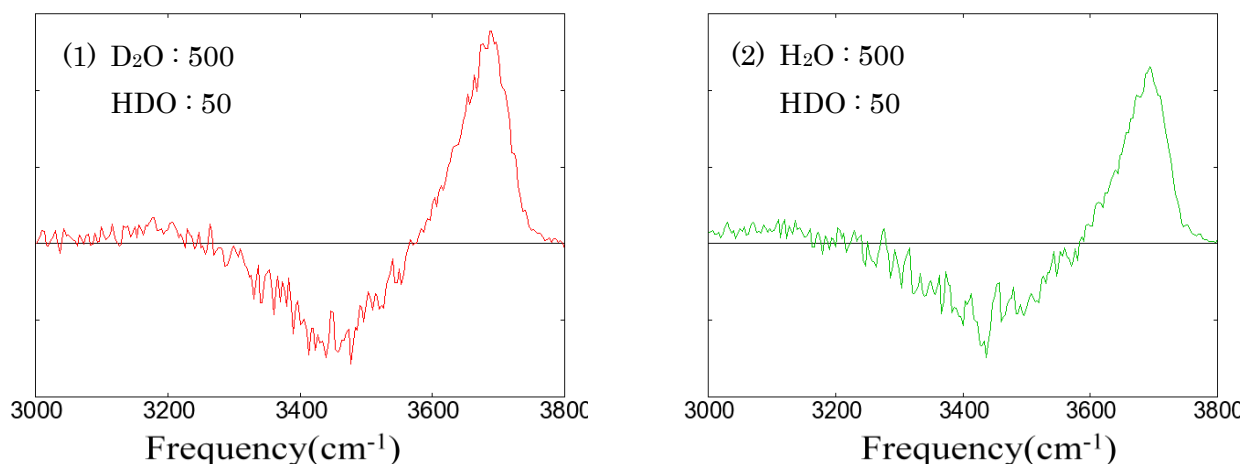


図 2.  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  の計算結果(OH 振動領域)

図 2 は上記の二つの条件で行ったシミュレーションによる、OH 伸縮振動領域での  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  の計算結果である。強度は H の存在比でスケールし直してある。比較してみると、二つのスペクトルの大まかな特徴が一致していることが見て取れる。特に  $3000-3200\text{cm}^{-1}$  の部分は両者共に正の値が表れている。今、二つのスペクトルの違いは振動カップリングの影響の有無と考えているため、どちらにも表れた  $3000-3200\text{cm}^{-1}$  の正の部分は振動カップリングではなく異方性の分極相互作用が支配的に影響を及ぼしているとみなせる。

異方性の分極相互作用の機構の詳細については当日発表する。

【謝辞】 本研究の数値計算は次世代スーパーコンピュータプロジェクトの支援の下で、筑波大 T2K 計算機で行われた。

参考文献

- [1] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, 130, 204704(2009)
- [2] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* 113, 16299 (2009)
- [3] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* 131, 244714 (2009).
- [4] C. S. Tian and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2790 (2009)
- [5] T. Ishiyama and A. Motrita, *J. Phys. Chem. C* 111, 721(2007)