

1P-026

2次元赤外分光法による水溶液中での金属錯体の溶媒和ダイナミクス

(神戸大分子フォト¹, 神戸大院理²) 太田 薫¹, 相川 京子², 富永 圭介^{1,2}

Solvation Dynamics of Metal Complexes in Water Studied by Two-Dimensional Infrared Spectroscopy

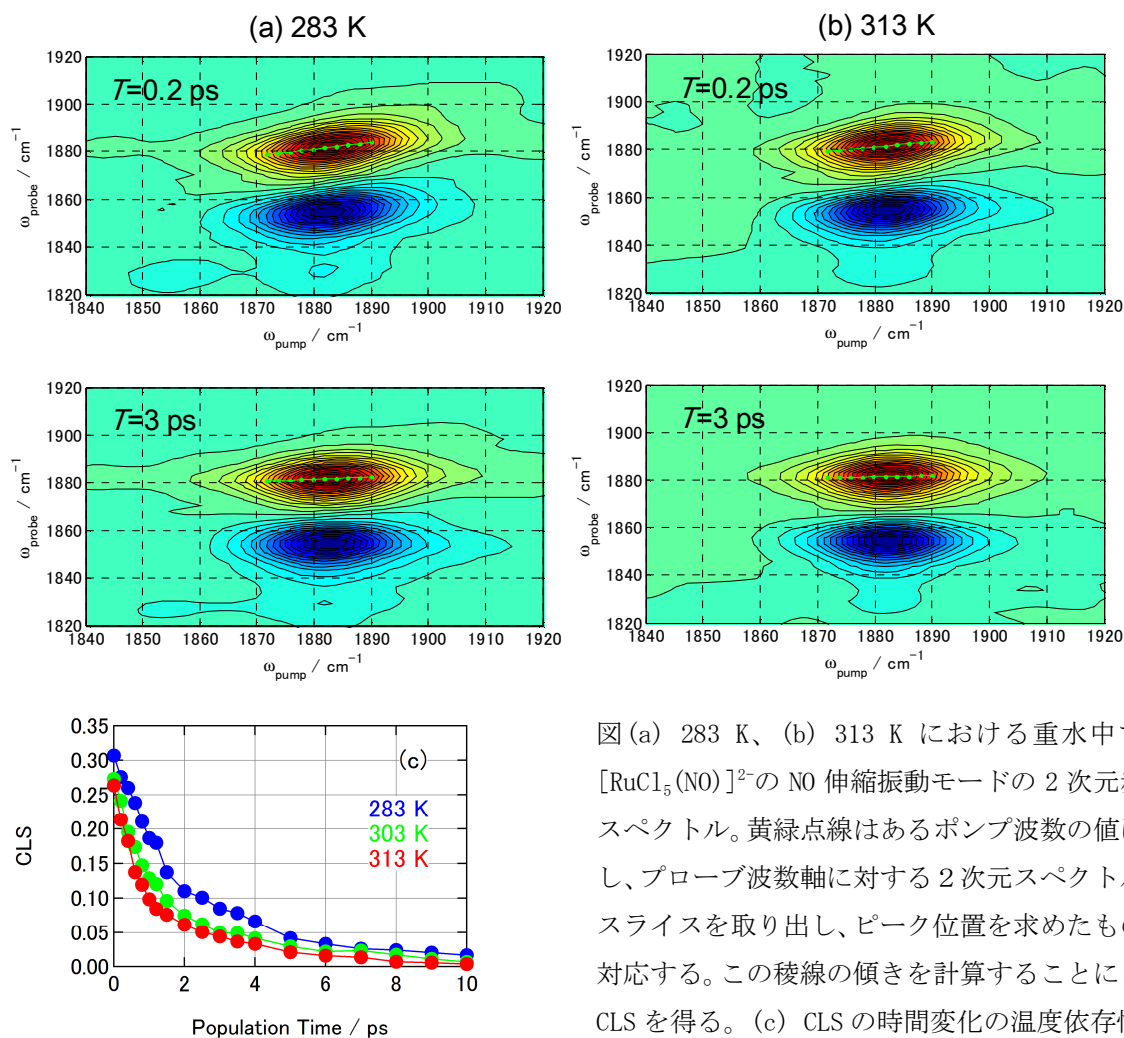
(Kobe Univ.) Kaoru Ohta¹, Kyoko Aikawa², Keisuke Tominaga^{1,2}

[序] 近年、時間分解赤外分光法により、水溶液中での水素結合ダイナミクスについての研究が盛んに行われている。このような実験では、水素結合の強度に敏感な振動モードのスペクトル変化を実時間でモニターすることにより、3次元に広がった水素結合ネットワークの構造ダイナミクスに関する詳細な知見を得ることができる。これまでの研究では、同位体置換を利用した希釈水溶液 (D_2O 中の HOD や H_2O 中の HOD) の OH、OD 伸縮振動モードを対象にした実験が数多く行われてきた。このような系だけではなく、水溶液中に存在する溶質分子周りの構造揺らぎを調べることは、溶液中で起こる化学反応や様々な緩和過程を分子レベルで理解するうえで、非常に重要であると考えられる。本研究では、振動ダイナミクスを通して観た水溶液中での溶媒和ダイナミクスを詳細に検討するため、 $[RuCl_5(NO)]^{2-}$ の NO 伸縮振動モードの 2次元赤外スペクトルを測定し、振動数の揺らぎの大きさや速さ (相関関数の減衰) についての詳細な知見を得ることを目的とした。

[実験] ポンププローブ法をベースとした 2次元赤外分光法の計測系により、重水中での $[RuCl_5(NO)]^{2-}$ の NO 伸縮振動モードの 2次元赤外スペクトルの時間変化を測定した。赤外パルス光の中心波数は NO 伸縮振動モードの吸収ピーク付近の 1880 cm^{-1} とした。2次元赤外スペクトルの測定では、赤外パルス光をまず 3つに分け、そのうち 2つをポンプ光、残りをプローブ光とした。2つのポンプ光は光学遅延路に通した後、ビームスプリッターで再び同軸に重ねた。同軸にしたポンプ光とプローブ光はサンプル位置で交差させる。透過したプローブ光を分光器に導入し、マルチチャンネル赤外検出器で強度変化を測定した。ここで 2つのポンプ光間の遅延時間をコヒーレンスタイム (τ)、2番目のポンプ光とプローブ光の遅延時間をポピュレーションタイム (T) と定義する。実験では、ある特定のポピュレーションタイムに対して、コヒーレンスタイムをスキャンしながら、プローブ光の強度変化をモニターした。この信号を時間領域から波数領域にフーリエ変換することにより、2次元赤外スペクトルを得た。

[結果と考察] 昨年度の討論会において、水溶液中での $[RuCl_5(NO)]^{2-}$ の NO 伸縮振動モードの吸収スペクトルの温度依存性、振動エネルギー緩和、配向緩和ダイナミクスについて報告した。重水中での NO 伸縮振動モードの吸収ピークの中心波数は 1882 cm^{-1} で $283\text{--}313\text{ K}$ の範囲内で顕著な温度依存性が見られなかった。また、振動エネルギー緩和の特定数は 30 ピコ秒程度であった。この分子では振動緩和過程の時間スケールが長いため、2次元スペクトルの測

定において、ダイナミックレンジが広くとれ、比較的遅い振動数揺らぎの大きさや速さについての情報を得ることができると期待される。図に異なる温度での2次元赤外スペクトルの結果を示す。観測された信号では、通常の赤外過渡吸収スペクトルの場合と同様に、 $v=1-2$ 遷移の寄与が非調和性のため、 $v=0-1$ 遷移に比べて 25 cm^{-1} ほど低波数側に現れている。ポピュレーションタイムが 0.2 ピコ秒では、2次元赤外スペクトルは対角方向に傾いているが、 3 ピコ秒ではその傾きが小さくなっていることがわかる。この対角方向への傾きは不均一性の大きさを表し、その結果を詳しく解析することにより、振動数の揺らぎの相関関数に関する情報を得ることができる。スペクトル形状の傾きは Center line slope (CLS) を使って、定量化した (図 c)。実験結果から $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ 周りの溶媒和環境の変化が $1-2$ ピコ秒で起こっていることが分かった。また、 283 K から 313 K へと温度が高くなるにつれ、CLS の値が小さくなり、減衰が速くなっていることが分かる。 H_2O 中の HOD の OD 伸縮振動モードにおける2次元赤外スペクトルの温度依存性の結果においても同様な振る舞いが見られており、溶媒和ダイナミクスの時間変化が水分子の水素結合ダイナミクスによって支配されていることを示唆している。¹⁾ 発表では、2次元赤外スペクトルの解析やこれまでの水溶液中での単純なイオン分子の結果と合わせて、振動数の揺らぎのメカニズムについて、詳しく議論したい。



図(a) 283 K 、(b) 313 K における重水中での $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ の NO 伸縮振動モードの2次元赤外スペクトル。黄緑点線はあるポンプ波数の値に対し、プローブ波数軸に対する2次元スペクトルのスライスを取り出し、ピーク位置を求めたものに対応する。この稜線の傾きを計算することにより CLS を得る。(c) CLS の時間変化の温度依存性

[文献] 1) R. A. Nicodemus *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 5604-5616 (2011)

長鎖を持つイミダゾリウム系イオン液体と二酸化炭素混合系のゆらぎ

(千葉大院・融合科学) 森田 剛, 牛尾 将義, 西川 恵子

Fluctuation of imidazolium-based ionic liquid with long alkyl chain and carbon dioxide mixtures

(Chiba Univ.) Takeshi Morita, Masayoshi Ushio, and Keiko Nishikawa

【序】 イオン液体は加圧下において CO_2 を極めて多量に物理吸蔵する[1]。例えば図1に示す代表的なイオン液体のひとつ $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ では, CO_2 モル分率で 0.7 以上に達する。さらに, CO_2 を高選択に吸蔵し, アルゴンや窒素など空気の主成分ガスは吸蔵しない[2]。

この CO_2 吸蔵メカニズムは, 当初, アニオンのフッ素原子とのルイス酸塩基的な相互作用によるとされた。しかし, 赤外分光測定[3]からはフッ素原子との相互作用が必須である証拠は示されず, Brønsted 酸塩基的作用であるとの報告もある[4]。また, NMR や X 線広角散乱法, 統計力学的シミュレーションなどの研究も行われており, 近距離相互作用に焦点を当てた評価や, 熱力学的なヘンリー一定数や溶解エンタルピー[2], 断熱圧縮率[5]の物性値も測定されている。

我々は, ゆらぎの立場から吸蔵機構の特性解明に関し取り組みを続けている。現在までに, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ や $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ は吸蔵過程で, イオン液体そのものの液体構造にほとんどゆらぎを生じないことを小角 X 線散乱(SAXS)測定から明らかとしている[6,7]。一方で, 有意な圧力依存性も観測され, CO_2 溶解度の増加率との相関があることが分かってきた。

出水らは, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4] - \text{CO}_2$ 系において, SAXS プロファイルの中角領域に現れるピークに注目し, 10 MPa までの吸蔵過程におけるイオン液体構造の変化を測定し, イオン液体構造に吸蔵過程での大きな変化がないことを報告している[5]。本研究では, イミダゾリウム系イオン液体のアルキル鎖の伸長による変化に注目して, 特に, 散乱角ゼロへの外挿値から議論されるイオン液体のメソスケール領域でのゆらぎ構造の変化に焦点を絞り, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 系の SAXS 測定により, 常圧から 20 MPa までの圧力域で検討を行った。

【実験】 SAXS 測定は, 高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory にある BL-6A にて行った。吸収補正に大きく影響する X 線吸収係数は, 開発した *in situ* 測定装置[8]を用い同時測定にて取得した。等温条件下 40 °C にて, CO_2 圧力を常圧から 20 MPa(0.10, 5.16, 10.24, 15.30, 及び, 20.34 MPa)で $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ に吸蔵し, イオン液体相の SAXS 強度を測定した。小角分解能を維持したまま, より広角域のシグナルが解析において重要なため, 光学系を独自にオフセットし, 検出器にはイメージングプレートを用いた。

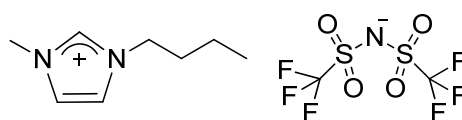


図1 CO_2 吸蔵量の多い代表的なイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ と略記)

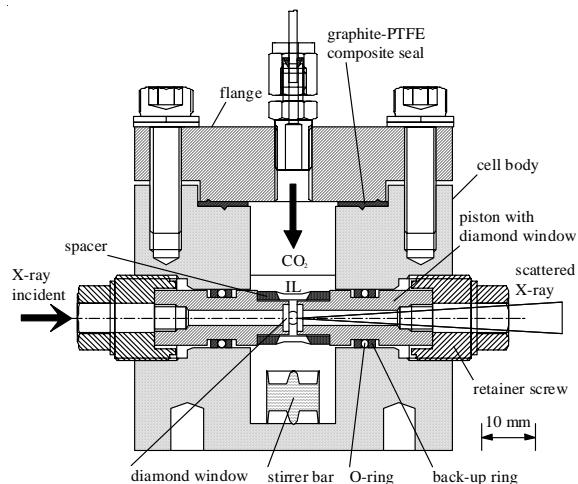


図2 チタン製高圧セル

露光時間は 300 秒とし、平衡状態までの安定化時間は 120 分程度とし、その確認は X 線吸収測定により行った。得られた SAXS シグナルから散乱角ゼロにおける散乱強度 $I(0)$ を求めた。本系の SAXS 測定には試料長の精確な設定が必要であり、本体材質には熱膨張係数の小さなチタンを用い、ダイヤモンド窓間にはチタン製のスペーサーをセットすることで、温度と圧力変化による試料長の変化を抑制したセル[7]を用い測定した。

【結果と考察】 図 3 に $[C_8mim][NTf_2]-CO_2$ 系の SAXS プロファイルを示す。カチオンとアニオンの電子密度の関係から、主に、アニオンのメソスケールにおける構造変化をとらえていると考えられる。特徴的な点は、5.16 MPa において、散乱パラメータ $s = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ 付近でのピークは高くなっている一方で、小角部での散乱強度はわずかに減少している。 $[C_4mim][NTf_2]$ 系では、この圧力域で増加を示していた。さらに圧力が上昇すると、20.34 MPa まで小角部を含め散乱強度は増加した。

CO_2 溶解度は、常圧から 5 MPa 程度で急激に増大し、10 MPa 程度でほぼ飽和して、高压域では大きく増加しない[2]。また、本系の溶液密度は、常圧から 10 MPa 程度までは CO_2 吸蔵により減少し、これより高压側で増加に転ずる。以上から、5 MPa での小角部での散乱強度の減少は、 CO_2 吸蔵による電子密度コントラストの減少が、イオン液体構造のゆらぎの増加の寄与を上回った結果と考えられる。また、10 MPa 以上の高压側での上昇は、電子密度の増大が主因と解釈される。

図 4 に算出した $I(0)$ の圧力依存性を、比較のため、他のイオン液体と分子性液体のメタノールとともに示す。メタノールは、 CO_2 溶解により大きく $I(0)$ を増加させており、イオン液体の 10 MPa 程度までの圧力域との挙動には大きな相違が見られ、メタノールと CO_2 が混合されていることが分かる。一方、イオン液体の内、 $[C_8mim][NTf_2]$ 系のみが 5 MPa の圧力域で常圧から減少している。 $[C_8mim][NTf_2]$ 系が図 4 で比較されているイオン液体中で最も CO_2 溶解度が高く、吸蔵する場を元のイオン液体構造において大きく有する特性が溶解度上昇に有利であることを示唆していると考えられる。

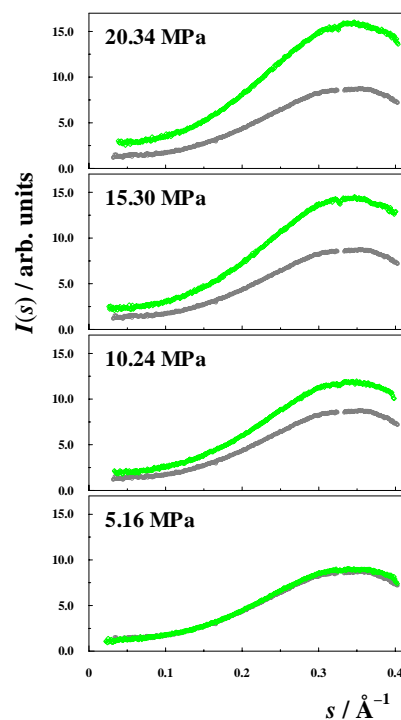


図 3 SAXS プロファイルの圧力依存性

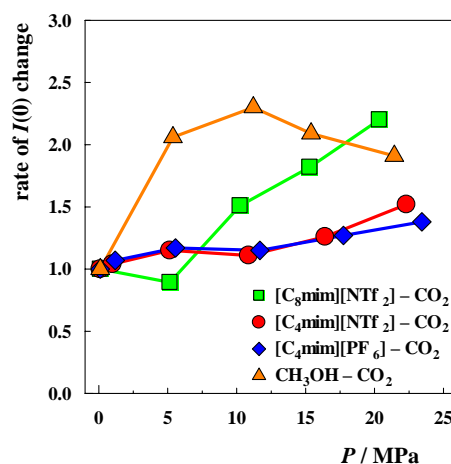


図 4 規格化した $I(0)$ の圧力依存性

参考文献

- [1] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, and J. F. Brennecke: Nature **399** (1999) 28. [2] J. L. Anthony, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke: J. Phys. Chem. B **106** (2002) 7315. [3] T. Seki, J.-D. Grunwaldt, and A. Baiker: J. Phys. Chem. B **113** (2009) 114. [4] D. Kodama, M. Kanakubo, M. Kokubo, T. Ono, H. Kawanami, T. Yokoyama, H. Nanjo, and M. Kato: J. Supercrit. Fluids, **52** (2010) 189. [5] M. Demizu, M. Harada, K. Saijo, M. Terazima, and Y. Kimura: Bull. Chem. Soc. Jpn. **84** (2011) 70. [6] T. Morita, K. Kanoh, and K. Nishikawa, 3rd Congress on Ionic Liquids (2009). [7] T. Morita, M. Ushio, K. Kanoh, E. Tanaka, and K. Nishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 076703. [8] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi, and K. Nishikawa: J. Appl. Crystallogr. **40** (2007) 791.

**イオンによる水の液体構造変化：
近赤外分光法によるホフマイスターシリーズの機構検討**
(東農工大・農) 福原 亘治, 内田 考哉, 吉村 季織, 高柳 正夫

**Variation of liquid structure of water on dissolution of ions:
Investigation of Hofmeister series by near-infrared spectroscopy**
(Tokyo Univ. Agricult. & Technol.)

Koji FUKUHARA, Naruya UCHIDA, Norio YOSHIMURA, Masao TAKAYANAGI

【諸言】ホフマイスターシリーズとは、タンパク質を塩析させる能力が大きな順番にイオンを並べた列であり、離液系列とも呼ばれる。陰イオン、陽イオン（一価）のそれぞれについて、
 $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^-$



という順番が提示されている¹⁾。系列の左方のイオンは、タンパク質に対してより大きな塩析能力を持つ。右方のイオンは塩析能力が小さく、塩溶効果を持つとも言われている。イオンの種類により塩析の能力が異なる理由として、①溶けているイオンの種類によって水の液体構造が変化する、②イオンの種類によってタンパク質との相互作用が異なる、という二つの考え方があって、どちらが正しいかは明確になっていない。そこで本研究では、塩を溶かすことで水の水素結合がどのように変化するかを近赤外分光法により調べた。水の近赤外吸収スペクトルには、水素結合した OH と水素結合していない OH による吸収の双方が観測される。塩を溶かしたときに、これらの吸収がどのように変化するかを調べることにより、種々のイオンがそれぞれ水の液体構造をどのように変化させるかについての情報を得ることを目指した。

【実験】近赤外吸収スペクトルは、近赤外分光光度計（BRUKER, MPA, 分解能 8 cm^{-1} , 積算 32 回）により、光路長 1 mm のキャップ付き石英セルを用いて測定した。試料の温度（室温～70℃）は、分光計が内蔵する温度調節器により一定とした。

陰イオン、陽イオンの効果をそれぞれ調べるために、陽イオンが共通の塩〔炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、塩化ナトリウム (NaCl)、ヨウ化ナトリウム (NaI)、チオシアン酸ナトリウム (NaSCN) など] および陰イオンが共通の塩〔硝酸リチウム (LiNO_3)、硝酸ナトリウム (NaNO_3)、硝酸カリウム (KNO_3)、硝酸ルビジウム (RbNO_3)、硝酸セシウム (CsNO_3) など] をさまざまな濃度の水溶液〔イオン交換水 ($3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上) を使用〕として、近赤外吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】図 1 に、純水の OH 伸縮振動の倍音領域の近赤外吸収スペクトルの温度変化を示した。温度を上昇させると、低波数側の水素結合した OH によるバンド強度が減少し、低波数側の水素結合した OH によるバンド強度が増大する。液体の水には、水素結合をしていない水分子から、最大 4 つの水素結合をした水分子まで、多種多様な水素結合をした水分子が存在する²⁾。しかし近赤外吸収スペクトルの温度変

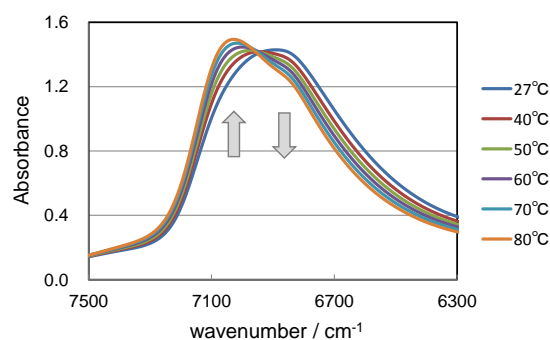


図 1 水の近赤外吸収スペクトルの温度変化

化を見る限りでは、等吸収点が観測されることから考えて、水中の分子種を大きく2種（おそらく、水素結合した水分子としていない水分子の2種）に分けることが可能である。水中に2種の分子種しか存在しないとは考えられないが、例えば温度を変化させても多様な水素結合をした水の存在比が常にほぼ一定であると仮定すれば、この変化を説明することは可能である。しかし、そのこの仮定の正否に関する直接的な証拠は示されていない。

図2に、さまざまな濃度の炭酸ナトリウム水溶液とチオシアン酸ナトリウム水溶液の近赤外吸収スペクトルを重ねて示した。塩を溶かすことによる水の密度変化の補正をしていないので、吸収強度が濃度により変化している。強度の変化と共に、極大波数が変化することが見られた。炭酸ナトリウム〔図2(a)〕では、塩を溶かすにしたがって、吸収極大が低波数にシフトした。これは、水分子の水素結合が進んだことを示している。一方、チオシアン酸ナトリウム〔図2(b)〕では、濃度の増加に伴い吸収極大が高波数にシフトした。これは、水の水素結合の切断が進み、水素結合していない（あるいは水素結合の程度が低い）水分子が増加したことを示している。この要旨の冒頭に示したホフマイスターシリーズの左方のイオンは水を構造化（水素結合を増進）し、右方のイオンは自由水を増やす（水素結合を切断する）性質を持つといわれている。

今回測定した近赤外吸収スペクトルは、このことを支持している。すなわち、炭酸ナトリウム以外にも、ホフマイスターシリーズ左方にある陰イオンを含む硫酸ナトリウムなどを溶かすと水の吸収バンドは低波数にシフトし、右方にある陰イオンを含むヨウ化ナトリウムなどを溶かすと高波数にシフトすることが見出された。このように、塩を溶かすことにより液体の水のなかの水素結合の様子が変化することが、近赤外吸収スペクトルの測定により明確に示された。また、塩を溶かしたときと温度を変化させたときで水の吸収スペクトルの変化の様子が異なることから、水の吸収スペクトルが3つ以上の成分からなることもわかる。

図3は、種々の塩を溶かした水溶液について80°Cで測定した近赤外吸収スペクトルである。異なる塩を溶かしても吸収極大波数が大きく変化しないことが見出された。この結果は、塩の種類によってスペクトルがシフトする低温(27°C)での測定結果と対照的である。80°Cでは、多くの水分子が水素結合をしていない。測定結果は、水素結合をしていない水分子に対するイオンの効果が大きくないことを示していると考えられる。しかし、詳細に見ると80°Cでも溶かす塩の種類によってわずかの吸収極大波数がシフトをしていることがわかった。その原因（例えばイオンと水分子の直接の相互作用）についての考察がさらに必要である。

1) Y. Zhang, P. S. Cremer, *Current Opinion in Chem. Biol.* **10**, 658 (2006). 2) H. Maeda, Y. Ozaki, M. Tanaka, N. Hayashi, T. Kojima, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **3**, 191 (1995).

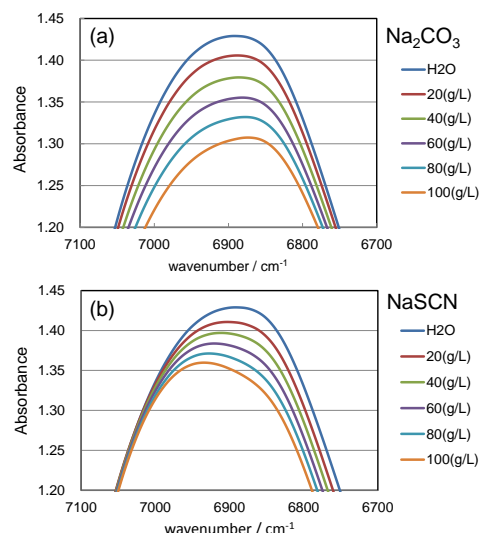


図2 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) とチオシアン酸ナトリウム (NaSCN) の水溶液の近赤外吸収スペクトル (27°C)

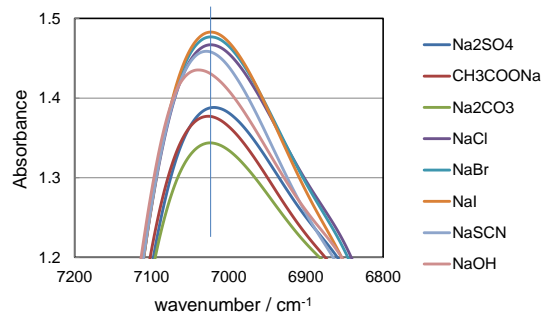


図3 種々の塩の水溶液の近赤外吸収スペクトル (1 mol L⁻¹, 80°C)

1P-029

蛍光相関分光法を用いた金ナノ粒子近傍の局所温度計測

(阪大院基礎工・極量セ) 山内 宏昭, 伊都 将司, 宮坂 博

Local Temperature Measurement in the vicinity of Gold Nanoparticles using Fluorescence Correlation Spectroscopy

(Osaka Univ.) YAMAUCHI Hiroaki, ITO Syoji, MIYASAKA Hiroshi

【序】金属ナノ構造中の電子と光子とが強く結合した局在プラズモン共鳴により、金属ナノギャップ等のナノ構造の特定の場所に非常に強い電場が発生する。この極度に増強された光電場を用いることで、一般的には高強度レーザー光照射下でのみ起こる現象が微弱光照射条件下でも誘起できると期待され、高感度検出や光反応増幅、光マニピュレーション等への応用的観点からも注目を集めている。しかし、光照射下の金属ナノ構造近傍では電場増強が誘起されると同時に必ず熱が発生する。したがって、局在プラズモン共鳴による増強電場により誘起される新規現象のメカニズムを解明するためには、電場増強効果と熱効果を明確に区別する必要がある。そこで本研究では、これまでに我々が開発した蛍光相関分光法(FCS)による溶液中局所温度測定法[1]を用い、局在プラズモン共鳴光照射下の金ナノ粒子近傍における温度上昇を定量的に評価した。

【実験】FCSでは顕微鏡下で回折限界程度まで励起光を集光し、この集光領域内の希薄蛍光色素溶液からの蛍光を共焦点配置した光検出系により取得する。本実験ではFCSのプロブ分子としてローダミン123を用い、波長488 nmのCWレーザー光で励起した。共焦点条件を得るために直径40 μm のピンホールを顕微鏡のサイドポートに配置し、色素からの蛍光はアバランシェフォトダイオードで検出した。得られた蛍光強度の自己相関解析から、蛍光分子の並進拡散係数を求め、並進拡散係数と溶媒の温度-粘度校正曲線から溶液中の局所温度を非接触に決定した。

金ナノ粒子凝集基板は、シランカップリング剤で表面を修飾したガラス基板に粒径150 nmの金コロイド水分散液をドロップキャストして作製した。金ナノ粒子のプラズモン共鳴を誘起させるためには波長633 nmのHe-Neレーザーを用い、光路途中の2枚のレンズ対でスポットサイズを調整し、金ナノ粒子基板に対して直径13.2 μm の光を照射した。FCSの観測領域はプラズモン共鳴で発生する増強電場および金ナノ粒子そのものの影響を避けるために金ナノ粒子から5 μm 離れた位置で測定した。

【結果と考察】He-Neレーザー光強度に対して詳細な自己相関関数の変化を調べるためにHe-Neレーザー光強度を0 mW~4 mWまで0.5 mWずつ変化させてFCS測定を行った。得られた自己相関関数の一例を図1に示す。図1からレーザー光強度の増大に伴い自己相関関数が左にシフトし減衰が速くなっている様子が分かる。これは温度上昇により観測領域内の

分子の拡散速度が速くなっているためと考えられる。また、拡散係数の変化量は金ナノ粒子の被覆率に依存し、被覆率 0.61 の図 1(a)に対し被覆率 0.16 の図 1 (b)では相対的に拡散係数の変化量は小さくなった。図 1(a)、図 1(b)のそれぞれに対して自己相関解析から取得した拡散係数を局所温度に変換したものを図 2 に示す。局所溶液温度は、この範囲では入射光強度に対してほぼ直線的に増大していることが判明した。また、図 2(a)に対して図 2(b)の基板では金ナノ粒子の被覆率が約 4 倍程度であり、単位レーザー光強度あたりの上昇温度 dT/dI [K/(kW·cm⁻²)]も同様に約 4 倍程度という結果が得られた。

単位レーザー光強度あたりの上昇温度と金ナノ粒子の被覆率の関係をより詳細に調べるため、さらに金ナノ粒子の被覆率が異なる複数の領域で局所温度測定を行った。その結果、 dT/dI [K/(kW·cm⁻²)]は金ナノ粒子の被覆率に対してほぼ直線的に増大した(図 3)。この上昇温度と被覆率との比例関係が 1 個の金ナノ粒子にも成り立つと仮定し、1 個の金ナノ粒子の上昇温度を見積もった結果、粒径 150 nm の金ナノ粒子から 5 μm 離れた位置では 2.2×10^{-2} [K/(kW·cm⁻²)]の温度上昇が起こると実験的に求めた。この見積もりの妥当性を検証するため、単一金ナノ粒子の吸収断面積、溶媒の熱拡散係数を考慮した熱伝導方程式から光照射下の単一金ナノ粒子近傍の温度分布を計算したところ、粒径 150 nm の金ナノ粒子中心から 5 μm 離れた位置では $dT/dI = 1.4 \times 10^{-2}$ [K/(kW·cm⁻²)]という値が得られ、本測定結果の妥当性が確認された。

【参考文献】

[1] S. Ito et al., *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2365 (2007)

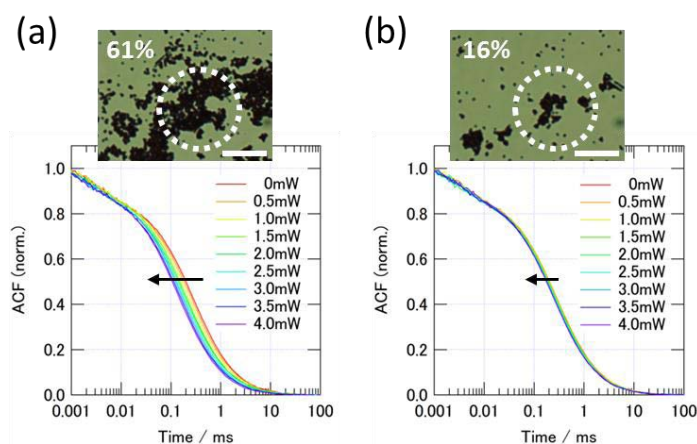


図 1. 金ナノ粒子基板の透過像および He-Ne レーザー光強度に依存した自己相関関数の変化。透過像の白丸は He-Ne レーザー光の照射領域。スケールバーは 5 μm 。レーザー光強度の増大に伴い、自己相関関数の減衰は速くなった。金ナノ粒子の被覆率は (a) 0.61、(b) 0.16。

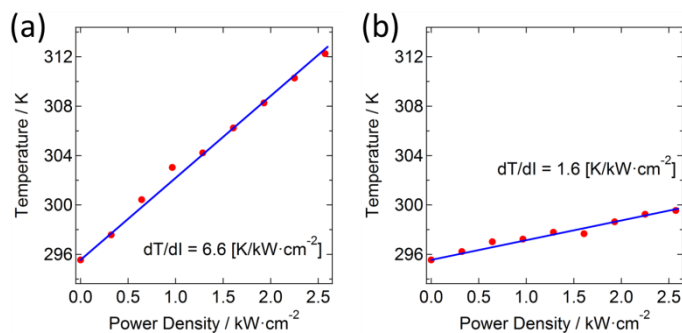


図 2. 金ナノ粒子凝集基板から 5 μm 離れた位置で測定した単位レーザー光強度あたりの上昇温度 dT/dI 。 dT/dI は金ナノ粒子の被覆率に依存した。金ナノ粒子の被覆率は (a) 0.61、(b) 0.16。

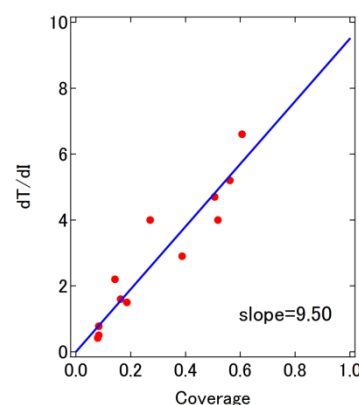


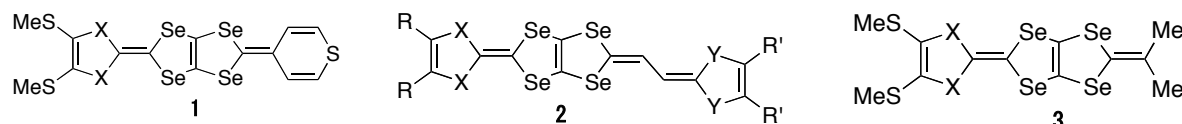
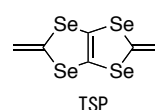
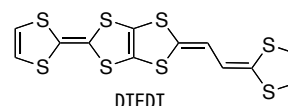
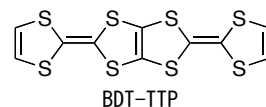
図 3. 単位レーザー光強度あたりの上昇温度 dT/dI と金ナノ粒子の被覆率との関係。

テトラセレナペンタレン(TSP)系ドナーの合成に関する研究

(愛媛大院・理工) 古田圭介, 白旗 崇, 御崎洋二

Studies on the development of tetraselenapentalene-based electron donors
(Ehime University) Keisuke Furuta, Takashi Shirahata, Yohji Misaki

【序】当研究室では二分子の TTF が融合した 2,5-ビス(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3,4,6-テトラチアペンタレン(BDT-TTP)をはじめとする BDT-TTP 系ドナーのラジカルカチオン塩が対イオンの大きさに関係なく二次元的な分子配列をとり低温まで安定な金属を与える事を明らかにしてきた^[1]。しかしながら金属状態が安定化されすぎるため、超伝導体はビニログ骨格で拡張した DTEDT 塩で唯一得られているだけである^[2]。また、BDT-TTP の HOMO はテトラチアペンタレン(TTP)部位の硫黄原子の係数の方が両末端のジチオール環の硫黄原子よりも大きくなる事が知られている。TTP 骨格の硫黄原子を全てセレン原子に変えたテトラセレナペンタレン(TSP)系ドナーは分子性導体成分分子として極めて有望であるが、その合成難易度の高さからこれまで報告例がなかった。そこで、TSP 骨格を持つ **1-3** の合成を検討してきたので、報告する。



【結果と考察】 TSP 骨格をするドナー**1-3** 合成に向けて鍵となる中間体である化合物 **4** の合成を行った。

化合物 **4** の合成は dry THF 中において Scheme 1 に従って行った。-78°C で LDA 中に 1,3-ジセレノール-2-セロンを加え、Se (2.1 当量) を作用させジセレノートを発生させた。-30°C でジクロロメチルエーテルとトリエチルアミンを加えることにより収率 38% で化合物 **4** が得られた。化合物 **4** は X 線構造解析により、構造は決定された (Figure 1)。化合物 **4** は結晶学的に二分子独立で $P4_2$ (#77) の空間群に属する。また、Figure 1 で示すように 1,3-ジセレノール-2-セロンは平面で、メトキシが置換したジセレノール環は封筒型に折れ曲がりメトキシ基はアキシアル位に存在する。

そして、化合物 **4** を出発物質として、Scheme 2 で示すようなアプローチで **1-3** の合成を試みた。まずリン酸エステル **5a, b** の合成を行った。NMR より **5a** は低収率だが、比較的純度は高く、**5b** は収率は高いが純度がよくなかった。

Scheme 3 の合成ルートにおいて、リン酸エステル **5a, b** と対応するケトン体を Wittig-Horner 反応を行うことにより、リン酸エステルの反応性を検討した。

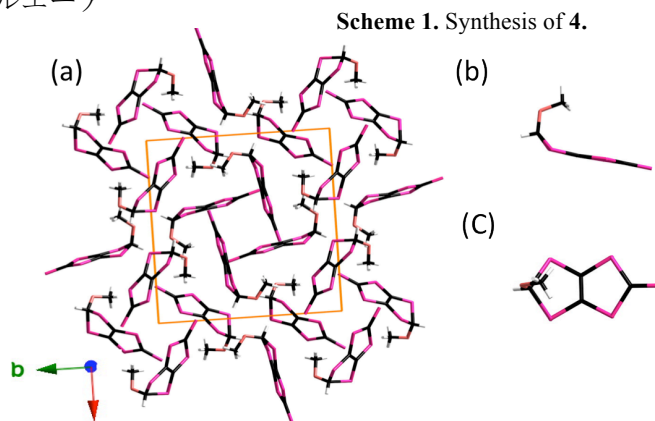
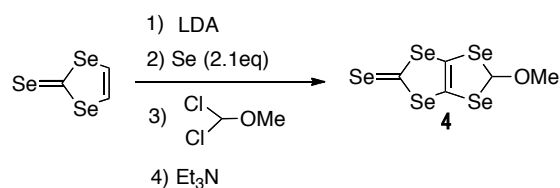
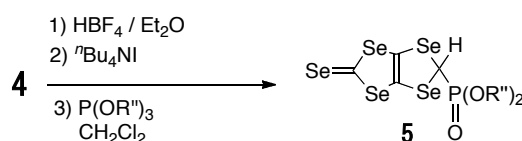
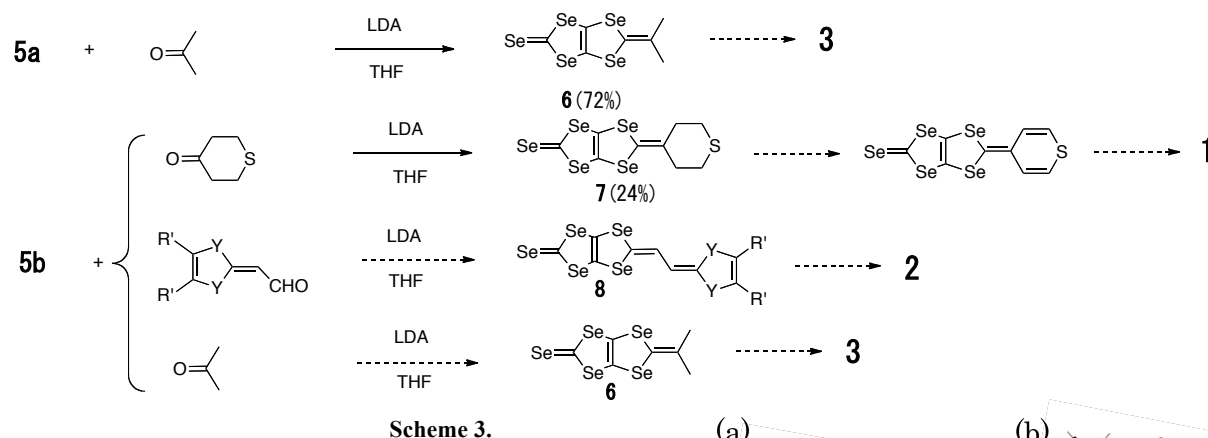


Figure 1. (a) Crystal structure of **4** viewed along the c axis. (b) Side view of **4**. (c) Top view of **4**.



5a (R'' = Me) (crude yield. ~100%)
5b (R'' = Et) (crude yield. 20%)

まず、**5a** をアセトンと反応させると、**6** が収率 72% で得られた。一方で、**5b** とテトラヒドロチオピラン-4-オンを用いて Wittig-Horner 反応させると、**7** が 24% の収率で得られた。しかしながら、同様の反応を行っても化合物 **6**, **8** は得られなかった。よって、**5b** よりも **5a** の方が反応性はよく、純度が高いといえる。**7** の構造は X 線構造解析により決定された (Figure 2)。



続いて、Scheme 4 で示すように始めにホスファイトを用いたクロスカップリング反応を行い、Wittig-Horner 反応を行った。NMR による同定の結果、当初は **9** ができていると考えられた。次に、DDQ を用いた脱水素反応を行い、得られた生成物の CV 測定を行った結果、TTP 系ドナーと異なり、2 対の酸化還元電位が観測された。そこで、この生成物を X 線構造解析により構造決定すると、Figure 3 で示すように、真ん中の TSP 骨格がみられず TM-TPDT であった。

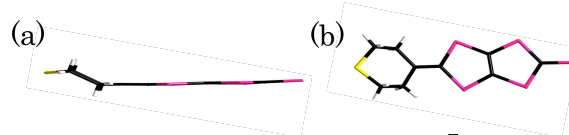
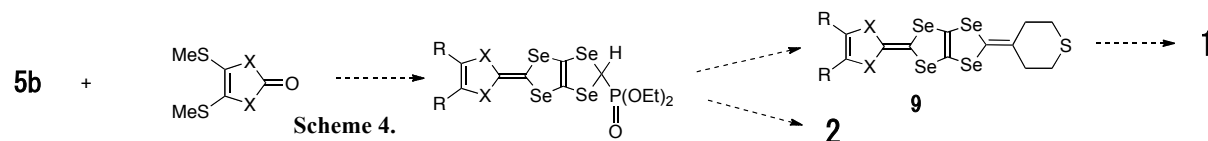


Figure 2. Molecular structure of **7**. (a) side view. (b) top view.



これは、Scheme 5 で示すような反応が起こっているのではないかと考えられる。ホスファイトを用いたクロスカップリング反応を行うと **10** と **11** の化合物が混ざった状態で得られ、**10** が主生成物として得られた。このとき、**10** と **11** では、NMR での区別がつかない。そこで、化合物 **10** と **11** が混ざった状態で Wittig-Horner 反応を行い、**12** と **13** の混合物で得られ、**12** が主生成物として得られたのではないかと考えられる。次に DDQ を用いた脱水素反応を行ったため、TM-TPDT が主生成物として得られたのではないかと考えられる。質量スペクトルにおいて、**1** のピークも小さいながらも見えるため、TM-TPDT が主生成物で少量の **1** もできているのではないかと考えられる。そして、単結晶化の際に主生成物である TM-TPDT の単結晶のみ生成したと考えられる。

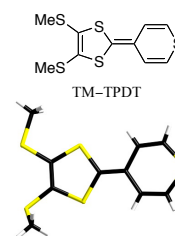
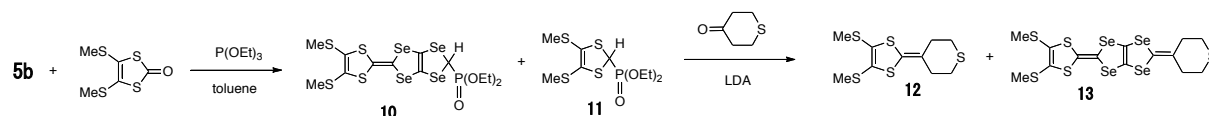


Figure 3. Molecular structure of TM-TPDT.

当日は、TSP 骨格を持つ **1-3** の合成に向けて行った条件検討した結果を併せて報告する。



参考文献

[1] Y. Misaki, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301. [2] Y. Misaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1222. [3] Y. Misaki, et al., *Chem. Lett.*, **2000**, 1274. [4] Y. Misaki et al *J. Mater. Chem.* **2000**. *10*. 1565.

1P-031

レドックス活性な鉄(II)多孔性配位高分子の細孔機能評価 (京大院工¹、JST-さきがけ²、京大 iCeMS³、JST-ERATO⁴)

杉本雅行¹、堀毛悟史^{1,2}、北川進^{1,3,4}

Study on adsorption properties of redox-active

Fe(II) porous coordination polymers

(Kyoto univ.¹, JST-PRESTO², iCeMS³, JST-ERATO⁴)

Masayuki Sugimoto¹, Satoshi Horike^{1,2}, Susumu Kitagawa^{1,3,4}

【緒言】

金属イオンと有機配位子から組み上がる多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer, PCP)は、規則性細孔を有しており、吸着や分離、伝導など様々な機能がこれまでに報告されてきた。しかし構造内部の金属イオンのレドックス挙動を可逆的に制御し、機能発現につなげた例は極めて限られている。これは容易に酸化数が変化する金属イオンは水や酸素などとの反応性が高く、多孔性構造に組み込むことが難しいためである。

本研究では PCP の合成パラメータを嫌気下条件で最適化することで、鉄(II)を中心金属とした可逆的にレドックスを起こす PCP の合成に成功し、ゲスト分子の還元能及び電子伝導能を見出したので報告する。

【実験】

FeCl₂, isophthalic acid(H₂ipa), 4,4'-bipyridyl (bpy)をDMF中、Ar雰囲気下、423 K水熱条件下において加熱することにより錯体[Fe^{II}(ipa)(bpy)]_n GUEST(1 GUEST)を合成した(図1a)。加熱真空引きにより1 GUESTから合成溶媒を取り除き(1)、昇華法によるヨウ素導入を行った(1 I)。続いて1 I中の鉄、ヨウ素の酸化状態の同定を各種分光測定により行い、交流インピーダンス法による伝導度測定を行った。

【結果・考察】

単結晶X線構造解析より1 GUESTは二種類の配位子からなるレイヤー構造が相互嵌合した細孔構造を有していることが確認された。加熱真空引きにより合成溶媒を取り除いた1に対し二酸化炭素吸着測定を行い、マイクロ孔を有していることを確認した。次にアクセプター分子であるヨウ素吸着を行ったところ鉄1原子に対しヨウ素2.5原子が吸着されることが熱重量分析より明らかとなった(図1b, 1 I)。また、同様の骨格構造を持つ亜鉛の化合物ではヨウ素の吸着は起こらなかった。ヨウ素吸着前後における⁵⁷Feメスbauer測定から1を構成する鉄イオンは全て鉄(II)イオン高スピンであったのに対し、1 Iでは鉄(II)イオン高スピン及び鉄(III)イオン高スピンが1:1で存在するという結果が得られた(図2)。これは鉄(II)イオンが持つドナー性に起因し、吸着過程においてアクセプター分子であるヨウ素

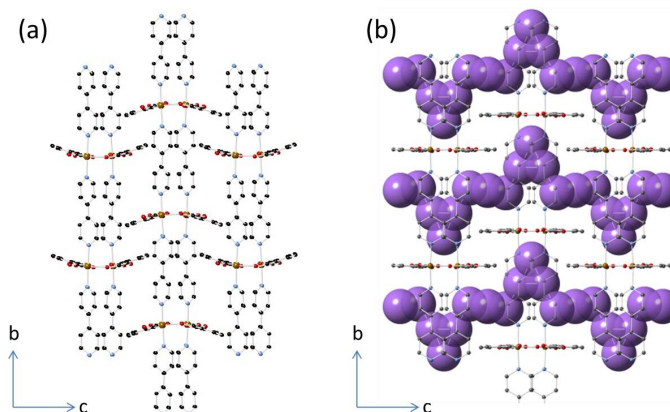


図 1 : (a)1 GUEST,(b)1 I の結晶構造

へ配位子であるbpyを介して電子移動が起こったためであると考えられる。このホスト-ゲスト間の電子移動について更に詳細に検討するために**1**と**I**のラマン分光測定、単結晶X線構造解析を行った。その結果、細孔内に取り込まれたヨウ素は主としてI₅がディスオーダーした状態で存在しており、**1**と**I**は組成式

$[\text{Fe}^{\text{II}}_{0.5}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}(\text{ipa})(\text{bpy})](\text{I}_5)_{0.5}$ で表されることが示された。ホスト錯体である**1**はヨウ素のI₅のV字型構造に対応し、柔軟に構造変化を起こし、一次元細孔を形成している。また、このレドックス反応は可逆的であり、**1**と**I**を加熱真空引きすることにより細孔内の全てのヨウ素を取り除くことができ、それに伴い鉄イオンは全て鉄(II)高スピンへと戻る。

一方、一次元細孔内にアニオン種として高密度に捕捉されたヨウ素の電子特性に興味を持たれるため交流インピーダンス法による伝導度測定を行った。**1**のみでは絶縁体である一方、**1**と**I**は373 Kにおいて $5.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の伝導度を示した(図3)。ヨウ素導入量を制御したサンプルに対して同様に伝導度測定を行ったところ、細孔内に捕捉されたヨウ素の量が増加するにつれ伝導度の上昇が見られた。これはホスト錯体により還元されたポリヨウ化物イオンが一次元細孔内で密に集積することにより、物理的な拡散に加えイオンの再配列が促進されることで電子のホッピングが起こりGrotthuss型の電子移動機構が発現したためであると現在考えている。

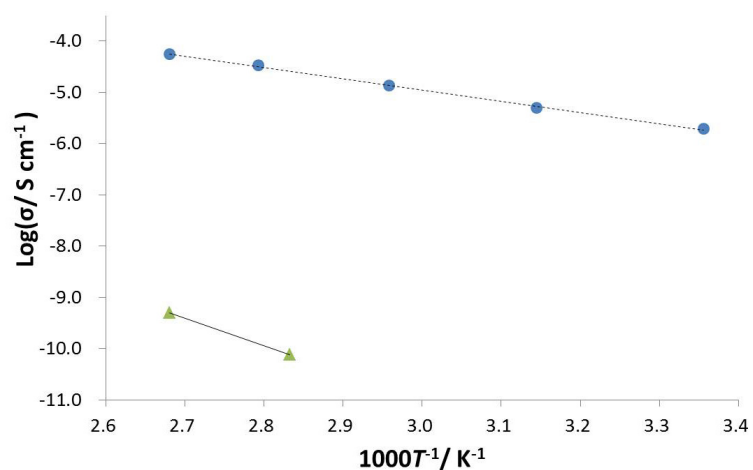


図3: **1**及び**1**と**I**の伝導度測定結果

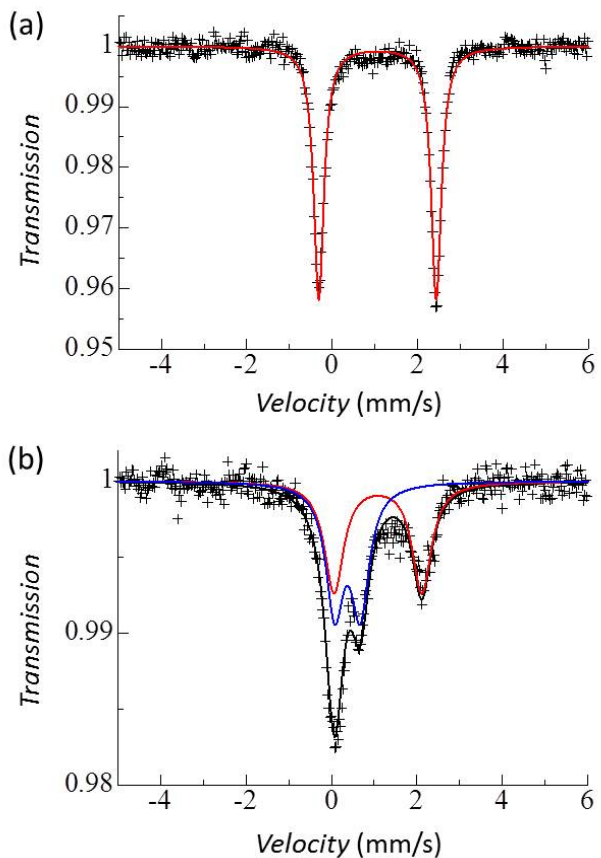


図2: (a)**1**,(b)**1**と**I**の290 Kにおける⁵⁷Feメスバウアースペクトル

謝辞 ⁵⁷Feメスバウアー測定において、京大原子炉の瀬戸誠教授、北尾真司准教授に大変お世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

1P-032

Eu 添加 ${}^6\text{LiF-SrF}_2$ 共晶体シンチレータの基礎特性評価

(東北大 NICHe¹、東北大金研²、トクヤマ³、名古屋大⁴) 柳田健之¹、藤本裕²、河口
範明³、渡辺賢一⁴、山崎淳⁴、福田健太郎³、二見能資²

Evaluations of basic properties of Eu-doped ${}^6\text{LiF-SrF}_2$ eutectic scintillators

(NICHe Tohoku Univ.¹, IMR Tohoku Univ.², Tokuyama³, Nagoya Univ.⁴) Takayuki
Yanagida¹, Yutaka Fujimoto², Noriaki Kawaguchi³, Kenichi Watanabe⁴, Atsushi
Yamazaki⁴, Kentaro Fukuda³, Yoshisuke Futami²

[序論] 中性子検出器はセキュリティ、資源探査、原発モニタ、残留応力検査、中性子回折等の基礎科学など、広範な応用分野を有している。これまで中性子検出器の多くには、 ${}^3\text{He}$ ガス検出器が利用されてきたが、9.11 以降の欧米におけるセキュリティ分野での需要の勃興に伴い、供給量 (20 kl/年) を需要 (100 kl/年) と大幅に超えた状況が続いている。そのため、世界的に ${}^3\text{He}$ ガスを代替できる新規材料・検出器の開発が喫緊の課題となっており、特にガンマ線計測などで広く用いられている無機固体シンチレータはその候補である。

中性子計測用の無機シンチレータは、中性子と相互作用断面積の大きな ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^{10}\text{B}$ 等を含む必要があり、またノイズとなる環境ガンマ線への感度を可能な限り下げするため、ホスト中に重元素を含むことは避けたい。そのため材料設計は限られる。本研究では、 ${}^6\text{Li} + n \rightarrow \text{T} + \alpha + 4.8\text{MeV}$ の核反応を利用し、さらに Li 含有量を増やして中性子に対する感度を向上させるため、共晶体の利用を考えた。 ${}^6\text{Li}$ は上式のように高い Q 値を持ち、結果として高発光量が期待される。共晶体を用いた中性子用シンチレータの先駆けとしてこれまで、Eu:LiF-CaF₂ 共晶体シンチレータが開発され、そのシンチレーション特性が調査された。 [1-2].

図 1 には、中性子の計測原理を示す [3]。まず中性子は LiF 層で荷電粒子に変換され、それらの荷電粒子は CaF₂ 層においてシンチレーション光に変換される。共晶体シンチレータの最大のメリットはその大きな ${}^6\text{Li}$ 含有量であり、それはそのまま高検出効率につながる。既に研究が行われた LiF-CaF₂ 構造と同様に、LiF-SrF₂ もまたシンチレータ応用が可能である。

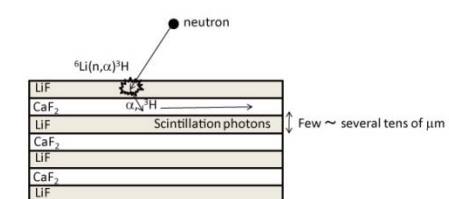


図 1 共晶体シンチレータと中性子の相互作用の概略。

シンチレータの特性は、ホストマトリックスから発光中心へのエネルギー輸送過程・効率に大きく依存するため、LiF-CaF₂ よりも特性が優れる可能性もある。そのため本研究では、Eu 添加 LiF-SrF₂ のシンチレーション特性を系統的に評価することが目的とである。

[実験結果と考察]

サンプルは、Eu を 0.05、0.1、0.2 mol% 添加した LiF-SrF₂ であり、トクヤマ社によってマイクロブリッジマン法 [4] を用いて作製された。図 2 には得られたサンプルの外観を示

す。このような半透明なサンプルを得ることに成功した。図 3 には、これらサンプルの SEM 像を示す。共晶体特有のラメラ構造が確認されている。

このようにして得られたサンプルに対し、 α 線を照射した際の発光スペクトルを図 4 に示す。この発光スペクトルにおいては、 Eu^{2+} の 5d-4f 遷移に起因する発光を 420 nm 近辺に確認した。これは $\text{Eu}:\text{CaF}_2$ と同様であることから、 Eu^{2+} イオンは Sr^{2+} サイトに置換されていることがうかがえる。また 590 nm 近辺に Eu^{3+} の 4f-4f 遷移に伴う発光ピークも検出された。この実験により、Eu 添加 $\text{LiF}:\text{SrF}_2$ 共晶体は放射線励起で発光する（シンチレーション）することを確認した。さらに光電子増倍管とアSEMBリし、 ^{252}Cf 中性子を照射して絶対発光量も求めた。結果として、Eu 0.1 mol% 添加サンプルが最大の発光量を示し、その値は約 6000 ph/n であった。また同時に蛍光減衰時定数の測定も行ったが、Eu 濃度に応じて、400-600 ns 程度の値が得られた。これは $\text{Eu}:\text{CaF}_2$ シンチレータ等と同等の値であり、シンチレータとして用いるには十分な応答速度であった。

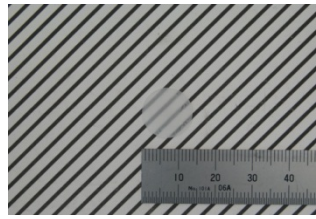


図 2 Eu 0.05 mol% 添加 $\text{LiF}:\text{SrF}_2$ 共晶体。

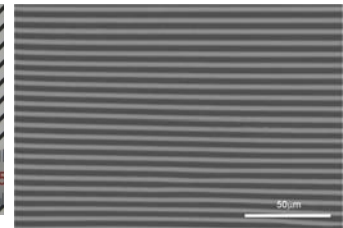


図 3 $\text{LiF}:\text{SrF}_2$ 共晶体の SEM 像。

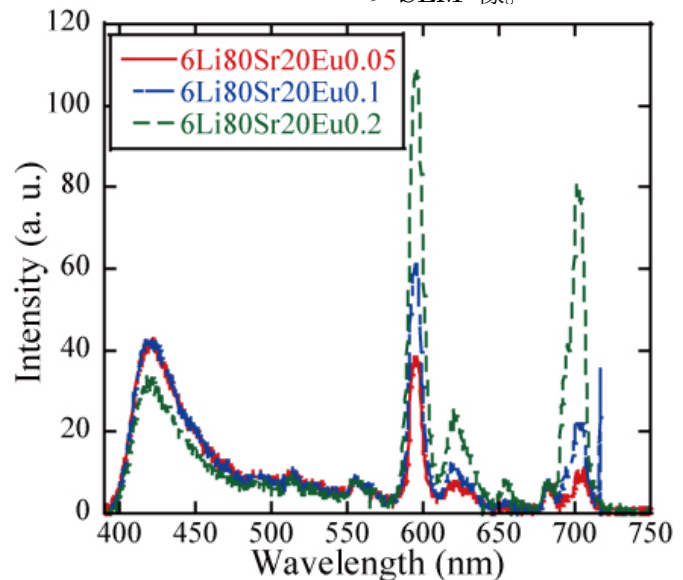


図 4 Eu 0.05、0.1、0.2mol% 添加 $\text{LiF}:\text{SrF}_2$ 共晶体シンチレータの ^{241}Am α 線励起発光スペクトル。

[参考文献]

- [1] J. Trojan-Piegza, J. Glodo, V. K. Sarin, Rad. Meas., 45 163 (2010).
- [2] N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Yokota, T. Suyama, K. Watanabe, A. Yamazaki, A. Yoshikawa, Nucl. Instrum. Metho. A 652, 209-211 (2011).
- [3] T. Yanagida, K. Fukuda, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, S. Kurosawa, A. Yamazaki, K. Watanabe, Y. Futami, Y. Yokota, A. Yoshikawa, A. Uritani, T. Iguchi, Opt. Mater., 34, 868-871 (2012).
- [4] N. Kawaguchi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Furuya, Y. Futami, A. Yamaji, K. Watanabe, S. Kajimoto, H. Fukumura, S. Kurosawa, Y. Yokota, A. Yoshikawa, Rad. Meas. Submitted (2012).

Photochemistry of haloethylenes

(Yokohama National Univ.) Hitomi KAMIKADO, Yuichi YOKOTE, Kanekazu SEKI

【Introduction】 The photochemistry of haloethylenes (HEs) in gas phase was extensively studied. C_2H_2 , HC_2X , HX , X (X ; halogen atoms) are principally observed as products. Behavior of photoproducts was substantially studied in terms of kinetics, but the photodissociation pathways were not explicitly understood. It requires observation of intermediates to clarify the pathways.

A study of the photochemistry in solid phase is also useful for elucidation of the photodissociation in gas phase. Previously we reported that no C_2H_2 from photolysis of dichloroethylenes (DCEs) in solid phase was observed. Although the report provided some information of a Cl dissociation channel, we analyzed the photoproducts using indirect methods. A further research of in-situ spectroscopic data is necessary to reveal the mechanism for the dissociation channel.

In this work we try to explain the photodissociation pathways and the photochemistry of haloethylenes in solid phase using FTIR in-situ observation.

【Experimental】 Gaseous mixtures of HEs/Ar (1/2000) were deposited onto a CsI substrate held at 18K before photolysis. For irradiation, a 193nm ArF excimer laser was employed. After irradiation of matrix samples, the substrate was raised the temperature annealing samples. IR absorption spectra were recorded at various stages of experiments with FT-IR spectrometer. Spectra were collected between 4000 and 400 cm^{-1} with a resolution of 0.25 cm^{-1} .

【Results and Discussion】

Fig.1 shows typical IR absorption spectra (730-770 cm^{-1}) after the photolysis of HEs.

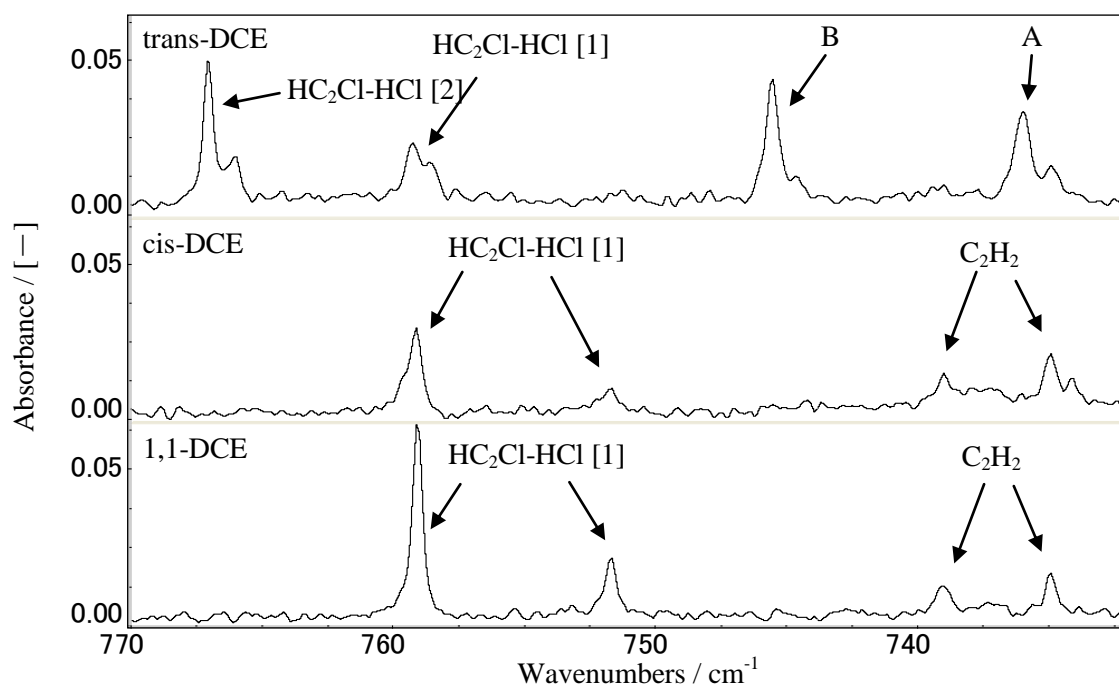


Figure 1. IR absorption spectra (730-770 cm^{-1}) after the photolysis of DCEs/Ar (1/2000) at 18K.

C_2H_2 and HC_2Cl were observed as photoproducts from cis- and 1,1-DCE. Photoproducts from trans-DCE included intermediates or unknown species. C_2H_2 and HC_2Cl were assigned by comparison with IR spectra of those in Ar matrix.

But there was a slight difference between IR spectrum of HC_2Cl as the photoproducts and of HC_2Cl in Ar matrix. We calculated the energies, equilibrium structures, vibrational wavenumbers and IR intensities of $HC_2Cl-HCl$ complexes using Gaussian03. The calculations show that the IR spectra of HC_2Cl were

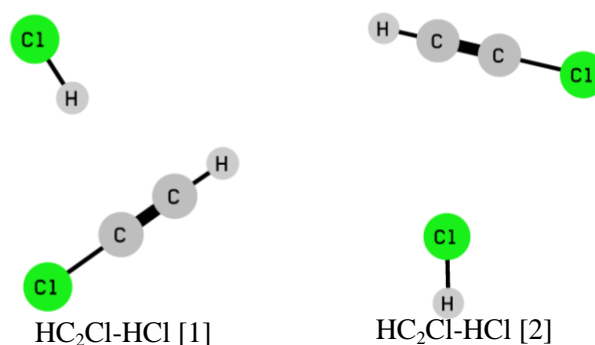


Figure 2. Geometry of $HC_2Cl-HCl$ [1] and $HC_2Cl-HCl$ [2]

sifted by forming complexes (Fig.2). $HC_2Cl-HCl$ [1] from photolysis of all of the DCEs formed hydrogen-bonded π complexes, and $HC_2Cl-HCl$ [2] from only photolysis of trans-DCE formed chlorine-bonded π complexes. Therefore we proposed that HCl elimination process in the trans-DCE may be different from the process in the cis- and 1,1-DCE.

IR peaks A and B in Fig.1 observed as unassigned ones. In order to identify these peaks we calculated vibrational wavenumbers of carbene as is the case in the assignments of HC_2Cl peaks. The calculations show that the carbene intermediates have the IR peaks in regions $700-800\text{ cm}^{-1}$. A further research is necessary for assignments of peaks A and B. The detection of carbene from only photolysis of the trans-DCE unreliably correlates with a different path to the carbene between trans-DCE and other DCEs reported in a previous work.

IR intensity of C_2H_2 decreased after raising the temperature of the CsI substrate up to 40K following the photolysis (Fig. 3). The decreasing of IR intensity may be due to reaction between C_2H_2 and chlorine atom which is produced from the photolysis of DCEs.

【Conclusion】

FTIR in-situ observation for Ar matrix photoproducts shows that the photodissociation paths of DCEs in Ar matrix is different between trans-DCE and other DCEs.

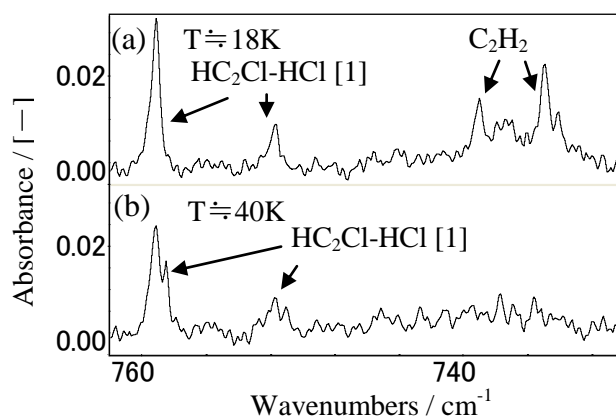


Figure 3. (a) IR spectrum of cis-DCE/Ar (1/2000) at 18K after the photolysis, and (b) the spectrum after raising the temperature of the substrate up to 40K following photolysis at 18K

1P-034

蒸着ブチロニトリルガラスの緩和過程：二量体形成の効果

(学習院大理) 大森規央, 仲山英之, 石井菊次郎

Structural relaxation of vapor-deposited butyronitrile glass:

Effect of dimer formation

(Gakushuin Univ.) Kio Omori, Hideyuki Nakayama, and Kikujiro Ishii

1. 序論

低温の金属基板上への蒸着により作成したエチルベンゼンなどアルキルベンゼンのガラス状態は、蒸着直後の密度や昇温に伴う構造緩和過程が蒸着温度 T_d によって違いを示す[1]。ブチロニトリル(BN)はガラス形成化合物として知られているが[2]、過冷却液体の fragility はベンゼン誘導体のそれよりも小さい[3]。ブチロニトリル分子は極性が大きいために分子間相互作用が強く、蒸着法により特異的に安定なガラスを形成することを期待した。BN を用いて蒸着ガラスの緩和過程の測定をし、その考察のため試料物質の量子化学計算を行った。

2. 実験

過去にベンゼン系蒸着ガラスで実験した時と同様の装置、方法を用いた[1]。試料の BN は東京化成工業から購入し、蒸留、分別結晶による精製をした。真空度 10^{-7} Pa 程度の真空チャンバー内で低温に保った金属基板 (Au メッキした Cu ブロック) に試料を蒸着し、ガラス状態の試料膜を作成した。レーザー光 (波長 514.5 nm) を試料膜に入射した際の光干渉を利用し、膜厚を約 10 μm に調整した。蒸着膜作成後、基板の温度を 0.28 K/min で昇温し、反射光強度の変化を記録した。また、蒸着膜のラマン散乱も調べた。測定は T_d をガラス転移温度 T_g 以下で様々に変えた試料を用いて行った。

3. 結果と考察

3-1 反射光強度変化

Fig. 1 に BN の昇温時の反射光強度変化の代表的なパターンを示した。図中の G はガラス、L は過冷却液体、C は結晶状態を表す。ベンゼン系蒸着ガラスと同様の方法で[4]、光干渉の位相変化を解析した結果、以下のことがわかった。最もシンプルな変化である Fig.1(B) から説明する。ガラス状態の試料は構造緩和開始温度 T_r (○印) まで熱膨張し、次に構造緩和による収縮が起き、 T_g (□印) を境に過冷却液体になり、その後は熱膨張を続け、最終的に結晶化した。BN の 85 K ~ 96 K 蒸着の試料は、Fig.1(B) のような反射光強度変化を示した。低温の蒸着 $T_d = 80$ K 以下では、Fig.1(A) のように、110 K 付近の過冷却液体状態で密度不均一の発生[5]を示唆する反射光強度の減少を示した。

3-2 T_g , T_r の T_d 依存性

反射光強度変化から読み取った T_g 、 T_r の T_d 依存性を Fig.2 に示した。横軸、縦軸とも最低温で蒸着した試料の T_g で規格化した。BN ガラスの T_r は T_d に依存し大きく変化した。即ち蒸着温度に近い温度で構造緩和が開始しており、これは蒸着直後の構造が不安定であったことを示す。 T_g は T_d によってほとんど変化せず、 T_g と T_r の間隔が広い即ち構造緩和の温度領域が広がった。これらは T_d の違いで生じた蒸着直後の構造の違いが構造緩和の進行とともに解消されたことを示している。

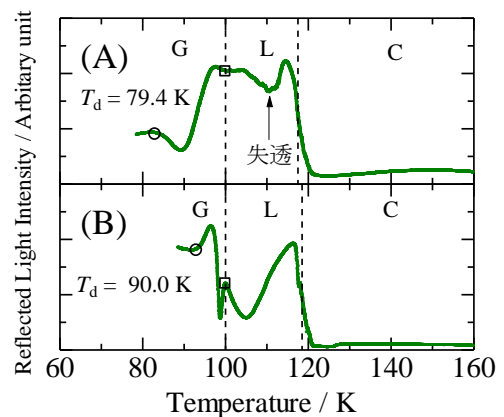


Fig. 1 反射光強度変化

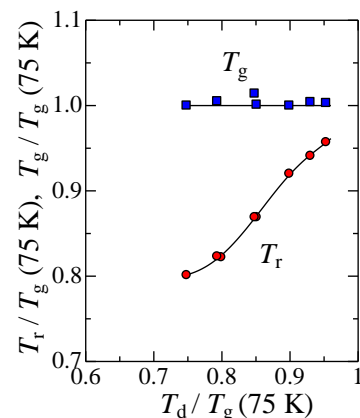


Fig. 2 T_g , T_r の T_d 依存性

3-3 V_m の T_d 依存性

過冷却液体の屈折率の値を使い、得られた反射光強度変化をベンゼン系と同様に解析し[4]、モル体積 V_m の温度依存性を求めた。その結果を Fig.3 に示した。ただし、横軸は Fig.2 と同様に規格化し、縦軸は最低温で蒸着した試料の T_g におけるモル体積 $V_m(T_g)$ で規格化した。点線は過冷却液体の外挿線で、アルキルベンゼンと異なり高い蒸着温度においても過冷却液体より高密度なガラスを形成しなかった。

そこで Fig.4 のように蒸着直後の V_m に注目し、その T_d 依存性を他の物質と比較した。縦軸横軸の規格化は Fig.3 と同様である。フェニル基とアルキル基との相互作用で二量体の安定化エネルギーが高い EB などアルキルベンゼン系は、過冷却液体より高密度なガラスを形成した。それに対し BN は、分散力以外の特別な分子間相互作用がなく安定性の高いガラスを形成しないエチルシクロヘキサン ECH よりもさらに V_m が大きくなる傾向を示した。

3-4 二量体の安定構造の計算

蒸着ガラスの局所安定構造や安定化エネルギーについて知るため、分子単体及び二量体の安定構造、基準振動について、分子軌道計算ソフト Gaussian 09 を使い、MP2/6-311G(d,p) の計算レベルで量子化学計算をした。なお、二量体の計算では counterpoise による BSSE 補正を行った。

実測のラマンスペクトル及び計算結果から、BN は低温で *trans*、*gauche* 配座が混在していることがわかった。そこで、いくつかの配座の組み合わせで二量体の安定構造を計算した。得られた結果の中で最安定の構造は Fig. 5 で示すもので、これにおける安定化エネルギーは 24.3 kJ/mol であり、CN 基間の双極子-双極子相互作用の効果が大きいと考えられる。低温の蒸着ガラスにおいてもこのような二量体が形成されていると考えられる。しかし、アルキルベンゼンガラスと異なり、安定な高密度なガラスは形成されず、構造緩和を起しやすかった。Table 1 に計算から得られた双極子モーメントの値を示した。二量体の値は単体のそれよりも非常に小さい。このことから、ガラス試料内で大量に形成された安定な二量体同士の相互作用が非常に小さいために、BN は極性の小さな炭化水素分子に類似した挙動を示していると考えられる。

- [1] K.Ishii et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (2009) 1240.
- [2] M. Oguni et al, *Thermochim. Acta.*, **158** (1990)143.
- [3] Li-Min Wang et al., *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 074505
- [4] K.Ishii et al., *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 876.
- [5] K.Ishii et al., *Chem.Lett.*, **39** (2010) 958.

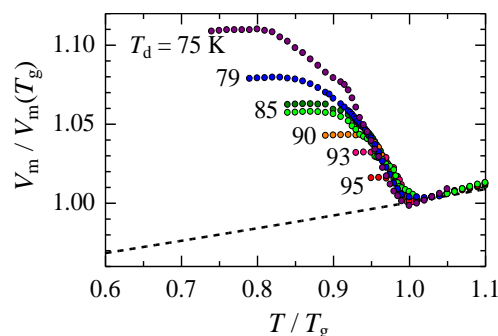


Fig. 3 V_m の T_d 依存性

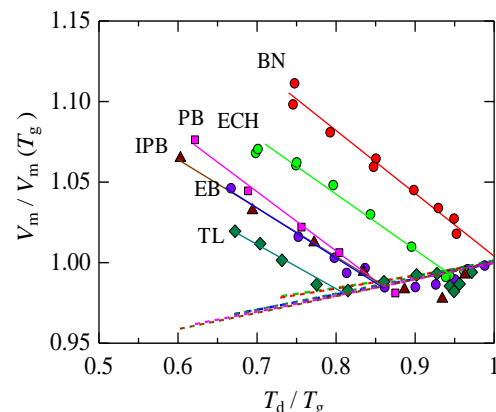


Fig. 4 蒸着直後の V_m の T_d 依存性

TL: トルエン, EB: エチルベンゼン, PB: プロピルベンゼン, IPB: イソプロピルベンゼン, ECH: エチルシクロヘキサン

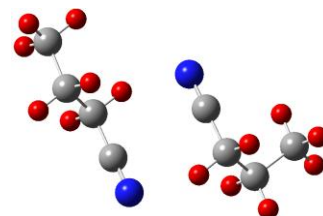


Fig. 5 BN の二量体の安定構造
左 *trans* 構造、右 *gauche* 構造
安定化エネルギー 24.3 kJ/mol

Table 1. 単量体、二量体の
双極子モーメント

構造	双極子モーメント / D
単量体 (<i>gauche</i>)	4.39
単量体 (<i>trans</i>)	4.55
二量体 (Fig.5)	0.23

1P-035

蒸着分子性ガラスの in situ DTA: エチルベンゼンガラスの吸熱的緩和

(学習院大・理) 中尾輝、仲山英之、石井菊次郎

In situ DTA of vapor-deposited molecular glasses:
Anomalous endothermic relaxation of ethylbenzene glass.

(Department of Chemistry, Gakushuin University)

Akira Nakao, Hideyuki Nakayama and Kikujiro Ishii

【序論】 蒸着分子性ガラスは、蒸着温度により密度の異なる試料が生成し、昇温時の挙動もしばしば異なる。ガラス転移温度 T_g 近傍での蒸着により生じた高密度のガラスは、構造緩和時に体積が増加する。一方、 T_g よりも十分低温の蒸着では低密度ガラスが生成し、構造緩和時に体積が減少して、過冷却液体状態において液体-液体緩和による発熱が観測されることがある[1]。これらの現象の熱的变化を詳しく調べるために、以前に作製した DTA センサーの性能を高めた[1]。そして、以前は観測出来なかったエチルベンゼン蒸着ガラスの構造緩和時の熱的变化の観測に成功し、特に、体積収縮時の興味深い吸熱変化を観測した。

【実験】 高真空装置内に取り付けた DTA ユニットの模式図を図 1 に示す。DTA ユニットの模式図は、銅ブロックに 0.1 mm 厚のコンスタンタン板を銀ろう付けし、これに 2 本のクロメル線をハンダ付けた。これらをクロメル-コンスタンタン熱電対として使用し、DTA センサーとした。また、ナノボルトメーターからのデータ取得の仕方も改善し、ノイズの減少を図った。

コンスタンタン板は、試料を蒸着する基板でもある。また、DTA ユニットに接続されているコの字型のブロックでコンスタンタン板の半分の面を覆うことで、試料が付着しないようにマスクしている。このブロックにもコンスタンタン板と同量の試料が蒸着するので、ここにレーザー光を照射し、反射光の光干渉による強度変化から試料の膜厚を推定した。また、この

反射光強度変化により昇温時の試料の状態変化を観測した。基板温度は、DTA ユニットに差し込んだクロメル-アルメル熱電対を使用して測定した。熱測定は、高真空中(約 1×10^{-7} Pa) で DTA ユニットにエチルベンゼンを蒸着した後、一定速度 (0.95 K/min) で基板を昇温して行った。

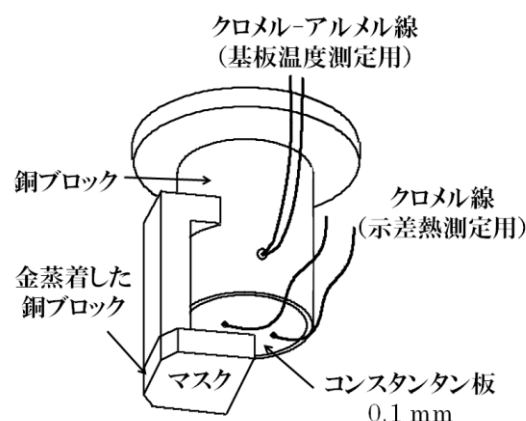


図 1 : DTA ユニットの模式図

【結果】 図 2 は、80 K 蒸着、膜厚 17.1 μm のエチルベンゼン蒸着試料の昇温過程における熱起電力と反射光強度の変化を示す。反射光強度の変化から、試料は、図 2 に示したようにガラス状態から過冷却液体となり、その後結晶化したことがわかった[1]。過冷却液体状態で一時的に反射光強度が落ち込んでいる所で鋭い発熱ピークが観測された。これは液体-液体緩和によるピークであり、以前の実験[1] よりも鮮明に観測された。そして、以前に観測出来なかった幅広い吸熱ピークが 105 K から 122 K

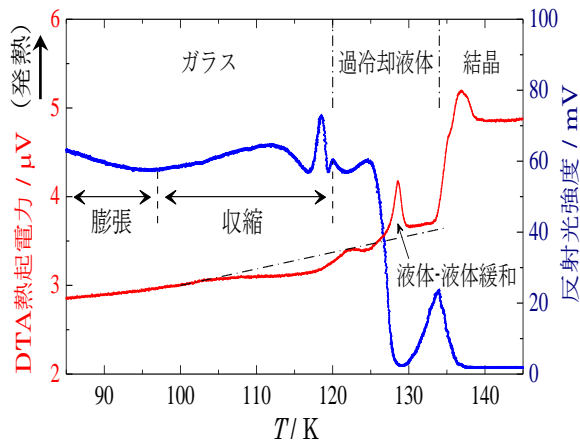


図 2 : エチルベンゼン蒸着試料の DTA 熱起電力と反射光強度 (フォトダイオードの出力) の変化 (80 K 蒸着、膜厚 17.1 μm)

において観測された。反射光強度の変化から、この温度領域で試料は、ガラス状態にあり体積は収縮している。

図 3 は、105 K 蒸着、膜厚 16.7 μm のエチルベンゼン蒸着試料の昇温過程における熱起電力と反射光強度の変化を示す。105 K 蒸着試料も、図 3 に示したように、ガラスから過冷却液体となり結晶化した。105 K 蒸着では、ガラス転移直前の 125 K で反射光強度が鋭く増加している。この時に構造緩和が起こり、体積が急激に膨張している。この体積膨張に伴って、鋭い吸熱ピークが観測された。

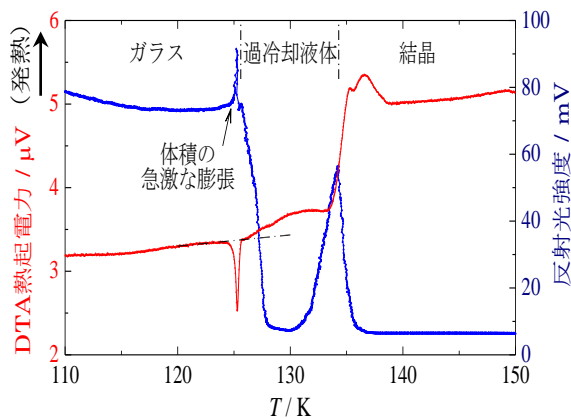


図 3 : エチルベンゼン蒸着試料の DTA 熱起電力と反射光強度 (フォトダイオードの出力) の変化 (105 K 蒸着、膜厚 16.7 μm)

図 4 は、80K 蒸着試料 (収縮時)、105 K 蒸着試料 (膨張時) の吸熱ピーク面積の膜厚依存性を示す。図 4 から構造緩和時の吸熱ピークの面積は膜厚におおよそ比例していることが分かる。このことから、これらの構造緩和はバルクの現象であることが分かる。

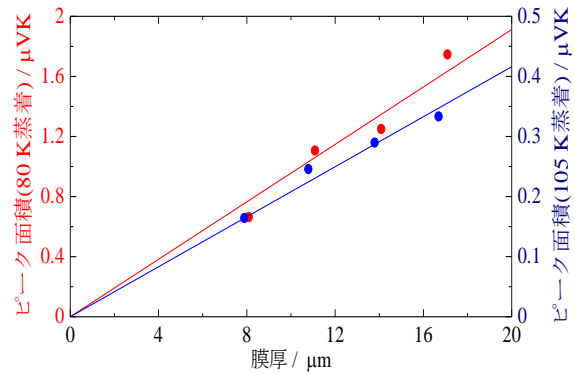


図 4 : 構造緩和時の吸熱ピーク面積の膜厚依存性

一般に、体積が収縮すると分子間の距離が短くなるために発熱が観測される。実際、小国らが研究したブチロニトリル(BN)蒸着試料では発熱が観測された[2]。また、BN に関する私たちの最近の研究でも同じく体積の収縮時に発熱が観測された。しかし、 T_g よりも十分に低温の 80 K におけるエチルベンゼンの蒸着試料では、体積の収縮時に吸熱が観測され、興味深い。これは、非常に不均一な構造が形成されているためだと考えている。つまり、過剰体積の中に局部的に密度の低い箇所と高い箇所が存在し、構造緩和時に密度の低い箇所が収縮し、密度の高い箇所が膨張した可能性がある。前者は発熱過程であり、後者は吸熱過程である。そして、吸熱効果が発熱効果よりも大きかったので、構造緩和時に吸熱が観測されたと考えている。

- [1] K. Ishii, H. Nakayama, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **40** (2012) 129.
 [2] M. Oguni, H. Hikawa, and H. Suga, *Thermochim. Acta*, **158** (1990) 143.

蒸着法で作成したアルコール類のガラス状態：配座異性体について

(学習院大・理) 竹野雄太, 仲山英之, 石井菊次郎

Glass states of alcohols prepared with vapor-deposition method:
Change in the ratio of conformation isomers due to structural relaxation

(Department of Chemistry, Gakushuin University)

Yuta Takeno, Haruka Nojima, Hideyuki Nakayama, Kikujiro Ishii

【序論】

蒸着法で作成したアルキルベンゼン類のガラスとそれら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とがわかっている。こうしたアルキルベンゼン類の蒸着ガラスが持つ特性に対して、水素結合をつくり、鎖状のアルキル基をもつアルコール類の蒸着ガラスが示す特性を、反射光強度変化とラマンスペクトルにより調べた。ただし、エタノール(EtOH)、1-プロパノール(PrOH)、1-ブタノール(BuOH)はO-C結合やC-C結合の回りで配座の異なる分子が存在する。それらを考慮したラマンスペクトルの解析を行うために Gaussian 03、09 を用いた分子軌道計算を行った。また、各試料について通常の液体状態のラマンスペクトルの温度依存性を測定した。

【実験】

約 10^{-7} Pa 真空中で低温に保った Au 基板に試料を蒸着し、膜厚が約 10 μm のガラスを作成した。ガラス作成後、約 0.28 K/min の速度で昇温した。514.5 nm のレーザー光を強度 40mW で入射させ、反射光強度とラマンスペクトルの測定をして、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

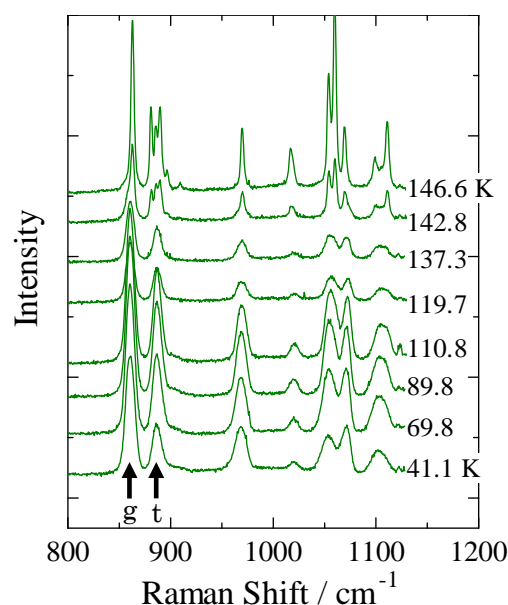


図1 40 K 蒸着の PrOH の昇温によるラマンスペクトルの変化

クトルは、ガラス管に封入した試料を用い、 N_2 雰囲気クライオスタット中で測定した。

【結果と考察】

図1に40 K 蒸着の PrOH の昇温によるラマンスペクトルの変化を示した。また、図2には PrOH の trans 配座の分子構造を示した。PrOH は O-C₁ 結合軸、C₁-C₂ 結合軸に関して各々 trans、gauche の配座を持つ。以下では O-C₁ 軸、C₁-C₂ 軸の順に t, g をあてはめ、配座異性体を示す。図1の 860 cm^{-1} のバンド(g)は t-g, g-g₁, g-g₂ の3つによるバンドに、 887 cm^{-1} のバンド(t)は C₁-C₂ 軸が trans になっている t-t, g-t に相当する(なお、g₁, g₂ は OH 結合の向きの違いを示す)。従って、蒸着直後の試料は少なくとも2種類以上の配座異性体から構成されることがわかる。昇温をす

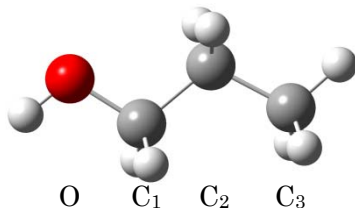


図2 PrOHの分子構造

ると 120 K でラマンスペクトルの強度が減少した。これは同時に測定した反射光強度の変化から、この段階で試料膜が透明になり、膜内でのレーザー光の多重散乱が減少したことによると考えられる。さらに温度を上昇させると、約 140 K で結晶化によると思われるいくつかのバンドへの分裂が観測された。

図 3 に蒸着温度の異なる試料について、 860 cm^{-1} のバンドと 887 cm^{-1} のバンドの強度比の昇温に伴う変化を、バルク液体の結果と共に示した。蒸着直後の強度比は蒸着温度が低い試料ほど小さい。すなわち、蒸着温度が低いガラスほど $\text{C}_1\text{-C}_2$ 結合回りが **trans** になっている異性体の割合が少ない。昇温するとどの試料もバルクの過冷却液体の強度比に向かって変化し、約 100 K で折れ曲がりを示し、その後はバルク液体の温度依存性にほぼ一致した。この結果から、蒸着温度が低いほど **trans / gauche** の割合に関して非平衡の程度が大きいガラスが生じ、昇温に伴い平衡液体の割合に緩和していると考えられる。また、約 100 K での折れ曲がりにはガラス転移 (Ramos et al. [2]によれば $T_g = 98\text{ K}$) による

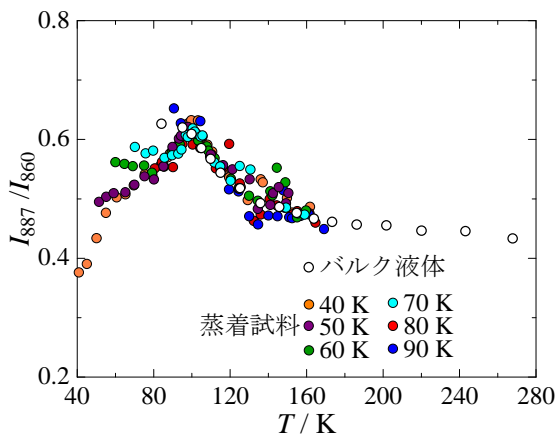


図3 860 cm^{-1} と 887 cm^{-1} のバンドの強度比の変化

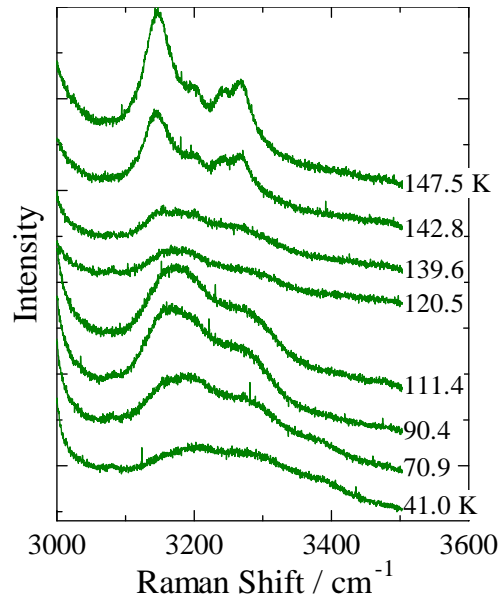


図4 40 K 蒸着の PrOH の昇温による OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルの変化

と考えられる。40 K、50 K 蒸着試料に比べ、60 K、70 K 蒸着試料は昇温開始後しばらく強度比が変化しない。これは比較的高い温度で蒸着した試料の方が安定な分子配置を取っていることを示唆している。

図 4 に図 1 と同じ試料において測定した OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルの昇温に伴う変化を示した。 $3100 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$ に観測された幅広のバンドの存在は蒸着試料においても水素結合が存在していることを示している。昇温に伴い低波数側のバンド強度が強くなり、ピーク位置が低波数側にシフトした。この変化はガラス転移 T_g よりも低温で生じている。また、ガラス転移直前のバンドは同じ温度のバルクの液体のものにほぼ対応した。したがって、水素結合の状態も、異性体の割合と同様に蒸着後の温度上昇に伴い、平衡状態に向かって変化していると考えられる。

EtOH、BuOH についての関連する結果はポスターにて公表する。

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

[2] M.A.Ramos et al., *Philosophical Magazine.*, **91** (2011) 1847-1856

蒸着分子性ガラスの X 線回折：エチルベンゼンおよびプロピルベンゼン

(学習院大・理) 深沢 恭平, 高橋 知之, 仲山 英之, 石井 菊次郎

In situ wide angle X-ray measurements of vapor-deposited molecular glasses :
Ethylbenzene and propylbenzene

(Department of Chemistry, Gakushuin University)

Kyouhei Fukasawa, Tomoyuki Takahasi, Hideyuki Nakayama, and Kikujiro Ishii

【序論】

蒸着して作成した分子性ガラスは、液体急冷ガラスとは異なる性質を示す。例えば、密度やエンタルピーが蒸着温度 T_d に著しく依存し、液体急冷ガラスより低エンタルピー高密度のものができることがある[1-3]。アルキルベンゼンでは T_d がおよそ $0.9 T_g$ の場合、同じ温度で期待される過冷却液体よりさらに高密度のものができると考えられる。これらの特異的性質を理解するためにすでにいろいろな手法を用いた研究がなされているが[1-3]、その中で X 線による研究[5-7]はまだ少ない。そこでエチルベンゼン(EB)とイソプロピルベンゼン(IPB)を試料に用いて、蒸着ガラスの X 線回折測定を行った。

【実験】

ガラス状態の試料は、以前に報告した真空装置[4]を用いて低温の Si 基板の(100)面上に蒸着し作成した。X 線測定には Cu の K_α 線を用いた。また、入射角を 2° に固定し 2θ を変化させた測定(2θ スキャン)と、 θ と 2θ を変化させた測定($\theta/2\theta$ スキャン)を行った。ここでは主に 2θ スキャンの結果を示す。

【結果と考察】

70 K で蒸着した EB 試料の温度を段階的にあげた時の回折パターンの変化を、Fig.1 に示した。蒸着直後の試料はアモルファス物質に特有な幅広い回折パターンを示した。昇温すると、109 K において幅広いピークの低角側の成分が若干減少した。また 131 K で結晶化によると考えられるシャープなピークが出現した。147 K における回折パターンの変化は異なる結晶構造への変化を示している。

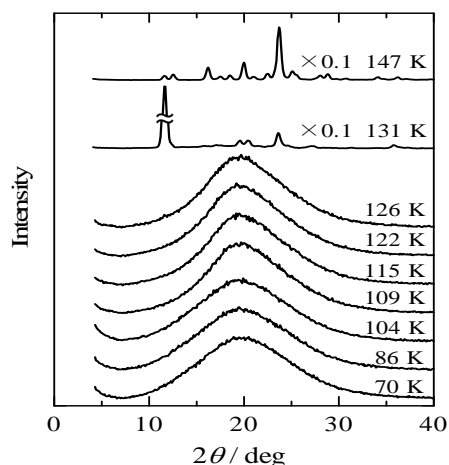


Fig.1 70 K で蒸着 EB の昇温における回折パターンの変化

Fig.2 に幅広い回折パターンに対して見積もった 1 次モーメント M_1 と 2 次モーメント M_2 の温度依存性を蒸着温度の異なる試料について示した。図中の矢印は別の試料を連続昇温(0.28 K/min)した時に得られたガラス転移の位置である。蒸着直後の M_1 の値は、 T_d が高いほど小さい。これは T_d が高い試料の構造ほど、より長周期のフーリエ成分を含んでいることを示している。一方、EB ガラスの密度は、 T_d が 105 K 以下の場合、 T_d が高いほど高い[3]。私たちは高密度のガラスは、ダイマー構造を多く含むと考えている。そしてダイマーの存在が長周期成分に寄与していると考えている。

昇温に対しては、どの試料の M_1 もはじめ減少した後、ガラス転移前に増加し、ガラス転移後再び減少した。70 K と 90 K 蒸着試料は昇温させると、はじめ熱膨張した後、構造緩和により体積が減少し、その後再び過冷却液体で熱膨張を示す[3]。 M_1 の変化はこの体積変化に対応している。しかし、105 K で蒸着した高密度

のガラスでは、構造緩和の際、体積が増加する[3]ので M_1 の増加と一見対応しない。私たちはこの M_1 の増加は高密度のガラスがダイマー構造を多く含み、過冷却液体になる前にダイマー構造が減少したことによると考えている。また M_2 もガラス転移前に減少した。これは構造緩和に伴い分子配置に関する不均一が減少したことを示唆している。

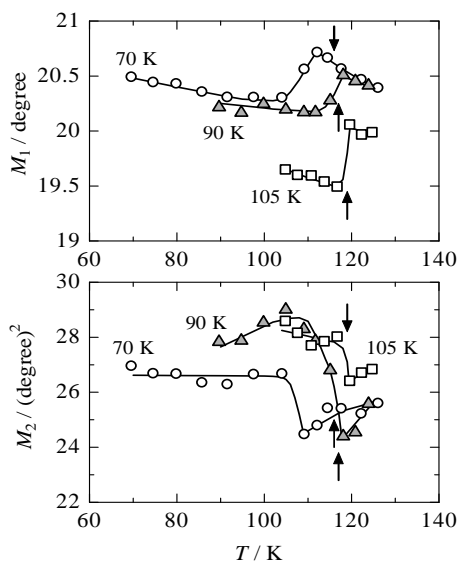


Fig.2 各温度で蒸着した EB の昇温における M_1 、 M_2 の変化

Fig.3 に 80 K で蒸着した IPB 試料の温度を段階的に上げた時の回折パターンの変化を示した。蒸着直後のパターンは、2つのピークから構成されているように見える。インドメタシンやトリスナフチルベンゼンなど[5-7]の蒸着ガラスにおいて、類似の回折パターンが観測されている。また、インドメタシンを用いた測定では低角側のピークは基板に垂直方向の周期性の存在に起因することが示されている[5]。そこで IPB の 80 K 蒸着試料に対しても $\theta/2\theta$ スキャンによる測定を試みたが、得られた回折パターンに 2θ スキャンのものとの顕著な違いは見られなかった。従ってこの試料の場合、基板に垂直な方向に特別な周期性はなく、膜の異方性は小さいと考えられる。同様な結果は EB でも得られた。

蒸着後の試料を昇温させると、115 K まで回折パターンに大きな変化はないが 115 K から

125 K にわたって回折パターンが若干変化し明確な低角側の成分が観測されなくなった。この温度領域は、構造緩和により体積が減少する温度領域とほぼ対応している。すなわち、体積減少と共に蒸着直後に存在した長周期成分は解消したと考えられる。また、低角側のピークは高い T_d で蒸着したガラスでは不明瞭であった。すなわちこの長周期成分(約 6.64 Å)は低密度のガラスに特有なものであり高密度ガラスにおける分子配置とは無関係であると言える。EB と IPB の回折パターンの違いについては現在検討中である。

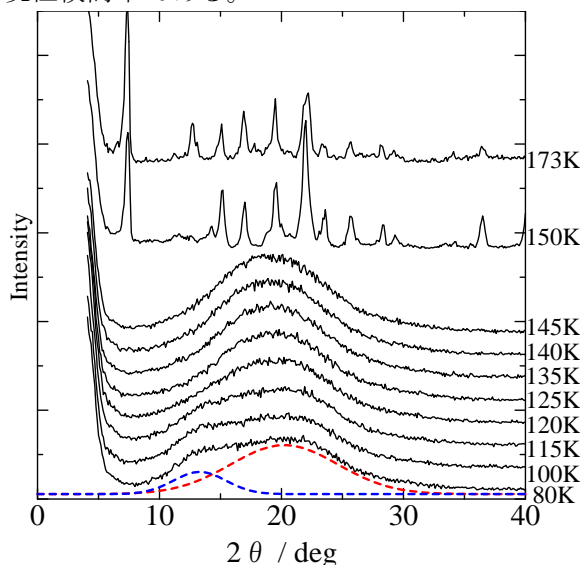


Fig.3 80 K で蒸着した IPB の昇温における回折パターンの変化

- [1] S. F. Swallen, K.L. Kearns, M. K. Mapes, Y. S. Kim, R. J. McMahon, M. D. Ediger, T. Wu, L. Yu, S. Satija, *Science*, **315** (2007) 353.
- [2] K. L. Kearns, T. Still, G. Eytas, and M. D. Ediger, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 39.
- [3] K. Ishii, and H. Nakayama, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **40**(2012)129.
- [4] K. Ishii, H. Nakayama, T. Yoshida, H. Usui, and K. Koyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69** (1996) 2831.
- [5] K. J. Dawson, L. Zhu, L. Yu, and M. D. Ediger, *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011) 455.
- [6] K. Dawson, L. A. Kopff, L. Zhu, R. J. McMahon, L. Yu, R. Richert, and M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.*, **136** (2012) 094505.
- [7] L. Zhu and L. Yu, *Chem. Phys. Lett.* **499** (2010) 62.

1P-038

液晶性を示すアルカリ金属イオン—安息香酸塩の 相転移挙動と分子運動

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

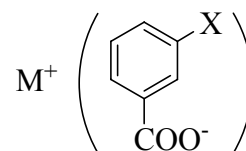
遠藤 真奈美,¹ 高橋 仁徳,¹ 星野 哲久,^{1,2} 芥川 智行^{1,2}

Phase Transition and Molecular Motion of Alkali Metal Ions - Benzoate Salts with Liquid
Crystalline Properties

(¹Graduate School of Engineering and ²IMRAM, Tohoku University)

Manami Endo, ¹Kiyonori Takahashi, ¹Norihisa Hoshino, ^{1,2}Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】メタ位にハロゲンあるいはメトキシ基を持つ安息香酸のアルカリ金属塩は、長鎖アルキル鎖を有さないにもかかわらず液晶性を示すと報告されている。^{[1], [2]}しかし、その相転移挙動・分子配列様式や液晶性発現のメカニズムに関しては、十分な検討が行われていない。液晶性の発現には、置換基 X がメタ位に存在する事が必須であり、またアルカリ金属イオンの種類にも依存する事が分かっている。一般に、カラミティック液晶相では、分子長軸回りの分子回転運動が存在



M = Na, K, and Rb

X = I, and CH₃O

図1 本研究で使用した分子の構造。

する事から、液晶相中で安息香酸アニオンの分子回転運動の存在が示唆される。本研究では、メタ位に I および CH₃O 基を導入した安息香酸アニオンと Na、K および Rb との 1:1 塩に着目し(図1)、その液晶性・相転移挙動・誘電物性に関する検討を行った。

【実験】 *m*-置換安息香酸 (*m*-XPhCOOH) のメタノール溶液に、等モル量の水酸化アルカリ金属水溶液 (NaOH, KOH, RbOH) を加え、反応溶液を減圧除去し 1:1 の組成を有する (Na⁺)(*m*-XPhCOO⁻)、(K⁺)(*m*-XPhCOO⁻) および (Rb⁺)(*m*-XPhCOO⁻) 誘導体を作製した。得られた白色の固体は、再結晶などにより組成が変化し液晶性を失うと報告されている事から、そのまま使用した。液晶性は、クロスニコル下における偏光顕微鏡観測と DSC により評価した。また、誘電率の測定は、キャスト膜を用いて、温度領域 270~400 K、周波数領域 1~1000 kHz で行った。分極 (*P*)—電場 (*E*) 曲線は、強誘電体テスターを用いてキャスト膜に対して測定した。

【結果と考察】 (Na⁺)(*m*-XPhCOO⁻)、(K⁺)(*m*-XPhCOO⁻) および (Rb⁺)(*m*-XPhCOO⁻) 誘導体の偏光顕微鏡観測では、~540 K の高温域でスメクチック A 相 (SmA) に特徴的なテクスチャーを示し、エンアンチオトロピックな液晶相転移挙動を示した。また、SmA 相から等方性液体への転移温度は 560 K 以上の高温域で観測され、試料の分解を伴うことが TG 測定から明らかとなった。試料の熱的安

定性の観点から、相転移温度が比較的低い $(\text{Na}^+)(m\text{-CH}_3\text{OPhCOO}^-)$ 誘導体に関する詳細な検討を以下で試みた。

$(\text{Na}^+)(m\text{-CH}_3\text{OPhCOO}^-)$ は、 $\sim 550\text{ K}$ で結晶 (C) から SmA 相に転移し、 $\sim 565\text{ K}$ で SmA 相から等方性液体に変化する。液晶相転移は、冷却過程においても可逆に出現するが、ピークがブロード化するなど試料の分解に伴うわずかな変化が見られた。また、一回目の昇温時には、 447 K と 466 K に二種類の固相—固相転移が見られた (図 2)。以上の結果は、 $(\text{Na}^+)(m\text{-CH}_3\text{OPhCOO}^-)$ が層状構造を形成する SmA 相への転移前に、なんらかの分子集合状態の変化を伴う相転移を経由する事を示唆している。

図 3 は、 $(\text{Na}^+)(m\text{-CH}_3\text{OPhCOO}^-)$ のキャスト膜の $300\sim 400\text{ K}$ における誘電率 (ϵ_1) の周波数依存性である。誘電率は、低周波数の時に大きな値を示し、 300 K の $f = 1\text{ kHz}$ における ϵ_1 は、 $f = 1000\text{ kHz}$ の 1.5 倍の値を示した。温度変化に伴い、 340 K 付近で周波数依存性は小さくなるが、 400 K では再び周波数依

存性が増加する。固相から SmA 相への相転移は、 $\sim 600\text{ K}$ の非常に高い温度で生じるために、既存の誘電率測定装置では評価できなかった。また、 $300\sim 400\text{ K}$ の温度域には、誘電率に明確なピークは出現しなかったが、固体中の分子運動を反映していると思われる誘電率の周波数依存性が観測された。

$(\text{Na}^+)(m\text{-CH}_3\text{OPhCOO}^-)$ のキャスト膜をサンドイッチ型電極間に作製し、強誘電体テスターを用いて電場 (E)—分極 (P) ヒステリシス曲線の測定を試みた。興味深いことに、 300 K で電場を $\pm 100\text{ V}$ で印加したとき、明確なヒステリシスが出現した。これは、固体状態における試料が 300 K で強誘電体になっていることを示唆しており、現在、その詳細な誘電挙動に関する検討を行っている。当日は、他の誘導体に関する検討結果を加えて、固体中の分子運動と誘電挙動の相関について総合的に報告する。

[1] D. Vorländer, *Z. Physik. Chem.*, **1927**, 126, 449.

[2] R. V. Denun, J. Ramaekers, P. Nockemann, K. V. Hecke, L. V. Meervelt, K. Binnemans, *Eur. J. Chem.*, **2005**, 563.

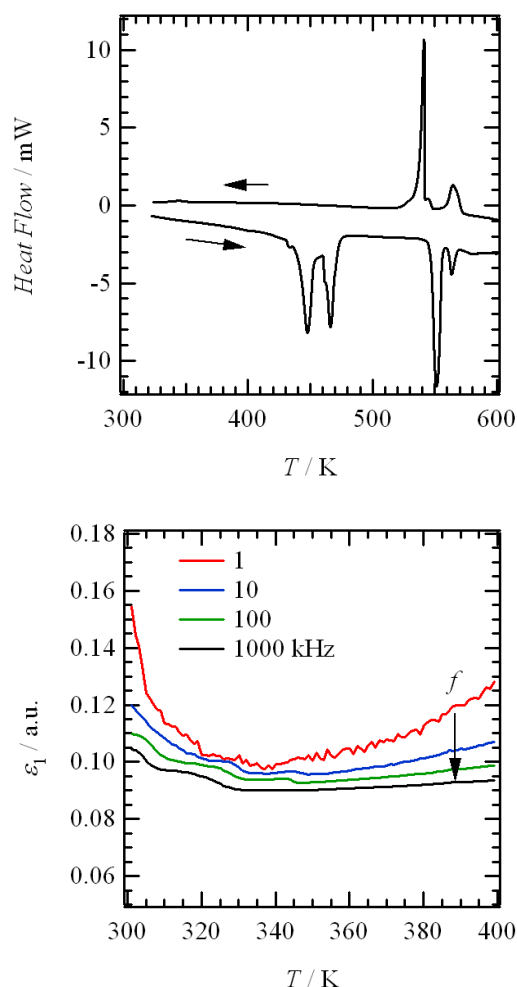


図 3 $(\text{Na}^+)(m\text{-CH}_3\text{OPhCOO}^-)$ キャスト膜の誘電率の温度 (T)—周波数 (f) 依存性。

1P-039

^{19}F NMR による炭素表面に結合したフッ素の状態分析

(岡山大院自然科学¹, 京大院理², 信州大繊維³, 名大高等研究院⁴)
後藤和馬¹, 丸山晋平¹, 武田和行², 柳澤真治³, 服部義之³, 東原秀和³,
山口貴司⁴, 飯島澄男⁴, 石田祐之¹

^{19}F NMR analysis of fluorine atoms on carbon surface

(Okayama Univ.¹, Kyoto Univ.², Shinsyu Univ.³, Nagoya Univ.⁴)

KazumaGotoh¹, ShinpeiMaruyama¹, Kazuyuki Takeda², Shinji Yanagisawa³,
Yoshiyuki Hattori³, Hidekazu Touhara³, Takashi Yamaguchi⁴, Sumio Iijima⁴, Hiroyuki Ishida¹

【序】

炭素材料の表面や内部がフッ素によってコーティングされると、その物性が劇的に変化することが知られている。炭素とそれに結合したフッ素の間には、共有結合だけでなく、イオン結合や、共有結合とイオン結合の中間状態など、様々な状態の結合が生成することが近年の報告から明らかにされてきている。炭素材料の構造やフッ素の結合数により、どのようにフッ素が炭素に結合するかはその材料の物性に直結するため、これを調べることは非常に重要であり、かつ興味深い。

カーボンナノホーン(CNH)には、高効率、高純度なフッ素ガスの吸蔵、放出特性が確認されており、フッ素貯蔵材料としての研究が進められている。可逆的な吸蔵を起こすこのようなフッ素はフッ化黒鉛にみられるような共有結合とは異なる結合状態で炭素に結合していると考えられる。本研究では、各種条件で作製した開孔および非開孔のフッ素化 CNH、フッ素化したグラフェン様薄膜炭素、および一部フッ素化された黒鉛層間化合物(GIC)をとりあげ、 ^{19}F NMR により C-F 結合の状態を調べた。

【実験】

1. CNHs 試料

基準となる CNH (s-CNH)は CO_2 レーザー蒸発法で作製した。これを過酸化水素処理することによってナノホーンの末端開孔試料(h-CNH)を作製した。各試料について、77 K での窒素吸着等温線測定、TEM 観察、Raman 分光測定によって細孔構造・構造的性質を調べた。フッ素吸蔵試料は、s-CNH、h-CNH と単体フッ素(純度 99.7%/ダイキン工業株)との直接バッチ反応で 0~200 °Cの温度範囲で作製した。

2. フッ素化薄膜炭素(還元 graphene oxide)試料

Hummer 法¹⁾にて、水溶液に分散させた酸化グラフェンを作製した。これにヒドラジンを加え、24 時間還流することで酸性官能基の還元を行い、グラフェン様の炭素薄膜(few layer graphene sheets)を作製した。この炭素薄膜を実験 1.と同様に、単体フッ素とのバッチ反応にてフッ素化した。フッ素化は、室温および 200 °Cで行った。

3. GIC 試料

黒鉛とビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(TFSI)リチウム、および酸化剤である K_2MnF_6 をフッ化水素酸(46%)中で攪拌することで、TFSI が黒鉛層間にインターカレートされた

GIC を作製した。同様の方法により、ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)イオンやビス(フルオロスルホン酸)イミド(FSI)が導入された GIC も作製した。

4. NMR 測定

JMT 製 7.0 T 超電導磁石、Varian (Agilent)製 3.2 mm spinning module を装着した自作(K. T.)の MAS プロブ、および OPENCORE NMR spectrometer を用いて、室温にて MAS NMR を測定した(MAS 回転速度：8~25 kHz)。化学シフトの標準試料としてトリフルオロ酢酸($\delta\text{CF}_3\text{COOH} = -76.6 \text{ ppm vs } \delta\text{CFCl}_3$) を用いた。

【結果と考察】

図 1 に非開孔(s-)および開孔(h-)CNH をそれぞれ 25 °C でフッ素吸蔵させたサンプル、25 °C で吸蔵後フッ素ガスを完全放出させたサンプル、および 150 °C でフッ素を吸蔵させたサンプルの ^{19}F MAS NMR スペクトルを示す。どのサンプルにおいても物理吸着フッ素($\delta = 400 \text{ ppm}$)に帰属されるピークは観測されなかったが、CNH とフッ素との多様な相互作用を反映するスペクトルが得られた。ピークは、主に A：フッ化黒鉛(CF)_n で観測されるような共有結合ピーク($\delta = -182 \sim -184 \text{ ppm}$)、B：フッ素化 SWNT 等で観測される半共有結合性ピーク($-155 \sim -160 \text{ ppm}$)、そして C：フッ化 SWNT で観測されている特異な“weak bonding mode” ($\delta = -120 \text{ ppm}$)²⁾ と同様な結合状態のフッ素($-120 \sim -134 \text{ ppm}$)に大まかにグループ分けができた。また、 $\delta = -100 \sim -200 \text{ ppm}$ の範囲にフッ化黒鉛で観測されるような幅の広いバックグラウンド様の信号が観測された。フッ素化薄膜炭素の ^{19}F MAS NMR スペクトルではフッ化黒鉛(CF)のスペクトルと同様の幅の広い信号が観測され、サンプル中のグラフェン層に結合しているフッ素の状態はフッ素化 CNH よりもかなりフッ化黒鉛に近いことが示唆された。TFSI および PFOS を導入した GIC では、黒鉛層間にインターカレートしたアニオン分子の CF_3 および CF_2 の信号のほか、20 kHz 以上の MAS 回転において、弱い相互作用によって黒鉛に結合したフッ素および層間内に存在する F^- イオンの信号を観測することができた。当日は、FSI 等の GIC の結果についても発表する予定である。

【参考文献】

- 1) 松尾吉晃, 炭素, **228**, 209-214 (2007).
- 2) D. Claves et al, *Carbon*, **47**, 2557-2562 (2009).
- 3) F. Chamssedine et al, *J. Fluorine Chem*, **132**, 1072-1078 (2011).

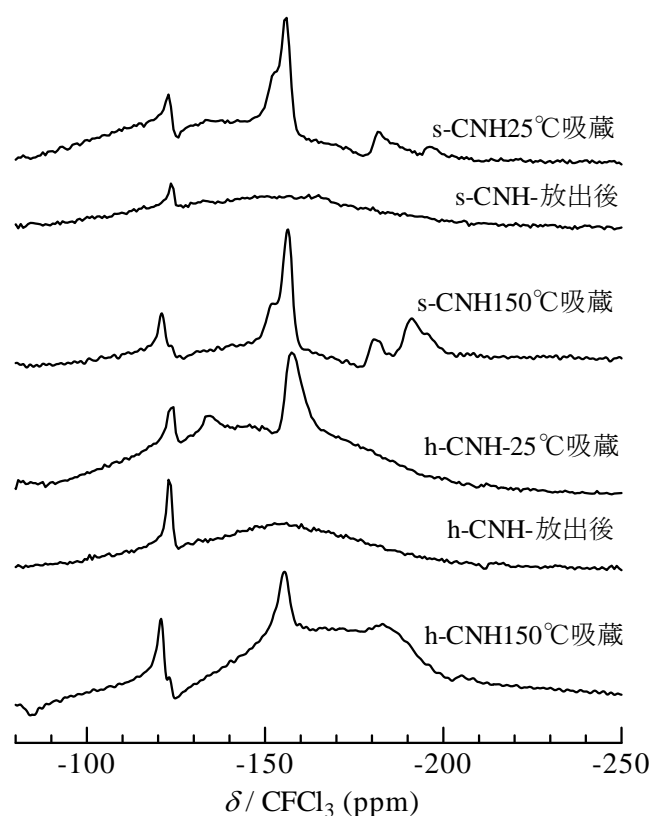


図 1. フッ素化した非開孔および開孔 CNH の ^{19}F MAS NMR スペクトル

接触型ドーピングを用いた有機半導体表面への電子注入

(北大院総化¹、北大院理²、JST-CREST³)

中島 悠希¹、高橋 幸裕^{1,2,3}、原田 潤^{1,2,3}、稲辺 保^{1,2,3}

The charge injection to the surface of the organic semiconductor crystal with contact career doping

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.², JST-CREST³)

Yuki Nakajima¹, Yukihiro Takahashi^{1,2,3}, Jun Harada^{1,2,3}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

[諸言] 有機物を用いたデバイスは、製造コストの低さや柔軟性といった利点から、現在無機半導体に代わる新規半導体材料として注目を集めている。太陽電池や発光素子などの有機光変換デバイスは、次世代のエネルギー供給源として、省エネルギーの観点から非常に重要な素子であり、高性能・低コストのデバイス作製技術の確立が急務となっている。

TTF-TCNQ 錯体は高電導性を示す有機分子として知られているが、2008年、TCNQを含む有機半導体結晶上に TTF 結晶を接触させるだけで、その接触面が金属的な挙動を示すことが報告された [1]。当研究室においてもこの現象に興味を抱き、その金属的な挙動の起源が、接触界面で成長した電荷移動錯体 TTF-TCNQ 結晶と TTF によりキャリア注入された TCNQ⁻¹であることを明らかにした[2]。我々は特に前者の接触面での反応によって電荷移動錯体が半導体表面に成長するという現象が、有機デバイスの新しい電極-半導体接触技術として応用可能であると期待している。

近年、電荷移動錯体 DBTTF-TCNQ 上に陰極として TTF-TCNQ、陽極として DBTTF-F₄TCNQ を蒸着することで光電流が流れるということが明らかとなった[3] (図1)。本研究では、この現象に接触型ドーピングを応用し、半導体結晶上に TTF、F₄TCNQ 結晶を接触させるだけで TTF-TCNQ、DBTTF-F₄TCNQ を接触界面に形成させ、これによって、低コストで非対称電極を作製すること共に、その接触界面での高伝導化のメカニズムを明らかにすることを目的としている。

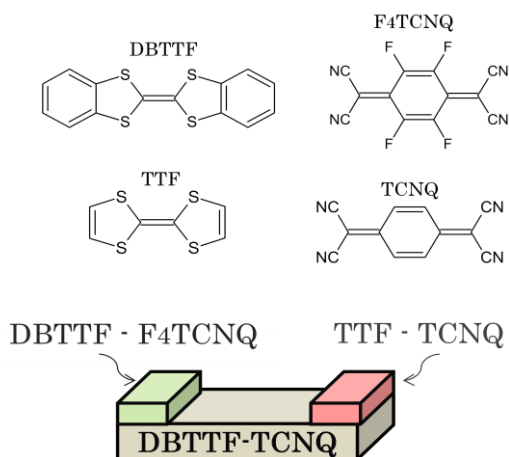


図 1: 半導体 DBTTF-TCNQ 上に陰極 TTF-TCNQ、陽極 DBTTF-F₄TCNQ を蒸着させた素子

[実験] 半導体として DBTTF-TCNQ 結晶を用い、ドナー分子として TTF、アクセプター分子として F₄TCNQ を用いた。まず、接触界面での挙動を確認するために、半導体結晶上に TTF と F₄TCNQ の粉末をそれぞれ接触させた。TTF を 40 °C で 48 時間、F₄TCNQ を 70 °C で 72 時間反応させた後、電気伝導度測定・IR 測定・AFM 測定を行った。また、半導体結晶をマスクし、1 つの結晶上に TTF と F₄TCNQ を接触させ、非対称電極を作製し、電気伝導度測定を行った(図 2)。端子にはカーボンペーストを用いた。

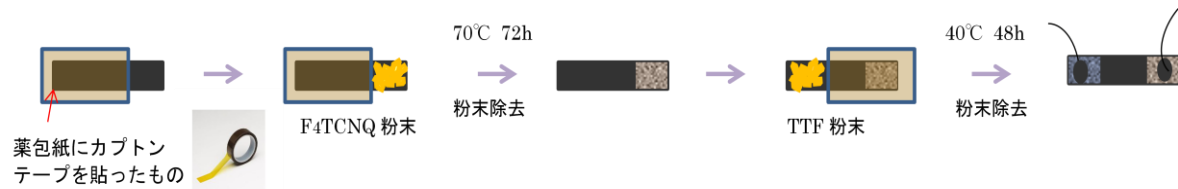


図 2：非対称電極の作製方法

[議論] まず、半導体結晶に TTF と F₄TCNQ をそれぞれ接触させたサンプルでは、半導体単結晶に比べ高電導化していることが明らかとなった。また、IR 測定により、半導体結晶と TTF、F₄TCNQ をそれぞれ接触させることで金属的挙動を示すことが知られている TTF-TCNQ 及び DBTTF-F₄TCNQ が形成されたことを確認した。AFM 測定では、界面に一定方向に延びる針状の錯体ナノ結晶が観測されたため、その錯体が、それぞれ TTF-TCNQ 及び DBTTF-F₄TCNQ であると考えられる。よって当初の目的通り、界面でのこれらの錯体の形成によって高電導化されたことが明らかとなった。

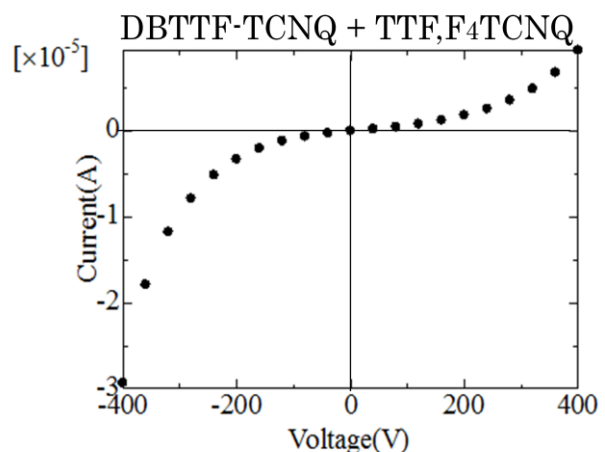


図 3：作製した非対称電極の電気伝導度測定結果

また、半導体結晶上に TTF と F₄TCNQ を接触させて作製した非対称電極の電気伝導度測定の結果(図 3)より、作製した素子の明確な整流性を確認した。これは、接触によって形成された TTF - TCNQ 及び DBTTF - F₄TCNQ から半導体結晶へそれぞれ電子とホールが選択的に注入されているためである。

[参考文献]

- [1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, *et al.*, *Nature Mater.*, 7, 574-580, (2008).
- [2] Y.Takahashi, T.Inabe, *et al.*: *J. Phys. Chem. C* 116, 700-703(2012)
- [3] J.Tsutsumi, T.Hasegawa, *et al.*: *Phys.Rev.Lett.*105,226601(2010)

有機導体 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の電気伝導度における 電場効果と光照射効果

(北大院環境¹, 北大電子研²)

生沼 要¹, 飯森 俊文^{1,2}, 太田 信廣^{1,2}

Photoirradiation effect and electric field effect in the electrical conductivity of organic conductor λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$

(Hokkaido Univ.) Kaname Oinuma, Toshifumi Iimori,
Nobuhiro Ohta

【緒言】

我々は、『光誘起超伝導』の発現をめざし、有機導体を対象に、電気伝導度に対する光照射効果と電場効果の研究をすすめている。¹⁾ 有機導体は、モット絶縁体相や超伝導相を含む多様な相状態が拮抗して出現し、多彩な物理現象を提供する舞台であり、圧力や静磁場などの外部刺激に対して鋭敏な応答をしめすことが知られている。Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BETS, Fig. 1)の電荷移動錯体である λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ (λ -Fe)は、常圧下では $T_N \cong 8$ K において金属-絶縁体相転移を示すが、圧力をかけると超伝導体へ転移する。さらに、磁場誘起超伝導を示すことが知られていることから²⁾、絶縁体-金属転移や絶縁体-超伝導転移を光や電場によって引き起こすうえで有望な物質であると考えられる。そこで本研究では、 λ -Fe にパルスレーザー光を照射するとともにパルス電場を印加し、電気伝導度の時間分解測定を行うことで光応答と電場応答に関する研究を行った。

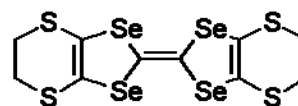


Figure 1. Chemical structure of BETS.

【実験手法】

試料は、文献³⁾に従い電気分解法により合成し、黒色の針状結晶として得られた(Fig. 2)。光学窓付きのクライオスタット(Oxford Instruments)を使用して温度制御と光照射を行った。試料単結晶の表面に金ペーストを用いて電極を作成し、4端子法を用いて抵抗値を測定した。また定電圧パルスをかかけたときの電流値の過渡的な変化を、デジタルオシロスコープを用いて測定した。光源としてパルス OPO レーザー(波長 470 nm、

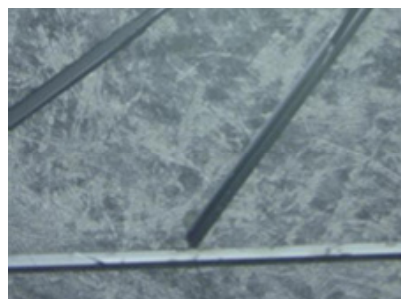


Figure 2. Single crystals of λ -Fe.

パルス時間幅 10 ns)を用い、電圧パルスと同期させて結晶に光照射を行った。

【結果と考察】

λ -Fe の抵抗値は、Fig. 3 に示すように温度の冷却にともなって約 100 K において極大を示したあと減少するが、約 8 K において急激な増加を示し、文献値³⁾と良く一致した。絶縁体状態(4 K)において 0.15 V のパルス電圧を加え、4 μ J/pulse のレーザー光強度を用いて時間分解光電流を測定した結果を Fig. 4 に示す。レーザー光照射により、過渡的に電気伝導度が増加することが明らかになった。光電流のピーク強度を温度に対してプロットした図を、Fig. 5 に示す。金属-絶縁体転移温度に近づくとともにピーク強度は増大しており、相転移と光応答との関連が示唆される。さらに、光電流の時間プロファイルの光強度依存性や電場強度依存性についても調べており、光と電場による絶縁体-金属転移の可能性について議論する。

【参考文献】

- (1)太田信廣・飯森俊文：*現代化学* **2011**, 483, 38.
- (2) Uji, S. et al., *Nature* **2001**, 410, 908.
- (3) Kobayashi, H. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 89, 017003.

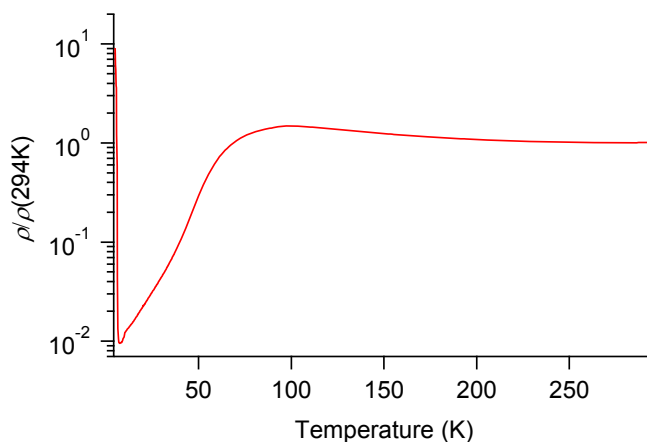


Figure 3. Resistance normalized at 294 K versus temperature.

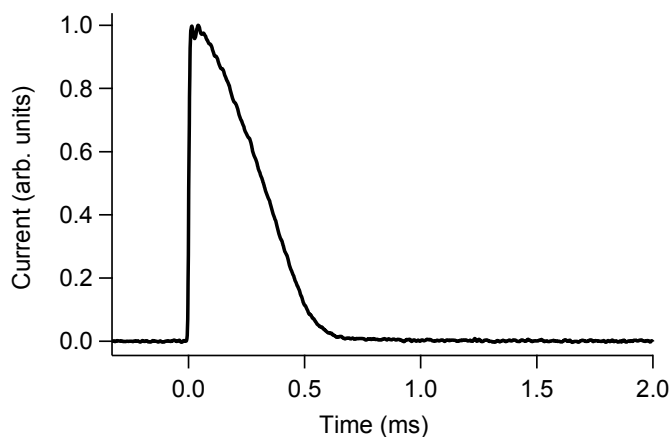


Figure 4. Time profile of photocurrent at 4 K.

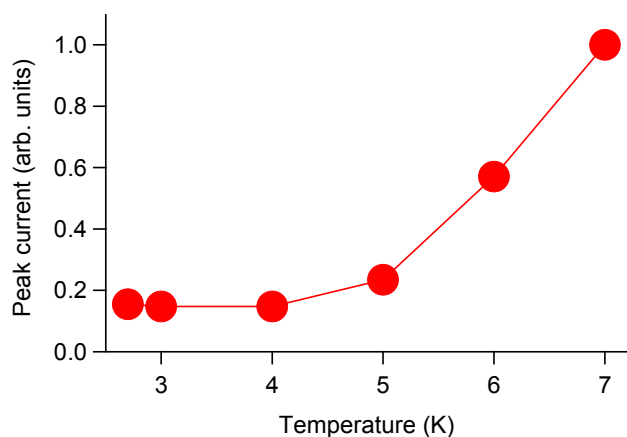


Figure 5. Peak current versus temperature.

ジナフトチエノチオフェン(DNTT)薄膜における超高速励起子緩和

(京大院・理¹, 阪大産研²) 石野 雄太¹, 宮田 潔志¹, 杉本 敏樹¹, 渡邊 一也¹,
三輪 一元², 植村 隆文², 竹谷 純一², 松本 吉泰¹

Ultrafast relaxation of excitons in DNTT thin films

(Kyoto Univ.¹, ISIR Osaka Univ.²) Yuta Ishino¹, Kiyoshi Miyata¹,
Toshiki Sugimoto¹, Kazuya Watanabe¹, Kazumoto Miwa², Takafumi Uemura²,
Jun-ichi Takeya², Yoshiyasu Matsumoto¹

【序】

ジナフトチエノチオフェン(DNTT)は薄膜での高い移動度や[1]、大気中の安定性などの利点から、有機太陽電池[2]などのデバイス材料として注目を浴びている。我々はこれまでに DNTT 薄膜のピコ秒領域における過渡吸収分光を行い、可視光領域に現れる過渡種の信号について報告した[3]。本研究では新たに時間分解蛍光測定および励起光強度依存性を調べ、その結果からこれまで不明確であった過渡種の帰属を行い、また励起直後に現れる新たな成分を見出したので報告する。

【実験】

試料には石英基板上に真空蒸着した厚さ 200 nm の薄膜 DNTT を用いた。実験にはチタン・サファイア再生増幅器 (800 nm (1.55 eV), 1kHz, パルス幅 170 fs) の出力を用いた。過渡吸収測定は既報の光学系を用いて行い[3]、BBO 結晶によって得られた第 2 高調波 (400 nm (3.1 eV)) を励起光とし、水中で発生させた白色光をプローブ光として、CCD 付き分光器を用いて測定を行った。

時間分解蛍光測定は CS₂ を媒質とする光カーゲート法を用いて行った。第 2 高調波励起による試料からの発光をレンズで集光し、2 つの直交した偏光子を介してそのスペクトルを観測した。偏光子の間に 2 mm 石英セルに入れた CS₂ を置き、時間遅延をかけたゲートパルス (800 nm) を集光し、光カー効果により透過する蛍光成分をゲートパルスの遅延時間の関数として測定した。測定は全て室温、大気中で行った。

【結果と考察】

Fig.1 に定常状態の吸収スペクトルと蛍光スペクトル、並びに励起光強度 2 mJ/cm² での過渡吸収スペクトルを示す。過渡吸収スペクトルでは 1.4 から 2.5 eV の領域にブロードな吸収が観測さ

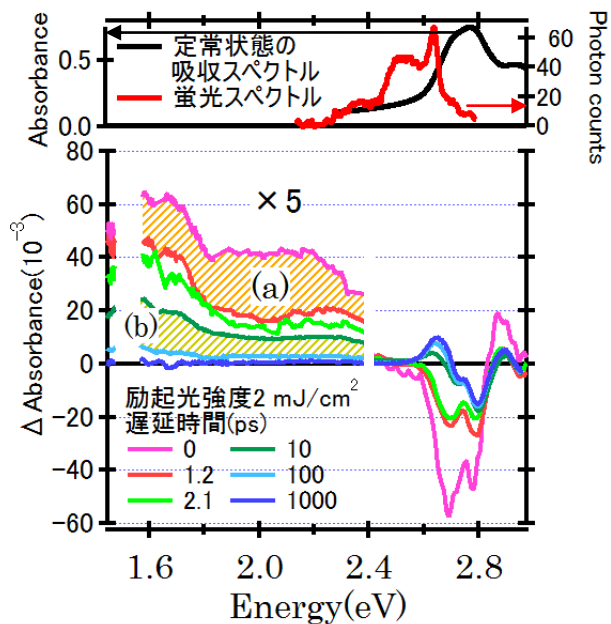


Fig.1 (上) 定常状態の吸収スペクトルと蛍光スペクトル
(下) 過渡吸収スペクトル
(1.4 ~ 2.4 eV の値は 5 倍されている)

れた。この吸収帯は、励起直後から現れ約 0.6 ps の時定数で消失する 2.1 eV 付近にピークをもつ成分 (成分 a) と、10 ps 以降スペクトル形状を変化させずに 60 ps 程度の時定数で減衰する 1.6 eV 付近にピークを保つ成分 (成分 b) の 2 つの寄与から成る。1.58 eV プロブにおける過渡吸収の減衰挙動を時間分解蛍光の減衰曲線 (2.4 ~ 2.7 eV の平均) と比較したところ (Fig.2)、成分 b の寄与が支配的になると考えられる遅延時間 10 ps 以降において、測定誤差の範囲内で両者は一致した。従って成分 b は蛍光を与える最低一重項励起子の吸収に帰属される。

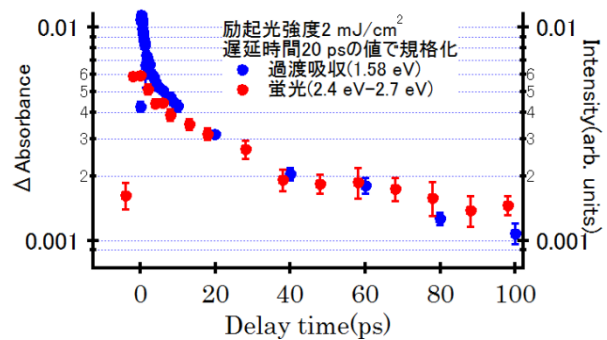


Fig.2 過渡吸収量と時間分解蛍光強度の減衰挙動の比較

一方、成分 a は励起光強度に依存してその相対比率が増大した。Fig.3 に励起光強度 2 mJ/cm² と 4 mJ/cm² における遅延時間 0 ps の過渡吸収スペクトルを示す。4 mJ/cm² において成分 b に対する成分 a の相対寄与が著しく増大している様子が観測された。2.6 eV より高エネルギー側においては、基底状態の分子のブリーチングだけでは説明できない複雑な構造が観測され、特に成分 a の相対比の増大に伴い 2.7 ~ 2.8 eV 付近に大きな負の吸収が現れた。この負の吸収の回復挙動は成分 a の減衰挙動と一致し、また、このスペクトル形状は基底状態の分子の吸収スペクトル、およびその 1 階、2 階微分スペクトルとの線形和でよく再現することが出来た

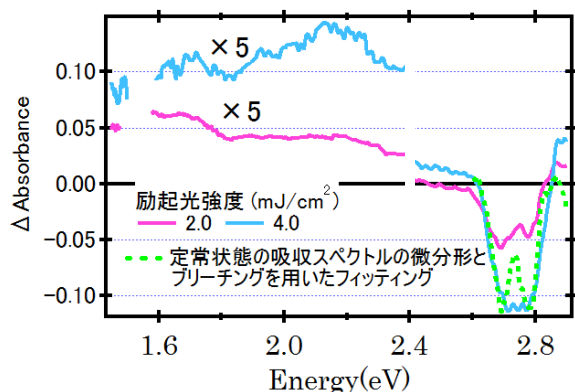


Fig.3 過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性 (遅延時間 0 ps)

(Fig.3)。これは、成分 a の生成が周囲の分子に電場を印加し、その結果周囲の分子の基底状態からの吸収がシュタルクシフトを起こしたとして理解できる。このような電場を発生する過渡種としては電荷移動型の励起子 (CT 励起子) が考えられるため、この結果は励起光強度の増大により CT 励起子の生成が促進されたことを示唆している。すなわち成分 a は CT 励起子の吸収帯と考えられ、生成した CT 励起子がサブピコ秒の時定数で一重項励起子へと失活する過程が捉えられたと考えられる。有機結晶において低エネルギーの励起子と CT 励起子が混合している可能性がいくつかの系で指摘されているが[4]、今回の結果は励起子密度に依存してその結合の程度が変化することを示唆している。

【参考文献】

- [1] Yamamoto, T, Takimiya, K *J. Photopol. Sci. Tech.* **20**, 57 (2007).
- [2] Mori, H, Takimiya, K *Appl. Phys. Exp.* **4**, 061602 (2011).
- [3] 石野 他 2011 年分子科学討論会 1P047.
- [4] Yamagata, H, Norton, J, et. al. *J. Chem. Phys.* **134**, 204703 (2011).

1P043

電荷間距離を制御したジカチオン TCNQ 塩の構造と物性

(北大院・総化¹、JST-CREST²) 窪田 啓之^{1,2}、高橋 幸裕^{1,2}、長谷川 裕之²、
原田 潤^{1,2}、稲辺 保^{1,2}

Structures and physical properties of dication-TCNQ salts with controlled charge separation

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng. Hokkaido Univ,¹ JST-CREST² Hiroyuki Kubota^{1,2},
Yukihiro Takahashi^{1,2}, Hiroyuki Hasegawa², Jun Harada^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2})

【序】

1989年にG.R.Desirajuによって提唱されたCrystal Engineeringは、分子間の非共有結合に基づいた分子ネットワーク形成などを積極的に利用し、望んだ物理的・化学的性質を持った結晶を得るための結晶設計の分野である。この中で、本研究では、用いるアニオン又はカチオンによって系統的に構造パラメータを調節できるラジカル塩結晶での相互作用に注目した。これは、対成分の構造パラメータの変化によってラジカルの積層構造を制御でき、その結果多様な性質を持った物質群を生み出すことが可能であると考えたからである。具体的には、分子間相互作用への効果を比較・検討しやすいTCNQをアニオンラジカル成分とし、対カチオンとして図1のように分子内に二つの正電荷を持ったジカチオンを用いた塩を作製し、ジカチオン分子の正電荷間距離によるTCNQのスタック構造および物性への影響を調べた。

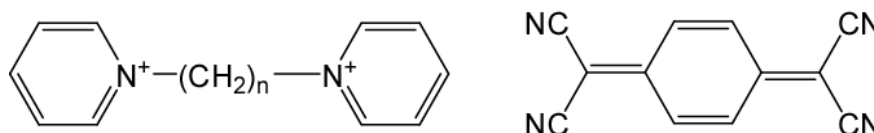


図1 ジカチオン、TCNQの構造式

【実験】

ジカチオン成分は、1,*n*-ジヨードアルカンとピリジンを反応させることによりヨウ素塩として合成した。このヨウ素塩とTCNQを熱アセトニトリル中で混合、徐冷し、ジカチオンTCNQ塩を得た。この方法により、*n* = 2, 3, 4, 5, 6のときに単結晶が得られた。これらの単結晶についてX線構造解析および伝導度測定、磁化率の測定を行った。

【結果・考察】

得られた単結晶は、いずれも組成比(ジカチオン:TCNQ)が1:3または1:4であった。このうち、ジカチオンの炭素鎖長*n* = 3のときには、組成比1:4の構造の異なる2種類の塩が得られ、*n* = 6のときには組成比が1:3のものと1:4のものという2種類の塩が得られた。

X線単結晶構造解析の結果、これらの系ではいずれの場合もTCNQが分子面を重ね

てスタックするカラム構造を形成することがわかった(図 2)。その際、 n の値によって、隣接する TCNQ 分子どうしの重なり具合は際立った変化をみせ、 $-$ 相互作用に起因する電子物性が多様に変化することが予測された。

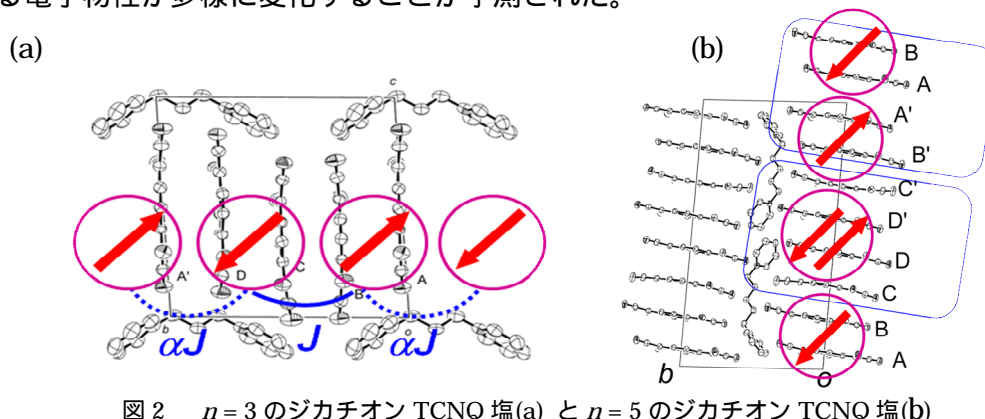


図 2 $n=3$ のジカチオン TCNQ 塩(a) と $n=5$ のジカチオン TCNQ 塩(b)

拡張ヒュッケル法による TCNQ 分子間の LUMO の重なり積分の計算の結果、TCNQ カラムは組成比が 1 : 4 の場合には二量体または四量体となり、組成比が 1 : 3 の場合には三量体となっていることがわかった。

また、得られた単結晶の、TCNQ のスタック方向についての電気伝導度は、多量体化を反映していずれの結晶も半導体的挙動を示し、室温比抵抗は 4300 Ω cm から 28 Ω cm まで変化した。

一方磁化率については、例えば $n=3$ (図 3 左)のような二量体化を示す構造(図 2(a)の AB および CD)では磁気交換相互作用が交互に変化する一次元反強磁性鎖モデルで再現でき、 $n=5$ (図 3 右)の場合には、スピンのペアとなり非磁性となっている四量体(図 2(b)の CDD'C')および 1 スピンずつ保有する 2 組の二量体で構成される四量体(図 2(b)の BA と A'B')からなり、Curie-tail と Singlet-triplet の和で説明できるというように、スタック構造に応じて磁性は多様に変化した。

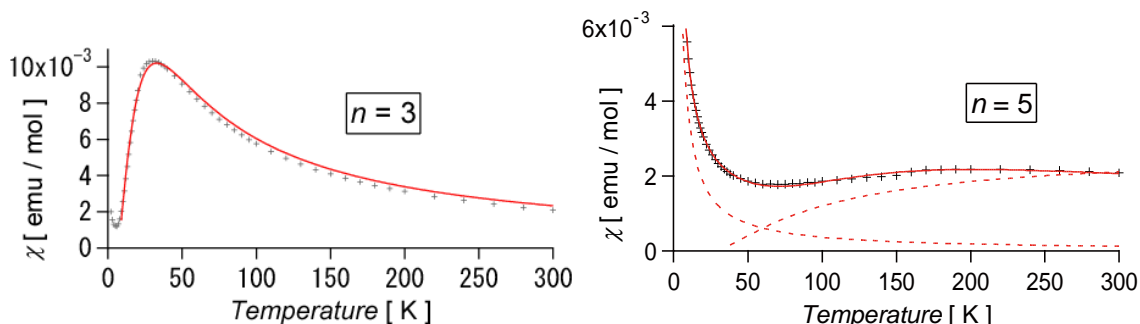


図 3 炭素鎖長による磁化率の違い

以上から、当初の目的に沿った、対成分の単純な分子構造パラメータの変化によって ラジカルの集積構造と物性が様々に変化する物質群を得ることができた。結晶構造の詳細、電子構造のモデルなどについては当日報告する。

1P044

P3HT:PCBM ブレンドフィルムの
極低温下における photo-CELIV 測定

(東大物性研) 劉 瑞イン, 田島 裕之, 鈴木 智彦, 木俣 基

Study of P3HT:PCBM blend film by photo-CELIV
measurement at extremely low temperatures
(ISSP, University of Tokyo) Ruiyun Liu, Hiroyuki Tajima,
Tomohiko Suzuki, Motoi Kimata

CELIV 法の実験は、近年その単純さ故に多くの人の興味を惹いている。この実験手法は、暗状態でできている電荷キャリアを抽出する目的で、当初実験が行われた。その後、光パルスを用いて生成されたキャリアのモビリティを求めることが行われた(光 CELIV 法)。

これまでのところ大部分の CELIV 法の実験は、有機フィルムの有効モビリティを求めるための簡便な手法として行われている。実験は 120 K 以上の高温で行われている場合がほとんどである。これに対して、我々は 100 K 以下の CELIV 法の実験を行い、全く新しい解釈を提案した。この解釈によれば、極低温での CELIV シグナルは Poole-Frenkel 効果によるトラップからのキャリアの脱出を主に反映する。極低温における CELIV シグナルからは、トラップエネルギー分布関数を直接求めることができ、その結果ガウシアン型のトラップ分布関数が得られる [1]。

一方で、以前の我々の研究においては mobility は無限大として解析されており、通常の CELIV 法の解析との一貫性に関しては検討されておらず、解釈の妥当性に関する検討も不十分であった。また論文中で、議論しているトラップの起源が何であるかどうかにしても言及されていなかった。

本発表では、これら不十分であった点に関して詳細に検討する [2]。まず、Zigzag 電圧 sweep を用いた CELIV 法の結果を述べる。実験結果と計算結果は広い温度範囲で驚くほどよく一致しており、この結果から、「CELIV シグナルは、Poole-Frenkel 効果によるトラップからの電荷脱出を反映する」というわれわれが以前述べた model が支持される。また、光強度を変えても CELIV シグナルのピーク位置が全く変わらないことから、本研究で得られたトラップの正体は、実は geminate 対と呼ばれるポーラロン対であることが示唆される。さらに以前のモデルでは考慮されなかった、有限の mobility の影響を取り込んだ解析の結果を示す。一連の研究は、有機半導体薄膜の電子輸送特性を議論するのは、mobility だけでは不十分であり、クーロン束縛からのキャリアの脱出を考慮することが、有機薄膜中の電荷輸送を議論する上で非常に重要であることを示している。また本発表で述べる geminate Pair の解離エネルギー決定法は、解析法が簡明で、系統的な研究を行うのに向いている。

本研究で得られた geminate 対の解離エネルギーに対する分布関数は、P3HT:PCBM の系では、 $\rho_g(\varepsilon) = D \exp\{-(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 / \sigma^2\}$ 、 $D = 0.5 \times 10^{24} \text{ states m}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 、 $\varepsilon_0 = 0.087 \text{ eV}$ 、 $\sigma = 0.029 \text{ eV}$ で表され、解離エネルギーの中心値 ε_0 は室温のおよそ 3 倍のエネルギーであった。このことは、電子-正孔対の解離が室温においても、不完全であることを意味する。ちなみに、geminate 対をトラップの一種とみなせば、本研究で得た geminate 対密度関数に相当する結果は、TSC 法によって得られているトラップ密度関数 [3] とよく対応している。ただし、この論文ではトラップの正体として geminate 対は言及されていない。

本研究で得られた結果は、変調光に対する光電流が、大きな周波数依存性を持っていることと矛盾しない。また、geminate 対の解離エネルギーを下げることであれば、有機太陽電池の効率にはさらに飛躍的に上昇する可能性があることを示している。

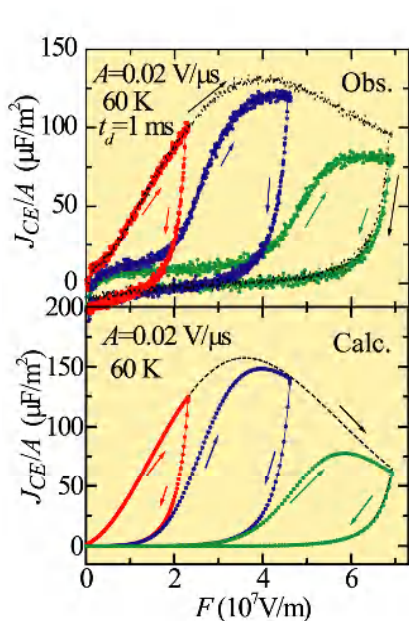


Fig. 1 60 K における実測および計算で得た CELIV シグナル

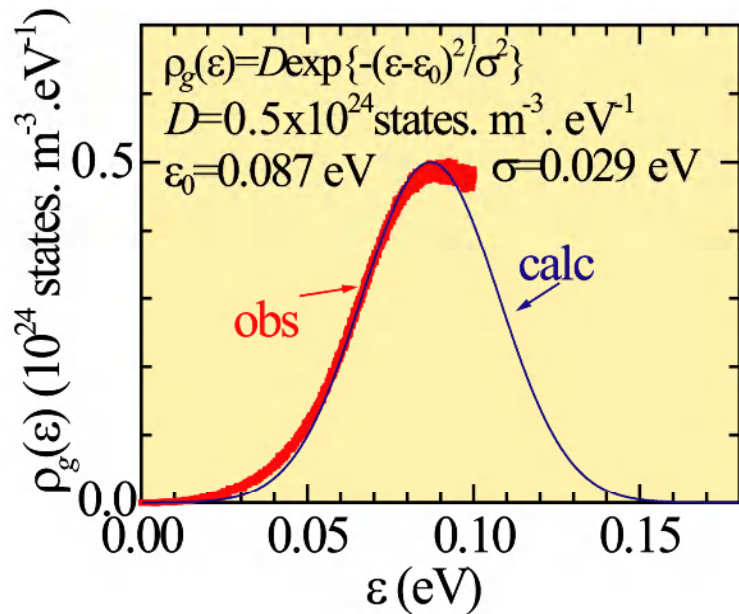


Fig. 2 本研究で決定した geminate pair 密度関数($\rho_g(\varepsilon)$) 中心値 0.087 eV は、室温の熱エネルギーのほぼ 3 倍である。このことは、geminate pair の解離は、室温において、不完全であることを意味する。

References

- [1] H. Tajima and M. Yasui, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**, 063705 (2011).
- [2] H. Tajima, T. Suzuki, M. Kimata, *Org. Electron.*, in press.
- [3] J. Schafferhans, A. Baumann, A. Wagenpahl, C. Deibel, and V. Dyakonov, *Org. Electron.* **11**, 1693 (2010).

接触ドーピングによる機能性有機結晶

(北大院・総化¹、北大院・理²、JST-CREST³)

高山 克哉¹、中川 裕貴¹、長谷川 裕之^{2,3}、高橋 幸裕^{1,2,3}、原田 潤^{1,2,3}、稲辺 保^{1,2,3}

Functional organic crystals fabricated by contact carrier doping

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.², JST-CREST³)

Katsuya Takayama¹, Yuki Nakagawa¹,

Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Yukihiko Takahashi^{1,2,3}, Jun Harada^{1,2,3}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

【序】

電子供与性分子 TTF と電子受容性分子 TCNQ は、有機溶媒中で反応し、電荷移動錯体 TTF-TCNQ を与えるが、結晶中では部分的に電荷移動した TTF と TCNQ がそれぞれ 1 次元伝導カラムを形成する。その結果、室温で 300 S cm^{-1} という高い電気伝導度と金属的な輸送特性を示すことが広く知られている。しかしながら近年、中性の TTF 単結晶と中性の TCNQ 結晶の接触界面においても金属的な輸送特性が発現するとの報告がなされた[1]。そこで、これまでに我々は、この測定の再現性を確認し、そのメカニズムの解明に向けた様々な実験を行ってきた。その結果、図 1 に示すように、TTF 単結晶と TCNQ 単結晶の接触界面には、長さ $100 \sim 500 \text{ nm}$ 、幅 $20 \sim 100 \text{ nm}$ の電荷移動錯体 TTF-TCNQ 結晶が成長していることが AFM 像より明らかとなった (図 1)。しかしながら、図からも明らかのように TCNQ 結晶表面に成長した TTF-TCNQ ナノ結晶は、結晶間のネットワークを持たず、この TTF-TCNQ 結晶のみが高伝導化の起源ではないことが示唆された。そこでラマン分光により、この表面をより詳細に解析したところ TCNQ⁻¹ ラジカルの存在が確認され、TTF 結晶と TCNQ 結晶接触界面における金属的な挙動は、界面に成長する TTF-TCNQ ナノ結晶と中性 TCNQ 結晶表面に生成した TCNQ⁻¹ によるものであることを明らかにした[2]。

TTF と TCNQ の接触界面において電荷移動錯体 TTF-TCNQ が成長した理由として、TTF の蒸気圧の高さが挙げられる。もし、両成分ともに蒸気圧が低く、さらに両成分による導電性の錯体の形成が起こらない場

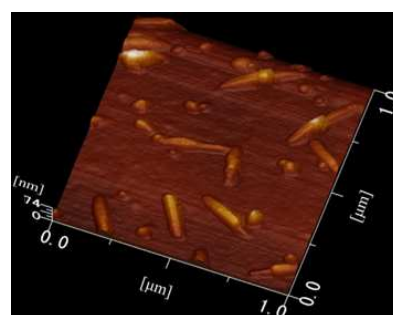


図 1 TTF と TCNQ 結晶の接触界面の AFM 像

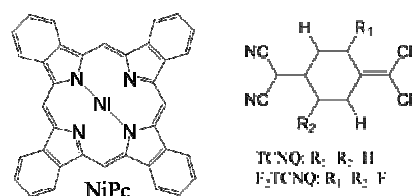


図 2 本研究でもちいたニッケルフタロシアニンと F₂TCNQ

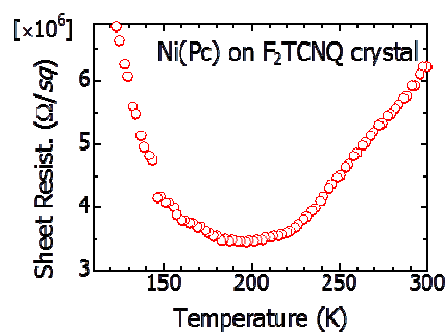


図 3 NiPc と F₂TCNQ 単結晶接触界面の面抵抗の温度依存性

合、両成分結晶の接触界面でのキャリア注入のみが起こると考えられる。その様な組合せでも高伝導化が起こるかどうか調べる目的で、ドナー結晶として非常に蒸気圧の低いニッケルフタロシアン (NiPc)、アクセプター結晶として F₂TCNQ (図 2) を用いて、接触界面の伝導挙動を観察した。その結果、両分子結晶の接触界面において図 3 に示すような金属的な挙動の観測に成功している。しかしながら、その起源については、未だ明らかになっておらず、本研究では、この金属的な挙動の起源を明らかにするために、各種実験を行っている。

【実験・考察】

単結晶の張り合わせで実現した金属化した NiPc と F₂TCNQ 結晶の接触界面は、互いの結晶を分離すると、再び元の絶縁体へと戻ってしまうため、単結晶状態での表面の分析は非常に困難である。そこで本研究では、NiPc と F₂TCNQ 結晶をメノウ乳鉢にて粉碎混合したサンプルを用いて実験を行った。図 4 に混合粉末ペレットの比抵抗を示した。横軸は、混合した F₂TCNQ の重量%濃度である。この結果、混合前では、NiPc、F₂TCNQ 共に $1 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体であったにもかかわらず、混合物は、5 桁以上も低抵抗化していることが明らかとなった。また、この混合物の粉末 X 線回折を測定すると、NiPc と F₂TCNQ のそれぞれの回折パターンの重ね合せとなっていることを確かめた。これにより、本物質の混合物でも単結晶同士の貼り合せと同様の起源の高伝導化が生じていることが示唆された。ここでこの混合粉末を用いて ESR スペクトルを測定したところ、混合前の NiPc、F₂TCNQ では、共に ESR サイレントであったのに対して、混合粉末では、明瞭なシグナルが観測された (図 5)。これは、NiPc と F₂TCNQ の粉末が接触することで π ラジカル種が生じていることを示唆している。当日では、NiPc と F₂TCNQ の混合粉末を用いた ESR、熱電能の測定結果に基づき、両結晶の接触界面の電子状態およびキャリア輸送機構の詳細について議論する。

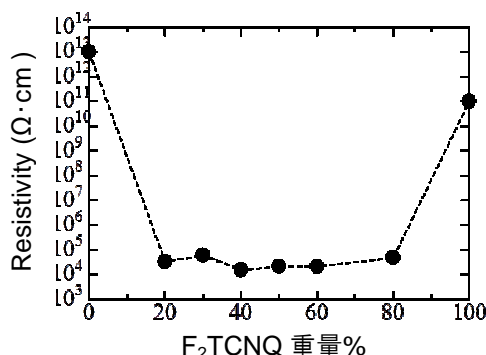


図 4 NiPc と F₂TCNQ 混合粉末圧縮ペレットの比抵抗

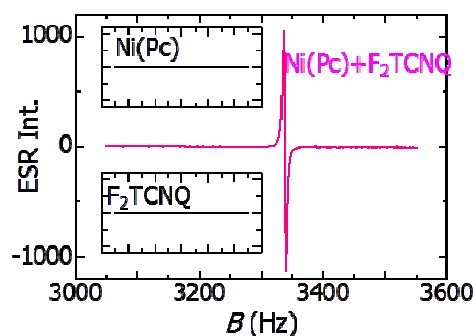


図 5 NiPc と F₂TCNQ およびそれらの混合粉末の ESR スペクトル

参考文献

- [1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, *et al.*, *Nature Mater.*, **7**, 574-580, (2008).
- [2] Y. Takahashi, *et. al.*, *J. Phys. Chem.C.*, **116**, 700-703 (2012).

1P-046

Sub-20fs過渡吸収および顕微過渡吸収分光法による poly(3-hexylthiophene) (P3HT) - PCBM 固体薄膜系に おける電子移動反応ダイナミクスと熱アニール効果

(阪大院・基礎工¹、極限研究センター²、JST-PRESTO³) 片山 哲郎^{1,2,3}, 宮坂 博^{1,2}

Thermal annealing effects of electron transfer dynamics in P3HT - PCBM thin films system as revealed by sub - 20 fs transient absorption and transient absorption microscopy

(Osaka University¹, Center for Quantum Science and Technology under Extreme
Conditions², JST-PRESTO³) Katayama, Tetsuro^{1,2,3}; Miyasaka, Hiroshi^{1,2}

【序】 π 共役系高分子および高分子ブレンドフィルムの中には熱や溶媒アニールにより、試料の形態や局所的な結晶性が変化し、その物性が変化するものが数多く存在する。その中で有機系薄膜太陽電池の参照系である P3HT-PCBM 薄膜は、熱アニールによってその光電変換効率が向上することが報告されている。これまで、この系では電子受容体分子と電子供与体分子が数十 nm 程度のサイズで不均一に相分離したバルクヘテロ構造を持つため、局所的な励起状態や電荷分離状態の時間挙動の違いなどの直接的な情報は得られなかった。これらの問題を基礎的な観点から解明し、より有用な有機色素系太陽電池の開発を行うためには、空間、時間分解能を有する顕微過渡吸収分光手法を応用し、メカニズムを決定するとともに個々の素過程に対する支配因子を詳細に解明することが有効と考えられる。そこで本研究では、フェムト秒顕微過渡吸収分光を構築し、有機系薄膜太陽電池の参照系である P3HT-PCBM 系の熱アニール効果に対して応用した。

【実験】光源には再生増幅された Ti:Sapphire レーザー(Tsunami, Spitfire, Spectra Physics, 1kHz)を用いた。また観測光と励起光は NOPA (TOPAS - White, Light Conversion)を用いて波長変換し、観測光は光学遅延台を通した。観測光は ND フィルターで減光した後、励起光と同軸の条件で、顕微鏡(Olympus IX71)へと導いた。過渡吸収スペクトル測定では集光に凹面鏡、顕微過渡吸収測定では反射型対物レンズ(x76, Edmund Optics)を用い、群速度分散の影響を小さくした。検出器(Thorlab DET10A)の前にロングパスフィルターを設置し励起光を遮断した。光学遅延台や顕微鏡ステージの制御およびデータ収集には Labview(National Instruments)上の自作プログラムを使用した。

試料の poly(3-hexylthiophene) (P3HT, $M_n=25000-35000$, $M_w/M_n < 2$, 99.995%) および (6,6)-phenyl-C61-butylric acid methyl ester(PCBM, 99.5%)は Sigma-Aldrich,から購入した。

P3HT、PCBM を 1:1 の比率(9mg/ml, 9mg/ml)でクロロベンゼンに溶かし、スピコート(3000rpm の速度で 120 秒間回転)でガラス基板上に薄膜を作成した。熱アニールは窒素雰囲気化で 140°C、30 分間の条件で行った。

【結果と考察】構築した過渡吸収顕微鏡を用い、励起光 590 nm によって P3HT-PCBM (1:1) 薄膜中の P3HT の吸収帯を選択励起し、観測光 990 nm で時間変化を測定した。各観測位置における遅延時間 1 ns の過渡吸光度と、1kHz 遅れたパルス(遅延時間 + 1 ms)の過渡吸光度を取得し、過渡吸光度イメージング像を取得した。P3HT - PCBM 薄膜の電荷分離反応は 8 ps 程度、および P3HT の励起状態寿命は 330 ps 程度[1]である。また、990 nm の観測波長では、P3HT のポーラロン、および PCBM のアニオンの吸収が重なって観測される。すなわち遅延時間 1 ns では生成した電荷分離状態の吸収に対応する。その後、生成した電荷は電荷シフト反応とともに二分子再結合反応で減衰していく。二分子反応による電荷の再結合反応はナノ秒からマイクロ秒にわたり進行するため、遅延時間 1 ms では電荷の再結合反応が比較的遅く進行している微小空間領域のみが観測される。Fig.1 に遅延時間 1 ms における過渡吸光度を遅延時間 1 ns の過渡吸光度で規格化し、初期電荷生成量で規格化した電荷再結合反応量の少ない微小領域、すなわち電荷捕捉サイトに起因した信号のイメージング画像を示す。Fig.1(a)に示すように、空間的に電荷の減衰量が多い領域と、電荷の減衰量が少ない領域では約 5 倍以上の信号強度の差が見られた。Fig.1(b)に熱アニールを加えた系の電荷捕捉サイトイメージング画像を示す。熱アニールを加えていない系 Fig.1(a)に比べ、電荷の減衰量の多い領域と電荷の減衰量の少ない領域の比率がより大きくなっていることが分かる。このことは、現在の所明らかでない点も多いが、熱アニールにより結晶性や形態が変化し電荷易動度が高くなったサイトが増大し、電荷捕捉サイトとの区別がより明確になったことを示唆していると考えられる。発表では Sub-20fs 可視過渡吸収スペクトル測定によるコヒーレントな分子振動の観測と熱アニールに伴った局所的な構造変化による影響についても議論を行う。

[1] J. Guo, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6154

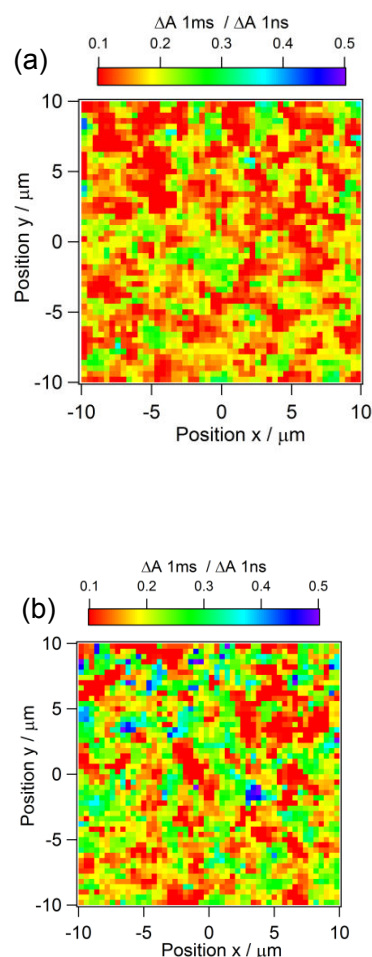


Fig.1 Charge trapped signal imaging in P3HT – PCBM film (a) without thermal annealing and (b) with thermal annealing at 140° (Exc. 590nm, Mon. 990nm).

1P-047

キノン・ヒドロキノン縮合型クラウンエーテルの 結晶構造および酸化還元特性

(東北大院・工,¹ 東北大・多元物質科学研究所²)

小林 嵩幸,¹ 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 芥川 智行^{1,2}

Crystal Structure and Redox Property of Quinone- and Hydroquinone-fused Crown-ethers

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University and ² IMRAM, Tohoku University

Takayuki Kobayashi,¹ Takashi Takeda,^{1,2} Norihisa Hoshino,^{1,2}

and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】キノンおよびヒドロキノン縮合型クラウンエーテルは、電荷移動相互作用・水素結合相互作用・イオン認識能を有する多重機能性材料の創成のための有用なビルディングブロックである。これまでに、電荷移動相互作用と水素結合相互作用が共存したキノン結晶における協奏的なプロトン移動と中性ラジカル状態の出現が検討されている。多様な分子間相互作用が設計可能な分子では、多重機能性や新規物性の発現の観点から興味深い分子集合体を形成する可能性を有している。

本研究では、Quinone—Phenol 縮合型 [18]crown-6 (QP18)、Quinone 縮合型 [18]crown-6 (DQ18) および Hydroquinone

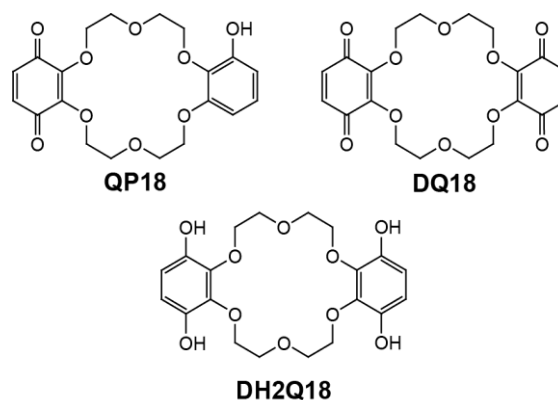


図 1. 本研究で合成した分子。

縮合型 [18]crown-6 (DH2Q18) を合成し、それらの結晶構造と電気化学的特性の評価を行った。

【実験】DQ18 と DH2Q18 は、文献の方法により、ピロガロールを出発原料として合成した。^{[1], [2]} 新規化合物である QP18 は、Phenol-Phenol 縮合型 [18]crown-6 の酸化条件を短くする事で赤色固体として単離することに成功した。いずれも、単結晶 X 線結晶構造解析により分子構造とパッキング様式の評価を試みた。

【結果・考察】 X 線結晶構造解析により、DQ18、DH2Q18 および QP18 の分子構造を決定したところ、*p*-benzoquinone 部位のキノイド構造と hydroquinone 部位の芳香族環の形成が確認された。また、QP18 では、両者の寄与が観測された。DQ18、

DH2Q18 および QP18 分子の C6-平面間の二面角は、0.0、63.8 および 10.7 °であり、DQ18 の高い平面性が確認できた。[18]crown-6 部位のコンフォメーションは互い類似しており、イオンを包接していないフリーの [18]crown-6 分子と類似していた。

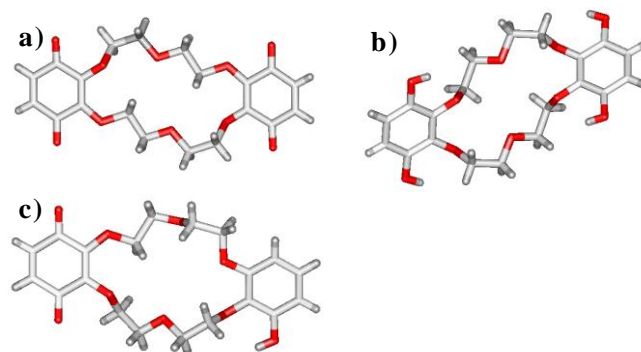


図 2. X 線で決定した a) DQ18, b) DH2Q18, c) QP18 の分子構造。

図 3 は、DQ18 と QP18 結晶のユニ

ットセルの a 軸投影図である。DQ18 では、BQ 部位による a 軸方向への均一な π -スタックとクラウンエーテル部位の積層によるチャンネル構造の共存が確認され。また、QP18 では、キノン部位とフェノール部位が a 軸方向に均一に交互積層する事で弱い電荷移動相互作用を形成していた。結晶の濃い赤色は、弱いドナーであるフェノール部位とアクセプターである p -benzoquinone 部位の電荷移動相互作用に起因される。また、 c 軸方向にはフェノール部位とキノン部位が分子間水素結合を形成していた。一方、DH2Q18 結晶では、クラウンエーテルが H_2O 分子を取り込んで結晶化し、 a 軸方向に水素結合が確認されたが、 π -スタックの形成は確認されなかった。

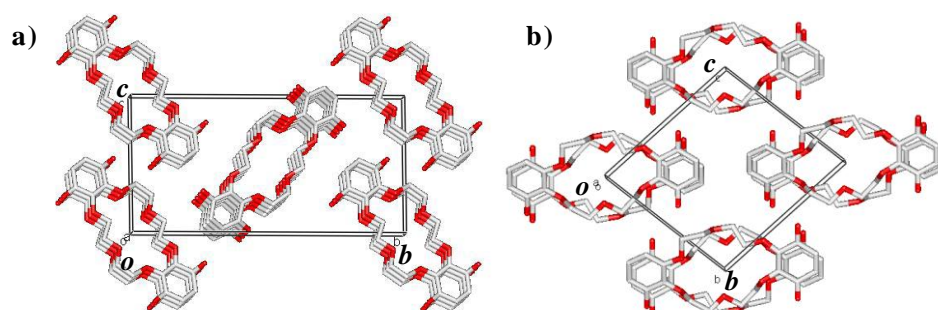


図 3. 結晶 a) DQ18 および b) QP18 のユニットセルの a 軸投影図。

DQ18 の CH_3CN 溶液を用いて、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。溶液中に、 $LiBF_4$ や $NaBF_4$ などの電解質を加える事で、[18]crown-6 部位がイオンを認識した時の電気化学的特性を評価したところ、DQ18 の還元波は正の方向にシフトし、アクセプター性の向上が見られた。当日は、その詳細について報告する。

参考文献

- [1] A. Merz *et al.*, *Synthesis*, **1985**, 626-631.
 [2] T. Oshima *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1235-1240.

1P048

赤外吸収スペクトルによる酸化チタン光触媒の研究

(神戸大院理) 水谷天勇、古橋幸嗣、大西洋

Infrared Absorption Study of TiO₂ Photocatalysts

(Kobe University) Takao Mizutani, Koji Furuhashi, Hiroshi Onishi

【研究の背景】 酸化チタン TiO₂は3 eVのバンドギャップをもつ半導体であり光触媒として広く用いられている。バンドギャップより大きいエネルギーの光を吸収して励起した伝導帯電子と価電子帯正孔が結晶中を拡散して表面に到達し、吸着分子に付着して酸化還元反応をおこす。光励起した電子と正孔はバンドギャップ内準位への捕獲と脱離を繰り返しながら拡散する(図1)と考えられており、捕獲準位のエネルギー位置と量を知ることは光触媒の反応メカニズムを明らかにするために不可欠である。

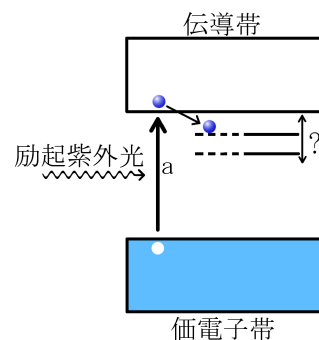


図1. 酸化チタンの光励起.

山方ら¹⁾はさまざまな光触媒中の励起電子が中赤外光を吸収することを見いだして、光励起電子の消長を時間分解的に追跡する量的指標として活用してきた。Warrenら²⁾は酸化チタン光触媒(商標P25)の励起電子による赤外吸収スペクトルを遠赤外域まで測定し、880 cm⁻¹より低波数の吸光度が急減することを見いだして、バンドギャップ内の捕獲準位から伝導帯への電子遷移が赤外光を吸収すると主張した。Warrenらの帰属に従えば、880 cm⁻¹から低波数側に存在する吸収端は伝導帯下端から0.1 eVの位置にある捕獲準位に励起電子が収容されたことを意味する。本研究では、製法の異なる9種類の酸化チタン光触媒をバンドギャップ励起し、励起電子による赤外吸収スペクトルを4000-500 cm⁻¹の範囲で測定した。低波数吸収端の波数から電子捕獲準位の位置を推定することを当初目的としたが、Warrenらによる帰属を再考せざるをえない結果を得た。

【実験】 触媒学会より配布された9種類の酸化チタン参照光触媒粉末(TIO-1~9)を水に懸濁してGe板に塗布乾燥し、塗膜中の有機物を除くため大気中300°Cで3時間加熱したのち、真空セルに挿入してフーリエ変換赤外分光器(日本分光FT/IR 610)で透過吸収スペクトルを測定した。水銀灯光源(SAN-EI, UVF-203S)による定常紫外光(強度4.0 W cm⁻²)を石英窓から入射して、照射下と暗中の差スペクトルを計測して励起電子による吸収スペクトルを求めた。

【結果と考察】

図2に9種類の光触媒の励起電子による赤外吸収スペクトルを示す。4000 cm⁻¹から低波数へむかってなめらかに吸光度が増大し、900 cm⁻¹付近で吸光度0まで減衰するスペクトルを得た。結晶型(ルチルまたはアナターゼ)・粒径・不純物濃度が異なる9種類の光触媒は、WarrenらによるP25光触媒の測定結果と同様の低波数吸収端を与えた。光触媒ごとに赤外吸収の絶対強度が大

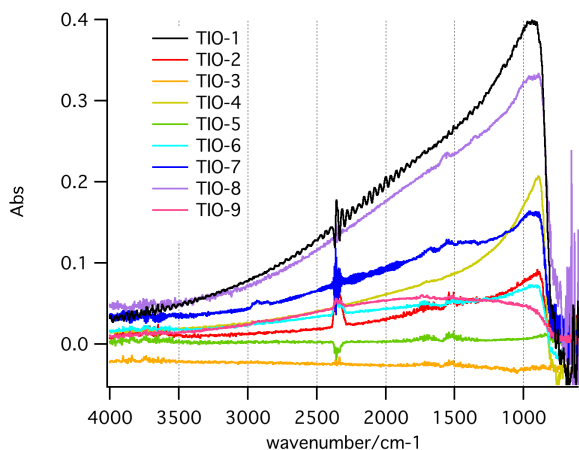


図 2. 9 種類の酸化チタン光触媒の励起電子による赤外吸収スペクトル.

の低波数吸収端は、暗中の格子振動バンドとちょうど同じ波数にあらわれている。Warren らによる帰属が正しいならば、吸収端と格子振動バンドが偶然一致したことになる。このような偶然の一致を受容しないとすれば (1) 紫外光吸収による温度上昇、(2) 電子基底状態の占有数減少による格子振動バンドの減衰、または (3) 格子振動バンドが存在する波数域の反射率の光励起による減少を考えなければならない。ポスター発表では、これらの可能性を含めて、紫外光照射によってあらわれる低波数吸収端の帰属を議論したい。

大きく異なることは、いったん光励起した電子と正孔が再結合する反応速度が異なることをあらわしている。

これらの酸化チタン光触媒および粒径 100nm 以下の酸化亜鉛粉末 (Sigma-Aldrich) に対して暗中で計測した赤外吸収スペクトルを、励起電子による吸収スペクトル (=紫外光照射下と暗中の差スペクトル) と図 3 に重ね描きした。暗中のスペクトル (灰色線) に現れた吸光度 1 程度の吸収は格子振動バンドである。励起電子の吸収スペクトル (黒色線)

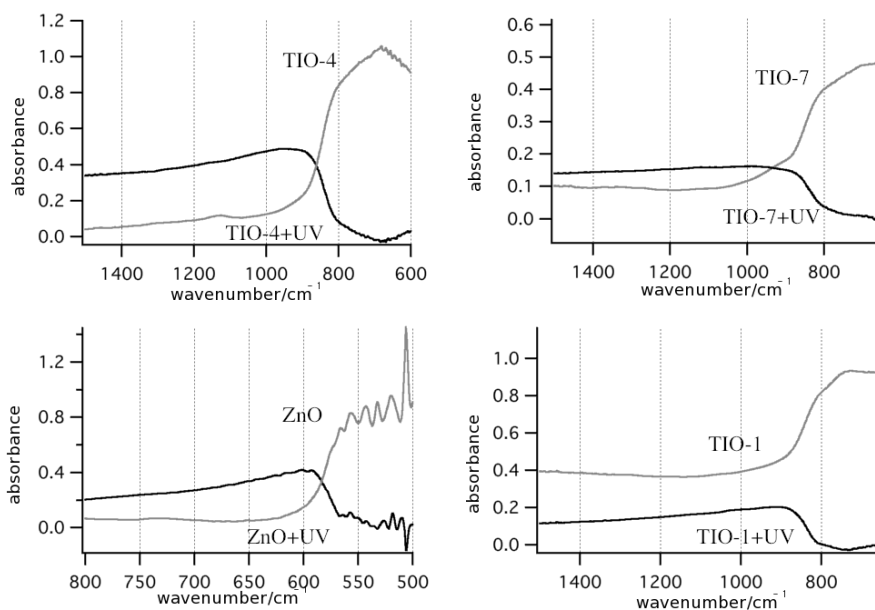


図 3. 3 種類の酸化チタン光触媒 (TIO-1, 4, 7) と酸化亜鉛粉末の暗中における赤外吸収スペクトル (灰色線) と、紫外光照射によってあらわれた差スペクトル (黒色線) .

【参考文献】 1) A. Yamakata, T. Ishibashi, K. Takeshita, H. Onishi, Topics in Catalysis 35 (2005) 211 and references therein. 2) D. S. Warren, A. J. McQuillan, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 19373.

1P-049

低波数ラマン分光と量子化学計算による高分子の振動解析

(関学理工¹, 近大理工², 理研³) 山本 茂樹¹, 森澤 勇介², 保科 宏道³,
佐藤 春実¹, 尾崎 幸洋¹

Low-frequency Raman spectroscopy and quantum chemical calculations of polymers

(Kwansei Gakuin Univ.¹, Kinki Univ.², RIKEN³) Shigeki Yamamoto¹,
Yusuke Morisawa², Hiromichi Hoshina³, Harumi Sato¹, Yukihiro Ozaki¹

Introduction. Vibrational spectra of molecules in low frequency region, typically below ~ 300 cm^{-1} , arise not only from the intramolecular interactions but also from the intermolecular interactions. Polymers are tempting target for low frequency vibrational spectroscopy because the spectra directly provide information about intermolecular interaction, which is a key to understand properties of polymers, and various samples have been measured since 1970's.¹ In our previous studies, THz spectra of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) were measured and the obtained spectra showed vibrational peaks due to weak hydrogen bonds among helices.^{2,3} However, the assignment of the THz vibrational bands is not assured if only based on an experimental spectroscopic method. We attempt to assign the bands based on comparisons of Raman, THz absorption spectra and the polarizations of the bands, and quantum-mechanically calculated spectra. Such a methodology will enable the certain assignments of the bands, which have been desired in the field of the spectroscopies in the THz region.

Experiments and Spectral Calculations. Raman spectrum of the crystalline powder PHB (Aldrich, used as received) was collected at room temperature with a laser power of 16 mW at the sample (514.5 nm) by using a Raman microscope (HR800, Horiba). The Raman scattered light was collected by an objective lens (50x), passed through an edge-filter with a wavenumber-cut-off at ~ 50 cm^{-1} , diffracted by a grating of 1800 lines/mm, and then detected by a Peltier-cooled CCD. The total exposure time was 500 s.

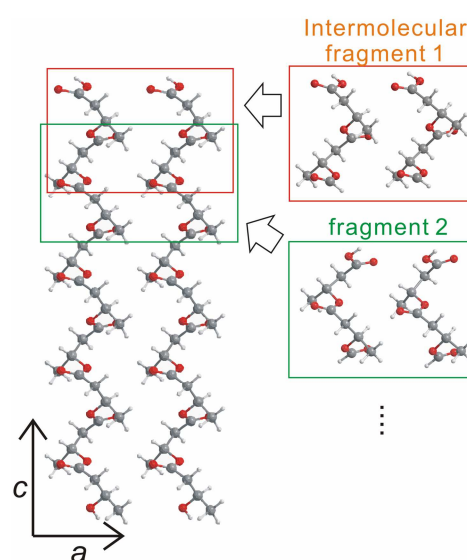


Figure 1. Schematic presentation of the CCT method for the transfer of tensors of the fragment for intermolecular interaction along the *a* axis.

Raman and IR absorption spectra in the THz region of the crystalline PHB were calculated by the density functional theory at the level of B97-1⁴/6-31++G** aided with the Cartesian coordinate tensor transfer (CCT) method.⁵ From the X-ray crystal structure of the lamellar crystalline PHB,⁶ molecular fragments were created along the polymer chain (basic fragment), as containing two polymer chains along the *a* axis (fragment A) and along the *b* axis (fragment B). For the vacuum calculation, the only tensors of the basic fragments were transferred back to the whole structure of PHB by using a CCT program.⁵ In the calculation under the explicit correction of intermolecular interactions, the tensors of the fragment A and B were also transferred (Figure 1) and averaged with those of the vacuum calculation.

Results and Discussions. Figure 2 (A) and (B) compare the calculated (top and middle) and the experimental (bottom) Raman and FIR spectra of crystalline PHB. The calculations were carried out under vacuum (top) and with the explicit correction for the intermolecular interactions (middle). The explicit correction improves significantly the agreements between the experiments and the calculations in terms of the spectral shapes, relative intensities, relative frequencies, and polarization states in the whole THz spectral range, but the vacuum calculation cannot reproduce the experimentally-observed perpendicular component at ~ 82 cm^{-1} . This perpendicular component originates from the intermolecular interactions among the PHB chains, as its polarization direction is along the *a* axis of the PHB and assigned to the out-of-plane C=O+CH₃ vibration. Therefore, we know that the intermolecular interactions on the C=O and CH₃ groups are directional as working along the *a* axis of the PHB. The present low-frequency Raman and FIR results are consistent with the previous works on the intermolecular hydrogen bonds of PHB,^{1, 3} and strongly support their suggestions.

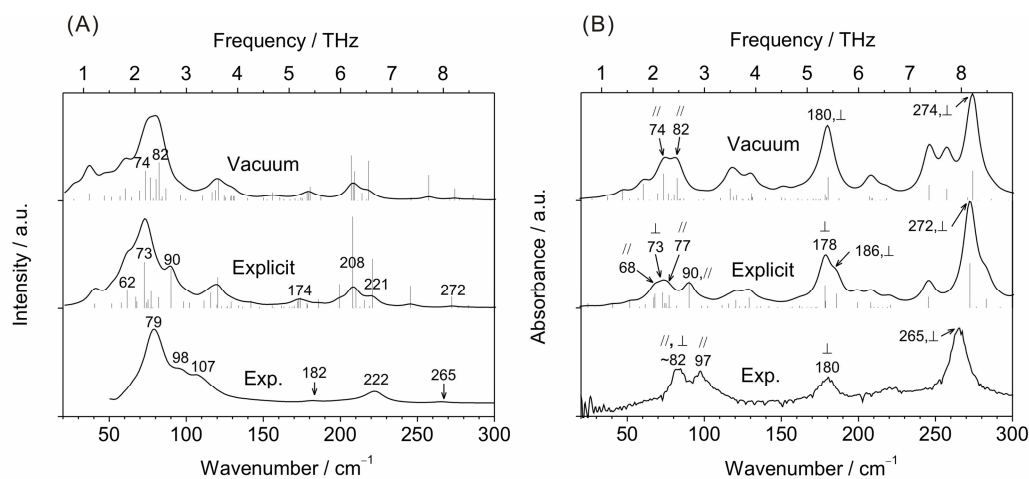


Figure 2. Comparison of the calculated (top and middle) and experimental (bottom) Raman (A) and FIR absorption (B) spectra of crystalline PHB. The calculations were carried out under vacuum (top) and with the explicit correction for the intermolecular interactions (middle). FIR spectrum is taken from ref. 2.

References [1] V. A. Bershtein *et.al.*, *Adv. Polym. Sci.*, 1994, **114**, 43-121. [2] H. Hoshina *et.al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 9173-9179. [3] H. Hoshina *et.al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **100**, 101904. [4] F. A. Hamprecht *et.al.*, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 6264-6271. [5] P. Bouř *et.al.*, *J. Comput. Chem.*, 1997, **18**, 646-659. [6] M. Yokouchi *et.al.*, *Polymer*, 1973, **14**, 267-272.

1P-050

1, 2, 4, 5-アルキルアミド置換ベンゼン誘導体が 形成するオルガノゲルと分子集合体ナノ構造

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

宍戸勇太,¹ 武田貴志^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Organogels and Molecular-Assembly Nanostructures of 1, 2, 4, 5-Alkylamide Substituted Benzene Derivatives

(¹Graduate School of Engineering, Tohoku Univ. and ²IMRAM Tohoku Univ.)

Yuuta Shishido,¹ Takashi Takeda,^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】水素結合性の芳香族アミド化合物は、分子間水素結合により特徴的な分子集合体ナノ構造を形成することが知られている。特に、ベンゼン環の1, 3, 5位にアミド基を持つ1,3,5-benzenetricarboxamide (**BTA**)では、分子間水素結合によるナノファイバー形成に関する報告が多数

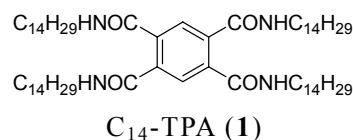


図 1. テトラアミド化合物(1)の分子構造。

行われている。また、長鎖アルキル鎖を導入した液晶性の **BTA** 誘導体は、分子間水素結合の反転に伴う分極反転を示し、強誘電体的な挙動を示すことが知られている。我々は、ベンゼン環の1, 2, 4, 5位に長鎖アルキルアミド基を導入した新規化合物 Tetra(tetradecyl)pyromellitimide (**C₁₄-TPA**)に着目し、オルガノゲルの形成や基板上における集積ナノ構造の形成について検討した。さらに、**C₁₄-TPA** の相転移挙動と誘電物性に関する評価も試みた。

【実験】**C₁₄-TPA (1)**は、ピロメリット酸を出発原料とし PCl_5 を用いた酸クロライドへの変換後、テトラデシルアミンによる縮合反応から合成した。**C₁₄-TPA** を様々な溶媒に溶解させ、そのゲル化挙動を検討した。また、**C₁₄-TPA** の希薄トルエン溶液をマイカ基板上にスピンコートし、基板上に集積化ナノ構造を形成させ、その AFM 観察を行った。さらに、**C₁₄-TPA** の高濃度溶液を HOPG 基板上にキャストし、キセロゲル状態における集積化構造を SEM を用いて観察した。

【結果・考察】**C₁₄-TPA** は、トルエン・ベンゼン・ヘキサンなどの非極性溶媒中で透明なオルガノゲルを形成した(図 2 上)。トルエンを溶媒とした場合のゾルーゲル転移温度 (T_{Gel}) の逆数と濃度の対数 ($\log c$) をプロットすると、直線関係が得ら

れた (図 2 下)。 $\log c = \Delta H^0 / 2.303RT_{Gel} + \text{const}$ より、ゲル化の会合エンタルピーを算出した所、 $\Delta H^0 = -47.9 \text{ kJ / mol}$ と見積もられ、これは典型的な水素結合エネルギー (15 kJ / mol) の約 3 倍であった。

低分子化合物のオルガノゲル形成は、ナノファイバー形成と密接に関係する事から、**C₁₄-TPA** のトルエン溶液 (0.1 mg / mL) を用いて、スピンの回転数を変化させて、マイカ基板上にスピコート膜を作製した。結果、2次元的な網目状ネットワークナノファイバーの形成が観測された。ナノファイバーの形態は、スピンの回転数に依存して変化し、2000 rpm では $5 \times 150 \times 1000 \text{ nm}^3$ サイズのナノファイバーから成るクモの巣状ネットワーク構造が観測された (図 3a)。一方、高濃度の **C₁₄-TPA** のトルエン溶液 (1 mg / mL) を用いて、HOPG 基板上に作製したキセロゲルの SEM 観察から、メソスケールの三次元網目状ネットワークの形成が観測された (図 3b)。ファイバー状ナノ構造の形成は、**C₁₄-TPA** 分子の分子間アミド水素結合と長鎖アルキル基の疎水性相互作用の両者が駆動力となった集積化であると考えられる。水素結合性ナノファイバーの3次元ネットワーク構造は、オルガノゲルの安定化に大きく寄与している。

C₁₄-TPA の DSC と偏光顕微鏡を用いた相転移挙動の評価から、 $\sim 370 \text{ K}$ で結晶相から秩序の高いディスコチックヘキサゴナルカラムナー相への転移が確認された。**C₁₄-TPA** の薄膜状態における誘電物性と相転移挙動の相関についても報告を行う予定である。

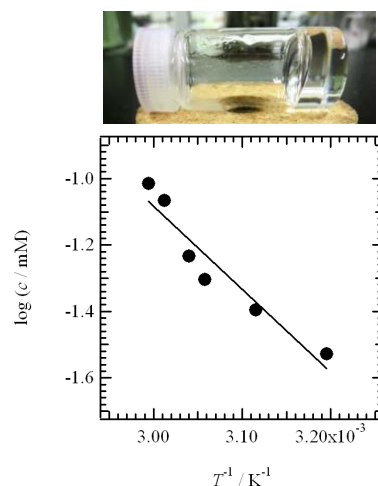


図 2. **C₁₄-TPA** のトルエン溶液が形成するオルガノゲル (上図) とゲル化温度の濃度依存性 (下図)。

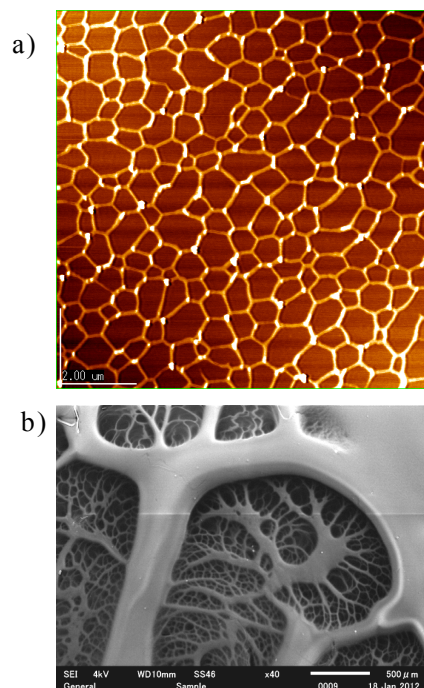


図 3. **C₁₄-TPA** のトルエン溶液から作製したキャスト膜。a) マイカ基板上に作製したナノファイバーネットワークの AFM 画像。b) HOPG 基板上に作製した高次集積化構造の SEM 画像。