

赤外分光法によるプロトン移動結合スピン転移鉄(II)錯体の 光誘起準安定状態と超高速ダイナミクスの解明

¹青学大院理工, ²九大先導研

○堀江 優佑¹, 岡島 元¹, 中西 匠², 佐藤 治², 坂本章¹

Infrared study on photo-induced metastable state and ultrafast dynamics of Fe(II) complexes exhibiting proton transfer coupled spin transition

○Yusuke Horie¹, Hajime Okajima¹, Takumi Nakanishi², Osamu Sato² and Akira Sakamoto¹

¹ Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan

² Institution for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Japan

【Abstract】

Metastable states generated by photo-excitation and their generation and decay dynamics are important for understanding functional expression mechanism of optical functional materials. Fe(II) complex $[\text{Fe}(\text{HL-OCl})_2](\text{AsF}_6)_2$ ($[\text{Cl-As}]$) exhibits a synergetic proton transfer coupled with spin transition, as shown in Fig. 1. In this study, we examine the photo-induced metastable state of $[\text{Cl-As}]$ and its ultrafast dynamics by infrared spectroscopy at 9 K with light-irradiation and picosecond time-resolved infrared spectroscopy, respectively. We found that the transition from low spin (LS) state to high spin (HS) state is induced by light-irradiation under cryogenic condition. The spin transition, which involves proton transfer, completes with a time constant of ~ 80 ps after photo-excitation. The transient precursor species is considered to have the molecular structure similar to that of an LS state.

【序】

光励起で生成する準安定状態やその生成・失活ダイナミクスは、光機能性材料の機能発現機構を理解する上で重要である。鉄二価錯体 $[\text{Fe}(\text{HL-OCl})_2](\text{AsF}_6)_2$ (以下 $[\text{Cl-As}]$, Fig. 1) はプロトン移動とスピン転移が協同的に発現する錯体であり、これまでに単結晶 X 線結晶構造解析や磁化率測定などから両者の相関が議論されてきた[1]が、その光励起ダイナミクスは未だ解明されていない。そこで本研究では $[\text{Cl-As}]$ を対象に、赤外分光法を用いて(1)9 Kでの極低温光照射測定と(2)ピコ秒での超高速時間分解測定を行うことで、それぞれ、室温では不安定な光誘起準安定状態の捕捉と、その超高速ダイナミクスの追跡を行った。

【実験】

(1) 極低温光照射赤外分光測定

サンプルには、乳鉢で軽くすり潰した $[\text{Cl-As}]$ 結晶を2枚の CaF_2 板で挟み込んだものを使用した。このサンプルをヘリウム循環型クライオスタット (Nagase Techno-Engineering) を用いて 9 K に冷却し、FT-IR (Bruker; VERTEX 70) を用いて IR スペクトルを取得した。光照射には 532 nm 緑色レーザー (Spectra Physics; Millennia) を用い、照射光密度 15 mW cm^{-1} で 30 分間照射した。

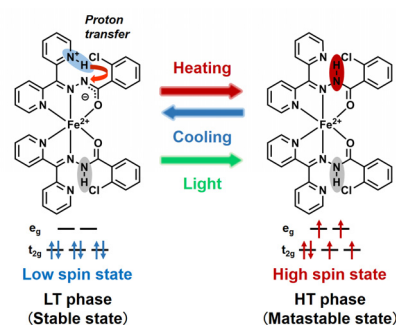


Fig. 1. Thermally- and photo-induced intramolecular proton transfer coupled with spin transition of Fe(II) complex $[\text{Fe}(\text{HL-OCl})_2](\text{AsF}_6)_2$ ($[\text{Cl-As}]$).

(2) 超高速時間分解赤外分光(TR-IR)測定

極低温光照射赤外分光測定で用いたサンプルを液体窒素冷却クライオスタット(Oxford Instruments; Optistat-DNV)で 190 K に冷却し, TR-IR スペクトルを取得した. 測定はフェムト秒時間分解赤外マルチチャンネル分光システム[2]で行った. ポンプ光には波長 532 nm の可視光パルス(試料部で $<1.0 \mu\text{J}/\text{pulse}$)を, プロブ光には中心波数 1400 cm^{-1} の赤外光パルスを用いた. ポンプ光に対してプロブ光の遅延を -400 ps から 1000 ps の範囲で 14 点とった. 各遅延での積算時間は 20 min とした.

【結果・考察】

(1) 極低温光照射赤外分光測定

冷却前(300 K), 光照射中(9 K), 光照射 1 時間後(9 K)の IR スペクトルから光照射前(9 K)のスペクトルを引いた差スペクトルをそれぞれ Fig. 2(a)~(c)に示す. 300 K と 9 K の温度差スペクトル(Fig. 2(a))には, 高スピン(HS)状態のピークが上向きに, 低スピン(LS)状態のピークが下向きに観測される. NH 伸縮振動領域($3200 - 3100 \text{ cm}^{-1}$)では下向きに数本のバンドが観測されたため, スピン転移にプロトン移動が関与していることが示唆される. 9 K における光照射中と光照射前の差スペクトル(Fig. 2(b))が温度差スペクトル(Fig. 2(a))とよく一致したため, 光照射による LS 状態から HS 状態への転移を確認した. また, 光照射中と光照射 1 時間後の差スペクトル(それぞれ Fig. 2(b)と(c))にほとんど差が見られないため, 極低温(9 K)にすることで光照射後も準安定状態, つまり HS 状態の失活を抑制できたと考えられる.

(2) 超高速時間分解赤外分光(TR-IR)測定

TR-IR スペクトルを Fig. 3 上段に示す. 250 ps 以降のスペクトルが温度差スペクトル(Fig. 2(a))と良く一致したため, 高速に LS 状態から HS 状態へのスイッチングが光誘起されることを確認した. また $1380, 1345, 1280 \text{ cm}^{-1}$ 付近に等吸収点が存在するため, 光励起により特定の前駆体が 1 種類生じ, その後 HS 状態に転移すると考えられる. 次に全ての TR-IR スペクトルから 1000 ps でのスペクトルを引いた差スペクトルを Fig. 3 中段に示す. 上向きのピークは 1000 ps までに消失する前駆体由来のバンドであり, 下向きのピークは光励起によって最終的に生成する HS 状態由来のバンドである. 前駆体から HS 状態が生成するダイナミクスを調べるために, 1354 cm^{-1} の上向きの過渡吸収の時間変化に対して単一指数関数でフィッティングを行ったところ, 時定数は $\sim 80 \text{ ps}$ と求めた(Fig. 4). この結果より, 光励起後に時定数 $\sim 80 \text{ ps}$ で前駆体が失活し, プロトン移動とスピン転移が完了することが明らかとなった. また, 前駆体は LS 状態の定常吸収(Fig. 3 下段青線)の $1483, 1389, 1351, 1284 \text{ cm}^{-1}$ と近い波数にピークを持つため, HS 状態よりも LS 状態に似た分子構造であることが示唆された.

【参考文献】

- [1] 中西, 佐藤, 第11回分子科学討論会, 1C15 (2017).
- [2] 青山, 岡島, 坂本, 2016年光化学討論会, 3P025 (2016).

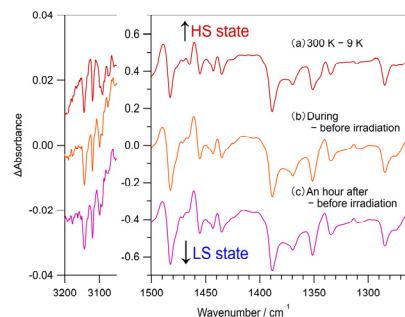


Fig. 2. (a): Temperature IR difference spectrum and (b), (c): photo-induced IR difference spectra at 9 K.

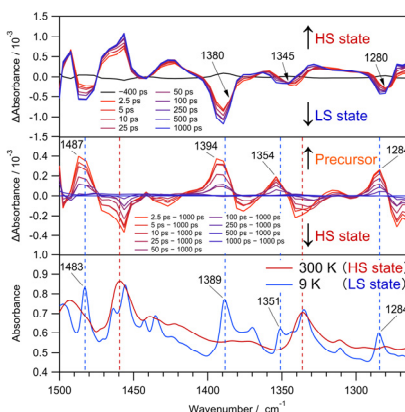


Fig. 3. [Top]: picosecond TR-IR spectra at 10 delay times, [middle]: picosecond TR-IR difference spectra between the TR-IR spectra (top) and that at 1000 ps, [bottom]: stationary IR spectra at 300 K (red) and 9 K (blue).

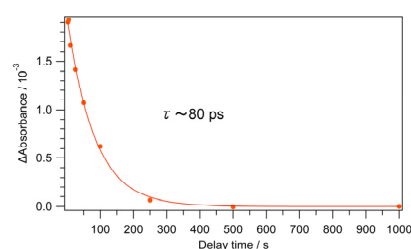


Fig. 4. Plot of the TR-IR difference absorption intensities at 1354 cm^{-1} against the delay time.

$[\text{V}_2\text{O}_3]^{n+}$ 骨格を含む金属錯体の誘電物性評価

¹広島大院理, ²広島大キラル国際研究拠点, ³広島大IAMR
 ○兀尾和希¹, Maryunina Kseniya^{1,2}, 井上克也^{1,2,3}, 西原禎文^{1,2,3}

Dielectric properties of metal-organic complexes including $[\text{V}_2\text{O}_3]^{n+}$ unit

○Kazuki Hageo¹, Kseniya Maryunina^{1,2}, Katsuya Inoue^{1,2,3}, Sadafumi Nishihara^{1,2,3}

¹ Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

² Chirality Research Center, Hiroshima University, Japan

³ Institution for Advanced Materials Research, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 Recently, we succeeded in the development of a single-molecule electret, which exhibits electric hysteresis on one molecule, based on a Preyssler-type polyoxometalate. This molecule has a cavity with two stable ion sites and contains one metal ion inside. Using this molecule, we could control the direction of the molecular polarization by applying an electric field and observed the electric hysteresis without long-range order of the polarization. In this study, we aimed to develop the single-molecule electret with a new mechanism, which shows the behavior of single-molecule electret by intramolecular electron transfer. Especially, we focused on electron transfer in the mixed-valence complex. On Robin-Day classification, a mixed-valence complex (Class III) has double-minimum potential. $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{nta})_2]^{3-}$ complex, which is categorized as Class III at room temperature from ESR measurement, is reported. While the electronic structure at low temperature has not been clarified. Here, we investigated the dielectric properties of $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{nta})_2]^{3-}$ at low temperature.

【序】 強誘電体とは、自発分極を有し、分極ヒステリシスを示す物質である。強誘電性の発現には、原子または分子間の相互作用が必要であるため、単一分子では分極ヒステリシスを示さないと考えられてきた。

当研究室ではこれまでに、プレイスラー型ポリオキソメタレート(POM)を用いることで、単一分子で強誘電体のような分極ヒステリシスを示す単分子誘電体の開発に成功している^[1]。POM分子は2つの等価な内包イオン安定サイトを有し、金属イオンがその安定サイト間を移動することで、分極が反転する。しかし現在、単分子誘電体としての物性の発現機構は、上記の分子内イオン移動以外確認されていない。そこで本研究では、電子型強誘電体の発現機構を単分子誘電体に導入することを目指した。電子型強誘電体では、電子配列の秩序化により分極が反転するため、外部電場への応答の高速化や量子トンネリング現象の観測が期待される^[2]。

本研究では、ニトリロ三酢酸(nta)を配位子とするバナジウム(IV,V)混合原子価二核錯体を対象とした。本物質の ESR 測定から、室温では電子が非局在化していることが確認されているが、低温における電子状態は報告されていない^[3]。そこで本研究では、誘電率及び IR スペクトルの温度依存性測定から、低温における $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{nta})_2]^{3-}$ 錯体の電子状態を評価することを試みた。

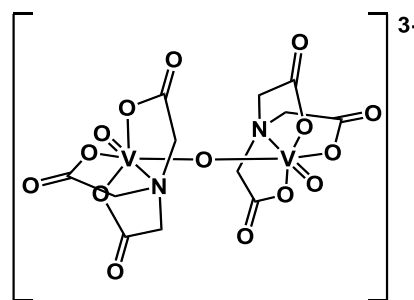


Fig. 1. Chemical structure of $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{nta})_2]^{3-}$.

【方法 (実験・理論)】

バナジウム(IV,V)混合原子価二核錯体 $M_3[V_2O_3(nta)_2] \cdot nH_2O$ $\{M = K^+$ (1), NH_4^+ (2), Na^+ (3) $\}$ の単結晶は蒸発法により得た^[4]。単結晶 X 線構造解析及び磁化率測定から、分子構造と酸化数を同定した。次に、ペレットにした試料を用いて誘電率及び IR スペクトルを測定し、低温での電子状態を評価した。また、分子内電子移動の影響を調査するため、ニトリロ三酢酸を配位子とするバナジウム(IV)二核錯体 $\{(NH_4)_2[V^{IV}_2O_3(nta)_2Mn(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ (4) についても同様の実験を行った^[5]。

【結果・考察】

単結晶 X 線構造解析と磁化率測定の結果から、バナジウム(IV,V)混合原子価二核錯体 $[V_2O_3(nta)]^{3-}$ 中の 2 つのバナジウムイオンは室温では等価であり、その価数は +4.5 であることが確認された。これは電子の非局在化を示し、室温の電子状態の報告例と一致していた。

1, 2 塩の誘電率測定から、複素誘電率の虚数部において 80 K 付近に周波数分散が観測された(Fig. 2)。また、アレニウスプロットから、活性化エネルギーは 1, 2 塩でそれぞれ、0.119 eV, 0.141 eV と見積もられた。一方、3 塩およびバナジウム(IV)二核錯体 4 塩の誘電率測定では、このような誘電異常は観測されなかった。

次に、IR スペクトルの温度依存性を測定した(Fig. 3)。1, 2 塩では、 $900\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ の $V=O$ に帰属されるピークについて、高波数側へのシフトと分裂が観測された。1, 2 塩でのピークの分裂は、室温で等価であった 2 つのバナジウムイオンが、低温で非等価になったことに由来すると考えられる。一方 3, 4 塩では、高波数側へのシフトのみ観測された。また、 750cm^{-1} 付近の $V-O-V$ のピークについて、1, 2, 3 塩では高波数側へのピークシフトが観測された一方で、4 塩では観測されなかった。この結果から、 $V-O-V$ のピークの高波数側へのシフトが、バナジウム間の分子内電子移動に起因していると考えられる。

当日は、1, 2 塩の複素誘電率の虚数部で観測された周波数分散の起源について、誘電率や IR スペクトル測定などから詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] C. Kato, *Ph. D. Thesis, Hiroshima Univ.* (2017).
- [2] N. Ikeda *et al.* *Nature*, **436**, 1136 (2005).
- [3] M. Nishizawa *et al.* *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 707 (1979).
- [4] J.M. Shi *et al.* *Polish J. Chem.*, **75**, 1695 (2001).
- [5] Q. Zhang *et al.* *Polyhedron*, **23**, 1975 (2004).

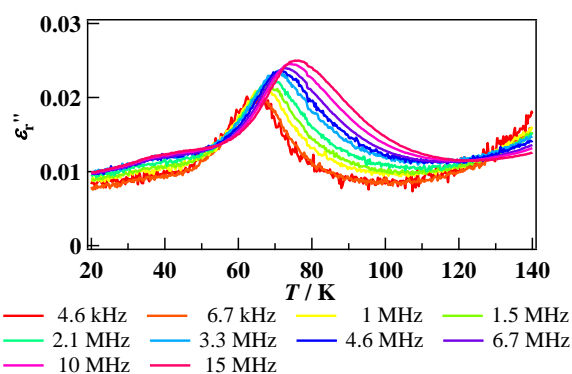


Fig. 2. ϵ'' - T plots of $K_3[V_2O_3(nta)_2] \cdot 3H_2O$.

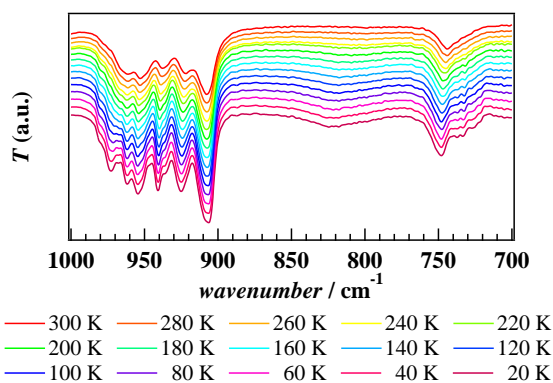


Fig. 3. Temperature-dependent IR spectrum of $K_3[V_2O_3(nta)_2] \cdot 3H_2O$.

異種金属偽ラセミ錯体結晶の作成と電子物性

¹九大院・理○瀬島 響¹, 金川 慎治¹, 中西 匠¹, 佐藤 治¹

Preparations and Physical Properties of Crystalline Heterometallic Solid Solutions

○Hibiki Sejima¹, Shinji Kanegawa¹, Takumi Nakanishi¹ Osamu Sato¹¹Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】

Valence tautomerism(VT) is a kind of electron transfer phenomena. VT complexes have been well-studied as switchable magnetic molecules due to their reversible intramolecular electron transfer between the redox ligand and metal center. This transition is induced by external stimuli such as temperature change or light irradiation. We proposed applying VT complexes to polarization switching materials. However, the highly symmetric molecular packing often results a cancelling net polarization in crystals. In order to solve this problem, pseudo-racemic complexes are prepared with different metal center. It is expected that its polarization can be controlled in the crystals of heterometallic pseudo-racemic VT molecules without mirror symmetries. In this report, we present preparations of new VT complexes and discuss the magnetic properties and polarization characteristics of new VT complexes and pseudo-racemic complexes.

【序】

原子価互変異性錯体は中心金属と配位子間で電荷移動を示し、これは熱や光によって誘起される。本研究の目的は、原子価互変異性を利用した分極制御可能な結晶を得ることである。これまで結晶化の際に生じる鏡面对称性により、分子レベルでの分極変化が分子間で打ち消しあってしまうことが課題であった。その問題を解決するため、中心金属の異なるエナンチオマーを共結晶化し、結晶構造の鏡面对称性を消失させることを試みた。本報告では新規原子価互変異性錯体の合成及び、得られた異種金属偽ラセミ錯体結晶の磁性や分極特性について議論する。

【方法】

本研究ではキラル配位子として **L** (= *N,N,N,N*-tetramethyl-1,2-diphenylethylenediamine) を用いた。配位子 **L** はエナンチオピュアな原料 1,2-diphenylethylenediamine から Eschweiler-Clarke 反応によって *SS* 体 *RR* 体それぞれエナンチオピュアな状態で得られた。新規 Co 錯体[Co^{III}(3,5-dbsq)(3,5-dbcac)(**L**)](錯体 **1**) はキラル配位子 **L** と Co₄ 核錯体[Co₄(3,5-dbsq)₈]から *SS*、*RR* それぞれ得ることに成功した(Fig.1)。*SS*-**1** と *RR*-**1** を等量混合し結晶化することで、*rac*-**1** が得られた。新規鉄錯体[Fe^{III}(3,5-dbsq)(3,5-dbcac)(**L**)](錯体 **2**) も同様に *SS*-**2**、*RR*-**2** それぞれエナンチオピュアな状態で合成し、等量再結晶することで *rac*-**2** を得た。異種金属偽ラセミ錯体

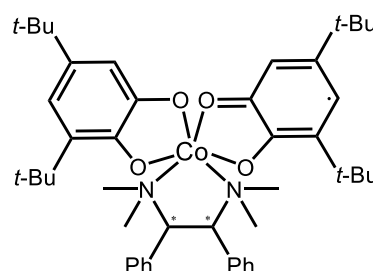


Fig. 1. Structural formula of [Co^{III}(3,5-dbsq)(3,5-dbcac)(**L**)]

[Co^{III}(3,5-dbsq)(3,5-dbcac)(SS-L)] [Fe^{III}(3,5-dbsq)(3,5-dbcac)(RR-L)](錯体 3)は SS-1 と RR-2 をヘプタンから共結晶化することにより得られた。

【結果・考察】

錯体 1 の磁化率測定の結果を Fig. 2 に示す。錯体 1 は温度依存の原子価互変異性挙動を示すことが明らかとなった。 $\chi_m T$ 値からその電子状態を考えると、低温側では中心金属が Co^{III} 低スピン ($S = 0$) であり、配位子の 3,5-dbsq のスピン 1 つが残っていると考えられる。高温側では中心金属が Co^{II} 高スピン ($S = 3/2$) であり、加えて 3,5-dbsq の 2 つスピンが存在していると考えられる。単結晶 X 線構造解析により、錯体 *rac-1* の結晶は空間群 *P-1* に属する結晶であることが明らかとなった。(Fig. 3) また、そのパッキングから、結晶中における互変異性による電子移動の方向が *a* 軸方向であることがわかった。したがって、SS 体あるいは RR 体のいずれかを互変異性を示さない錯体で置き換えることで、*a* 軸方向の分極制御が可能になると考えられた。

錯体 2 の磁化率測定を行ったところ、錯体 2 は原子価互変異性挙動を示さず、 $\chi_m T$ 値は測定の温度範囲内で 2.5 cm³mol⁻¹K 付近で一定の値であった。このことから、錯体 2 の電子状態は中心金属が Fe^{III} 高スピン ($S = 5/2$) と 2 つの 3,5-dbsq ($S = 1/2$) のが強く反強磁性的相互作用をしているものと考えられる。

FeCo 異種金属偽ラセミ錯体(錯体 3)の磁化率測定の結果を(Fig.4)に示す。錯体 3 は温度依存した原子価互変異性挙動を示し、これは SS-1 に由来するものであると考えられる。また、X 線結晶構造解析により、錯体 3 の結晶構造は *rac-1* と同形であり、互変異性の電子移動は錯体 *rac-1* と同様、*a* 軸方向であることが明らかとなった。以上のことから、本報告で示す Co と Fe の異種金属を用いた偽ラセミ錯体結晶作成手法は分極制御可能な物質を得るのに有用であると考えている。

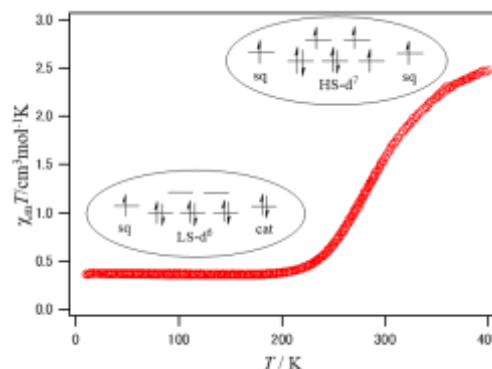


Fig. 2. The $\chi_m T$ vs. T plots for Complex *rac-1*

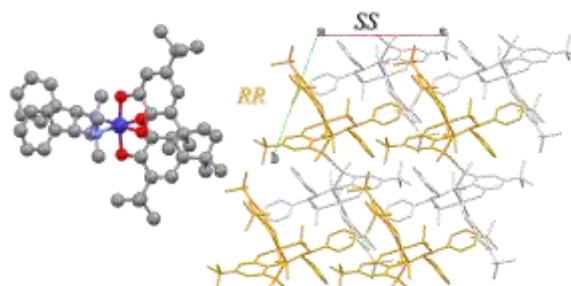


Fig. 3. Crystal structure and packing of Complex *rac-1*

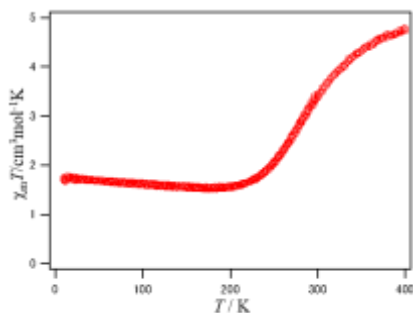


Fig. 4. The $\chi_m T$ vs. T plots for Complex 3

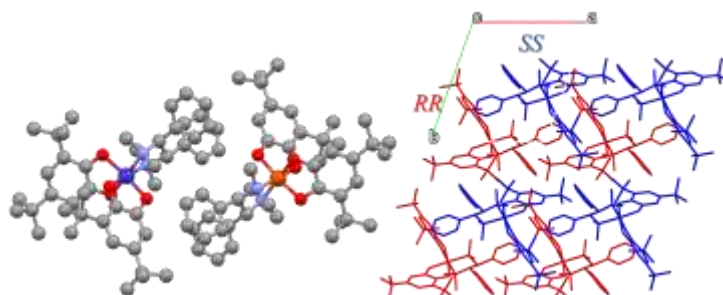


Fig. 5. Crystal structure and packing of Complex 3

TTF 系—鉄(Ⅲ)錯体複合分子性導体における 配位子の置換基による影響

¹九大院理

○福本佳弘¹, 金川慎治¹, 佐藤 治¹

Influences of Ligand's Substitutions in Molecular Conductors Consisted of TTF Analogues and Anionic Iron(III) Complexes

○Yoshihiro Fukumoto¹, Shinji Kanegawa², Osamu Sato³

¹Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Spin Crossover (SCO) complexes exhibit switching behaviors in their physical properties and molecular sizes by external heating, lighting and pressure like stimulus. Recently, [Pd(dmit)₂]⁻(dmit = 1, 3-dithiol-2-thiole-4, 5-dithiolate) or TCNQ(7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane) and cationic SCO complexes salts shows temperature induced SCO and structure change result in conductive change. However, there is no report about hybrid complexes with cationic TTF analogues and anionic SCO complexes to the best of our knowledge.

New anionic Fe complexes, [Fe(2X-thbf)₂]⁻(X=H, F, Br), and their hybrid salts with TTF analogues have been prepared to realize stimuli-responsive conductors in this study. Herein, we report preparations, crystal structures and physical properties of the new conductive hybrid complexes.

【序】 スピנקロスオーバー(SCO)錯体は温度や光, 圧力といった外場に応じて 2 種類の電子配置を持つ双安定性錯体である。この変化に伴い, 分子の磁氣的性質や大きさが大きく変化することから, SCO 錯体は外場応答性のスイッチング部位として期待できる。近年, カチオン性 SCO 錯体と [Pd(dmit)₂]⁻^[1]や TCNQ^[2]とを静電相互作用によって複合化した化合物において, SCO による構造変化に伴った導電率変化が報告されている。一方, ET(ET = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) や BO(BO = Bis(ethylenedioxo)tetrathiafulvalene) (Fig. 1.) といったカチオン性導電分子を用いた複合化合物については, 現在まで報告例がない。これはアニオン性 SCO 錯体がほとんど知られていないためである。本研究では, 我々の研究室で開発したアニオン性 SCO 錯体 [Fe^{III}(thbf)₂]⁻の配位子にハロゲンを置換した錯体 [Fe(2X-thbf)₂]⁻(X = F, Br)を新規に合成した。これらを用いて ET や BO との複合分子性導体を合成し, その構造と物性を評価した。

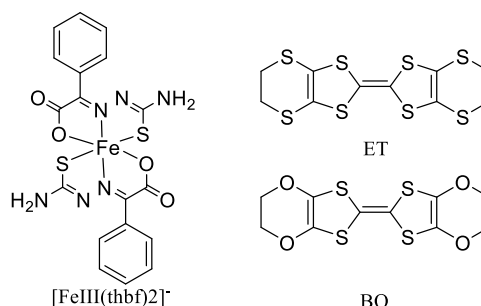


Fig. 1. Molecular structures of anionic Fe complex and TTF analogues.

【実験】 アニオン性 SCO 錯体(NBu₄)[Fe^{III}(2X-thbf)₂] (X = H, F, Br) (Fig. 1)と有機伝導体 ET または BO の混合溶液を H 型セル中で定電流電解することで, ET 塩の ET₂[Fe(thbf)₂]・1, 1, 2-trichloroethane や BO 塩 BO₂[Fe(2X-thbf)₂](X=H, F, Br) といった新規複合化合物の合成を行った。

磁化率の測定は超伝導量子干渉素子(Superconducting quantum interference; SQUID, QUANTUM DESIGN, MPMS-5S)を用いて行った。伝導性の測定は 2 端子法を用いて行った。

【結果・考察】 単結晶 X 線構造解析により, 今回得られた複合分子性伝導体はいずれも分離積層構造であることが明らかになった。(Fig. 2)。電気伝導性に大きく影響する有機電導分子のパッキングは, β” 構造(BO₂[Fe(2H-thbf)₂])や δ’ 構造(ET₂[Fe(2F-thbf)₂]) 等, 配位子と伝導分子の組み合わせによって異なっていた。一方, 伝導分子の酸化状態はいずれも 2 分子に 1 つが酸化されている部分酸化状態であった。電気伝導度の温度依存測定では, パッキング構造に依存して, 金属的な導電挙動(β”)や半導体挙動(δ’)が見られた。これらはすでに報告されている有機電導分子における構造-伝導性相関と矛盾しない^[3]。加えて, 磁気測定により鉄(III)錯体のスピン状態を決定した。今回得られたものの内, ET の複合化合物はすべて低スピンであることが分かった。これは, 結晶構造中で見られた分子間での NH-N 型の水素結合によって, 鉄錯体の配位環境にゆがみが生じたことが原因と考えられる。^[4]一方, BO で得られた複合化合物 BO₂[Fe(2X-thbf)₂](X = H, F, Br)は, 置換基によってスピン状態が異なっていた。それぞれの複合化合物中で鉄錯体は高スピン(X = H), SCO(X = F)および低スピン(X = Br)であることが明らかとなった。本講演では今回合成に成功した種々の複合化合物について, その結晶構造と磁気特性、伝導挙動に対するハロゲン置換による影響について報告する。

【参考文献】

- [1] K. Takahashi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6688–6689 (2008).
- [2] H. Phan *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54**, 823–827(2015).
- [3] T. Mori, “分子エレクトロニクスの基礎”, (憐化学同人, Kyoto, 2013), pp. 350-372.
- [4] Malcom A. Halcrow. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 4119-4142 (2011).

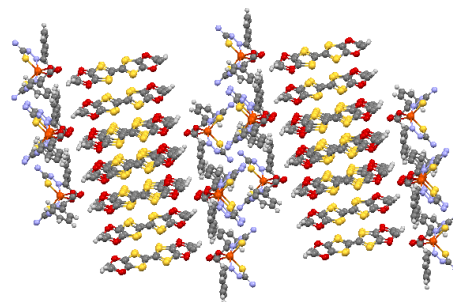


Fig. 2. Crystal structure of BO₂[Fe(2H-thbf)₂].

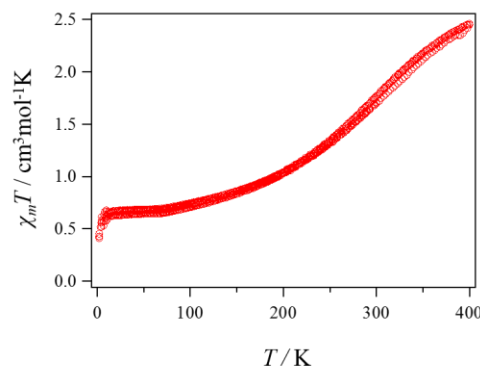


Fig. 3. χ_mT value of BO₂ [Fe^{III}(2F-thbf)₂].

[Mn(N)(CN)₄]²⁻ の集積による一次元マンガン窒化物の合成と強誘電特性

¹熊本大院自然

○柳澤純一¹, 大谷亮¹, 速水真也¹

Synthesis and ferroelectric property of polar 1D manganese nitrides by self-assemblies of [Mn(N)(CN)₄]²⁻

○Junichi Yanagisawa¹, Ryo Ohtani¹, Shinya Hayami¹

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.

【Abstract】 In this study, we synthesized new 1D manganese nitrides C₂[Mn(N)(CN)₄] (C = K, Na) by self-assemblies of polar metal complex molecules [Mn(N)(CN)₄]²⁻. X-ray crystal structural analyses for resultant single crystals demonstrated that [Mn(N)(CN)₄]²⁻ complexes were assembled to form 1D chains and these 1D chains arranged in the different manners depending on cation species. From SHG measurement, potassium salt has a polar structure. A 1D-band structure forms in the 1D structure of the potassium salt confirmed by a state density calculation. Physical properties of the potassium salt were investigated by PE and impedance measurements.

【序】

極性結晶は、強誘電性、圧電性、焦電性などの非中心対称性に基づく機能を示すことから、近年注目されている化合物である。しかし、これらは高温・高圧での合成という厳しい合成条件を必要とするもの、あるいは極性構造を持たせるための分子設計が困難なものが多い。そのため極性構造を有する化合物を設計・合成することは困難であり、報告例は数少ないのが現状である。そのため極性結晶の合成についてマイルドな合成条件かつシンプルな分子設計が求められる。そこで当研究室では、極性錯体分子を異方的に集積させることにより極性構造を有する一次元配位高分子を構築し、その物性評価を行うことを目的とした。今回、極性錯体分子 [Mn(N)(CN)₄]²⁻ (**Fig.1**) に着目し、最小単位として分子集積させることで極性一次元配位高分子の合成を行った。

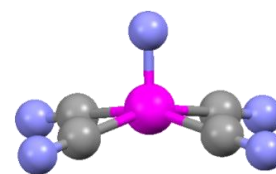


Fig.1. [Mn(N)(CN)₄]²⁻

【結果・考察】

今回、前駆体である (PPh₄)₂[Mn(N)(CN)₄]·2H₂O のカチオンをイオン交換することにより、一次元マンガン窒化物 C₂[Mn(N)(CN)₄] (C = K, Na) の合成に成功した。K 塩は赤茶色、Na 塩は紫色といった色の違いが見られた。単結晶 X 線構造解析より両化合物共にマンガン錯体分子が一次元鎖状に集積していることが分かった。また、集積構造を比較すると、K 塩は極性を有する一次元鎖が同一方向に配列していることから極性構造を有しており (**Fig.2 (a)**)、Na 塩は極性を打ち消し合う向きに配列していることが分かった (**Fig.2 (b)**)。

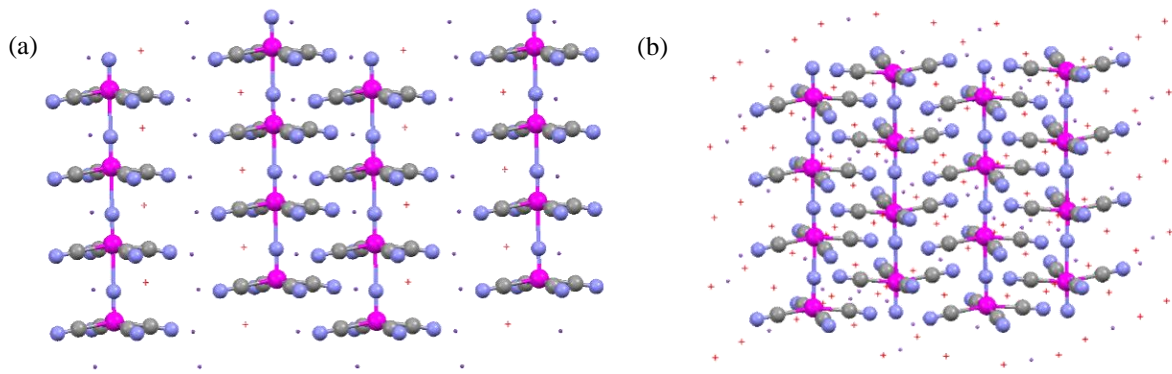


Fig.2. Crystal structure of (a) $K_2[Mn(N)(CN)_4] \cdot H_2O$ and (b) $Na_2[Mn(N)(CN)_4] \cdot 3H_2O$

SHG 測定の結果から、K 塩は極性構造を有していることが明らかになった。固体状態では色が異なる K 塩と Na 塩をそれぞれ水に溶かすと、両化合物ともにオレンジ色に呈色した。それぞれの化合物について固体反射 UV スペクトルを測定すると、吸収帯が K 塩は 3 つ、Na 塩は 2 つ確認された。状態理論計算の結果から、K 塩がバンド構造を形成していることが明らかになった。また極性構造が得られた K 塩についてインピーダンス測定および PE 測定を行い、その物性評価を行った。結晶内に水分子が含まれているとき、インピーダンス測定の結果からプロトン伝導が確認された。それに対し結晶内に水分子が含まれていないとき、PE 測定の結果から強誘電特性が確認された(**Fig.3**)。

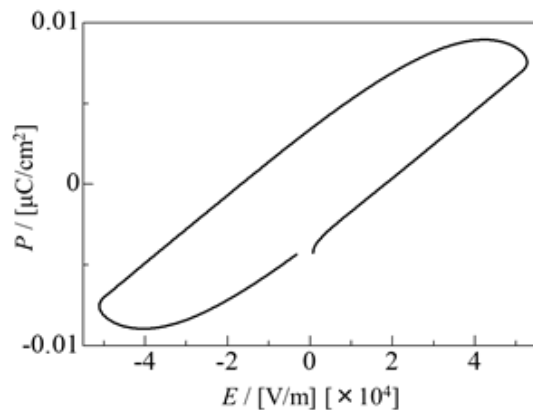


Fig.3. Ferroelectric property in KMn

【参考文献】

[1] K. Wieghardt, *et al.*, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1767-1775.

エチレンジオキシ基を有するカテコール縮環型TTF誘導体を用いた 水素結合型の新規電荷移動塩の合成と構造、物性

東大物性研

○池田 潤, 上田 顕, 横森 創, 吉田 順哉, 森 初果

Synthesis, structures, and physical properties of hydrogen-bonded novel charge transfer salts based on catechol-fused TTF derivatives having an ethylenedioxy group

○Jun Ikeda, Akira Ueda, So Yokomori, Junya Yoshida, Hatsumi Mori
The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 Our recent attention has focused on the development of novel organic conductors based on catechol-fused TTF derivatives having hydrogen-bonding (H-bonding) ability. In particular, those based on the ethylenedithio derivative, H₂Cat-EDT-TTF, are found to provide interesting phenomena and physical properties originating from the coupling of the H-bonds and conducting π -electrons. To further explore such unique organic conductors, in this study, we have focused on the ethylenedioxy derivative, H₂Cat-EDO-TTF, and performed the electrochemical oxidation under various conditions. As a result, two polymorphic charge-transfer (CT) salts, α'' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl and β'' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl, were obtained. This type of polymorphic salts has never been obtained from the ethylenedithio derivative, H₂Cat-EDT-TTF. In this presentation, we will report the synthesis, structures, and properties of these new CT salts and discuss the effect of the introduced ethylenedioxy group.

【序】我々は、水素結合能を有するカテコールをテトラチアフルバレン (TTF) に縮環させた電子ドナー分子を用いて、新規な有機伝導体の開発に取り組んでいる。これまでに、エチレンジチオ基を有する H₂Cat-EDT-TTF (Fig. 1a) を基盤とした種々の有機伝導体の合成に成功し、 π 電子と水素結合の相関・連動に基づく特異な物性・現象を見いだした [1-5]。そこで本研究では、これらの相関物性・現象をさらに探索するため、エチレンジチオ基 (EDT 基) をエチレンジオキシ基 (EDO 基) に置換したドナー分子 H₂Cat-EDO-TTF (Fig. 1b) に着目した。この元素置換により、電子ドナー性

の向上 [1] や、分子サイズの縮小化による分子間相互作用の増大、[C-H...O] 型の弱い水素結合の形成といった電子的・構造的な変調が生じると考えられる [6]。

実際に今回、H₂Cat-EDO-TTF を用いて様々な条件下で電解結晶化を行ったところ、EDT 体ではこれまでに得られていない α'' 型の Cl 塩 α'' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl (α'' -Cl) を得ることができた。さらに、EDT 体で以前に得られた β'' 型の Cl 塩 [1] と同形の塩 β'' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl (β'' -Cl) も得られた。本発表では、これらの電荷移動塩の合成、結晶構造および物性について報告し、分子配列や水素結合構造、物性に対する EDO 基導入効果について考察する。

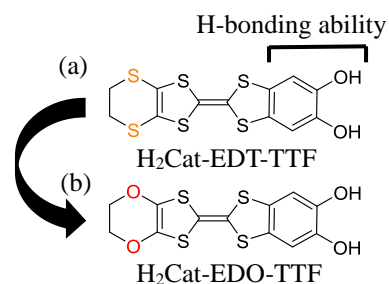


Fig. 1. Chemical structures of (a) H₂Cat-EDT-TTF and (b) H₂Cat-EDO-TTF.

【実験方法】 α' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl (α' -Cl) の単結晶は、H₂Cat-EDO-TTF [6] と *n*-Bu₄NCl をクロロベンゼン (8 mL) –エタノール (1.5 mL) 混合溶媒に溶解させ、電解酸化することにより得られた。また、クロロベンゼン (8 mL) –メタノール (1.5 mL) 混合溶媒を用いて同様に電解酸化したところ、 α' -Cl に加えて β' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl (β' -Cl) の単結晶も同時に得られた。これらの単結晶を用いて、X線構造解析ならびに電気抵抗率、磁化率の測定を行った。

【結果・考察】 これらの結晶はともに黒色で、X線構造解析の結果、ドナーとアニオンを 2:1 の比で含む (H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl であることがわかった。結晶外形は異なっており、ロッド状の結晶は α' 型配列 (Fig. 2a)、ブロック状の結晶は β' 型配列 (Fig. 2d) を有していることがわかった。

Fig. 2b, 2e に示すように、 α' -Cl と β' -Cl はともにカテコール水酸基と塩化物イオン間に O-H...Cl 型の水素結合を有しているが、その様式はやや異なっていた。すなわち、 β' -Cl では塩化物イオンに対して 4 つのカテコール水酸基が近接しているのに対し (Fig. 2e、緑線)、 α' -Cl では塩化物イオンに対して 2 つのカテコール水酸基とエチレン基の C-H 部が近接している (Fig. 2b、緑および黄線)。さらに α' -Cl ではカテコール水酸基間での O-H...O 水素結合も見られる (Fig. 2b、紫線)。加えて、積層方向の原子間近接、分子重なりに着目すると、 β' -Cl ではエチレン基とカテコール酸素間に C-H...O 型の弱い水素結合が存在し、head-to-tail 型スタックを形成しているのに対し (Fig. 2f、青線)、 α' -Cl では EDO 基間での C-H...O 水素結合によって head-to-head 型にスタックしている (Fig. 2c、青線)。従って、これら 2 種類の多形結晶において、カテコール水酸基に基づく O-H...O 型の強い水素結合ならびに EDO 基に基づく C-H...O 型の弱い水素結合にやや違いが生じており、これらが競合した結果として、ドナー分子配列に大きな違いが生じたと考えられることができる。本発表では、これらの詳細に加えて、電気抵抗率測定結果や重なり積分の計算結果を示し、EDO 基の導入が分子配列や水素結合構造、分子間相互作用、物性に与える影響について考察する。

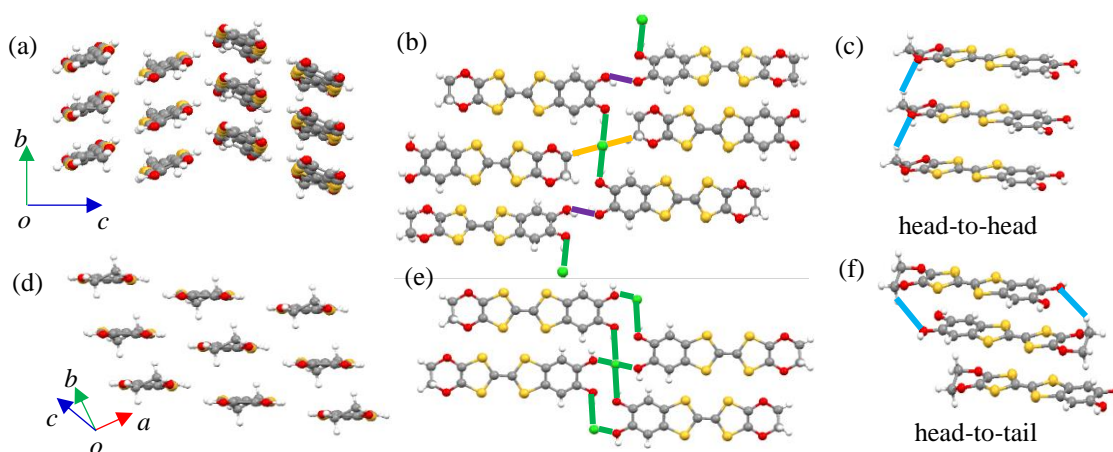


Fig. 2. (a) Donor arrangement, (b) [O-H...Cl] H-bonding interactions (green), [C-H...Cl] and [O-H...O] weak H-bonding interactions (yellow and purple), and (c) [C-H...O] weak H-bonding interactions (blue) in the crystal of α' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl. (d) Donor arrangement, (e) [O-H...Cl] H-bonding interactions (green), and (f) [C-H...O] weak H-bonding interactions (blue) in the crystal of β' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl.

【参考文献】

- [1] H. Kamo, A. Ueda, H. Mori, et al. *Tetrahedron Lett.* **53**, 4385 (2012) [2] T. Isono, A. Ueda, H. Mori, et al. *Nat. Commun.* **4**, 1344 (2013). [3] A. Ueda, H. Mori, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12184 (2014). [4] T. Isono, A. Ueda, H. Mori, et al. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 177201 (2014). [5] A. Ueda, H. Mori, et al. *Chem. Eur. J.* **21**, 15020 (2015). [6] J. Yoshida, A. Ueda, H. Mori, et al. *Chem. Commun.* **50**, 15557 (2014).

ビスイサチン類縁体を用いた有機電界効果トランジスタ

¹東工大院・物質理工

○劉 東昊¹, 長谷川 司¹, 芦沢 実¹, 川本 正¹, 松本 英俊¹, 森 健彦¹

Organic Field-Effect Transistors based on Bisisatin Analogs

○Dongho Yoo¹, Tsukasa Hasegawa¹, Minoru Ashizawa¹, Tadashi Kawamoto¹, Hidetoshi Matsumoto¹, Takehiko Mori¹

¹ Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】

Nowadays, air-stable n-type organic semiconducting materials have attracted much attention because they are required in creating practical applications like p-n junction.^[1] Bisisoindigo is one of the n-type organic materials,^[2] and bisisatin, the synthetic precursor of the bisisoindigo, also can be a promising n-type organic material possessing a planar framework with electron-withdrawing four carbonyl groups. Moreover, when modifying the β -positioned carbonyl group of bisisatin derivatives with the dicyanomethylene part, the resulting molecules have low-lying LUMO levels for air-stable n-channel operation.^[3,4] Herein, along with bithienoisatin (BTI), we have newly synthesized BTICN, in which β -positioned carbonyl group of BTI is substituted with dicyanomethylene part (**Fig. 1**). BTI and BTICN, both thiophene derivatives of bisisatin, are expected to make intermolecular S–O or S–S interactions suitable for constructing carrier-transport paths in the organic field-effect transistors (OFET). Transistors with bottom-gate and top-contact geometry are fabricated by thermally depositing organic layers on tetratetracontane-modified Si/SiO₂ substrates and Au is deposited as the source/drain electrodes. BTI and BTICN show n-type transistor characteristics with $\mu_e^{\max} = 0.091 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for BTI (hexyl group) and $0.21 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for BTICN (2-ethylhexyl group).

【序】 有機電界効果トランジスタにおいて n 型有機半導体は重要であり、盛んに研究されている^[1]。低分子における有望な n 型材料の骨格の一つがビスイサチンである^[2]。ビスイサチンには、イサチン同士が縮環している化合物と単結合で繋がっている化合物が存在するが、どちらの化合物もカルボニル基を 4 つ有し、電子求引性が高い骨格となる。また、窒素の β 位のカルボニル基をジシアノメチレン基に置換することによりさらに LUMO を深く制御し、有機電界効果トランジスタ(OFET)において大気下でも安定に n 型で動作することも報告されている^[3,4]。本研究ではビスイサチンの類縁体であるビスチエノイサチン(BTI)の合成を行い^[5]、OFET 特性を調べた。ビスイサチンのベンゼン環をチオフェン環に置換した BTI はチエノイソインジゴの類縁体にもなるため、分子間の S–S 相互作用や S–O 相互作用が期待され、OFET に適切な分子間のパッキングを有する可能性が高い。さらに、大気下で安定に動作することと高性能の OFET デバイス作製を目的として BTI の窒素の β 位のカルボニル基をジシアノメチレン基に置換した化合物(BTICN)も合成し(**Fig. 1**)、それらの物性および OFET 特性を調べた。

【方法】 3-Bromothiophene から出発してアルキルアミンを導入した後、塩化オキサリルで環を巻き、チエノイサチンを合成する。フッ化銀で oxidative coupling を行うと **Fig. 1** の BTI が合成でき^[5]、それをマロノニトリルと反応させると BTICN ができる。

各々の化合物を昇華精製した後、テトラテトラコンタンを 20 nm 真空蒸着した Si/SiO₂ 基板上に活性層として真空蒸着した。その上に金を電極 (W/L = 1000 μm/100 μm) として蒸着して作製した薄膜トランジスタの特性を真空中 (10⁻³ Pa) で評価した。各化合物の CV と UV-Vis を測定し、XRD 測定で薄膜を評価した。

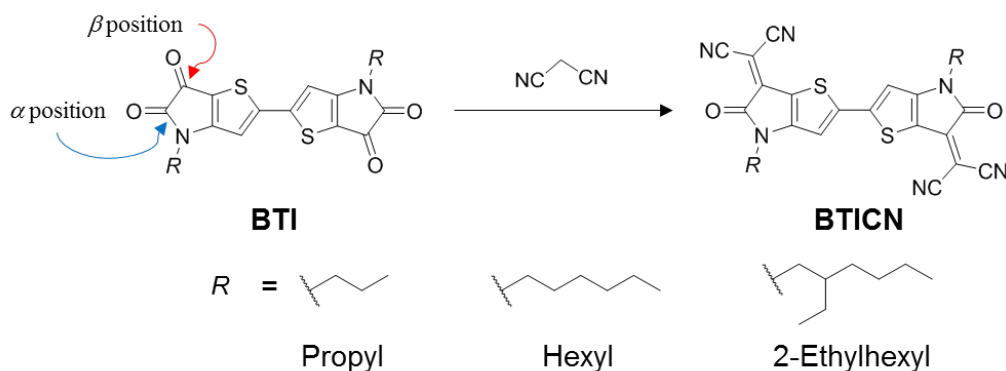


Fig. 1. Chemical structures of Bisthienoisatin

【結果・考察】 電気化学測定の結果、アルキル基の種類に関係なく BTI は LUMO が -3.8 eV 付近にあり、BTICN は -4.3 eV 付近にあった。UV-Vis 測定から BTI のバンドギャップは約 2.1 eV となり、BTICN のバンドギャップは約 1.7 eV となった。従って、HOMO は BTI が約 -5.9 eV、BTICN が約 -6.0 eV 付近と見積もられる。また、すべての化合物の薄膜においてはピークのレッドシフトが見られ、最長波長ピークに Vibronic shoulder が観察されたため、分子間相互作用が強い集合体になっていると推察される。

BTI と BTICN の薄膜トランジスタは n 型特性を示し、アルキル基の長さにより多少移動度が変化した。測定結果を Table 1 にまとめる。また、BTICN に関してはどの化合物も大気下で、真空下での結果と変わらないトランジスタ特性を示した。

Table 1. Transistor properties of BTI and BTICN

Compound	BTI			BTICN		
	Propyl	Hexyl	2-Ethylhexyl	Propyl	Hexyl	2-Ethylhexyl
μ_e ($\mu_{e,max}$) (cm ² /Vs)	0.042 (0.058)	0.075 (0.091)	0.015 (0.021)	0.035 (0.061)	0.07 (0.11)	0.11 (0.21)
V_{th} (V)	43.6	20.4	31.9	-8.8	-21.7	-24.8
On/Off	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁴

BTICN の薄膜の XRD パターン (Out-of-plane) から求まる面間隔 d 値は、propyl が 11.7 Å、hexyl が 14.8 Å、2-ethylhexyl が 16.1 Å となり、アルキル基の長さが長くなるほど面間隔が広がる傾向が見られた。従って、各化合物の薄膜においてはアルキル基が基板に対して垂直方向に立っていると予想され、骨格の π - π 相互作用は面内方向に広がっていると推測される。BTI の薄膜の XRD パターンも BTICN と同様な傾向を示し、XRD ピークの半値幅 (FWHM: 0.197) は BTICN (FWHM: 0.241) より小さいため、結晶性のよい薄膜を形成していると考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Iijima *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 9121 (2017).
- [2] Nicholas M. Randell *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 6940 (2016).
- [3] Attrimuni P. Dhondge *et al.*, *Org. Lett.*, **20**, 40 (2018).
- [4] Attrimuni P. Dhondge *et al.*, *Org. Lett.*, **20**, 2538 (2018).
- [5] Jianguo Mei *et al.*, *Asian J. Org. Chem.*, 10.1002/ajoc.201800360

3P048

メタノール分子で架橋されたネットワーク構造における熱構造変化とクロミズム

¹山口大院創成科学

○志賀美咲¹, 綱島亮¹

Chromism and thermal structural change in an orthogonal network assembled by methanol-coordination and hydrogen bond formation

○Shiga Misaki¹, Ryo Tsunashima

¹Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Japan,

【Abstract】 Structure and chromismic process of [Co(dabco)(NCS)₂(MeOH)₂]·dabco (**1-Co**) and its isomorphous crystal with Ni(II) (**1-Ni**) are investigated. Both complexes exhibited a two-dimensional orthogonal network structure with the coordination chain of –dabco–M– bridged by hydrogen bonds between coordinative methanol and a second dabco molecule, where the methanol molecule was trapped by coordinative and hydrogen bonds. Chromism was demonstrated to stem from the quantitative desorption of methanol. A Ni complex was confirmed isomorphous crystal with **1-Co** by single-crystal and powder XRD. From thermal analysis and spectroscopic characterization, it was suggested desorption process different from **1-Co**.

【序】 単結晶内の溶媒分子などの脱離が単結晶相間で起こる現象は SC-SC 変形・転位と呼ばれ、固体スイッチング・センシング材料や、通常の合成・結晶化スキームでは実現しにくい結晶構造が得られる点が興味深い^[1]。しかしながら、ゲスト分子の出入りが低抵抗に行われ、且つ、単結晶相間での構造変形を示すような単結晶は得られにくい

この点で我々は、固体中で、回転・伸縮など多彩な分子運動を示す 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco) の柔軟性に着目してきた。これまでに、dabco を架橋子としたフレームワーク構造 [Co(dabco)(NCS)₂(MeOH)₂]·dabco (**1-Co**) は、配位性のメタノール分子が脱離しても格子を保持し、これは dabco 分子の高さのために急激な構造変形が抑制されたためと示唆された^[2]。今回、配位結合の安定性を、金属種を変えながら調整する狙いで Ni^{II} を用いた類縁体 (**1-Ni**) を新たに調整し、その構造とクロミズム過程の詳細と **1-Co** との相違を明らかにしたので報告する。

【実験】 M(SCN)₂ (M = Co^{II}, Ni^{II}) のメタノール溶液をサンプルチューブの下層に、

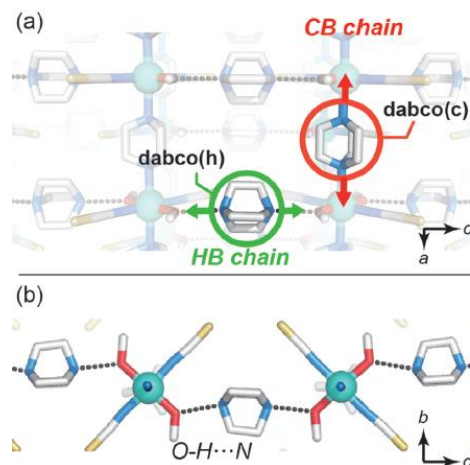


Fig.1 Crystal structure of **1-Co**; (a) *ac* and (b) *bc* plane

dabco のメタノール溶液を上層に加え、液液拡散法により界面に単結晶を得た。脱離・クロミズム過程について単結晶・粉末 XRD、UV-vis-NIR スペクトル(拡散反射)、EGA-MS(発生ガス分析)を用いて明らかにした。

【結果・考察】 Table 1 に SC-XRD から決定した **1-Co** と **1-Ni** の結晶学データ、原子間距離を示した。両者は同形結晶であり **1-Co** の構造を Fig. 1 に示した。金属イオンを中心金属に dabco、NCS、メタノールが配位した八面体 6 配位構造であり、*a* 軸方向に

dabco(c)を介した配位結合鎖を形成し、それらがもう一つの dabco(h)とメタノール分子との水素結合で架橋された二次元網目構造であった。構造は、イオン半径の差に由来して配位結合長が若干異なる以外は大きな変化はなかった。**1-Co** は加熱により 90°Cからメタノールの脱離が始まりピンク色から青色へと変化し、185°Cで水素結合性 dabco(h)が脱離する温度変化を示す(配位結合性 dabco(c)は 260 K 付近から脱離)。しかし、**1-Ni** は 140°Cにおいて MeOH 分子と dabco(h)分子が同時に脱離し、両者で異なった (Fig. 2)。Ni²⁺と Co²⁺の配位圏における速度論を水和水-溶媒水間の交換速度から相違を考察すると、それぞれ、 $3.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ と $2.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (298 K、6 配位)と Ni²⁺が 2 桁ほど遅い。ルイス酸性の相違に伴う違いが考えられ、詳細の理解に向けて速度論的解釈が必要になった。

1-Co の加熱過程は粉末 XRD による評価から (h00)や(00l)の反射以外が広角シフトする変化が示され、メタノールの脱離に伴い *b* 軸方向に収縮する変化を示す。一方 **1-Ni** では、加熱に伴い新たな回折ピークが出現する変化であった。メタノールと dabco 分子らが同時に脱離するのに伴い、新たな分子配列へと構造変形を示したためと示唆される。当日は、加熱後の **1-Ni** について、単結晶 X 線構造解析の試みとゲスト分子の相互作用について併せて報告する予定である。

【参考文献】

- [1] S. M. Mobin, et al., *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 2893.
 [2] M. Shiga et al., *Dalton Trans.*, **2018**, 47,

Table 1. Crystallographic date and bond length

Compound	1-Co	1-Ni
Crystal system	orthorhombic	
Space group	<i>Cmcm</i>	
<i>a</i> /Å	7.2068(7)	7.1941(7)
<i>b</i> /Å	14.2130(10)	14.6414(16)
<i>c</i> /Å	21.8914(16)	218781(19)
<i>V</i> /Å	2242.34	2304.46
<i>Z</i>	16	16
Temperature /K	120	150
M-dabco(c) /Å	2.296	2.254
M-N(NCS) /Å	2.078	2.023
M-O(MeOH) /Å	2.089	2.081
MeOH...dabco(h) /Å	2.692	2.695

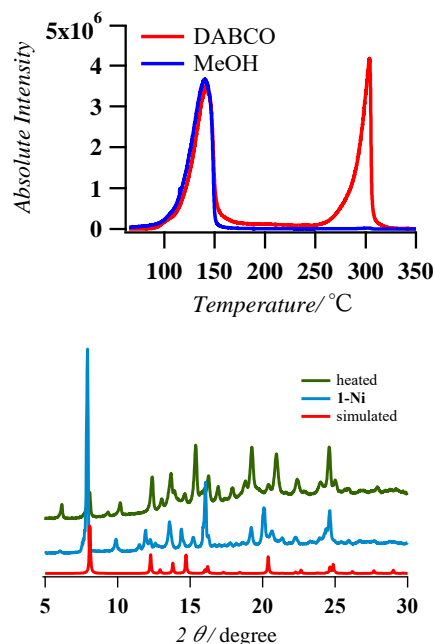


Fig.2 EGA-MS (up) and P-XRD pattern (down) of **1-Ni** (with that after heating and simulated patterns).

7656.

Visualization of charge activities at the semiconductor/insulator interface of OFET during operation by SFG spectroscopy

○Haiya Yang¹, Masato Miyashita², and Takayuki Miyamae¹

¹ *Nanomaterials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan*

² *Research Association of High-Throughput Design and Development for Advanced Functional Materials (ADMAT), Japan*

【Abstract】 In our work, being aimed at clarifying the mechanism of charge transport in organic field-effect transistors (OFET) during operation and furthermore designing new OFET with higher performances, interfaces of OFET are studied by sum-frequency generation (SFG) spectroscopy. The effect of drain voltage on SFG spectra of OFET is obtained. A bias distribution of SFG intensities at 3000 cm^{-1} between source and drain electrodes caused by charge transport is obtained. Charge activities at the semiconductor/insulator interface of OFET during operation are preliminary mapped by SFG spectroscopy.

【序】 OFET have developed a lot since 30 years ago for their industrial applications such as displays and mechanical sensors[1]. Studying interfaces of OFET where charge transport occur is a motivating topic for good device performance[2]. Although theoretical simulation can be used to elucidate charge transfer at interfaces of OFET[3], it is problematic to experimentally observe it for lacking of a highly surface-selective analytical method. Second harmonic generation (SHG) and SFG, as inherently surface-selective methods[4], have been utilized into studying interfaces of OFET since 2006 while electric-field was induced[5-10]. Among these work, visualization of charge accumulation in OFET is rarely intriguing because it provides a two-dimensional XY-map and thus a complete image of charge activities in the conducting channel of OFET[7, 9]. However, charge transport at interfaces of OFET that essentially determines the device performance has not been visualized. In this work, by using SFG spectroscopy with stepping motors installed, we obtained the effect of drain voltage on SFG spectra of OFET, a bias distribution of SFG intensities at 3000 cm^{-1} from source to drain electrodes, and a $4.0\times 4.0\text{ mm}$ XY-map of charge activities at the semiconductor/insulator interface of OFET during operation.

【方法 (実験・理論)】 A top-contact bottom-gate OFET was constructed with two gold electrodes of 30 nm thick, a 50-nm-thick layer of 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (C8-BTBT), and a silicon substrate with a 200-nm-thick layer of SiO₂ coated above as the gate dielectric. The length/width for a channel is 1000/1000 μm. An SFG spectrometer is consisted of a picosecond laser (Ekspla, PL2231-50) of 50 Hz repetition rate, a harmonic unit (Ekspla, SFGH500-2H), and an optical parametric generation unit (Ekspla, PG501-DFG1P). The output energies of lasers were controlled at the minimum conditions to avoid sample damage. The polarizations were set in PPP during measurements. The incident angles for visible and infrared beams were 65° and 55°, respectively. The SFG spectra were measured at the channel center. A precision source/measure unit (Keysight, B2902A) was induced to the SFG spectrometer to apply gate and drain voltages into OFET. The scanning steps were 0.1 mm for the distribution of SFG intensities and 0.2 mm for the XY-map. The plane of visible, infrared and SFG beams is parallel to that of source and drain in the SFG spectra measurements but perpendicular in the distribution of SFG intensities and the XY-map measurements. The resolutions in X and Y directions are 0.2 mm and 0.1 mm, respectively.

【結果・考察】 Whereas the effect of applying a V_g of -30 V on the SFG spectra caused by charge accumulation was discussed elsewhere[9], that of applying a V_{ds} of -50 V on SFG spectra in alkyl chain region of C8-BTBT in OFET is obtained in Fig. 1. The SFG spectra shape does not change as a V_{ds} of -50 V is applied, showing that there is no obvious change for the orientation of the CH_3 group of C8-BTBT at the interfaces during operation. However, the SFG background intensity decreases while a V_{ds} of -50 V compared to that of only applying a V_g of -30 V, because charges accumulated at the channel center transport away, resulting in a correspondingly decreased electric field.

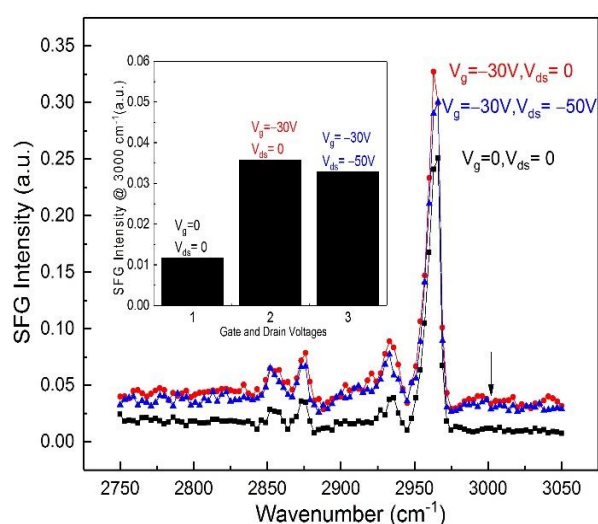


Fig. 1. The effect of applying a V_{ds} of -50 V on SFG spectra of OFET in the alkyl chain region

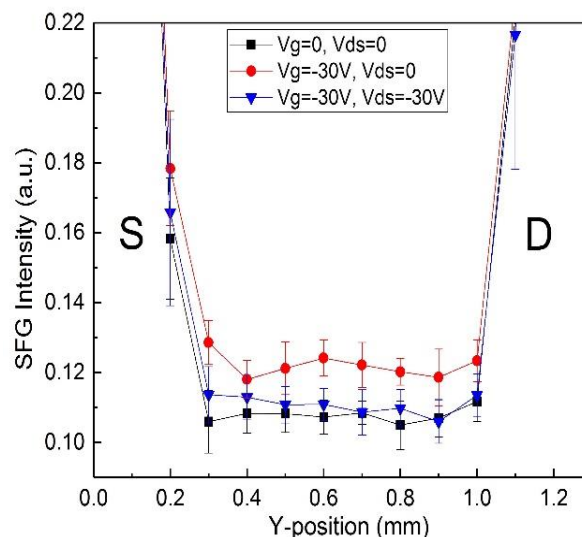


Fig. 2. A distribution of SFG intensities at 3000 cm^{-1} from source to drain electrodes while applying different V_g and V_{ds}

A distribution of SFG intensities at 3000 cm^{-1} (see the arrow in Fig. 1) from source to drain electrodes while applying different V_g and V_{ds} is obtained. As shown in Fig. 2., applying a V_g of -30 V and V_{ds} of -30 V into OFET, the SFG background intensity decreases entirely all over the channel, compared with that in a state of charge accumulation when only a V_g of -30 V is being applied. Additionally, a nonuniform distribution of SFG intensities is also observed between source and drain electrodes, which is caused by a bias distribution of charges in the channel between these two electrodes while a V_{ds} of -30 V is being applied.

This work is supported by a commissioned project (P16010) of the New Energy and Industrial Technology Development Organization.

【参考文献】

- [1] I. Kymissis, "Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and characterization", (Springer, New York, 2009), pp. 103-106.
- [2] G. Horowitz, *Adv. Polym. Sci.* **223**, 113 (2010).
- [3] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B.* **175**, 15 (1993).
- [4] Y. R. Shen, *Nature*, **337**, 519 (1989).
- [5] T. Manaka *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **89**, 072113 (2006).
- [6] H. Ye *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6528 (2006).
- [7] I. F. Nakai *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **95**, 243304 (2009).
- [8] T. C. Anglin *et al.* *J. Phys. Chem. C* **114**, 17629 (2010).
- [9] 東京, 第 65 回応用物理学会, 20a-102-5 (2018).
- [10] S. G. Motti *et al.* *J. Phys. Chem. C* **122**, 10450 (2018).

同位体希釈した単結晶氷 I_h の偏光ラマン分光

埼玉大院理工

○塩谷優紀, 野嶋優妃, 山口祥一

Polarized Raman Spectroscopy of Isotopically Diluted
Single-Crystalline Ice I_h

○Yuki Shioya, Yuki Nojima, Shoichi Yamaguchi

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,
Saitama University, Japan

【Abstract】 Ice I_h is the most stable phase under the ambient atmosphere. For thorough understanding of molecular structure and dynamics of single-crystalline ice I_h , Raman spectroscopy can provide fundamental information. Polarized Raman spectra of hexagonal single-crystalline ice I_h were reported by Scherer and Snyder [1], but they measured the spectra without locating the a and b axes that are perpendicular to the c axis. Last year, we prepared single crystals of ice with face orientations fully specified and measured the Raman spectra in the OH stretch region with all the polarization-face combinations [2]. Here we report polarized Raman spectroscopy of isotopically diluted single-crystalline ice I_h to disentangle broad spectral features in the OH stretch region. We will further discuss the temperature dependence of polarized Raman spectra of isotopically pure and diluted single-crystalline ice I_h .

【序】 氷 I_h は大気圧下で最も安定な水の結晶相である。偏光ラマン分光法は、氷の構造やダイナミクスを議論する上で、最も基礎的な情報を与える。単結晶氷 I_h の偏光ラマンスペクトルは既に報告されていたが [1]、その実験では結晶 c 軸に垂直な二つの軸 (a , b 軸) の向きは定められていなかった。昨年、我々は面方位を定めた単結晶氷 I_h を製作し、その偏光ラマンスペクトルの測定を行い、ラマンテンソル成分について新しい知見を得た [2]。今回は、OH 伸縮領域の幅広いスペクトルをさらに詳細に理解するために、分子内及び分子間カップリングの寄与を低減した同位体希釈単結晶氷 I_h の偏光ラマンスペクトルを測定した。さらに、同位体希釈比依存性と温度依存性についても議論する。

【実験方法】 単結晶氷 I_h は Griggs-Coles 法 [3] を用いて製作した。H/D 交換する前の H_2O 濃度を 100%, 67%, 20% とした 3 種類の同位体的に純粋および希釈した氷を測定に供した。Fig. 1a に示すように氷 I_h は六方晶系に属し、basal 面は c 軸、primary prism 面は b 軸、secondary prism 面は a 軸に直交する。得られた単結晶氷は Shultz らの方法 [4] に従って特定の面を切り出した。エッチピット法 [5] によって面方位を定めた試料を作製し、245 K で 6 通りの偏光組み合わせのラマンスペクトル測定を行った。また、単結晶氷 I_h の偏光ラマンスペクトルの温度依存性を調べるために、光学クライオスタット (OptistatDN, Oxford Instruments) を用いた分光系を作製した (Fig. 1b)。3 つの面方位を同定した試料を作成し、77 K から 240 K まで測定を行った。

【結果・考察】 H_2O 濃度を 100%, 67%, 20% とした単結晶氷 I_h の 245 K における OH 伸縮領域の偏光ラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。スペクトルのラベルは氷の結晶軸と偏光方向の対応を示す。例えば ab ならば、 a は励起光の偏光方向と a 軸が平行であることを示し、 b は検出する散乱光の偏光方向と b 軸が平行であることを意味する。

H₂O 濃度が下がるにつれて、振動カップリングが低減され、OH 伸縮領域のバンドはピーク位置が高波数側にシフトし、幅が狭くなっていくことがわかる。また、H₂O 氷の 3150 cm⁻¹ 付近の対称伸縮振動に帰属される強いバンドの強度が、先行研究 [1] とは異なり、*cc* と *aa* とで異なること、また *aa* と *bb*, *ca* と *bc* の強度は等しくなることを昨年度報告したが [2], 同位体希釈した単結晶氷の場合でも、6 成分の強度の関係は同様である事が分かった。発表では温度依存性についても議論する。

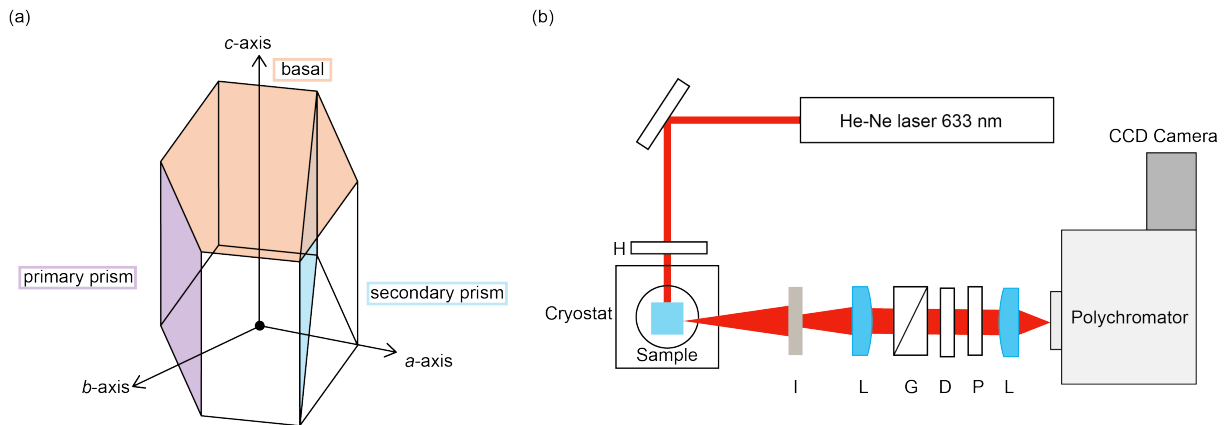


Fig. 1. (a) Crystal structure of hexagonal ice I_h. (b) Schematic of the optical system. H: half wave plate, I: iris, G: Glan-Thompson prism, D: depolarization plate, N: notch filter.

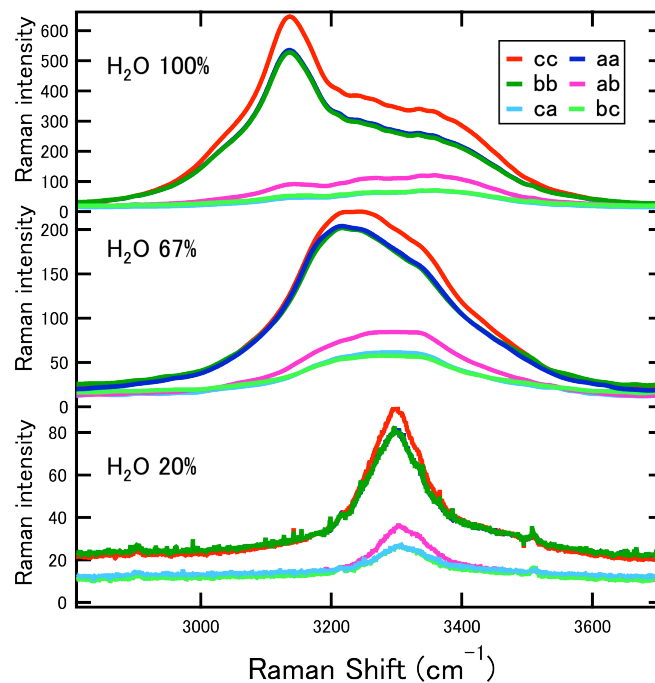


Fig. 2. Polarized Raman spectra of single-crystalline ice I_h with H₂O concentration of 100%, 67%, 20% at 245 K.

【参考文献】

- [1] J. R. Scherer and R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 4794.
- [2] 塩谷, 高橋, 野嶋, 山口, 第10回分子科学討論会, 4P046 (2017).
- [3] D. T. Griggs and N. E. Coles, *Sipre Report* **11** (1954) 1.
- [4] M. J. Shultz, A. Brumberg, P. J. Bisson, and R. Shultz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** (2015) E6095.
- [5] K. Higuchi, *Acta Metall.* **6** (1958) 636.

マイクロポアを用いた単一粒子検出における Al_2O_3 成膜効果

¹阪大産研

○林田朋樹¹, 横田一道¹, 筒井真楠¹, 谷口正輝¹

Effects of atomic layer Al_2O_3 coating on single-particle detections using micropores

○Tomoki Hayashida¹, Kazumichi Yokota¹, Makusu Tsutsui¹, Masateru Taniguchi¹

¹The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Japan

【Abstract】 We fabricated a micropore device coating with Al_2O_3 membrane using Atomic layer deposition (ALD). We formed Al_2O_3 membrane in the range of 1nm to 20 nm on a Si_3N_4 micropore device. Using this device, we measured ionic current changes when particles pass through micropores and investigated pulse size and changes of detection frequency comparing each Al_2O_3 thickness. When we used carboxylated-polystyrene beads ($\phi 0.78 \mu\text{m}$), pulse size changed depending on Al_2O_3 layer thickness. The zeta potential measurement on the surface of the $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$ membrane revealed that the surface potential changes with accuracy of less than 1 mV depending on the thickness of the coated Al_2O_3 , by the preserved influence of the negative charge on the Si_3N_4 surface.

【序】 ポアデバイスを用いた単一粒子検出は、迅速・超高感度な生体粒子検出法として注目されている。電解質溶液中の粒子が電気泳動によって細孔(ポア)を通過する際に、当該粒子が占めるポア内部の体積分だけ電解質イオンが排除される結果生じるイオン電流変化を計測することで、1 粒子の検出・識別が可能である。^[1]しかし、従来のポアセンサでは、計測時においてポア内に生じる電気浸透流の影響により、検出対象粒子を通過させることが困難になるという問題があった。例えば、ポアを形成するメンブレンとして広く用いられている SiO_2 や Si_3N_4 のポア外壁が負に帯電することから、電気泳動時に負に帯電した粒子の電気泳動方向とは逆方向に電気浸透流が発生し、粒子の泳動を妨げ、検出の障害となる。そこで、本研究では極薄アルミナ(Al_2O_3)膜の厚みによってポア外壁表面の帯電状態を制御し^[2]、泳動時の電気浸透流効果の精密制御を目的とした。実験では、原子層堆積法(ALD)を応用し、ポアの外壁表面上に Al_2O_3 原子層を一層ずつ成膜し、粒子のポア通過に伴うイオン電流応答や粒子検出頻度のアルミナ膜厚依存性を実証した。

【方法 (実験・理論)】 計測に使用したマイクロポアは以下のように作製した。 Si_3N_4 膜(厚さ 50 nm)に半径 1.2 μm のマイクロポアを電子線描画法及びエッチングにより形成した。その後、ALD を用いて Al_2O_3 膜を 1 nm~20 nm の範囲で成膜した。電解質溶液として 0.1 × PBS を、計測粒子として直径 0.78 μm カルボキシ基修飾ポリスチレン粒子を使用した。Ag/AgCl 電極をポアの上下に配置し、0.1V の直流電圧の印加によってイオン電流計測を行った。

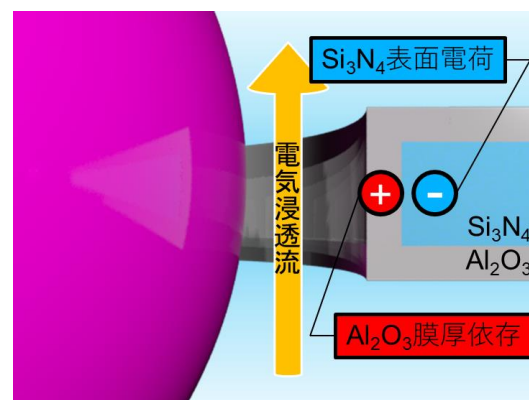


Fig.1 Charge state control of pore wall surface by extremely thin Al_2O_3

【結果・考察】 Al_2O_3 の等電点はおよそ 9 程度である。このため、ポア計測条件である pH 7 付近の水溶液中において、その表面は正に帯電し、 Al_2O_3 膜厚によらずナノポア壁面は正電荷を帯びることが想定された。しかし、ナノポア計測の結果から、検出頻度に関しては、各膜厚に依存性は見られなかった(Fig.3)。しかし、粒子のポア通過速度に関しては、膜厚の依存性が示唆された(Fig.4)。そこで、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜表面のゼータ電位を各膜厚において測定した。その結果、水溶液中で表面の電荷状態は Si_3N_4 表面の負電荷の影響を受けながら、被膜した Al_2O_3 の厚みによって正電荷を帯びるように変化することが分かった(Fig.5)。これは、原子レベルにまで薄い Al_2O_3 膜では水分子が十分に膜を透過できることから、被膜後も Si_3N_4 表面が水と接触することが可能となるためと解釈される。

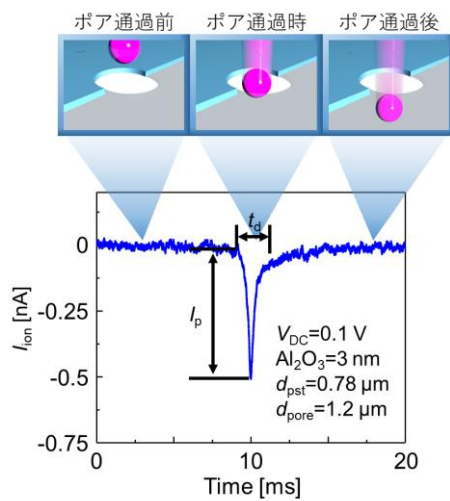


Fig.2. Typical ion current signal in $\text{Al}_2\text{O}_3=3$ nm

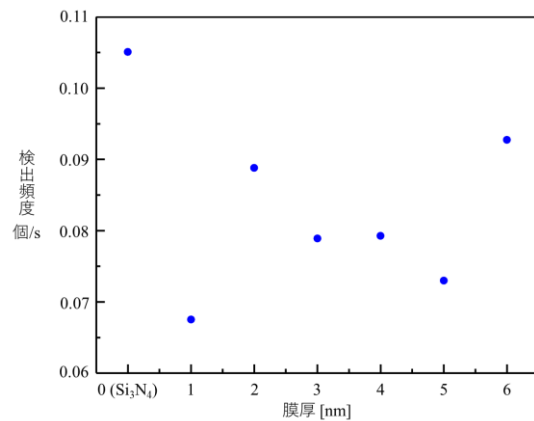


Fig.3. Dependence of detection frequency on Al_2O_3 thickness

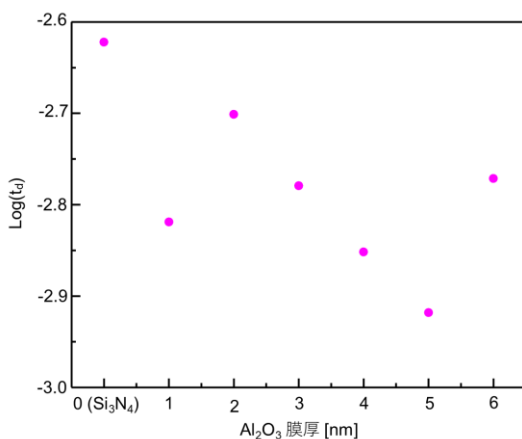


Fig.4. Al_2O_3 thickness dependence of $\text{Log}(t_d)$

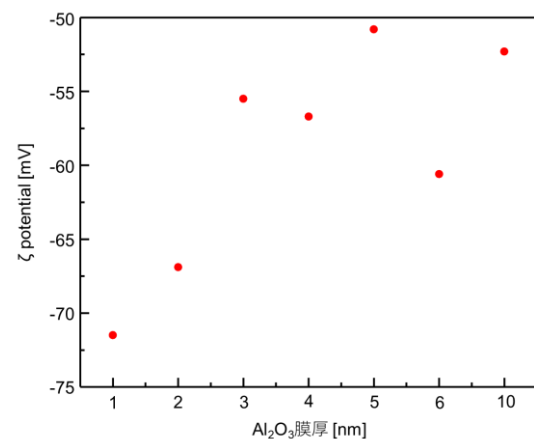


Fig.5. Al_2O_3 thickness dependent surface zeta potential

【参考文献】

- [1] M. Tsutsui, S. Hongo, Y. He, M. Taniguchi, N. Gemma, T. Kawai, *ACS Nano*, **6**, 4 (2012).
- [2] P. Chen, T. Mitsui, D. B. Farmer, J. Golovchenko, Roy. G. Gordon, D. Branton, *Nano letters*, **4**, 7 (2004)

3P052

全内部反射過渡回折格子法による 固液界面近傍の分子拡散係数や反応速度定数の測定

筑波大院・数理物質

○ 森谷英和, 近藤正人, 石橋孝章

Measurement of molecular diffusion coefficient and reaction rate constant at solid-liquid interface by total internal reflection–transient grating

○ Hidekazu Moritani, Masato Kondoh, Taka-aki Ishibashi

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

【Abstract】 Total internal reflection transient grating (TIR-TG) is a method to detect molecular diffusion and reaction dynamics near a solid/liquid interface. We are trying to apply this technique to observation of molecular dynamics in a lipid bilayer membrane. Towards the application, we have constructed a TIR-TG system, and performed TG measurements of *trans*-stilbene at a silica/chloroform interface and in chloroform bulk solution. It is found that the TG signal of *trans*-stilbene observed at the silica/chloroform interface is different from that observed in the bulk. We interpret this finding as indicating that a molecular diffusion coefficient of *trans*-stilbene at the interface is different from that in the bulk.

【序】 過渡回折格子 (TG) 法は、分子拡散や化学反応のダイナミクスを観測する手法である。プローブ光を全内部反射 (total internal reflection, TIR) 配置で行うことで、エバネッセント波の浸み込み深さの界面近傍のみを観測できる。我々は、TIR-TG 法を使って脂質二重膜中の分子拡散や化学反応を研究したいと考えている。TIR-TG 法を膜の系に応用するには、脂質二重膜中に光反応性の分子を導入する必要がある。今回、このプローブ分子として、*trans*-スチルベンに着目した。*trans*-スチルベンは光異性化反応を起こす (図 1) こと、二重膜中に入ることが示されていることから、TIR-TG 法で膜の性質を見るためのプローブ分子として適している。また、これまでに膜中のスチルベンの系を利用して、時間分解蛍光法で膜中の粘度を捉える試み^[1]などが行われている。本発表では、これまでにを行った、TIR-TG 装置の製作と *trans*-スチルベンの TIR-TG 信号の試験測定の結果について報告する。

【結果・考察】

1. TIR-TG 装置の製作

製作した装置の試料部を図 2 に示す。石英台形プリズムの上底から励起パルス光 (266 nm) を入射させ試料に TG を作り出している。斜面から TIR 条件を満たすようにプローブ連続光 (632.8 nm) を入射させて、界面近傍領域からの TIR-TG 信号を得

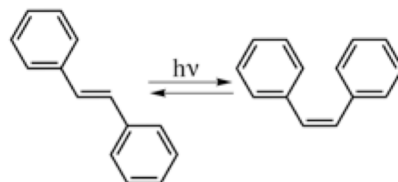


Fig.1 Photoisomerization of Stilbene

ている。また、別のプローブ光を上底から入射させ、通常の透過配置での bulk-TG 信号を同時に得ている。製作した装置で、測定例^[2]のある液晶分子 MBBA のエタノール溶液を対象に、TG 測定を行った。TIR-TG 信号の方が、bulk-TG 信号よりも速く減衰するという、既報通りの結果が観られ、製作した装置で適切に信号が取得できることが確認された。

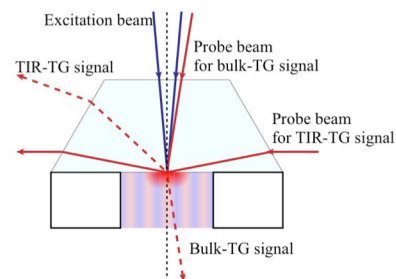


Fig.2 Setup for TIR-TG

2. *trans*-スチルベンのクロロホルム溶液の TG 測定

脂質二重膜内での挙動を観る前の準備実験として、疎水性の溶媒であるクロロホルム溶液中の *trans*-スチルベンの bulk および TIR-TG 測定を行った。クロロホルム中では、エタノールなどの親水性の溶媒中と比べ、二重膜内（疎水性）に近い環境が実現されると期待できる。*trans*-スチルベンをクロロホルム中で光励起後、bulk 領域及び TIR 領域で観測された TG 信号を図 3a および 3b にそれぞれ示す。bulk-TG 信号は、光励起直後に立ち上がった後、数 10 μ s の時間領域で減衰した。この大きな減衰成分は溶媒の温度上昇によって生じた屈折率変化（熱グレーティング信号）の熱拡散による消失過程を示している。この成分の減衰後、100 μ s の時間スケールで減衰成分を示した。この成分は *trans*-スチルベンの光反応により生じた屈折率変化（化学種グレーティング信号）が分子拡散により消失する過程（拡散信号）を示している。拡散信号の減衰速度から得られた、拡散係数 $2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ を得た。ストークス-アインシュタインの式からは、およそ妥当と思われる分子半径 $1.9 \times 10^{-9} \text{ m}$ が得られる。

TIR-TG 信号（図 3b）も、光励起直後に立ち上がった後、熱拡散による大きな減衰信号を示した。熱拡散信号が bulk 信号に比べて、短い時間で減衰したのは、プリズムへの熱拡散が影響したためである。熱拡散信号の減衰後、100 μ s から 1 s にかけて減衰信号が観測された。この減衰信号は、バルクで見られたものとは比べ、約 1000 倍遅い時間に現れていた。実際には、観測された信号には、熱レンズ信号も大きく影響していると考えられるため、単純に解釈することには注意が必要であるが、この結果は *trans*-スチルベンの界面近傍での拡散係数がバルクと比べて小さくなっている可能性を示唆している。

【参考文献】

- [1] Y. Nojima, K. Iwata, *Chemistry - An Asian Journal*, **6**, 1817, (2011).
 [2] N. Nakajima et al., *J.Photochem. Photobiol. A*, **120**, 1, (1999).

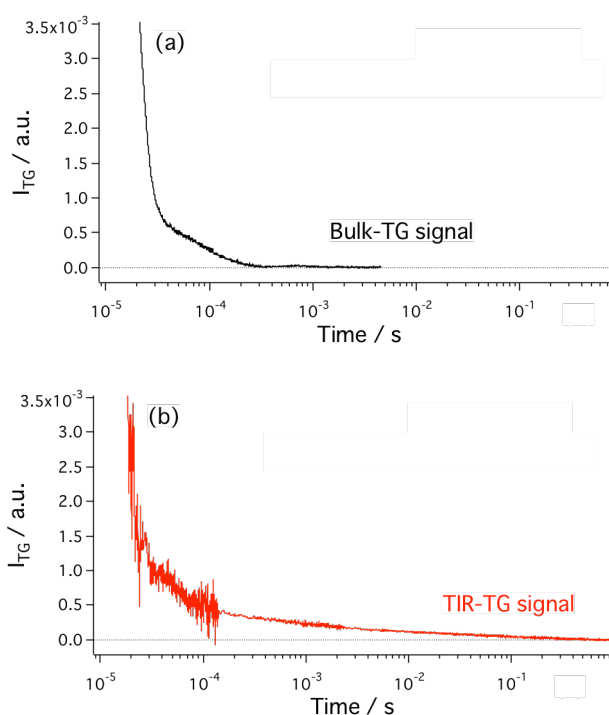


Fig.3 (a) Bulk-TG signal of stilbene in chloroform.
 (b) TIR-TG signal of stilbene at the silica/chloroform interface at $q^2=1.4 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$

化学修飾グラフェン/Au電極における プロトン透過能の電気化学的制御

¹北大理, ²北大院理

○長谷部秀堯¹, 福島知宏², 村越 敬²

Electrochemical controlled proton penetration activity by grafting of aryl groups to electrode of graphene on Au

○Hidetaka Hasebe, Tomohiro Fukushima, Kei Murakoshi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Here we show that electrochemical treatment of graphene on Au (G/Au) electrode can provide the controlled defect formation in the presence of phenylhydrazine. Cyclic voltammograms (CV) of G/Au showed increased oxidation current in the presence of phenylhydrazine. Presences of defects were indicated for electrochemically-oxidized G/Au electrode from Raman spectroscopy. Underpotential deposition of Cu proved that there was no exposure of gold surface even in the presence of defect sites. These results suggest that phenylhydrazine derivatives are oxidized and surface-deposited to form sp^3 defects. On the other hands, vacancy-type defects were created even from the same electrochemical treatment without the phenylhydrazine derivatives. These established techniques can be useful for the precise control of the graphene structure with defects even for the proton transport across the graphene.

【序】 グラフェンは sp^2 炭素が結合することによって、ハニカム構造を形成した単原子の厚みを有する二次元結晶であり、その電子物性などから近年着目を集めている。Geimらにより、グラフェンがプロトンを選択的に透過することが2014年に報告された[1]。そのプロトン透過機構として、原子欠陥を介する機構[2]、また sp^2 炭素で形成される六員環の間をプロトンがトンネリングする機構[3]などが提案されている。しかしながら、その透過機構に関しての詳細は実験的に明らかとなっていない。その理由としては完全結晶としてのグラフェンの巨視的なサイズスケールと比較し、分子スケールでのグラフェンの単一欠陥の制御が困難であることが挙げられる。本研究では、金属上に蒸着したグラフェンに対して化学反応に寄る修飾を行うことにより、点欠陥または格子歪みを誘起し、構造を高度に規制する手法を確立し、プロトン透過能の制御を試みたので報告する。

【方法】 化学気相蒸着法によりグラフェン/金電極 (G/Au) を調整した[4]。G/Au 基板を作用極として、Ag/AgCl を参照極、白金を対極として用い、0.1 M NaH_2PO_4 水溶液および 2 mM phenylhydrazine / 0.1 M NaH_2PO_4 水溶液中でそれぞれ酸化分極処理を行った。以下、前者の基板を G_{ox}/Au 、後者を Ph-G/Au とする。ラマン分光法(514 nm, 0.3 mW, 120 sec)と STM で分極処理前後における構造の変化を確認した。またアンダーポテンシャル電析(UPD)は 0.05 M H_2SO_4 / 1 mM $CuSO_4$ 水溶液中にて G_{ox}/Au , Ph-G/Au, Au ワイヤーに対して行った。

【結果・考察】 まず、G/Au をラマン分光によって評価した。グラフェンに特徴的

な G バンド(1580 cm^{-1})が明瞭に観測されたのに対し、D バンド(1350 cm^{-1})はほとんど観測されなかった。このことは G/Au では Au 表面において欠陥の少ないグラフェンが生成したことを示す。この G/Au の酸化分極時の電気化学挙動を Figure 1 に示す。phenylhydrazine 非存在下では、グラフェンの酸化に起因する酸化電流がわずかに観測された。一方、phenylhydrazine 存在下では、酸化方向に掃引していくことにより比較的大きな酸化電流が観測された。このことは、phenylhydrazine が G/Au 表面にて酸化されていることを示唆する。

Ph-G/Au および G_{ox}/Au のラマン分光測定を行ったところ、グラフェンの G バンドはほぼ消失し、D バンドの増大が確認された。このことは電気化学処理により、グラフェンに欠陥が導入されたためと考えられる。欠陥の導入された電極の金表面露出を評価するために Cu の UPD を行った。 G_{ox}/Au では、UPD に由来する還元電流が観測された。一方で、G/Au および Ph-G/Au においては、UPD に由来する電析は確認されなかった。すなわち G_{ox}/Au においては、グラフェンの酸化が誘起され、原子欠陥を有するような構造が生じたと考えられる。phenylhydrazine 存在下に置いては、電気化学酸化により生じたラジカル種とグラフェンが反応することで Ph-G/Au では sp^3 欠陥が生じているものと考えられるが、 Cu^{2+} の透過は抑制されることが示された。Figure 3 に示すように、STM から Ph-G/Au には分子に由来すると考えられる突起状構造が観測された。

以上、G/Au における欠陥構造を電気化学的に精密に規定し、イオン透過能を制御する手法を確立した。これらの手法をもとに現在プロトン透過能制御に関して検討中である。

【参考文献】

- [1] M. Lozada-Hidalgo, H. A. Wu, A. K. Geim *et al.* *Nature* **516**, 227 (2014).
- [2] F. M. Geiger *et al.* *Nature Comm.* **6**, 6539 (2015).
- [3] I. Poltavsky *et al.*, *J. Chem. Phys.* **148**, 204707 (2018).
- [4] S. Yasuda, K. Murakoshi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 22092 (2015).

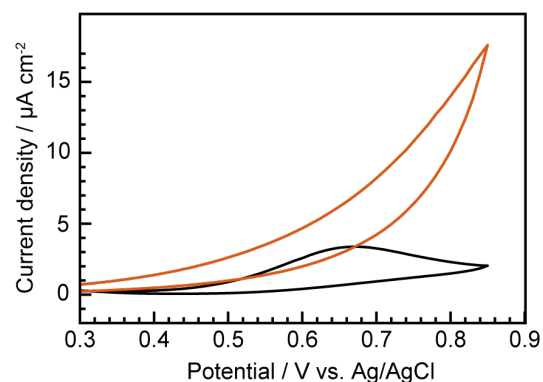


Figure 1. Cyclic voltammograms for G/Au in 0.1 M NaH_2PO_4 (black line) or 2 mM phenylhydrazine/0.1 M NaH_2PO_4 (red line) under Ar atmosphere. Sweep rate 50 mV/sec.

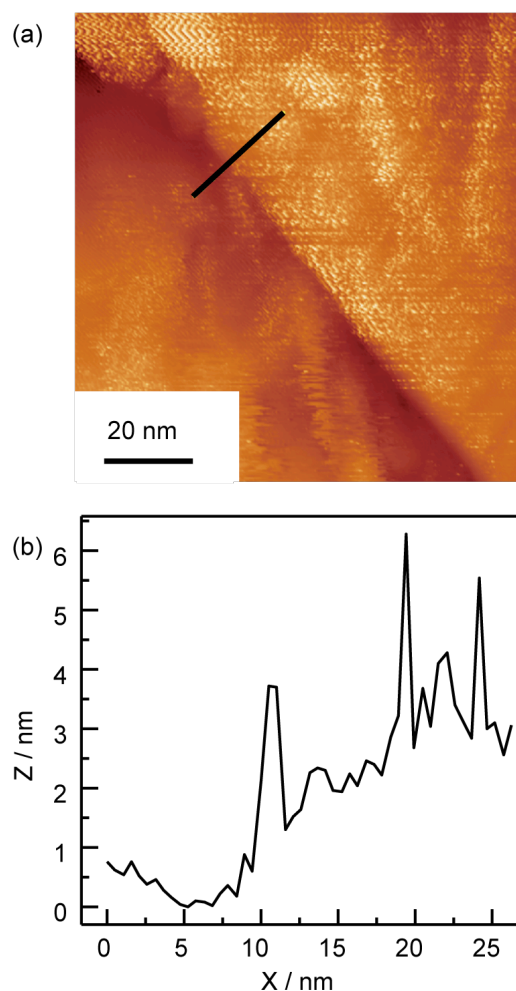


Figure 2. (a) STM image of Ph-G/Au electrode $E_{\text{bias}} = 0.1\text{ V}$. (b) Line height profile of black line in (a).

蓄積電荷測定法による有機/金属界面の電荷注入障壁測定 I

¹兵庫県大院理, ²兵庫県大院工

○谷村利精¹, 小笹剛¹, 横松得滋², 前中一介², 田島裕之¹

Determination of injection barrier at metal/organic interface using accumulated charge measurement I

○Toshiaki Tanimura¹, Takeshi Komino¹, Tokuji Yokomatsu², Kazusuke Maenaka², Hiroyuki Tajima¹

¹ Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Japan

² Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Japan

【Abstract】 Charge injection into phthalocyanine (H₂Pc) under light illumination was investigated in the accumulated charge measurement (ACM). Sample were thin-film capacitors with a structure of ITO/SiO₂/H₂Pc/Ag, fabricated on glass substrates. The SiO₂ layer was fabricated by CVD process, and the layers of H₂Pc and Ag were prepared by the vacuum deposition. Under the continuous light illumination, the current waveforms associated with hole and electron injection was clearly observed, respectively for the positive and negative bias voltages. However, the waveforms for the zero-to-negative (ZN) and negative-to-zero (NZ) bias-voltage sweeps did not converge under light illumination even after the five-times repetitions of the sweep cycles. This suggests that electron trapping is serious under light illumination. To overcome this difficulty, modifications of measurement procedure are now underway.

【序】 有機半導体デバイスにおける電荷注入障壁は、性能を決定する重要なパラメータである。我々は、蓄積電荷測定(ACM)法[1-4]を用いて有機/金属界面の電荷注入障壁を直接決定する実験方法を開発している。本研究においては、有機層への電荷注入に関する光照射の影響を調べるため、透明導電膜 ITO を背面電極とし、その上に SiO₂ 絶縁膜を形成した測定用試料基板の作製を行った。さらに、その基板を用いて光照射下の ACM 法の実験を行った。

【方法 (実験・理論)】

フォトリソグラフィープロセスを用いて、ガラス基板上に形成された ITO 電極と SiO₂ 絶縁層をそれぞれパターン化した。作製した基板に対してヘキサメチルジシロキサン(HMDS)による表面処理を行ったうえで、H₂Pc、Ag を順番に真空蒸着法を用いて成膜することにより、ITO/SiO₂/H₂Pc/Ag 試料を作製した。作製した試料の構造の模式図は Fig. 1 の通りである。

作製した試料を dark と赤色 LED 照射下の 2 つの条件下で、ACM 法を用いて測定し、H₂Pc への電荷注入に対する光照射の影響を調べた。また、測定においては、Fig. 2 に

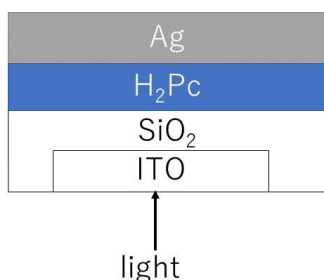


Fig. 1 The schematic illustration of the device structure. The backside ITO electrode was covered by insulating SiO₂, on which the thin films of H₂Pc and Ag were fabricated by the vacuum deposition. The samples were illuminated through the transparent backside electrode.

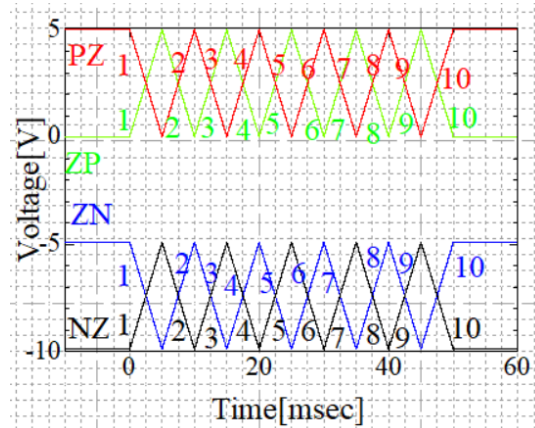


Fig. 2 The voltage sweep modes used in the present ACM. In the ZN and NZ modes, negative offset voltage of -4.9V was added.

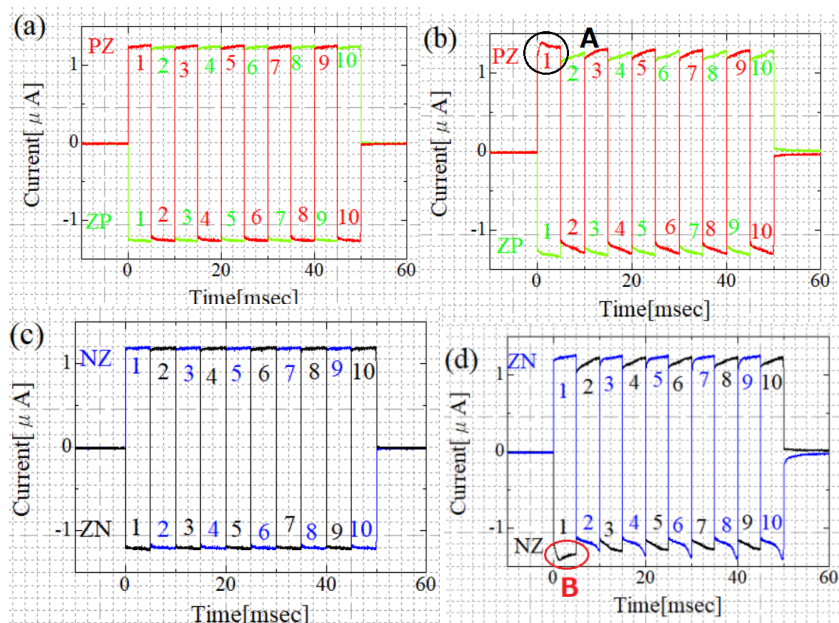


Fig. 3 Measured current in the dark (a, c) and the illuminated (b, d) conditions for the voltage sweep cycles shown in Fig. 2. Note the extra currents due to the injected holes and electrons respectively appear at A and B in the data measured under illumination.

示したように電圧を印加した。負側の電圧印加では-4.9V のオフセットを加えている。

【結果・考察】

dark と赤色 LED 照射下のそれぞれにおいて、5V の電圧印加を行った時の波形データを Fig. 3 に示す。

(a)、(b)は正の電圧を銀に加えたときの波形、(c)、(d)は負の電圧を加えたときの波形である。暗状態 ((a)、(c)) では見られなかったシグナルが、光照射下では、はっきりと現れていることがわかる (図の A, B)。これらはそれぞれ正孔注入および電子注入に対応する。一方で、ACM で期待される ZN と PZ の波形の収束は見られていない。これは光照射で生じた正のキャリアがトラップとして働いているためと考えられる。電子注入を正しく観察するためには、測定方法に改良が必要であり、現在も研究を続けている。

【参考文献】

- [1] H. Tajima et al. *Org. Electron.* **34**, 193 (2016).[2]H. Tajima et al. *Org. Electron.* **51**, 162 (2017)
 [3] T. Kadoya et al. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2882 (2017).[4]H.Tajima. et al. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 14725 (2017)

和周波発生分光におけるバルク四重極効果の検討

¹東北大院理, ²筑波大院数理, ³京都大ESICB

○森渉¹, 近藤正人², 奥野将成², 王琳^{1,3}, 石橋孝章², 森田明弘^{1,3}

Investigation of bulk quadrupole effect in sum frequency generation spectroscopy

○Wataru Mori¹, Masato Kondoh², Masanari Okuno², Wang Lin^{1,3},
Taka-aki Ishibashi², Akihiro Morita^{1,3}

¹ Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

² Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan

³ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

【Abstract】 The sum frequency generation (SFG) spectroscopy is considered to have interface selectivity because induced SF dipole is generated only in interface. However, the sources of SFG include electric quadrupole contribution beyond the dipole approximation, and the SF quadrupole can arise from the bulk region. To clarify the contribution, we investigated liquid-vapor interface of propylene carbonate in combination of heterodyne-detected SFG measurement and molecular dynamics (MD) simulation. As a result, MD simulation showed that only the interface-dipole term χ^{ID} does not reproduce the experimental SFG spectra in the C=O stretching band. We assigned the discrepancy to the contribution of the bulk quadrupole term, χ^{IQB} . The calculated value of χ^{IQB} is larger than that of χ^{ID} . Therefore, the bulk contribution is dominant in the experimental SFG spectra in the C = O stretching band.

【序】

和周波発生 (SFG) 分光は界面を選択的にプローブする手法として広く用いられている。しかし、観測するシグナルに四重極由来の成分が含まれているという指摘が近年なされている。SFG 分光は双極子近似によれば界面選択性を有するが、四重極まで考慮するとバルクからの寄与が現れる。実際に水の変角振動においてはバルク四重極成分が支配的であることが報告されているが[1], 他の系での四重極成分の効果については未だあまり明らかでない。本研究ではヘテロダイン SFG の実験と理論計算の共同により炭酸プロピレンの C=O 伸縮振動におけるバルク四重極の効果を検討した。

ヘテロダイン検出 SFG 分光は二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の強度に加えて位相も計測できるので、より詳細にバルク四重極の効果を検討することが可能である。分子動力学シミュレーションを用いた SFG スペクトル計算との対応を議論した。

【方法 (実験・理論)】

ヘテロダイン検出振動 SFG 測定では、可視光を 630 nm に、赤外光を 1700-1900 cm^{-1} に設定した。z-cut 水晶を参照試料に用いて、スペクトルの強度と位相の規格化を行い、試料の $\chi^{(2)}$ スペクトルを得た。SFG, 可視, 赤外光の偏光は、それぞれ, S, S, P とした (SSP 偏光配置)。炭酸プロピレンの SFG スペクトルの理論計算は、双極子近似に基づくもの[2]を用いた。

C=O 伸縮振動に対する四重極由来の成分 χ^{IQB} は、バルク中の分子の寄与の和として以下のエネルギー表現式で計算した[3]。

$$\chi_{ijk}^{\text{IQB}}(\omega_{\text{IR}}) = -\rho_{\text{bulk}} \langle D_{ii} D_{jj} D_{kk} D_{zl} \rangle \sum_a^{\text{mode}} \frac{1}{\omega_a} \left(\frac{\partial \beta_{IJL}}{\partial q_a} \right) \left(\frac{\partial \mu_K}{\partial q_a} \right) \frac{1}{\omega_{\text{IR}} - \omega_a + i\Gamma_a}$$

但し、 D は分子の回転行列、 $\partial\beta/\partial q_a$ は四重極分極率 β の振動モード微分、 $\partial\mu/\partial q_a$ は遷移双極子モーメント、 ω_a は共鳴振動数、 Γ_a はダンピング項である。 $\partial\beta/\partial q_a$ と $\partial\mu/\partial q_a$ はB3LYP/aug-cc-pVTZの量子化学計算で求めた。この χ^{IQB} を任意の分子で計算するツールを開発した。そのツールを用いて炭酸プロピレンのC=O伸縮振動の χ^{IQB} を求め、バルク四重極の効果を界面双極子成分と比較し考察した。

【結果・考察】

炭酸プロピレンのC=OバンドにおけるSSP偏光の $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部の実験と計算の結果をFig.1に示す。(a)の実験ではC=Oバンド全体にわたって負のシグナルが得られたが、(b)のMD計算では負のバンドと正のバンドが分かれて現れ、計算が実験結果を再現しない。

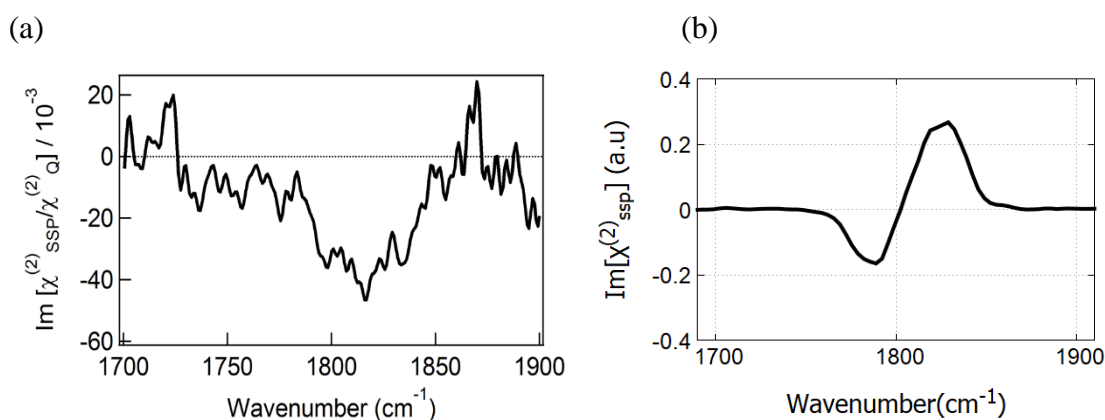


Fig. 1. $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectrum (SSP) of propylene carbonate by (a) heterodyne experiment and (b) MD simulation.

この食い違いを解明するために、計算したSSP偏光の χ^{ID} と χ^{IQB} をFig.2に示す。破線のバルク四重極成分が実線の界面双極子成分の正のバンドを打ち消すほどの寄与があることが明らかになった。よって炭酸プロピレンのC=O伸縮振動領域においてバルクからの四重極の寄与が支配的であることが示唆された。このようにバルク四重極の効果を考慮することでより実験結果に即した理論計算が可能になった。

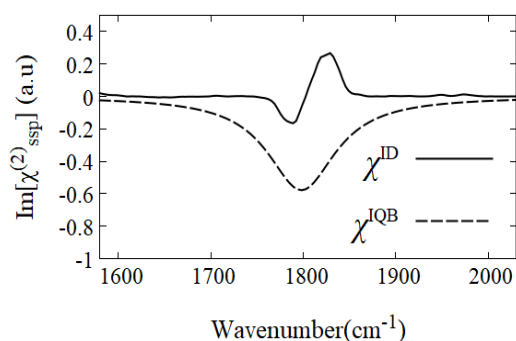


Fig2. Calculated dipole contribution $\text{Im}[\chi^{\text{ID}}]$ and quadrupole $\text{Im}[\chi^{\text{IQB}}]$

【参考文献】

- [1] A.Kundu, et al, *J. Phys.Chem. Lett.*, **7**, 2597-2601 (2016).
- [2] L. Wang, et al, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 15185-15197 (2016).
- [3] A. Morita, Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy, Lecture Notes in Chemistry **97**, Springer (2018).

硫酸化フラーレンのLB膜転写条件の検討と イオン電荷選択的電子移動反応

¹愛知教育大, ²分子研, ³総研大

○水野雄太¹, 野村拓夢¹, 川崎裕介¹, 日野和之¹, 三浦浩治¹, 片柳英樹^{2,3}

Preparation and optimization of the Langmuir-Blodgett films of a sulfonated fullerene and its ion-charge selective electron transfer

○Yuta Mizuno¹, Takumu Nomura¹, Yusuke Kawasaki¹,
Kazuyuki Hino¹, Kouji Miura¹, Hideki Katayanagi^{2,3}

¹ Department of Chemistry, Aichi University of Education, Japan

² Department of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science, Japan

³ Department of Structural Molecular Science, SOKENDAI, Japan

【Abstract】 Langmuir-Blodgett (LB) monolayer film electrodes of a sulfonated fullerene having a C6 alkyl chain were fabricated. For single-layered film deposition, we examined experimental conditions such as compression speed of Langmuir films and transfer speed onto the substrate. As a result of measuring the film thickness of the single-layer transferred substrate, it was confirmed that a film having a substantially uniform thickness was transferred. Cyclic voltammograms of redox reactions of $K_3[Fe(CN)_6]$ and $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ were obtained using the LB film electrode as a working electrode. The results show that the LB film electrode has ion-charge selectivity of reactants for electron transfer.

【序】 フラーレンは球状骨格を有する分子であり、分子全体に共役系が広がっていて、光物理的、電子的な特性をもつため幅広い分野で研究されている。中でも、フラーレンを基板に1層から数層堆積させた薄膜は、電子デバイスとしての利用等が検討されている。我々はこれまでに、両親媒性のフラーレン誘導体である「硫酸化フラーレン」を合成し、この誘導体分子が気液界面に単分子膜(L膜)を形成する性質を利用して、Langmuir-Blodgett (LB) 法により、親水性基板に11層膜転写することを試みてきた[1]。しかし、膜厚測定を行った結果、配向性をもって均一に並んでいることは確認できたものの、11層膜転写することができなかった。

そこで今回、単層膜転写に集中して、圧縮・転写速度の条件検討を試み、基板に転写された膜が均一であることを確認することにした。本研究では、最適条件で膜転写したITOガラス基板を用いてサイクリック・ボルタンメトリー(CV)測定を行う。アニオン性鉄錯体 $K_3[Fe(CN)_6]$ およびカチオン性ルテニウム錯体 $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ の酸化還元反応について、これまでの結果の再現性に加えて、今回見出す最適条件によりLB膜を作製し、ガラス基板を被覆した硫酸化フラーレンの電子移動を調べることを目的とする。

【実験】 硫酸化フラーレンの合成は以下のように行った。まず、クロロ酢酸と対応するヒドロキシアルキルアミンを縮合させ、フラーレンとパラホルムアルデヒドを加え

て加熱還流し、*N*-(*n*-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン($C_{60}NC_nOH$)を合成した。次に $C_{60}NC_nOH$ をピリジン中でクロロ酢酸と作用させることで、*N*-(*n*-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン-*O*-スルホン酸($C_{60}NC_nOSO_3H$)を合成した。本実験では $n=6$ (C6) を試料として用いた。

π -A 曲線の測定および LB 薄膜の作製は、市販のラングミュアトラフを利用した。トラフの水面に試料溶液を展開して L 膜を形成させ、トラフに付属するバリアを移動させて L 膜の面積を変化させながら表面圧を測定することにより、その π -A 曲線を測定した。基板には親水性基板であるガラス基板を使用した。単層膜転写については、L 膜の表面圧を一定に保ち、基板の転写開始方向を水中から大気中へ固定して行った。膜の圧縮速度は、2, 4, 6, 8 mm/min の 4 通り、基板への転写速度は 1, 5, 10 mm/min の 3 通りの条件を設定し、検討した。作製した LB 膜は、膜厚測定により均一さを評価した。また、これらの実験で得られた最適条件で ITO ガラス基板に膜転写を行い、この基板を作用電極として、アニオン性鉄錯体 $K_3[Fe(CN)_6]$ およびカチオン性ルテニウム錯体 $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ に対して CV 測定を行った。

【結果・考察】 単層膜転写した基板の膜厚測定を行った結果、ほぼ均一な厚みの膜が転写されていることが確認できた。単層膜転写の最適条件は、圧縮速度：8 mm/min、転写速度：5 mm/min と分かった。図 1 は、最適条件により作製した単層膜の膜厚の様子を示す。基板表面が露出している青色の部分と膜で覆われている橙黄色の部分と比較すると高さの差が約 2 nm であり、これは硫酸化フラーレン 1 分子分の大きさである。このことから、硫酸化フラーレンが単層膜転写されていることが分かった。

単層膜転写した ITO ガラス基板を用いた CV 測定の結果を図 2, 3 に示す。図中の点線は何も被覆していない ITO 電極、実線は硫酸化フラーレン LB 膜で被覆した ITO 電極を用いた場合の酸化還元反応を示す。アニオン性鉄錯体の場合は、基板を膜で被覆していないときは酸化還元ピークを示し、被覆したときは酸化還元ピークをほとんど示さなかった。一方、カチオン性ルテニウム錯体の場合は、どちらの基板でも酸化還元ピークを示した。このことから、硫酸化フラーレン LB 膜は、金属錯体の電荷に依存して、電子移動を阻害または媒介することが考えられた。

【参考文献】

[1] P. Wang *et al.* *Thin Solid Films.* **327**, 96 (1998).

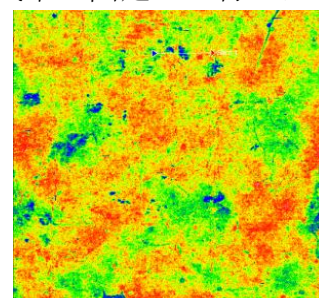


Fig. 1. Film thickness profile of the monolayer.

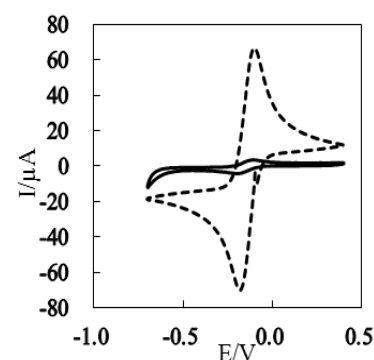


Fig. 2. Cyclic voltammograms of $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

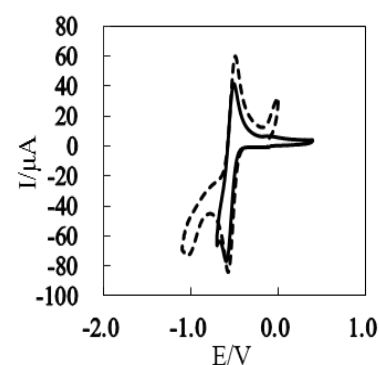


Fig. 3. Cyclic voltammograms of $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$.

カーボンナノチューブの周囲にできる新しい氷

¹岡山大学院自然科学, ²岡山大基礎研

○山崎大¹, 矢ヶ崎琢磨², 松本正和², 田中秀樹²

New ice structure formed around carbon nanotubes

○Masaru Yamasaki¹, Takuma Yagasaki², Masakazu Matsumoto², and Hideki Tanaka²

¹Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Japan

²Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Japan

【Abstract】 It is known that one-dimensional ice structures, which are different from any bulk ice, form in carbon nanotubes (CNTs). Such unique ice structures may form outside of CNTs. In this study, we perform molecular dynamics simulations of water in the presence of single-walled CNTs arranged in a triangular lattice. We find that a new ice structure forms between CNTs when there is a gap that can accommodate two water molecules between the CNTs. It is also found that the melting point of this ice is higher than that of ice Ih. This result suggests that brush structures of CNTs might be applied to heat storage and desalination.

【緒言】 カーボンナノチューブ(CNT)はグラフェンを丸めて円筒状にした構造をもつ物質である。特定の大きさの直径をもつ CNT 内部に水を導入すると、特異な構造の氷が生成することが知られている[1,2]。では CNT の外側にできる特別な氷構造はないのだろうか？本研究では単層の CNT を三角格子状に並べ、CNT の間で水がどのような構造を持つのかを分子動力学(MD)シミュレーションを用いて調べた。

【シミュレーション手法】 Fig. 1 に示すように水のみ領域、水と CNT が両方存在する領域があるように水と CNT を長方形セル内に配置した。ここで CNT は周期境界条件のもとで三角格子状に並ぶように配置している。CNT の筒間距離(CNT の軸間距離から直径を差し引いたもの)とチューブの長さの異なる複数の初期構造を作った。圧力を一定に保つために、これらの初期構造に気相の領域を加え、筒間距離を一定に保つために CNT を空間に固定し、温度体積一定の条件で分子動力学(MD)シミュレーションを行った。水分子のモデルには TIP4P/2005 を、CNT のモデルには OPLS-AA[3,4] を用いた。CNT の形状は、直径約 0.81 nm、カイラリティ(6,6)、両端は水素で修飾し開口とした。

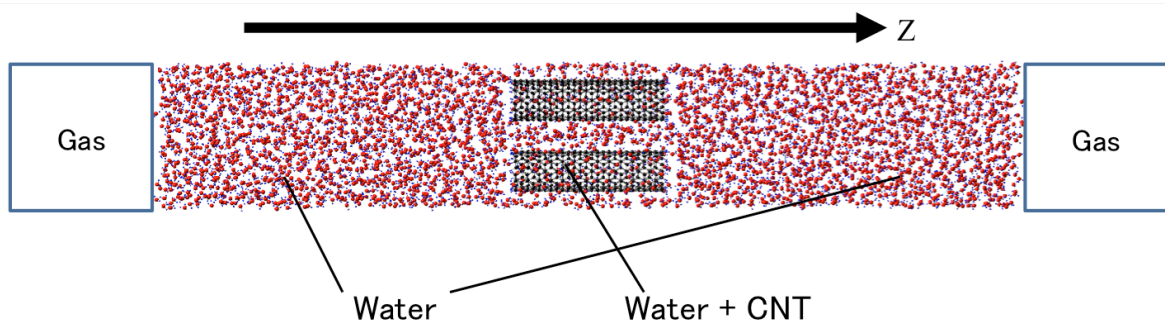


Fig. 1. Initial structure

水の状態が液体か固体かを判断するために以下の式に示す四面体パラメータ q [5] を用いた。これは、ある分子の最近接 4 分子の配置が四面体に近いかどうかを表す指標で、値が 1 に近づくほど正四面体構造に近いことを意味する。

$$q = 1 - \frac{3}{8} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left(\cos \psi_{jk} + \frac{1}{3} \right)^2$$

【シミュレーション結果】 Fig. 2 に 270 K と 340 K における、CNT の間に存在する水(間隙水、赤線)とバルクの水(青線)の四面体パラメータの時間変化を示す。ここで筒間距離は水分子 2 個分に相当する 0.9 nm、チューブの長さは 3 nm とした。Fig. 2 より、270 K(実線)と 340 K(破線)のどちらの温度においても 20 ns までには平衡に達していることが分かる。本研究で用いた TIP4P/2005 の融点は 250 K[6]であることから、両温度においてバルクの水は液体である。270 K では、間隙水の四面体パラメータ値の方がバルク水のものよりも大きく、水分子が何らかの秩序構造を形成していることが分かる。

270 K における、間隙水の構造を詳しく調べたところ、dte[7,8]と呼ばれる新しい構造の氷であることが分かった(Fig. 3)。

本研究により、一般的に水をはじく CNT の疎水性表面が、筒間距離を適切に制御することによって水を強く構造化するという新たな知見を得ることができた。またこのように間隔を制御された CNT のブラシ構造により、間隙水の融点を著しく高くできるので、蓄熱や脱塩などさまざまな応用が期待できる。

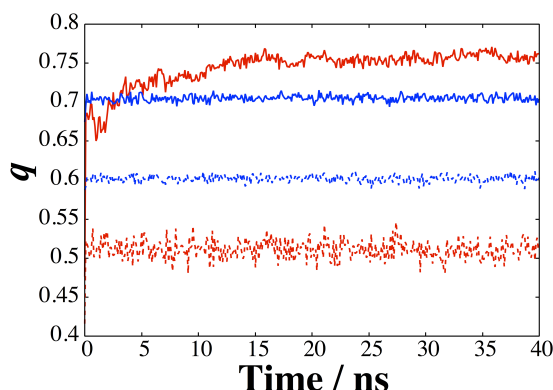


Fig. 2. Tetrahedrality parameter of vicinal water between nanotubes(red line) and bulk water(blue line) at 270 K(solid) and 340 K(dotted).

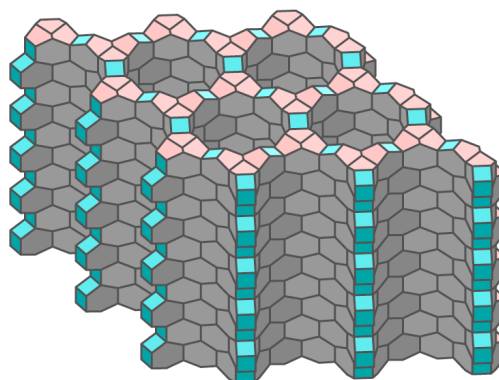


Fig. 3. dte structure.

【参考文献】

- [1] K. Koga *et al.*, *Nature*, **412**, 802 (2001)
- [2] Y. Maniwa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 534 (2005)
- [3] W. L. Jorgensen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225 (1996)
- [4] G. A. Kaminski *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6474 (2001)
- [5] J. R. Errington and P. G. Debenedetti, *Nature* **409**, 318 (2001)
- [6] M. M. Conde, M. Rovere, and P. Gallo, *J. Chem. Phys.*, **147**, 244506 (2017)
- [7] O. D. Friedrichs *et al.*, *Nature*, **400**, 644 (1999)
- [8] M. O’keeffe *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1782 (2008)

8-70 Kにおいて氷の光分解後に表面に存在するOHラジカルの測定

¹九大院理・総理工○西本寛彰¹, 原田明¹, 藪下彰啓¹**Measurement technique to quantify OH radicals photochemically generated on the ice surface at 8-70 K**○Hiroaki Nishimoto¹, Akira Harata¹, Akihiro Yabushita¹¹ Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

【Abstract】 More than 170 molecules have been detected in the interstellar medium. Interstellar molecular clouds are composed of gas and cold dust grains. It is presumed that reaction processes of many molecules are involved in oxidative atoms/molecules generated by photodecomposition of molecules adsorbed on cold dust grains. OH radicals are considered as one of them. However, it is difficult to directly quantify OH radicals generated on the ice surface. Theoretical and laboratory studies suggest an efficient $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ due to its low activation energy barrier. In this study, we have tried to quantify OH radicals by measuring CO_2 produced by the reaction of CO with photochemically generated OH radicals on the surface of ice film. In addition, we have tried to quantify OH radicals on the surface of the amorphous solid water and polycrystalline ice.

【序】 宇宙には惑星と恒星の間に漂う星間物質が存在しており、今まで170種類以上の分子が確認されている。その中でも星間物質であるガスや微粒子が高密度で存在する領域は星間分子雲と呼ばれ、その中には炭素やケイ素塩を核とし、表面が氷に覆われた氷星間塵が存在する。数多くの分子の生成過程に、氷星間塵表面の光分解で生成される反応性の高い分子および原子による固体表面反応の関与が推測されており[1]、その一つとしてOHラジカルが挙げられる。そこで本研究では、真空紫外光照射による氷の光分解後に表面に存在するOHラジカルの測定を試みた。OHラジカルはほとんど活性化エネルギーなしでCOと反応して CO_2 を生成する。この反応を利用して赤外吸収分光法では直接測定が困難な氷表面上に存在するOHラジカル量を CO_2 生成量から見積もった。

アモルファス氷 (Amorphous solid water; ASW) は多孔質で非結晶の構造を持つ。昇温すると不可逆的に立方晶構造の多結晶氷 (Polycrystalline ice; PCI) に変化する[2]。同じ物質でもASW、PCIと構造が変化することによって、分子の吸着量の変化や異なる化学反応が起きることが報告されている。そこで H_2O の構造変化と真空紫外光によるOHラジカル生成の関係性も調べた。

【実験】 実験は圧力 $\sim 1 \times 10^{-7}$ Paまで真空引きした超高真空チャンバー内で行った。チャンバー中心部に備え付けた白金基板をヘリウム冷凍機により8 Kまで冷却した。ASWは基板温度8 Kでリークバルブを用いて H_2O をチャンバー内に導入することで、白金基板上に蒸着して10 ML作成した。氷星間塵は10~100 K程度の環境に存在するため、70 Kで蒸着した氷薄膜も作成した。PCIは基板温度142 Kで H_2O を蒸着した後、基板温度153 Kに昇温して約30分アニールした後に8 Kに冷却して10 ML作成した。

基板上の氷薄膜に発振波長 157 nm のエキシマレーザーを 4000 sec 照射した後、CO はパルスバルブを用いて超高真空チャンバー内に導入し、バックフィル法を用いて 3.6 ML 蒸着させた。8 K で CO 蒸着後に白金基板を 8 K から 32 K に昇温した。氷表面上に蒸着した H₂O、CO 並びに生成した CO₂ の測定には赤外反射吸収(Reflection absorption infraed; RAIR)分光法を用いた。

【結果・考察】 8 K で作成した ASW にエキシマレーザーを 4000 sec 照射した後、CO を蒸着させ、基板温度を 32 K に昇温させた。32 K に昇温した理由は、先行研究より ASW に吸着した CO は 30 K 付近で熱脱離し始めると報告されているため、CO が ASW 上を拡散すると期待したからである。昇温前にはほとんど確認できなかった CO₂ の逆対称伸縮振動である 2348 cm⁻¹ に吸収ピークが昇温後に現れた。昇温前後の CO₂ の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。期待通り昇温によって氷表面上の CO が拡散され、CO₂ が生成したと考えられる。CO₂ の生成量は柱密度に換算すると 7.8×10^{12} molecules · cm⁻² 程度であった。生成した OH 同士が再結合し、H₂O₂ が生成した可能性も考えられるが、吸収ピークが存在する 2848 cm⁻¹ 付近にスペクトルは現れなかった。

H₂O 蒸着時の基板温度変化による CO₂ 生成量を Fig. 2 に示す。基板温度を 8 K、70 K で蒸着した ASW の場合、CO₂ の生成量はそれぞれ 7.8×10^{12} molecules · cm⁻²、 4.1×10^{12} molecules · cm⁻² となった。この原因として 2 つの可能性が考えられる。1 つは表面積の減少である。ASW 表面は H 原子が水素結合せず表面から飛び出した dangling OH が存在し、これは氷表面の多孔質性の目安となる。ASW は 70 K 付近で密度変化に伴う dangling OH の再配列が始まる。実際に 8 K で観測した 3698 cm⁻¹ と 3721 cm⁻¹ の二つの dangling OH 吸収ピークは、70 K で蒸着した場合と比べて大きかった。このことは dangling OH の再配列が起こったことを示唆している。2 つ目は高温のため OH が光脱離しやすくなったためであると考えられる。続いて行った PCI の実験では、CO₂ の生成が確認できなかった。ASW の表面積は PCI と比較して約 8 倍大きいことが報告されている[3]。また PCI では H₂O が規則正しく水素結合しているため光分解し難いことが原因ではないかと考えられる。

【参考文献】

- [1] T. Garrod *et al.* *Astr. Jour.* **682**, 284 (2008).
- [2] N. Watanabe *et al.* *Prog. Surf. Sci.* **83**, 439 (2008).
- [3] 大場康弘ら. *地球化学.* **43**, 124 (2009).

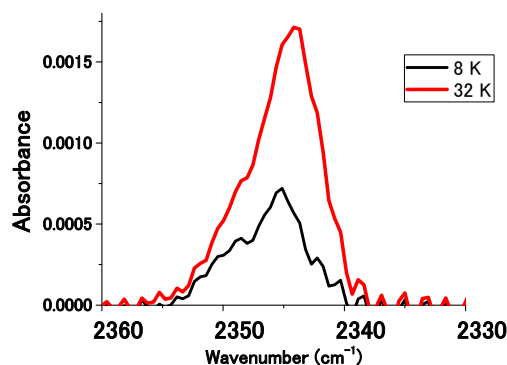


Fig. 1 RAIR spectra of CO₂ on amorphous solid water at 8 K and 32 K.

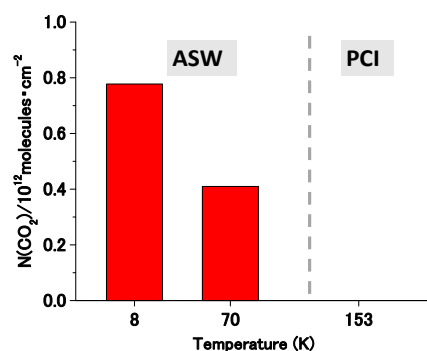


Fig. 2 Column density of CO₂ on amorphous solid water formed at 8 K and 70 K, and polycrystalline ice.

イオンビームの空間収束性を高める リフレクトロン型飛行時間質量分析計の設計

¹九大理, ²九大院理

○飯田岳史¹, 荒川 雅^{1,2}, 堀尾琢哉^{1,2}, 寺寄 亨^{1,2}

Formation of spatially focused ion beam in reflectron time-of-flight mass spectrometer

○Takefumi Handa¹, Arakawa Masashi^{1,2}, Takuya Horio^{1,2}, Akira Terasaki^{1,2}

¹Department of Chemistry, School of Science, Kyushu University, Japan

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Reflectron time-of-flight mass spectrometer (RTOF-MS) is widely used to improve mass resolution of Wiley–McLaren type TOF-MS. Upon extracting ions that spread over the ion-acceleration region, it is usually difficult to detect all the ions due to divergence of the ion beam after the reflectron. Here we present a novel design of RTOF-MS that enables us to focus such ions on an ion detector. Ions are extracted from non-linear Wiley–McLaren electric fields and are reflected by a two-stage gridless ion reflector coupled with an additional ion lens, which successfully compensates for divergence of the ion beam. Our novel design of a reflectron will be presented along with its performance based on ion trajectory simulations.

【序】 Mamyrin らによって提案されたリフレクトロン型飛行時間質量分析計(RTOF-MS)[1]は, Wiley–McLaren 型加速電極[2] (以下, 加速電極) によるイオンの空間収束効果に, イオンの初期エネルギー分布の収束効果を加えることで質量分解能を向上させる. 一般的な RTOF-MS では, イオン発生領域が加速電極 s 領域に比べて小さく, 質量分解能や検出器上におけるイオンの空間的広がりに関して大きな問題は生じない. しかし, 線形イオントラップから引き出されたイオンなど, 空間的に大きく広がったイオン集団に対しては, 全てのイオンが検出器に入射して検知されるとは限らず, また, 質量分解能 $M/\Delta M$ も大幅に低下してしまう. そこで本研究では, 加速領域で空間的に大きく広がったイオンに対しても適用可能な新たな RTOF-MS を設計し, その性能評価を行った.

【方法】 RTOF-MS 装置全体の 3D モデルを CAD ソフト Fusion360 を用いて作成し, イオン光学系シミュレーションソフト SIMION8.0 に取り込んでイオンの飛跡を計算した. 加速電極には, 以前我々の研究室で開発した非線形電場勾配による Wiley–McLaren 型加速電極を用いた[3]. イオンの初期位置は, 加速電極の s 領域に直径 12 mm ×長さ 16 mm の円柱状に一様に分布するものとした. 時間分解能が最適となる電極電圧に調節後, 10,000 個のイオンを飛行させて検出器上でのイオン集団の空間分布を評価した. その結果をもとにリフレクトロン電極の形状を改良し, 繰り返しシミュレーションを行って新たなリフレクトロン電極を設計した.

【結果・考察】 まず, 従来の一般的なリフレクトロン電極についてイオンの飛跡のシミュレーションを行った. その結果を Fig.1 に示す. イオンの初期配置として直径 1 mm の小さな球内の一様に分布すると仮定した場合には, Fig. 1(a)のように, すべてのイオンを検出できている. 一方, 直径 12 mm ×長さ 16 mm の円柱形イオン分布を仮定した場合, Fig. 1(b)のように, イオンの運動エネルギーの違いからイオンビームが広がり, 検出器 ($\phi 14.5$ mm) に比べて大きな空間分布となった. イオンビームが広がる原因は, リフレクトロンの入射電極(0 V)近傍の電場によるレンズ効果によるものと推定された.

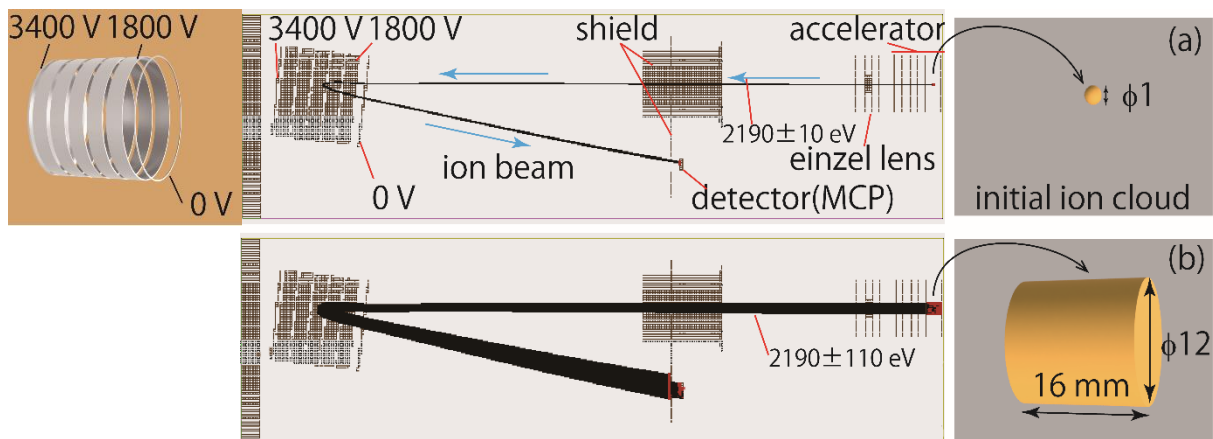


Fig. 1. A 3D model of conventional reflectron and the results of ion trajectory simulations for the ions that are uniformly distributed in (a) a sphere of $\phi 1$ mm and (b) a column of $\phi 12$ and 16 mm long.

この問題を解決するために、入射電極を改造して Fig. 2(a)のように二つの開口を設けた円板とし、シミュレーションを行った。その結果、リフレクトロンで折り返した後にイオンビームが収束傾向を示すことが分かった。ただし、Fig. 2(a'')の挿入図のように、紙面垂直方向に対する収束効果が不十分であった。

そこでさらに、リフレクトロン入射電極の前面に筒形の補償レンズを搭載した既報 [4]の設計を参考に、Fig. 2(b)に示すメガネ型の補償レンズ電極を入射電極前面に配置した(Fig. 2(b'))。このメガネ型電極に引き込み電位を与えてシミュレーションを行った結果、Fig. 2(b'')に示すようにイオンビームは紙面垂直方向にも収束し、加速電極内のすべてのイオンを検出器まで導くことができた。飛行時間のヒストグラムより質量分解能を見積もったところ、およそ $M/\Delta M = 1400$ であり、金属クラスターの反応実験や光解離分光を行うには十分な分解能を有していることが分かった。

今後、新しく設計したこのリフレクトロンを実際に作製し、飛行時間スペクトルやイオンの空間分布を測定して性能評価を行う予定である。

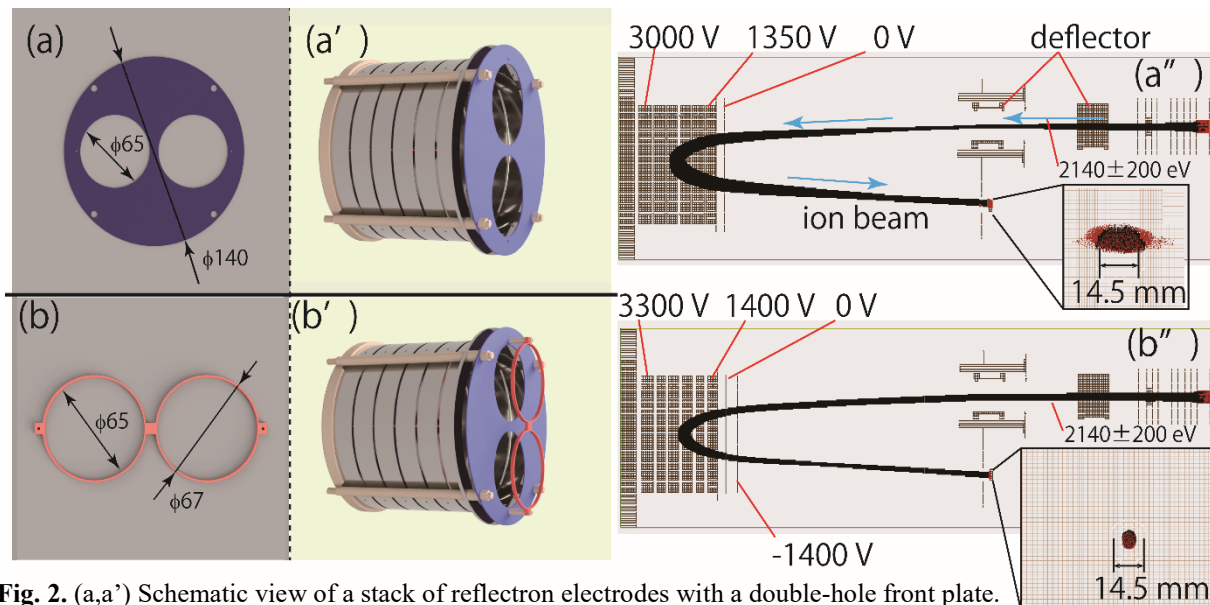


Fig. 2. (a,a') Schematic view of a stack of reflectron electrodes with a double-hole front plate. (a'') A result of ion trajectory simulation for (a'). (b,b') Schematic view of a stack of reflectron electrodes with a glassframe-type extra ion lens. (b'') A result of ion trajectory simulation for (b').

【参考文献】

- [1] B.A. Mamyurin, V.I. Kataev, D.V. Shmikk, and V.A. Zagulin, *Sov. Phys. -JETP* **37**, 45 (1973).
- [2] W.C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [3] S. Sarugaku, M. Arakawa, and A. Terasaki, *Int. J. Mass Spectrom.* **414**, 65 (2017).
- [4] S. Scherer, K. Altwegg, H. Balsiger, J. Fischer, A. Jäckel *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.* **251**, 73 (2006).

ナノ炭素立方体への水素貯蔵に関する理論的研究

東海大院理

○佐藤美沙紀, 石川滋

Theoretical Study of Hydrogen Storage in Nanocarbon Cube

○Misaki sato, Shigeru Ishikawa

Department of Chemistry, Tokai University, Japan

【Abstract】 Hydrogen storage in a nanocarbon cube with a side length of 10 Å is studied by quantum chemical methods. The nanocarbon has a form of a truncated cube which consists of eight benzene rings connected by twelve methylene groups at the carbon 1, 3, 5 positions of each ring. The MP2/cc-pVDZ calculation shows that the molecule storages up to six hydrogen molecules in the cavity and achieves storage densities of 1.6 wt% and 20 g/L.

【序】 近年, 化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として水素が注目されている. 燃料電池自動車への利用には, 水素を高密度で大量に貯蔵するタンクが必要である. 米国エネルギー省が設定している水素貯蔵密度目標値は, 重量密度で 5.5wt%, 体積密度で 40g/L である. これらを達成するために, さまざまな水素貯蔵方法が検討されている. これらのうち, 物理吸着材料は高压タンクよりも低圧で貯蔵でき, 化学吸着材料よりも容易に貯蔵・放出過程を制御できるという利点がある.

吸着材料に水素を高密度で貯蔵させるには, 密に並んだ吸着サイトが必要である. そのような吸着サイトとして, 我々は空間充填可能な幾何学的構造をもつナノ炭素空洞を提案している[1]. 本研究では, 切頭立方体型の構造をもつナノ炭素空洞への水素貯蔵を量子化学計算に基づいて検討した. 用いたナノ炭素の構造を図 1 に示す. 切頭立方体は正八面体との組み合わせで空間充填可能である. この立方体の一辺は約 10 Å であり, 分子空洞に複数の水素分子を貯蔵できると期待できる.

【方法】 ベンゼン環の 1, 3, 5 位を 12 個のメチレン基で架橋した, ナノ炭素立方体分子 tC-C₆₀H₅₂ を構成した. この分子内へ水素を 6 分子まで吸着させた. 構造最適化は MP2/cc-pVDZ レベルで行った.

【結果・考察】 立方体分子 tC-C₆₀H₅₂ は O_h 対称性のもとで最適化された. 水素分子を 1, 2, 4, 6 個と吸着させたときのそれぞれの構造(a), (b), (c), (d)を図 2 に示す. 構造(a)は C_s 対称性, (b)は D_{4h} 対称性, (c)および(d)は D_{2d} 対称性のもとで構造最適化できた. 水素を 1 分子吸着させた場合, 空洞の中心においた構造よりも, 構造(a)のようにならしたほうが低い吸着エネルギーが得られた.

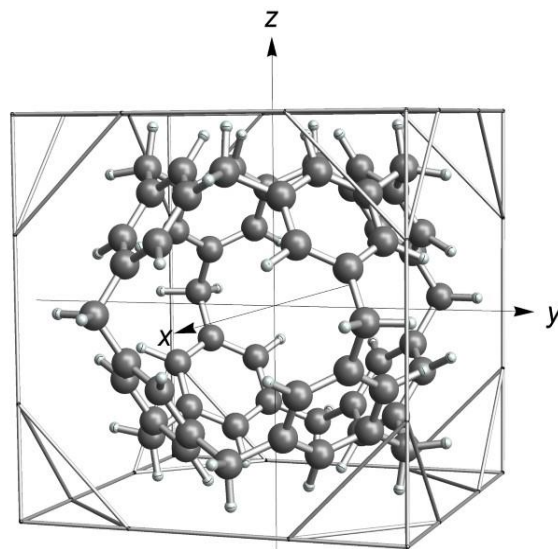


Fig. 1. Nanocarbon cube tC-C₆₀H₅₂.

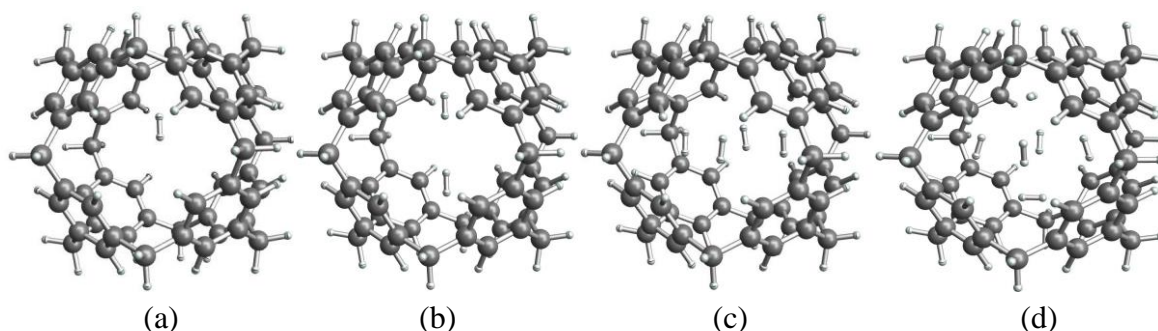


Fig. 2. Optimized structures of $(\text{H}_2)_n@C_{60}\text{H}_{52}$ obtained by the MP2/cc-pVDZ method: (a), $n=1$; (b), $n=2$; (c), $n=4$; (d), $n=6$.

各構造の水素吸着エネルギーを表 1 に示す. 構造(a)では 8 kJ/mol の吸着エネルギーが得られ, これに水素 1 分子を加えた構造(b)では, エネルギーは 2 kJ/mol 低下した. 3 分子吸着以降は, エネルギーは増加した. 水素 1 分子あたりの吸着エネルギーは, 構造(a), (b), (c), (d)でそれぞれ 8, 5, 2, 1 kJ/mol となり, 分子数の増加とともに減少した.

Table 1. Total adsorption energy of hydrogen molecules.

Number of molecules	Adsorption energy (kJ/mol)
1	-8.1
2	-10.3
4	-7.2
6	-5.6

図 3 にこの様子を示す. 1 分子あたりの吸着エネルギーは, 指数関数的に減少することがわかった.

立方体分子は, 分子内部に水素 6 分子を貯蔵できることがわかった. このとき貯蔵密度は 1.6 wt% と 20 g/L となる. これらは目標値の重量密度と体積密度のそれぞれ 1/3 と 1/2 である. 立方体分子外側にある切断された頂点部分にも水素分子を吸着できるので, さらに貯蔵密度は増加させることが可能である.

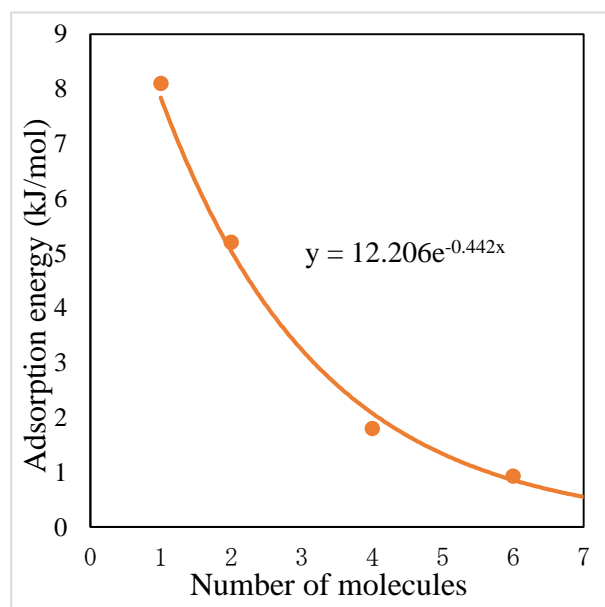


Fig. 3. Adsorption energy per hydrogen molecule.

【参考文献】

[1] S. Ishikawa, T. Yamabe, *Appl. Phys. A* **123**, 119 (2017).