

Academic Program [Oral A] | 03. Physical Chemistry -Structure- : Oral A

📅 Tue. Mar 19, 2024 9:30 AM - 11:30 AM JST | Tue. Mar 19, 2024 12:30 AM - 2:30 AM UTC 🏛️
A1452(1452, Bldg. 14 [5F])

[A1452-2am] 03. Physical Chemistry -Structure-

Chair: Koji Harano, Motohiro Mizuno

🇯🇵 Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[A1452-2am-01]

Local structure of heterochromatin protein in the presence of DNA by pulsed DEER spectroscopy

○YIFAN XU¹, Yusei Ninomiya², Ena Hirai², Kazuo TOYOTA¹, Daisuke SHIOMI¹, Isao Suetake³, Toshiaki Arata¹, Takeji TAKUI¹, Kazunobu SATO¹ (1. Osaka Metropolitan Univ., 2. Osaka City Univ., 3. Nakamura Gakuen Univ.)

🇯🇵 Japanese

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

[A1452-2am-02]

Electronic structure and electron spin relaxation of a stable trityl radical derivative as studied by cw/pulsed ESR spectroscopy

○Honoka Noro¹, Kevin L Kopp², Olav Shiemann², Takeji Takui¹, Kazunobu Sato¹ (1. Osaka Metropolitan Univ., 2. University of Bonn)

🇯🇵 Japanese

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

[A1452-2am-03]

Analysis of Interfacial Charge-Separated State in Non-Fullerene Organic Solar Cells by Time-Resolved and Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy

○Kasumi Murayama¹, Yasuhiro Kobori^{1,2,3}, Masaaki Fuki^{1,2,3} (1. Grad. Sch. of Sci., Kobe Univ., 2. Mol. Photosci. Res. Center, Kobe Univ., 3. CREST, JST)

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

Break

🇯🇵 Japanese

10:10 AM - 10:20 AM JST | 1:10 AM - 1:20 AM UTC

[A1452-2am-04]

Direct observation of multi-alloy sub-nanoparticles using transmission electron microscopy

○Saki Honjo¹, Yuji Akada, Minoru Inazu, Masataka Yoshida¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Lab Chem. Life Sci, Tokyo Institute of Technology)

🇯🇵 Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[A1452-2am-05]

Elucidation of the dynamic structure of metallic sub-nano particles by direct observation of atomic dynamics

○Ryo Oguro¹, Yuji Akada, Masataka Yoshida¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.)

🇯🇵 Japanese

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

[A1452-2am-06]

Miscibility of binary alloy sub-nanoclusters elucidated by transmission electron microscopy.

○Noa Naiki¹, Yuuji Akada, Masataka Yoshida¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Lab Chem. Life Sci, Tokyo Institute of Technology)

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

Break

◆ Japanese

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[A1452-2am-07]

Incommensurate structures of Pb/Si(111) and Pb/Ge(111) derived from uniaxial expansion and compression of the corresponding ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° structures

○Masamichi Yamada¹, Yudai Sato¹, Masahiro Haze¹, Yukio Hasegawa¹ (1. The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo)

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[A1452-2am-08]

Construction of Thin Films of Black Orthorhombic Phased Cesium Tin Iodide (CsSnI₃) Perovskite Using Pulsed Laser Deposition Technique

○Kazuha Ikeda¹, Mami Takahari¹, Akira Chikamatsu¹, Toshihiro Kondo¹ (1. Ochanomizu University)

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[A1452-2am-09]

Characterization of oxygen evolution reaction catalysts by *in-situ* electrochemical Raman vibrational spectroscopy

○Kenkou Tsuchimoto¹, Tomohiro Fukushima², Kei Murakoshi² (1. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, 2. Faculty of Science, Hokkaido University)

◆ Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[A1452-2am-10]

A Study on Improvement of Machine Learning-Assisted QSAR Model for Prediction Acute Toxicity: Focused on Priority Assessment Chemicals

○YUHO YANG¹, YOUNGWOON CHON¹ (1. The Univ. of Inha)

DEER 法を用いた DNA 存在下におけるヘテロクロマチンタンパク質のローカル構造

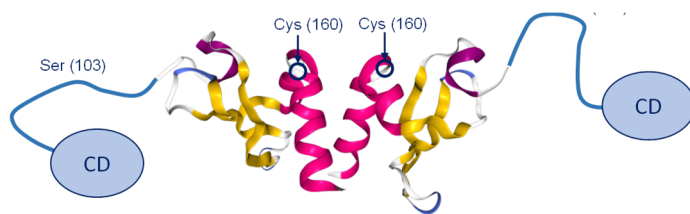
(阪公大院理¹・阪市大理²・中村学園大³) ○徐 異凡¹・二宮優世²・平居永名²・豊田和男¹・塩見大輔¹・末武勲³・荒田敏昭¹・工位武治¹・佐藤和信¹

Local structure of heterochromatin protein in the presence of DNA by pulsed DEER spectroscopy (¹Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University/²Osaka City University, ³Nakamura Gakuen University) ○Yihan Xu¹, Yusei Ninomiya², Ena Hirai², Kazuo Toyota¹, Daisuke Shiomi¹, Isao Suetake³, Toshiaki Arata¹, Takeji Takui¹, Kazunobu Sato¹

Heterochromatin protein 1 (HP1) has two functionally distinct domains, chromodomain (CD) and chromo-shadow domain (CSD). CD and CSD are connected by a hinge region (HR) intrinsically disordered. CSD is known to be dimerized. In this study, we have applied site-directed spin-labeling ESR spectroscopy to HP1 in the presence of DNA to study local structure including the hinge region. Spin distances between nitroxide spin-labels have been measured based on the analysis of pulsed electron-electron double resonance (DEER) spectra, discussing the local structure of HP1 related to the hinge region.

Keywords : Site-Directed Spin-Labeling ESR, DEER, Heterochromatin Protein 1, DNA

ヘテロクロマチンタンパク質 HP1 は、ほ乳類で3種存在 (α 、 β 、 γ) することが知られ、ヒストン H3 の9番目のリシンがメチル化されたものを認識し、転写を不活性化させる機能を持つ¹⁾。また、HP1 は図に示すようにクロモドメイン(CD)、クロモシャドウドメイン(CSD)、CD と CSD をつなぐヒンジ部位(HR)で構成され、CSD が二量化していることが知られている。HP1 α の構造に関しては、CD、CSD(二量体)の結晶構造が明らかとなっているが、ヒンジ部位の構造は未解明である。我々は、これまでパルス電子-電子二重共鳴(PELDOR/DEER)法を HP1 に適用し、部位特異的に CD、CSD をスピン標識化した HP1 α に対して適用し、HP1 α のローカル構造について考察を行ってきた²⁾。本研究では、構造解明に至っていないヒンジ部位を含む構造を明らかにするため、HP1 α のヒンジ部位に属する 103 番目(S103C)と CSD に含まれる 160 番目(C160)のアミノ酸に着目した。システインを導入することによりスピン標識化した部位間の距離分布を DEER 法により調べ、HP1 α 二量体の構造を検討した。特に、DNA が存在する場合としない場合において距離分布に違いが生じることを明らかにし、DNA の有無によりローカル構造が変化していることがわかった。



ヘテロクロマチンタンパク質 HP1

1) Y. Mishima, I. Suetake et al. *Nucl. Acids Res.* **2015**, 43, pp.10200-10212.

2) I. Suetake, T. Arata et al. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2021**, 567, pp.42-48.

Cw/パルス ESR 法による安定なトリチルラジカル誘導体の電子構造と電子スピン緩和

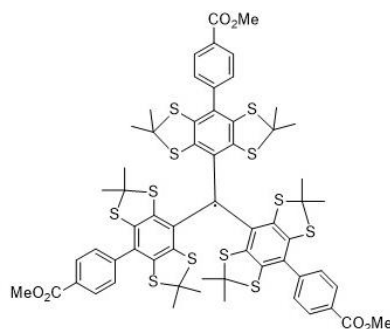
(阪公大院理¹・ボン大理論物理化学研²) ○野呂 帆乃佳¹・Kevin Kopp²・Olav Schiemann²・工位 武治¹・佐藤 和信¹

Electronic Structure and Electron Spin Relaxation of a Stable Trityl Radical Derivative as Studied by CW/Pulsed ESR Spectroscopy (¹*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*; ²*Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Bonn University*) ○Honoka Noro,¹ Kevin L. Kopp,² Olav Schiemann,¹ Takeji Takui,¹ Kazunobu Sato¹

The search for material-based quantum bits suitable for quantum information processing (QIP) is an important issue. Organic radicals with small spin-orbit interaction have long electron spin relaxation times, having advantages on QIS. A tetrathiatritylmethyl radical, known as stable Finland-trityl radical, have a relatively long spin-spin relaxation time. In this study, we applied cw- and pulsed ESR techniques to trityl radical derivatives extended by introducing substituent groups. The spin-lattice and spin-spin relaxation times based on pulsed ESR methods were measured to investigate ¹³C nuclear spin effects. Compared to the relaxation times of ESR without any carbon isotopes, the spin-spin relaxation times were reduced for radical species containing only one ¹³C isotope. The effect of ¹³C nuclear spins will be discussed in conjunction with the analysis of the spin-lattice relaxation times.

Keywords : *pulsed ESR, quantum bit, electron spin relaxation time, trityl radical, electronic structure*

量子ビットに適した物質の探求は、量子コンピュータなどの量子情報処理に重要な課題である。スピン軌道相互作用の小さい有機ラジカル系は長い電子スピン緩和時間を持ち、量子状態の保持に有利であることから、量子ビットとしての特性を持ち合わせている。Finland-トリチルラジカルとして知られるテトラチアトリアルメチルラジカルは、特に長い位相緩和時間をもつ。本研究では、フェニル基を導入して拡張したトリチルラジカル誘導体 **1** に cw-及びパルス ESR 法を適用し、**1** の電子状態と ¹³C-核スピンのもたらす電子スピン緩和時間への影響を考察した。室温で測定した cw-ESR スペクトルは、全構成炭素が ¹²C のみであるトリチルラジカルと ¹³C 核を 1 個だけ含む複数の同位体ラベル種の重ね合わせで説明できる。観測された ESR 遷移のスピン-格子緩和時間、及びスピン-スピン緩和時間の測定を行い、炭素同位体を含まない ESR 遷移の緩和時間に比べて、¹³C を 1 個だけ含むラジカル種ではスピン-スピン緩和時間が減少していることを明らかにした。スピン-格子緩和時間の解析と併せて、¹³C の核スピンの影響について考察を行う。



トリチルラジカル **1**

時間分解電子スピン共鳴法とパルス電子スピン共鳴法による非フラーレン型有機薄膜太陽電池の界面電荷分離状態の解析

(神戸大院理¹・神戸大分子フォト²・CREST, JST³) ○村山 加純¹・小堀 康博^{1,2,3}・婦木 正明^{1,2,3}

Analysis of Interfacial Charge-Separated State in Non-Fullerene Organic Solar Cells by Time-Resolved and Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, ³CREST, JST) ○Kasumi Murayama,¹ Kobori Yasuhiro,^{1,2,3} Masaaki Fuki^{1,2,3}

Organic solar cells are attracting attention as next-generation solar cells, and the development of new non-fullerene acceptors has greatly improved their photoelectric conversion efficiency. However, the mechanism of photoelectric conversion is still not completely understood. In this study, we focused on the photoinduced charge separation process in organic thin films using derivatives of ITIC, a typical acceptor with high efficiency, and PBDB-T as a donor. Complementary measurements and analyses were performed by using time-resolved electron paramagnetic resonance (TREPR) and pulsed electron paramagnetic resonance (pulsed EPR) methods. The analysis of OOP-ESEEM measured by pulsed EPR provides the distance distributions between radical pairs in the charge-separated states. The average value of the charge separation distances agrees well with the value obtained from the TREPR analysis, emphasizing the validity of the parameters obtained from the TREPR analysis, such as singlet and triplet charge recombination constants and the conformation of the molecules. These provide insights into the photoinduced charge separation process.

Keywords : TREPR; Pulse EPR; Non-Fullerene Acceptor; OOP-ESEEM

有機薄膜太陽電池は次世代太陽電池として注目されており、新しい非フラーレン型アクセプターの開発によって光電変換効率は大幅に向上している。しかしその一方で光電変換のメカニズムについては完全には解明されていない状況である。本研究では、高効率を実現できる代表的なアクセプターである ITIC の誘導体 ITIC-4F と、ドナーに PBDB-T を用いた有機薄膜における光電荷分離過程に注目した。時間分解電子スピン共鳴(TREPR)法とパルス電子スピン共鳴(パルス EPR)法を用いることで相補的な測定と解析を行った。

パルス EPR で測定した Out Of Phase Electron Spin Echo Envelope Modulation (OOP-ESEEM)の解析で、電荷分離状態にあるラジカル対間の距離分布が求められた。得られた距離の平均値と TREPR の解析から決定された距離の値はよく一致し、TREPR の解析から導かれるパラメータの妥当性を強調する結果となった。TREPR の解析によって得られる、一重項・三重項荷再結合定数や分子の相対配向などから、光電荷分離過程への洞察を得る。

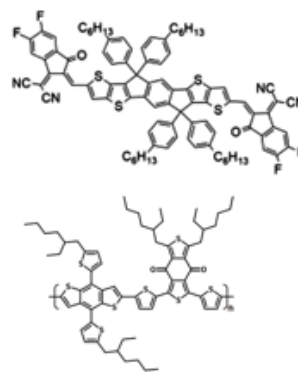


Fig. 1 ITIC-4F (上)、PBDB-T (下)

透過型電子顕微鏡を用いた多元合金サブナノ粒子の直接観察

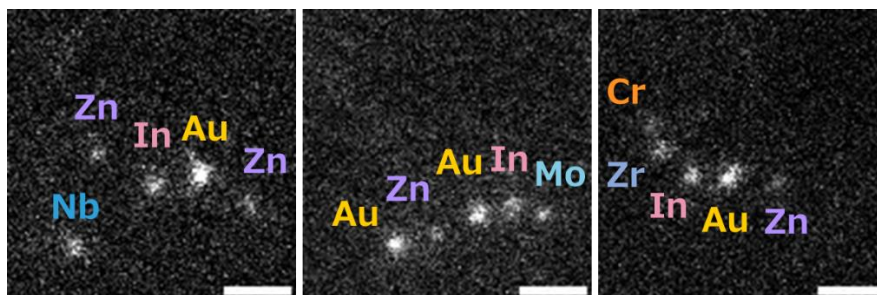
(東工大化生研¹⁾) ○本庄 紗季¹・赤田 雄治・稲津 美紀・吉田 将隆¹・今岡 享稔¹・山元 公寿¹

Direct observation of multi-alloy sub-nanoclusters using transmission electron microscopy (¹Laboratory for chemistry and life science institute of innovative research, *Tokyo Institute of Technology*) ○Saki Honjo,¹ Yuji Akada, Minori Inazu, Masataka Yoshida,¹ Takane Imaoka,¹ Kimihisa Yamamoto¹

This study aims at direct observation and the structural analysis of multi-element alloy sub-nanoclusters using atomic resolution STEM. This microscopic analysis enables statistical analysis of structure by directly observing each atom one by one rather than the average structure based on XAFS and X-ray diffraction methods. Identification of elements at the monatomic scale in the image is essential for structural analysis using electron microscopy. In the previous study, multi-element samples were prepared, and elemental identification by brightness difference based on the Z-contrast principle of ADF-STEM was carried out and succeeded in the elemental identification of Au, Ag, and Cu. This study aims to expand the identifiable elemental species. In this study, we have improved our ability to identify elements by tracking and analyzing movies of atomic dynamics, and have succeeded in direct observation of atomic dynamics in quaternary and quintet alloy clusters combining various metal species.

Keywords : STEM; clusters; alloy

本研究は、原子分解能を有する走査型透過電子顕微鏡法 (STEM)を用いた直接観察による多元合金サブナノ粒子の構造解明を目的としている。XAFS や X 線回折で得られる平均構造ではなく、粒子の構成原子 1 つ 1 つを直接観察することによる原子配列構造の解明と統計的な解析を目指す。電子顕微鏡を用いた構造解析には、画像中の単原子スケールでの元素の識別が不可欠である。先行研究では、ADF-STEM の Z コントラストの原理に基づいた輝度の差による元素識別を行い、3 元系 (Au, Ag, Cu) までの元素識別に成功している¹⁾。本研究では識別可能な元素種の拡張を目指す。今回は原子動態の動画をトラッキング解析することにより、元素識別能を向上させ、様々な金属種を組み合わせた 4 元系、5 元系の合金クラスターの原子ダイナミクスの直接観察に成功したため報告する。



1) M. Inazu *et al.*, *Nat. Commun.* 2022, **13**, 2968.

原子ダイナミクスの直接観察による金属サブナノ粒子の動的構造解明

(東工大化生研¹) ○大黒 諒¹・赤田 雄治¹・吉田将隆¹・今岡 享稔¹・山元 公寿¹
Elucidation of the dynamic structure of metal clusters by direct observation of atomic dynamics
(¹Laboratory for chemistry and life science institute of innovative research, *Tokyo Institute of Technology*) ○Ryo Oguro,¹ Yuji Akada,¹ Masataka Yoshida¹, Takane Imaoka,¹ Kimihisa Yamamoto¹

Sub-nano scale (about 1 nm in diameter) metallic materials, so-called metallic sub-nano particles, exhibit unique properties that differ from those of nanoparticles and bulk metals, such as significant changes in catalytic activity and other physical properties due to slight differences in atomic number and composition. Because of the dynamic atomic coordinate of metallic sub-nano particles, structural analysis methods such as X-ray diffraction using spectroscopy and diffraction cannot be applied to them, and their atomic coordinate structures are still unknown in many cases.

In this study, we will directly and real-time observe the atomic coordinate structure of metal sub-nano particles using an annular dark-field scanning transmission electron microscope (ADF-STEM) with atomic resolution to explore their structural properties. ADF-STEM observations of graphene-supported Au_n and Pt_n ($n = 3\sim 6$) are performed (**Fig.**) to collect data on the atomic coordinate structure. By introducing dimensionality reduction, we will develop a method to analyze the distribution and structural change of the atomic coordinate structure, and report the similarities and differences among the elemental species.

Keywords : Electron microscopy, metal clusters, structural analysis

サブナノスケール(粒径 1 nm 程度)の微小な金属材料、いわゆる金属サブナノ粒子は、原子数や組成のわずかな違いで触媒活性等の物性が大きく変化するなど、ナノ粒子やバルク金属とは異なる独特の性質を示す。金属サブナノ粒子は、次々と変化する動的な原子配列構造を持つことから、分光や回折を用いる X 線回折等の構造解析手法が適用できず、その原子配列構造については未だに解明されていないことが多い。

本研究では、原子分解能を有する環状暗視野走査型透過電子顕微鏡(ADF-STEM)を用いて金属サブナノ粒子の原子配列構造を直接・リアルタイムに観察し、その構造的特性の探索を行う。グラフェン担持 Au_n , Pt_n ($n = 3\sim 6$) の ADF-STEM 観察を行い(**Fig.**)、原子配列構造についてのデータを収集する。次元削減を導入することで原子配列構造の分布及び構造変化の解析手法を構築し、元素種ごとの共通点と相違点を報告する。

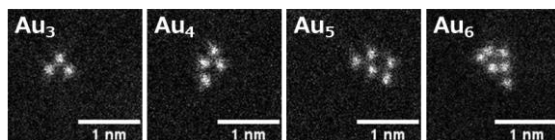


Fig. ADF-STEM image of Au_n ($n = 3\sim 6$) on a graphene sheet (magnification: 12 million times, acceleration voltage: 80 kV).

透過電子顕微鏡による二元合金サブナノ粒子の元素相溶性評価

(東工大化生研) ○内木乃亜, 赤田雄治, 吉田将隆, 今岡享稔, 山元公寿

Miscibility of binary alloy sub-nanoclusters elucidated by transmission electron microscopy.
(¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology) ○Naiki Noa, Yuji Akada, Masataka Yoshida, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto¹

Although it is known that alloy sub-nanoparticles can form homogeneous mixtures even with combinations of metallic elements that are phase-separated in the bulk, the mechanism by which the elements mix within them is not well understood. In this study, we aim to evaluate the compatibility of elements at the sub-nanoscale using an atomic resolution electron microscope to directly observe atomic dynamics.

We observed alloy sub-nanoparticles and recorded ADF-STEM images. By analyzing these images, we succeeded in identifying the elements and obtaining the coordinates of atoms. The counting of inter-atomic was carried out, and compatibility was calculated based on the number of bonds within the cluster. Using these methods, we report on the similarities and differences in elemental compatibility of alloy sub-nanoparticles, categorized by composition and atomicity.

Keywords : Alloy; Metal Cluster; Electron Microscopy

合金サブナノ粒子はバルクで相分離する金属元素の組み合わせであっても均一に混ざり合うことが知られている一方、その内部で元素が混ざり合うメカニズムは解明されていない。本研究は原子分解能を有する電子顕微鏡を用いて原子動態を直接観察し、サブナノスケールの元素相溶性評価を目指している。

合金サブナノ粒子の Annular-Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy (ADF-STEM)観察と画像解析によって元素の識別、及び金属原子の座標の取得に成功した。原子間距離を基に結合の有無を判定し、クラスター内部の結合数に基づいた相溶性について調査した。これらの手法により得られた合金サブナノ粒子の元素相溶性について、原子組成と構成原子数による共通点と相違点を報告する。

走査型透過電子顕微鏡(STEM)画像

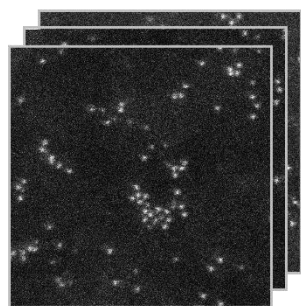
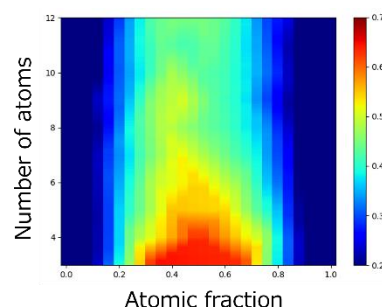


Image analysis



二元合金相溶性状態図



(Figure) Phase diagram of alloy sub-nanoparticles generated by STEM image analysis.

$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造からの一軸性膨張、圧縮により形成される Si(111)、Ge(111)面上の不整合 Pb 吸着構造

(東大物性研¹⁾) ○山田 正理¹・佐藤 優大¹・土師 将宏¹・長谷川 幸雄¹

Incommensurate Structures of Pb/Si(111) and Pb/Ge(111) derived from Uniaxial Expansion and Compression of the Corresponding $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ Structures

(¹*The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo*)

○Masamichi Yamada¹, Yudai Sato¹, Masahiro Haze¹, Yukio Hasegawa¹

Lead (Pb) adsorption on Si(111) or Ge(111) surface leads to the development of striped-incommensurate (SIC) phase at the completion of a close-packed Pb monolayer. However, the detailed atomic structure of the SIC phase has not been solved yet. We propose here a simple model derived from a $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ structure. Pb atoms occupy stable H3 sites (honeycomb center) or T4 sites (directly above the second layer atoms) and extra three Pb atoms fill the gap in the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ structure. We show that the characteristics of experimentally-obtained STM images are well explained by the model in which the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ structure is expanded (Pb/Si(111)) or slightly compressed (Pb/Ge(111)) uniaxially in the $\langle 1-10 \rangle$ direction.

Keywords : Scanning Tunneling Microscopy; Lead; Silicon; Germanium; Incommensurate Structure

Si (111) や Ge (111) 表面への鉛 (Pb) 吸着では、二次元最密充填構造の Pb 第一層完成時、SIC (striped incommensurate) 相ができる。しかし、この構造は不整合あるいは長周期であるため、第一原理計算による取扱いは難しい¹⁾。本講演では、Pb 原子が安定な H3 サイト ((111) 面のハニカム中心) あるいは T4 サイト (第 2 層原子直上) を占め、間隙を 3 個の Pb 原子が埋めた、仮想的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造から出発し、Pb 吸着層の緩和を考慮した単純なモデルを提案する。Pb 原子直径の 2 倍が 7.00 Å 程度であり、 $\sqrt{3}$ 距離が Si (111) 面上では 6.65 Å、Ge (111) では 6.93 Å であることを考慮すると、この仮想的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造は、Si (111) 面上では大きな圧縮応力下であり、Ge (111) 面上ではほぼ整合していることになる。Si (111) 面上では、この圧縮応力を緩和するため、等価点の間隔が最も狭い $\langle -110 \rangle$ 方向に、Pb 吸着層が一軸的に膨張すると考えられる。約 4.2% 膨張させたモデルで、STM 像で見られたストライプの周期、輝点列並びなど、実験結果の特徴がよく説明できることが分かった。一方、Ge (111) 面上では、表面に特有な引張応力のため、仮想的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造からわずかに圧縮された構造をとっていると考えられる。

1) L.V. Bondarenko, A.Y. Tupchaya, Y.E. Vekovshinin, D.V. Gruznev, Tachiana V. Utas, A.N. Mihalyuk, N.V. Denisov, A.V. Zotov, A.A. Saranin, *Phys. Rev. B* **2023**, 108, 115428.

パルスレーザー堆積法による黒色斜方晶セシウムスズヨウ化物ペロブスカイト薄膜の構築

(お茶女大院¹⁾) ○池田 万葉¹・高張 真美¹・近松 彰¹・近藤 敏啓¹

Construction of Thin Films of Black Orthorhombic Phased Cesium Tin Iodide (CsSnI_3) Perovskite Using Pulsed Laser Deposition Technique (¹*Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University*) ○Kazuha Ikeda,¹ Mami Takahari,¹ Akira Chikamatsu,¹ Toshihiro Kondo¹

Perovskite solar cells have the potential to achieve higher efficiency than current mainstream silicon solar cells. Black orthorhombic (B- γ) phased cesium tin iodide (CsSnI_3) perovskite, which contains no lead and organic content, and is thermally stable and environmentally friendly, has attracted much more attention¹⁾ than methylammonium lead iodide (MAPbI_3), which is the most commonly used photosensitive layer in the perovskite solar cells. However, its photoelectric efficiency is much lower than that of MAPbI_3 . So, the interface structure is required to be controlled, as defects at the interface may reduce the photoelectric efficiency. In this study, we constructed CsSnI_3 perovskite thin films on various solid substrates at room temperature using the pulsed laser deposition (PLD) method, in which crystal growth can be controlled at an atomic level. The results of x-ray diffraction (XRD) measurements revealed that the films were oriented mainly in the [010] direction regardless of the substrate type. We discuss this phenomenon and report the photoelectrochemical behavior.

Keywords : *Perovskite Solar Cell; Cesium Tin Iodide Perovskite; Pulsed Laser Deposition : Crystalline Orientation*

ペロブスカイト型太陽電池は、現在主流のシリコン太陽電池よりも高い光電効率を実現することが期待され、開発が進められている。このペロブスカイト型太陽電池の光感応層として最もよく用いられているのがメチルアンモニウム鉛ヨウ化物 (MAPbI_3) であるが、有機分や鉛を含まず、熱安定性が高く環境に優しい黒色斜方晶 (B- γ) セシウムスズヨウ化物 (CsSnI_3) ペロブスカイトが注目されている¹⁾。しかし CsSnI_3 ペロブスカイト薄膜と電荷輸送層との界面の欠陥により、 MAPbBr_3 ペロブスカイト薄膜に比べて光電効率が著しく低いのが現状であり、界面構造の制御が課題となっている。そこで本研究では、結晶成長を原子レベルで制御可能な方法であるパルスレーザー堆積 (PLD) 法を用い、室温で種々の固体基板上に CsSnI_3 ペロブスカイト薄膜を構築することを試みた。その結果、X線回折 (XRD) 法より、基板の種類に関わらず、[010]方向に配向性を持つ薄膜が得られた。その現象について詳しく検討するとともに、光電気化学挙動について現在検討中である。

1) Zhuo Chen, Jian J. Wang, Yuhang Ren, Chonglong Yu, Kai Shum, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 093901.

In-situ 電気化学ラマン振動分光法による酸素発生反応触媒の特性評価

(北大院総化¹・北大院理²) ○土本 兼廣¹・福島 知宏²・村越 敬²

Characterization of oxygen evolution reaction catalysts by *in-situ* electrochemical Raman vibrational spectroscopy (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University)
○Kenkou Tsuchimoto, Tomohiro Fukushima, Kei Murakoshi

Understanding of the complex reaction mechanisms of oxygen evolution reaction (OER) is important for further catalyst design. In this study, we examined *in-situ* Raman vibrational spectroscopy of Ni-based electrodes to probe the OER intermediate states under electrochemical potential control. The heterogeneity of the electrode surface was investigated by Raman imaging measurements. Raman vibrational peaks can be assigned to the reaction intermediates Ni-OH and Ni-OOH depending on the electrochemical potential. Dependence of the OER intermediate were discussed with relation to the heterogeneity and structure of the electrodes.

Keywords : Oxygen evolution reaction; Electrocatalysis; Raman scattering spectroscopy

【序論】電極触媒によるアルカリ水電解は、効率的な水素製造法として注目されているが、エネルギー効率の点で酸素発生反応(OER)の過電圧低減が課題である。この過電圧は反応中間体の形成に由来しており、反応素過程の理解が触媒設計において重要である。本研究では、OER 中間体のラマン分光測定により、電解質溶液および電極触媒による反応中間体の変化について調査した。また、ラマンイメージング測定により、電極表面の不均一性について調査し、電極表面の高活性サイトの解明を目指した。

【実験】作用極に Ni 系電極基板、対極に Pt、参照極に Ag/AgCl を用いた三極式電気化学ラマンセルを構築し、0.3 M NaOH + 0.7M NaClO₄ の電解質水溶液(pH = 13)における OER 電位制御下でのラマンイメージング測定 (水深式対物レンズ 100 倍、レーザー波長 633 nm、強度 1 mW、露光時間 1 s、測定間隔 10 μm)による計測を行った。

【結果と考察】OER 中間体である Ni-OH の伸縮 (480 cm⁻¹) および Ni-OOH 伸縮 (560 cm⁻¹) 由来のピークが観測された(Fig.)。これらのスペクトル強度ならびに波数は、電気化学電位に依存して変化した。特に Ni 表面酸化反応が誘起される 1.4 V vs. RHE 付近では、各ピーク強度は 1 桁以上増大し、NiOOH 由来 (1000 cm⁻¹ 付近) のブロードなスペクトルも観測され、OER 電流と表面反応生成物との相関が議論可能となった。ピーク波数および相対ピーク強度比の変化から、電解質溶液や電極触媒に依存した反応素過程への影響が確認された。ラマンイメージング計測から、高活性サイトの反応中間体のスペクトル特性についての知見が得られた。これらの結果は、高活性電極触媒の設計において重要な指針となる。

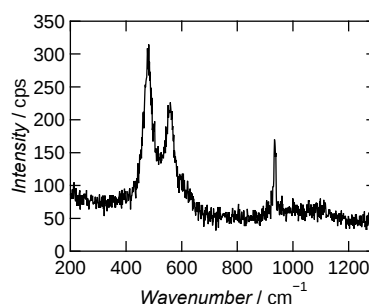


Fig. Representative Raman spectra of Ni-based electrode in pH 13 solution at 1.5 V vs. RHE. 934 cm⁻¹ peak can be assigned to Cl-O stretching mode.

A Study on Improvement of Machine Learning-Assisted QSAR Model for Prediction Acute Toxicity: Focused on Priority Assessment Chemicals

(¹Graduate School of Engineering, Inha University, ²Professor of Engineering, Inha University) ○Yuho Yang,¹ Youngwoo Chon²

Keywords: *Quantitative Structure Activity Relationship; Molecular descriptor; Priority Assessment Chemicals*

The " Chemical Substance Control Law " (Law No. 117 of the 48th year of the Shōwa era) establishes a system requiring the submission of information on the quantity of substances handled when manufacturing or importing priority assessment chemical substances in quantities exceeding 1 ton annually, starting from the year 2010. The Ministry of Economy, Trade and Industry is responsible for receiving such reports. The Ministry of Health, Labour and Welfare regularly manages priority assessment chemical substances by annually designating new substances for priority assessment, excluding substances from the existing list, and overseeing other regulatory aspects.

When selecting substances for reporting, if there is a judgment that the substance may pose risks to human health and the environment through toxicity and screening assessments, it is designated and announced as a priority assessment chemical substance. The toxicity assessments performed in this process involve ethical concerns due to the inefficiency of obtaining experimental data in terms of time and economic considerations, and the ethical issues associated with animal testing.

To address these problems, ongoing research both domestically and internationally is utilizing Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) to systematize data in lieu of conducting experiments. However, the reliability of data derived from QSAR, when compared to experimentally obtained values, varies for each chemical substance, presenting a challenge.

In this study, aims to select target chemicals from priority assessment chemical substances and construct an artificial neural network algorithm based on chemical property and mechanisms of chemical reaction derived from the molecular descriptor calculation process. The QSAR model developed through machine learning can be utilized to assess changes in toxicity values and compared with existing experimental data. The results of this research can serve as foundational material for quickly understanding the process of evaluating numerical toxicity data.