

アカデミックプログラム [ポスター] | 03. 物理化学—構造：ポスター

2024年3月19日(火) 15:45 ~ 17:15 ポスター会場1 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

**[P1-2vn] 03. 物理化学—構造**

## ◆ 日本語

[P1-2vn-01]

マイクロ波2重共鳴分光法によるKr-OCSクラスターの電気双極子モーメントと分子構造に関する考察

○大沢 悠太郎<sup>1</sup>、住吉 吉英<sup>1</sup> (1. 群馬大学大学院)

## ◆ 英語

[P1-2vn-02]

常磁性金属イオンの固溶によるMOFの固体NMR測定の高速化

○Henric Mezzomo<sup>1</sup>、栗原 拓也<sup>1</sup>、重田 泰宏<sup>1</sup>、雨森 翔悟<sup>1</sup>、井田 朋智<sup>1</sup>、水野 元博<sup>1</sup> (1. 金沢大学)

## ◆ 日本語

[P1-2vn-03]

大きいゼロ磁場分裂定数を持つコバルト錯体のESR厳密解析法

○山根 健史<sup>1</sup>、杉崎 研司<sup>1,2,3</sup>、佐藤 和信<sup>1</sup>、豊田 和男<sup>1</sup>、塩見 大輔<sup>1</sup>、工位 武治<sup>1</sup> (1. 大阪公立大、2. 慶應大、3. JSTさきがけ)

## ◆ 日本語

[P1-2vn-04]

らせん状高分子による自己組織化単分子膜のキャラクタリゼーション：電界に応じた形状変化

○小早川 なの<sup>1</sup>、神林 直哉<sup>1</sup>、岡村 高明<sup>1</sup>、鬼塚 清孝<sup>1</sup>、渡辺 誠也<sup>1</sup>、赤井 恵<sup>1</sup>、加藤 浩之<sup>1</sup> (1. 大阪大学)

## マイクロ波 2 重共鳴分光法による Kr-OCS クラスターの電気双極子モーメントと分子構造に関する考察

(群馬大院理工) ○大沢悠太朗・住吉吉英

A study on the electric dipole moment and molecular structure of the Kr-OCS cluster by microwave double resonance spectroscopy (*Graduate School of Science and Engineering, Gunma University*)

○Yutaro Osawa, Yoshihiro Sumiyoshi

We performed MW-MW double resonance spectroscopy using two coherent microwaves (MW) with different frequencies on molecular clusters generated in a supersonic jet, observed the light-shift effect, and showed that the electric dipole moment of the molecular cluster can be determined from the information obtained<sup>1)</sup>. In this study, we have applied the technique to the Kr-OCS cluster. We have newly observed total of 20 pure rotational transitions with high- $J$  value, which has not been reported in a previous paper<sup>2)</sup>. In combination with the transition frequencies reported in the previous paper, we have determined new molecular constants including the sextic distortion constants by least-squares analysis using an asymmetric top Hamiltonian. We also observed the light-shift effect and estimated the value of the electric dipole moment  $\mu_b$ . The molecular structure was discussed based on the value of  $\mu_b$ .

*Keywords ; Microwave Spectroscopy; Intermolecular Interaction; Microwave Double Resonance Spectroscopy*

我々は、超音速ジェット中で生成した分子クラスターに対して、異なる周波数を持つ 2 種類のコヒーレントなマイクロ波 (MW) を用いた MW-MW 二重共鳴分光を行うことでライトシフト効果を観測し、その情報から分子クラスターの電気双極子モーメントを決定できる事を示した<sup>1)</sup>。今回、クリプトン Kr と硫化カルボニル分子 OCS から成る Kr-OCS クラスターを対象に、過去の論文<sup>2)</sup>には報告されていない、回転量子数  $J$  が大きな純回転遷移を含む遷移 20 本を新たに観測した。過去に報告されている遷移周波数と合わせて、非対称コマ分子のハミルトニアンを用いて最小二乗解析を行い、6 次の遠心力歪定数を含めた分子定数を決定した。また、ライトシフト効果を観測し、Kr-OCS の電気双極子モーメント  $\mu_b$  の値を見積もった。その情報を基に分子構造について議論した。

1) 石橋泰斗, 新井健太, 住吉吉英, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流会 P-04 (2018)

2) F.J.Lovas and R.D.Suenram, J.Chem.Phys. **87**,2017(1987)

## Paramagnetic Ion Doping in MOFs to Accelerate Solid-State NMR Measurements

(<sup>1</sup>College of Science and Engineering, Kanazawa University, <sup>2</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University) ○ Henric Mezzomo,<sup>1</sup> Takuya Kurihara,<sup>2</sup> Yasuhiro Shigeta,<sup>2</sup> Shogo Amemori,<sup>2</sup> Tomonori Ida,<sup>2</sup> Motohiro Mizuno<sup>2</sup>

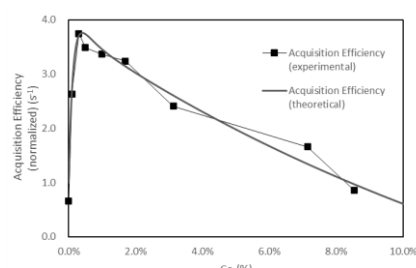
**Keywords:** Solid-state NMR, MOF, Paramagnetic Doping

Metal-organic frameworks (MOFs) are porous materials formed by metal ions and organic ligands that have been studied for gas adsorption and other applications. Solid-state NMR (SSNMR) is a powerful method in the study of local static and dynamic structures of MOFs. However, in many cases, weakness and slow relaxation rate of the NMR signal require multiple scans and a long waiting time for each scan, respectively, which lengthens the measurement time. Therefore, it is important to develop a method to shorten the measurement time to facilitate MOF research using SSNMR.

Cross-polarization (CP) can transfer the magnetization of abundant <sup>1</sup>H spins to dilute nuclear spins (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, etc.) and is frequently used to enhance the intensity of the SSNMR signal. Paramagnetic metal ion doping into the sample can accelerate the NMR measurement because the interaction of the nuclear spins with the electron spins of the paramagnetic ions promotes nuclear spin relaxation.<sup>1</sup> In this study, we aim to accelerate CP NMR measurements of MOFs by doping paramagnetic metal ions in MOFs using a metal solid-solution approach.

ZIF-8 [Zn(2-MeIm)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> was synthesized with various Co<sup>2+</sup> doping ratios,<sup>2</sup> and <sup>13</sup>C CP and <sup>1</sup>H relaxation time measurements were performed. To find the optimal doping ratio, we formulated the signal acquisition efficiency per unit time (= signal-to-noise ratio/measurement time) relative to the doping ratio of paramagnetic ions and investigated the relationship between the doping ratio and the efficiency using the experimental signal intensity, linewidth, and relaxation time. Fig. 1 shows the obtained acquisition efficiency normalized to the efficiency of the undoped sample. The highest acquisition efficiency is 3.7 at a doping ratio of 0.3%. Excessive doping can reduce CP efficiency and broaden the signal due to overly fast relaxation, which in turn reduces the measurement sensitivity and the acquisition efficiency.

To demonstrate the effectiveness of this method, we performed ligand dynamics analysis on Co<sup>2+</sup>-doped MOF-5 [Zn<sub>4</sub>O(1,4-benzodicarboxylate)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> using 2D <sup>13</sup>C SSNMR. The results will be discussed on the day of the presentation.



**Fig. 1: Normalized acquisition efficiency relative to doping ratio**

1) N. P. Wickramasinghe, et al., *Nat. Methods* **2009**, 6, 215. 2) G. Kaur, et al., *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 14932.

## 大きいゼロ磁場分裂定数を持つコバルト錯体の ESR 厳密解析法

(大阪公立大院理<sup>1</sup>・慶應大院理工<sup>2</sup>・JST さきがけ<sup>3</sup>) ○山根 健史<sup>1</sup>・杉崎 研司<sup>1,2,3</sup>・佐藤 和信<sup>1</sup>・豊田 和男<sup>1</sup>・塩見 大輔<sup>1</sup>・工位 武治<sup>1</sup>

Exact Analyses of ESR Spectra of Cobalt Complexes with Sizable Zero-Field Splitting Tensors (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Technology, Keio University, <sup>3</sup>JST PRESTO) ○Takeshi Yamane,<sup>1</sup> Kenji Sugisaki,<sup>1,2,3</sup> Kazunobu Sato,<sup>1</sup> Kazuo Toyota,<sup>1</sup> Daisuke Shiomi,<sup>1</sup> Takeji Takui<sup>1</sup>

A fictitious spin-1/2 Hamiltonian approach is a putative method to analyze ESR spectra from high spin complexes with sizable zero-field splitting (ZFS) parameters. In this approach, the analyses result in the effective magnetic parameters such as  $g$ - and  $A$ -values ( $g^{\text{eff}}$ ,  $A^{\text{eff}}$ ), which are far from the theoretical true  $g$ - and  $A$ -values ( $g^{\text{true}}$ ,  $A^{\text{true}}$ ) obtainable from reliable quantum chemical calculations. We established the analytical procedure for analyzing the ESR spectra and determining the magnetic parameters of high spin Co(II) complexes ( $S = 3/2$ ,  $I = 7/2$ ) with sizable ZFS tensors. Our generalized method, which is applicable to non-collinear cases among **D**-, **g**- and **A**-tensors, is based on the analytically derived relationships between the fictitious spin-1/2 and true spin Hamiltonians.

**Keywords** : *Electron Spin Resonance; High-Spin Metallocomplex; Quantum Chemical Calculation*

ゼロ磁場分裂 (ZFS) 定数の大きい高スピン金属錯体は、生体内において重要な機能を持つだけでなく磁気材料への応用も期待されている。このような系の X-band ( $\approx 9.5$  GHz) ESR スペクトル解析は、仮想スピン 1/2 ハミルトニアンに基づいて行われてきた。しかし、得られた磁氣的パラメータ ( $g^{\text{eff}}$ ,  $A^{\text{eff}}$ ) は、系本来のスピン量子数に基づく量子化学計算によるパラメータ ( $g^{\text{true}}$ ,  $A^{\text{true}}$ ) とかけ離れており、直接の比較は困難であった。我々はこれまでにスピン量子数  $S \leq 7/2$  までの錯体に対して、スピンハミルトニアンの厳密解析解を用いて  $g^{\text{eff}}$ - $g^{\text{true}}$  関係式を導出し、種々の遷移金属錯体の ESR スペクトル解析に適用した<sup>1,2)</sup>。

本研究では、 $g$  値および超微細相互作用定数に対する関係式を導出し、確立した ZFS 定数の大きい錯体の ESR スペクトルの一般解析法をコバルトポルフィリン錯体<sup>1,2)</sup>、コバルト五配位錯体<sup>3,4,5)</sup> (全て  $S = 3/2$ ,  $I = 7/2$ ) に適用した。この手法は **D**, **g** および **A** テンソルの主軸が共軸でない場合にも適用可能である。スピンハミルトニアンの厳密エネルギー解に基づいて計算した  $A^{\text{true}}$  の  $E/D$  依存性から理論的  $A^{\text{true}}$  を決定し、関係式の妥当性を裏付けることができた。発表では、ESR スペクトル解析の詳細な手順、関係式を用いた磁氣的パラメータの変換、他の高スピン金属錯体への応用について議論する。

1) T. Yamane, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 24769. 2) T. Yamane, et al., *Dalton. Trans.* **2018**, 47, 16429. 3) A. A. Fischer, et al., *Dalton. Trans.* **2017**, 46, 13229. 4) P. Kumar, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 10984. 5) P. Kumar, et al., *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 16178.

## らせん状高分子による自己組織化単分子膜のキャラクタリゼーション：電界に応じた形状変化

(阪大理<sup>1</sup>・阪大院理<sup>2</sup>) ○小早川 なの<sup>1</sup>・神林 直哉<sup>2</sup>・岡村 高明<sup>2</sup>・鬼塚 清孝<sup>2</sup>・渡部 誠也<sup>2</sup>・赤井 恵<sup>2</sup>・加藤 浩之<sup>2</sup>

Characterization of self-assembled monolayers consisting of helical polymers: Topography modification depending on applied electric field (<sup>1</sup>*School of Science, Osaka University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Nano Kobayakawa<sup>1</sup>, Naoya Kanbayashi<sup>1</sup>, Taka-aki Okamura<sup>2</sup>, Kiyotaka Onitsuka<sup>2</sup>, Seiya Watanabe<sup>2</sup>, Megumi Akai-Kasaya<sup>2</sup>, Hiroyuki S. Kato<sup>2</sup>

We attempted to fabricate self-assembled monolayers (SAMs) consisting of helical polymers in order to produce highly dense and oriented SAMs by functional polymers. In our research, the self-assembly was achieved through mercapto reaction on Au substrates by cysteinylolation of the ends of previously developed helical polymers. Herein, the SAMs' structures were investigated by infrared reflection-absorbance spectroscopy (IRAS) and scanning probe microscopy (SPM). The IRAS results suggest that the molecules in SAMs are oriented standing on the Au substrate (Fig. 1a). In addition, scanning tunneling microscopy (STM) studies indicated that the film is atomically flat. In addition, they interestingly showed that their topography was altered depending on the applied sample bias (Figs. 1b-1c). In presentation, the origin of these responses in topography and physical properties are discussed.

**Keywords :** Chiral Polymers' SAM; Electric Field Response; Scanning Tunneling Microscope; Vibrational Spectroscopy

高機能高分子の高密度かつ高配向な分子膜作製を目標として、らせん状高分子の自己組織化単分子膜 (SAM) の作製を試みた。本研究では、先に開発した らせん状高分子の末端をシステイン化することで、Au 基板上的メルカプト反応による自己組織化に成功した。この膜を赤外反射吸収分光 (IRAS) や走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で解析したので報告する。IRAS の解析から、SAM 中の分子は、Au 基板に対して分子軸が立って配向していることが示唆された (Fig. 1a)。走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた電界応答の観測では、原子レベルで平坦な膜であることが確認された。また、走査試料電位  $V_s$  に応じて分子の高さが伸縮する様子が確認された (Figs. 1b-1c)。発表では、この形状変化の要因と物性変化についても議論する。

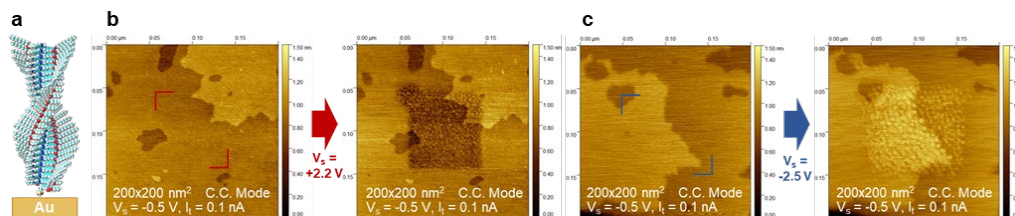


Fig. 1 Schematic structure of a helical molecule in SAMs (a), and STM images before and after electric field stimulations by scanning at  $V_s = +2.2$  V (b) and  $V_s = -2.5$  V (c).

1) N. Kanbayashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6080–6090.