

Academic Program [Oral A] | 04. Physical Chemistry -Properties- : Oral A

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:30 AM - 11:40 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:30 AM - 2:40 AM UTC 🏛️
[C]C303(C303, Bldg. 2, Area 2 [3F])

[[C]C303-1am] 04. Physical Chemistry -Properties-

Chair: Naoto Tamai, Tomoyuki Mochida

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C303-1am-01]

Photoinduced Electron Transfer and Hot Electron Relaxation in CdSeS Quantum Dots-Squarylium Derivative Hybrid Systems

○Takumi Sano¹, Moe Yamamoto¹, Daichi Eguchi¹, Naoto Tamai¹ (1. The Univ.of Kwansei Gakuin)

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C303-1am-02]

Pressure Dependent Photophysical Properties of CdSe Quantum Dot Superlattices

○Taiki Yamashita¹, Hiroshi Sekiguchi², Daichi Eguchi¹, Naoto Tamai¹ (1. Kwansei Gakuin University, 2. Japan Synchrotron Radiation Research Institute)

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C303-1am-03]

Effect of Surface States on Elementary Exciton Processes of Metal Ion-doped InP Quantum Dots

○Miku Taniguchi¹, Ayari Yamada¹, Daichi Eguchi¹, Naoto Tamai¹ (1. Kwansei Gakuin University)

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C303-1am-04]

Elementary Exciton Dynamics of Metal Ion-doped InP and CdSe Quantum Dots

○Ayari Yamada¹, Daichi Eguchi¹, Tokuhiisa Negishi², Yuichi Negishi³, Naoto Tamai¹ (1. Kwansei gakuin University, 2. Tokyo university of science, 3. IMRAM, Tohoku University)

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C303-1am-05]

Temperature and Solvent Dependence of Elementary Exciton Processes in CdSe Nanoplatelets

○Fuka Abe¹, Junseo Lee¹, Daichi Eguchi¹, Naoto Tamai¹ (1. Kwansei Gakuin University)

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C303-1am-06]

Synthesis and Composition Dependent Exciton Dynamics of Cd_xZn_{1-x}Se Nanoplatelets

○Junseo Lee¹, Daichi Eguchi¹, Naoto Tamai¹ (1. Kwansei Gakuin University)

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

Break

◆ English

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

[[C]C303-1am-07]

Development of electromagnetic wave-absorber in the sub-terahertz wave region based on lambda-trititanium-pentoxide

○Kosei Okuzono¹, Tomu Otake¹, Yuna Tsuzuo¹, Marie Yoshikiyo¹, Asuka Namai¹, Shin-ichi Ohkoshi¹ (1. The University of Tokyo)◆ Japanese

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

[[C]C303-1am-08]

Photoluminescence property of a highly symmetric gold cluster capped by bis(benzo[b]phosphindole)ethane

○Katsuya Mutoh¹, Teppei Yahagi¹, Sonomi Kawakita¹, Ken Tanaka¹, Shinjiro Takano², Tatsuya Tsukuda², Takuya Nakashima¹ (1. Osaka Metropolitan University, 2. The University of Tokyo)◆ Japanese

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

[[C]C303-1am-09]

Photoreactivity of Organometallic Ionic Plastic Crystals with Cyanoborate Anions

○Ryota Inoue¹, Haruka Koshino¹, Tomoyuki Mochida^{1,2} (1. Graduate School of Science, Kobe University, 2. Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University)◆ Japanese

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

[[C]C303-1am-10]

Thermal Properties of Onium Salts Containing Polycyano Anions: Ionic Liquids and Plastic Crystals

○Yosuke Nakazono¹, Tomoyuki Mochida^{1,2} (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University, 2. Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University)◆ Japanese

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

[[C]C303-1am-11]

Synthesis and Thermal Properties of Ionic Plastic Crystals Containing Cationic Half-Sandwich Ru Complexes

○Sota Ijiri¹, Ryota Inoue¹, Tomoyuki Mochida^{1,2} (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University, 2. Research Center for Membrane and Film Technology)◆ Japanese

11:30 AM - 11:40 AM JST | 2:30 AM - 2:40 AM UTC

[[C]C303-1am-12]

The correlation between Intermolecular Interactions and Transition Behaviors in Anionic Spin Crossover Iron(III) Complexes

○Mai Hirota¹, Takahiro Sakurai², Hitoshi Ohta³, Kazuyuki Takahashi¹ (1. Graduate School of Science, Kobe University, 2. Research Facility Center for Science and Technology, Kobe University, 3. Molecular Photoscience Research Center, Kobe University)

CdSeS 量子ドット-スクアリウム誘導体複合系の光誘起電子移動とホット電子緩和

(関学理) ○佐野 匠・山本 萌愛・江口 大地・玉井尚登

Photoinduced Electron Transfer and Hot Electron Relaxation in CdSeS Quantum Dots-Squarylium Derivative Hybrid Systems (*School of Science, Kwansei Gakuin University*) ○Takumi Sano, Moe Yamamoto, Daichi Eguchi, Naoto Tamai

The effective utilization of hot electrons has attracted much attention for its potential to increase photo-energy conversion efficiency. While electron doping of quantum dots (QDs) has been reported as a method to delay the hot electron relaxation, its precise effects remain unclear due to simultaneous changes in various factors such as surface states caused by strong reducing agents. In this study, we constructed a hybrid system of CdSeS QDs and squarylium dyes, and examined the dye-sensitized electron doping into QDs by fs transient absorption spectroscopy. **Keywords** : Semiconductor Quantum Dot; Hot Electron; Photoinduced Electron Transfer; Squarylium Dye

ホット電子を有効利用することは、光電変換効率の向上に繋がるため近年注目を集めている。そのためには、ホット電子のバンド端までの緩和を遅延させる必要がある。QDs への電子ドーピングはホット電子の緩和を遅延させる手法として報告されているが、強力な還元剤を用いるためドーピング量以外の因子 (表面状態) も変化し、電子ドーピングが及ぼす真の影響は未解明である。本研究では、QDs とスクアリウム色素 (SQ) の複合系を構築し、色素励起による QDs への増感型電子ドーピングを行なった。また、ホット電子緩和に与える電子ドーピング効果を明らかにする事を目的とし、2つのポンプパルスを用いたフェムト秒過渡吸収分光測定 (fs-TAS) を試みた。

既報を参考に CdSeS QDs を合成した。²⁾ 透過型電子顕微鏡観察で得られた QDs の粒径は 3.6 ± 0.5 nm であり、粉末 X 線回折測定より組成は $\text{CdSe}_{0.58}\text{S}_{0.42}$ であることが分かった。トルエン溶媒中で CdSeS QDs とカルボキシ基を持つスクアリウム色素を混合した処、SQ のみに比べ僅かな吸収スペクトルシフトが観測され、複合系の構築が示唆された (SQ-CdSeS HSs)。SQ の選択励起で発光スペクトル測定を行うと SQ-CdSeS HSs では SQ に比べ 98% 消光が観測された。これは SQ から QDs への増感型電子ドーピングを示している (図 1)。SQ の選択励起による fs-TAS において

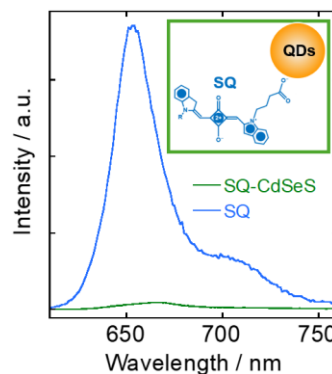


図 1. SQ-CdSeS QDs と SQ の発光スペクトル ($\lambda_{\text{ex}} = 600$ nm)

もパルス励起直後に SQ の励起状態が観測され、47 ps の時定数で QDs のブリーチ生成が観測された。これは励起 SQ から QDs への電子移動を示している。発表当日は、電子ドーピングがホット電子の緩和過程に与える影響も議論する予定である。

1) J. Wang, L. Wang, S. Yu, T. Ding, D. Xiang, K. Wu, *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 550.

2) G. Tang, X. He, M. Liu, H. Hao, Y. Liu, F. Jiang, *J. Phys. Chem. C.*, **2024**, 128, 8681-8688.

CdSe 量子ドット超格子における光物性の圧力依存性

(関学院理工¹・高輝度光科学研究センター²) ○山下 大樹¹・江口 大地¹・関口 博史²・玉井 尚登¹

Pressure Dependent Photophysical Properties of CdSe Quantum Dot Superlattices (¹*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, ²*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*) ○Taiki Yamashita,¹ Daichi Eguchi,¹ Hiroshi Sekiguchi,² Naoto Tamai¹

Superlattices of semiconductor quantum dots (QDSLs), which are periodic structures of semiconductor quantum dots (QDs), exhibit photophysical properties distinct from those of individual QDs owing to the hybridization of wave functions between neighboring QDs. The distance between neighboring QDs is a crucial factor in the emergence of these properties. In this study, QDSLs fabricated from CdSe QDs of varying sizes were subjected to high pressure using a diamond anvil cell, and their pressure-dependent photophysical properties were investigated. Small-angle X-ray scattering measurements were performed under applied pressures, and the relationship between the distance between neighboring QDs and photophysical properties is discussed.

Keywords : Superlattice; Diamond Anvil Cell; Cadmium Selenide Quantum Dot

半導体量子ドット (QDs) の周期構造である超格子 (QDSLs) では、近接する QDs 間の波動関数の混成により QDs 単独とは異なる物性の発現が知られている。¹⁾ QDSLs として物性が発現するためには、近接する QDs 間距離が鍵となる。本研究では、粒径の異なる CdSe QDs を用いて作製した SLs にダイヤモンドアンビルセルを用いて圧力を印加し、光学特性の圧力依存性を測定した。高圧下で小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行い、近接する QDs 間距離と光学物性の関係を明らかにしたので報告する。

粒径の異なる CdSe QDs は既報を参考に合成し、各種機器分析により構造解析を行った。²⁾ 得られた QDs から、気-液拡散により QDSLs を作製した。SAXS 測定より周期構造を確認した処、回折位置から SL の結晶構造は面心立方格子であることが分かった。高圧下での SAXS 測定から、SL としての結晶構造を維持しつつ QDs 間が近接しており、その変化は可逆的であった。QDSLs の発光エネルギーは、圧力を印加すると高エネルギー側へシフトし、粒径が小さい方がその変化は小さい (図 1)。QDs の発光エネルギーの圧力依存性に関する先行研究より、量子閉じ込めの項は体積弾性率が大きい方が発光エネルギーのシフトの影響を受けにくい。³⁾ 粒径が小さい方が体積弾性率が大きくなるので、発光エネルギーのシフトは体積弾性率によってほぼ説明可能である。

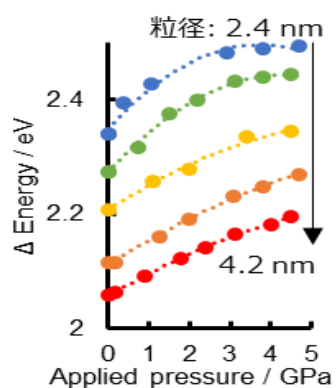


図 1. 粒径が異なる CdSe QDSLs の極大発光エネルギーの圧力依存性

1) D. Kim *et al*, *Nano Lett.*, **2015**, 15, 4343. 2) Y. C. Cao *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8638. 3) P. Mulvaney *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127, 8657.

金属イオンドーピング InP 量子ドットの励起子素過程に及ぼす表面状態の影響

(関学理) ○谷口 美空・山田 彩莉・江口 大地・玉井 尚登

Effect of Surface States on Elementary Exciton Processes of Metal ion-doped InP Quantum Dots (*School of Science, Kwansei Gakuin University*) ○Miku Taniguchi, Ayari Yamada, Daichi Eguchi, Naoto Tamai

In semiconductor quantum dots (QDs), it has been reported that metal-ion doping into QDs suppresses the relaxation process of hot electrons. While the surface states of QDs significantly influence elementary exciton processes due to their large surface-to-volume ratio, their impact on metal ion-doped InP QDs remains unclear. In this study, we synthesized metal-ion-doped InP QDs with varying surface states and investigated their elementary exciton processes using femtosecond transient absorption spectroscopy.

Keywords : *Indium Phosphide Quantum Dots; Elementary excitation process; Ultrafast spectroscopy; Iodine; Surface passivation*

半導体量子ドット (QDs) では、遷移金属イオンをドーピングすることでホット電子の緩和過程が遅延することが報告されており、他にも非線形特性が変化すること等が知られている。¹⁾ 表面状態は QDs の励起子素過程に影響を与えることが知られているが、これらの異種金属イオンがドーピングされた系において表面状態が励起子素過程に与える影響は未解明な点が残されている。本研究では、InP QDs に異種金属イオンをドーピングし、さらに QDs 表面処理したものの励起子素過程をフェムト秒過渡吸収分光法により明らかにした。

既報に従い InP QDs の合成後、Cu⁺イオンのドーピングを行い、フッ化インジウム及びミリスチン酸インジウムを用いて表面処理を行った。²⁾ 表面処理前後の定常光の吸収スペクトルでは励起子吸収が観測されたことから、反応前後で InP QDs の粒径分布は概ね維持していることが分かる (図 1)。表面処理前の発光スペクトルは表面欠陥由来の発光が観測されたが、表面処理後は最低励起子準位からの発光が観測され、発光量子収率も 100 倍程度上昇した。以上のことから、表面処理により表面欠陥が抑制されたことが分かった。銅イオンをドーピングした InP QDs では、表面処理した後に最低励起子準位からの発光は観測されず、800 nm 付近に電荷移動発光に由来する発光帯が観測された。¹⁾ 発表当日は、InP QDs だけでなく銅イオンをドーピングした InP QDs の励起子素過程の表面状態依存性も発表予定である。

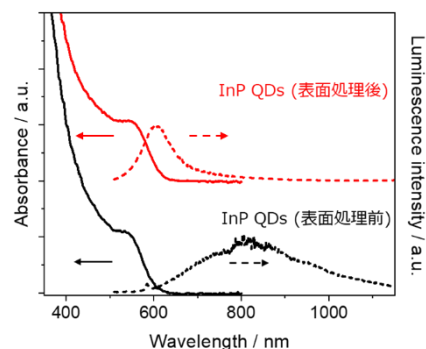


図 1. InP QDs の表面処理前 (黒) と表面処理後 (赤) の吸収 (実線)・発光 (波線) スペクトル

1) K. Wu *et al.*, *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 4532. 2) A. J. Houtepen *et al.*, *ACS Nano*, **2024**, *18*, 14685.

異種金属イオンをドーピングした InP および CdSe 量子ドットの励起子素過程

(関学院理工¹・東理大院理²・東北大多元研³) ○山田 彩莉¹・江口 大地¹・川脇 徳久²・根岸 雄一³・玉井 尚登¹

Elementary Exciton Dynamics of Metal Ion-doped InP and CdSe Quantum Dots (¹*School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*, ³*IMRAM, Tohoku University*) ○Ayari Yamada,¹ Daichi Eguchi,¹ Tokuhisa Kawawaki,² Yuichi Negishi,³ Naoto Tamai¹

The electronic structure of semiconductor quantum dots (QDs) is discretized due to the quantum size effect, and hot carriers generated by photoexcitation undergo rapid relaxation via Auger cooling. It has been reported that the doping of transition metal ions into QDs results in ultrafast hole transfer from QDs to doped ions, thereby suppressing Auger cooling and delaying hot carrier relaxation. This dopant effect has been well established for CdSe QDs, but its effect on III-V semiconductors remains unclear. In this study, we synthesized CdSe and InP QDs, doped them with heterogeneous metal ions, and analyzed their elementary exciton processes using femtosecond transient absorption spectroscopy and XAFS measurements.

Keywords : *Indium Phosphide Quantum Dot; Cadmium Selenide Quantum Dot; Elementary Exciton Process; Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy; X-ray Absorption Fine Structure*

半導体量子ドット (QDs) に遷移金属イオンをドーピングすると、光励起後にドーパイオンへ超高速でホール移動が起きるため、オージェ冷却が抑制され、ホット電子の緩和が遅延する¹⁾。この異種金属イオンをドーピングした QDs の研究は II-VI 族で盛んに報告されているが、III-V 族では未解明な点が残されている。本研究では、異種金属イオンをドーピングした CdSe, InP QDs を合成し、ドーパントの局所構造が及ぼすホット電子緩和への影響を X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定、フェムト秒過渡吸収分光法 (fs TAS) により明らかにした。

本研究で用いた CdSe, InP QDs, 及び銅イオンドーピング Cu:CdSe, Cu:InP QDs は既報²⁾を参考に合成した。合成した QDs の fs-TAS により観測された 1S ブリーチ信号のダイナミクスを Fig. 1 に示す。ブリーチの立ち上がりはホット電子の緩和過程に対応し、CdSe QDs では銅イオンの存在により遅延が観測されたが、InP QDs では観測されなかった。XAFS 測定の結果、CdSe QD では銅イオンがカドミウムイオンを置換しているのに対し、InP QD では銅イオンが表面に部分的に偏析している事が明らかになり、構造 (銅イオンの局所構造) と物性 (ホット電子の緩和過程) の相関を明らかにした。

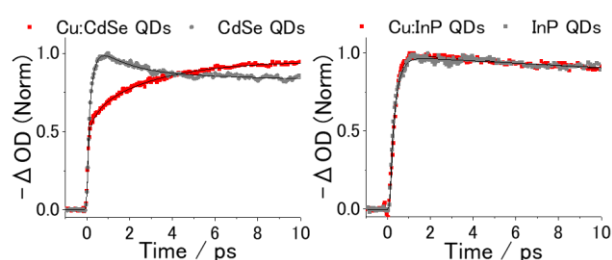


Figure 1. Transient absorption dynamics at 1S bleach band of CdSe, Cu:CdSe, InP, and Cu:InP QDs excited at 400 nm.

1) L. Wang. *et al.*, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 4532. 2) M. Lim. *et al.*, *Nanoscale* **2019**, 11, 10463.

CdSe ナノプレートレットにおける励起子素過程の温度・溶媒依存性

(関学大理) ○阿部 風花・李 俊ソ・江口 大地・玉井 尚登

Temperature and Solvent Dependence of Elementary Exciton Processes in CdSe Nanoplatelets
(¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*) ○Fuka Abe, Junseo Lee, Daichi Eguchi, Naoto Tamai

Colloidal nanoplatelets (NPLs), nanocrystals only a few atomic layers thick, have a thickness dependent electronic structure. Unexpectedly, we found that the emission color of CdSe NPLs changes at low temperatures and that this behavior is solvent-dependent. In this study, we have analyzed the temperature and solvent dependence of elementary exciton processes in CdSe NPLs to reveal the above phenomena by femtosecond transient absorption spectroscopy and picosecond luminescence spectroscopy.

Keywords : CdSe Nanoplatelet ; Elementary Exciton Process ; Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy ; Picosecond Luminescence Spectroscopy

コロイドナノプレートレット (NPLs) は数原子層の厚みより構成されているナノ結晶であり、層数に応じた電子構造を有し、発光波長などが離散的に変化する。CdSe NPLs の室温での発光色は緑色であるが、液体窒素温度にすることで長波長側の発光成分が加わった発光色に変化する現象を見出した。さらに、その挙動には溶媒依存性があることも分かった。本研究ではこの原因を明らかにするために、ピコ秒発光寿命測定やフェムト秒過渡吸収分光測定により CdSe NPLs の励起子素過程の温度および溶媒依存性を解析した。

CdSe NPLs の合成は既報を参考に行い、各種機器分析により構造解析を行った。¹⁾ 合成した NPLs は重い正孔から伝導帯下端までの遷移に対応する吸収帯が 510 nm に観測され、4 層の厚みを持つことがわかった。¹⁾ この CdSe NPLs はヘキサン及び 2-メチル THF 中での発光量子収率はそれぞれ、40 %と 0.35 %であった。2-メチル THF 中で CdSe NPLs の温度を室温から 83 K まで下げるとバンド端発光及び 750 nm 近傍の発光強度の増加がみられ、バンド端と長波長側発光の発光強度比は温度が低下するほど上昇することが分かった。ヘキサン中でも同様の現象が観測されたものの、発光強度比の増大は 2-メチル THF ほど大きくなかった。ピコ秒発光寿命より、長波長側の発光寿命はバンド端発光に比べて 10 倍以上長いことから欠陥発光に由来すると考えられる。発光強度の温度依存性に溶媒による違いが見られたことも、用いる溶媒により表面欠陥の割合が異なる為であると考えられる。当日は、CdSe NPLs の定常光による測定だけでなく、時間分解分光測定の温度依存性の結果も議論する。

1) Z. Hens *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13292-13300.

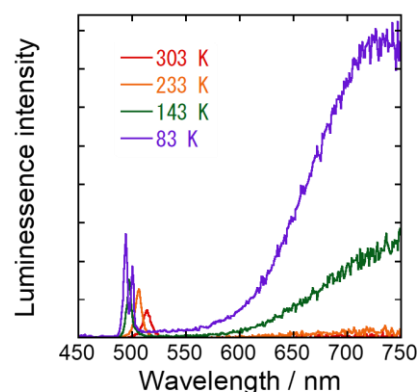


図 1. CdSe NPLs の発光スペクトルの温度依存性 (2-メチル THF, $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$)

Cd_xZn_{1-x}Se ナノプレートレットの合成と励起子ダイナミクスの組成依存性

(関西学院大学) ○李 俊ソ・江口 大地・玉井 尚登

Synthesis and Composition Dependent Exciton Dynamics of Cd_xZn_{1-x}Se Nanoplatelets
(Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University) Junseo Lee, Daichi Eguchi, Naoto Tamai

Alloyed semiconductor nanoplatelets (NPLs) exhibit thickness- and composition-dependent luminescence bands with narrow linewidths compared with quantum dots, garnering significant attention for applications in LED and laser devices. Understanding Auger recombination is important for such applications; however, the influence of chemical composition remains unclear in alloyed NPLs. In this study, Cd_xZn_{1-x}Se NPLs with various chemical compositions were synthesized via cation exchange from Cd to Zn in CdSe NPLs, and Auger recombination was investigated using femtosecond transient absorption spectroscopy. An increase in Zn content within alloyed NPLs led to a shortening of the biexciton Auger recombination time constant. The final density of states of the alloyed NPLs was larger than that of the CdSe NPLs due to their heavier effective masses, which is a critical factor in Auger recombination.

Keywords : CdZnSe Nanoplatelet, Cation Exchange, Transient Absorption, Auger Recombination

合金化された半導体ナノプレート (NPLs) は、半導体量子ドットと比べて狭い発光ピークと組成に依存する発光帯域を示し、LED およびレーザーデバイスでの応用に大きな注目を集めている。これらの応用において、オージェ再結合を理解することは重要であるが、合金化された NPLs における化学組成が与える影響は未解明のままである。本研究では、さまざまな化学組成を有する Cd_xZn_{1-x}Se NPLs を CdSe NPLs からのカチオン交換により合成し、フェムト秒過渡吸収分光法 (fs-TAS) を用いてそれらのオージェ再結合過程を解析した。

既報を参考に組成が異なる Cd_xZn_{1-x}Se NPLs を CdSe NPLs から合成した¹⁾。合金化された NPLs 内の Zn 含有量が増加するとともに、バイエキシトンオージェ再結合時定数は短くなった (Fig. 1)。フェルミ黄金律により、オージェ再結合は終状態の状態密度に比例し、有効質量が重いほど状態密度が大きくなる。ZnSe は CdSe と比較してより重い有効質量を有し、合金中の有効質量は組成に応じて徐々に変化するため、Zn 含有量が増えるほどオージェ再結合が早くなると考えられる。

1) D. E. Yoon *et al.*, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 9190–9199.

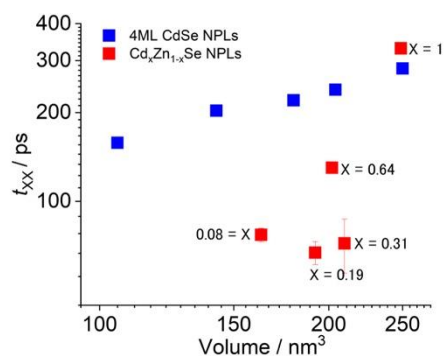


Figure 1. Volume-dependent biexciton Auger recombination time constants of CdSe and Cd_xZn_{1-x}Se NPLs.

Development of electromagnetic wave-absorber in the sub-terahertz wave region based on lambda-trititanium-pentoxide

(Graduate School of Science, University of Tokyo) ○Kosei Okuzono, Tomu Otake, Yuna Tsuzuo, Marie Yoshikiyo, Asuka Namai, Shin-ichi Ohkoshi

Keywords: Lambda-trititanium-pentoxide, Sub-terahertz waves, Electromagnetic wave absorption

Sub-terahertz waves are increasingly being utilized as carrier waves for wireless communication because of their high functionality, performance, and speed of electric devices. At the same time, electromagnetic wave-absorbers are required to ensure information security and to avoid interference issues in the sub-terahertz range. In the present study, we report the investigation of an electromagnetic wave absorber in the sub-terahertz wave region by fabricating a composite material based on lambda-trititanium-pentoxide (λ -Ti₃O₅) and insulating TiO₂. λ -Ti₃O₅, which was discovered in our laboratory in 2010,¹ exhibits various functionalities such as light-induced phase transition and heat-storage properties (Fig. 1a).^{2,3} In addition, λ -Ti₃O₅ shows metallic conductivity. Therefore, it is expected to exhibit high dielectric values when combined with insulating materials.

The composite of λ -Ti₃O₅ and TiO₂ (λ -Ti₃O₅@TiO₂) was prepared by mixing these materials with the ratio of 7:3 in water and ethanol and drying at 60 °C overnight. Morphology of the obtained λ -Ti₃O₅@TiO₂ was observed by scanning electron microscopy (SEM), which showed that the coral shaped λ -Ti₃O₅ was fully covered with TiO₂ nanoparticles. Rietveld analysis of the powder X-ray diffraction pattern indicated that the sample is composed of 51.9% λ -Ti₃O₅, 18.1% β -Ti₃O₅, and 30.0% TiO₂ (Fig. 1b). A metal-backed electromagnetic wave absorber was prepared by pressing the λ -Ti₃O₅@TiO₂ composite to a metal plate and the reflectance loss was measured by terahertz time-domain spectroscopy. The thickness of the absorber was 257 μ m and the absorber showed a strong absorption peak at 422 GHz with a reflectance loss value of 37 dB (Fig. 1c). A flexible absorption film of λ -Ti₃O₅@TiO₂ embedded in polyvinylidene difluoride was also prepared and evaluated.

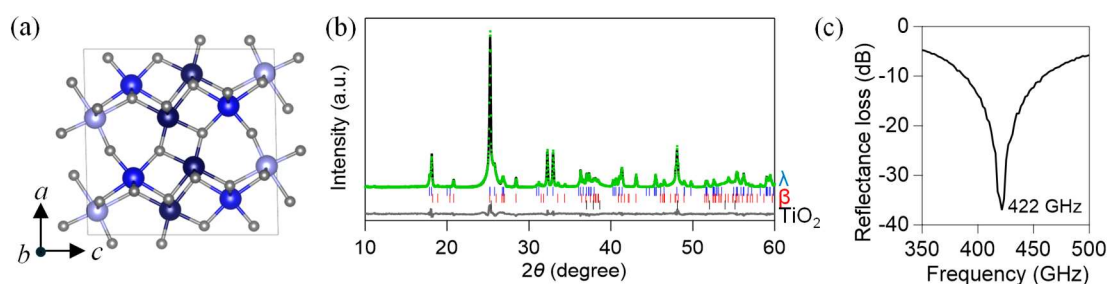


Figure 1. (a) Crystal structure of λ -Ti₃O₅. (b) XRD pattern of λ -Ti₃O₅@TiO₂. (c) Reflection loss spectrum of λ -Ti₃O₅@TiO₂

[1] S. Ohkoshi, et al. *Nature Chemistry*, 2, (2010). [2] H. Tokoro, et al, *Nature Communications*, 6, (2015). [3] S. Ohkoshi, et al. *Chem. Commun.*, 59, (2023).

ビス(ベンゾ[b]ホスフィンドール)エタンで保護された高対称性金クラスターの発光特性

(阪公大院理¹・東大院理²) ○武藤 克也¹・矢作 哲平¹・川北 園美¹・田中 健¹・高野 慎二郎²・佃 達哉²・中嶋 琢也¹

Photoluminescence property of a highly symmetric gold cluster capped by bis(benzo[b]phosphindole)ethane (¹Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, ²Graduate School of Science, The University of Tokyo) ○Katsuya Mutoh¹, Teppei Yahagi¹, Sonomi Kawakita¹, Ken Tanaka¹, Shinjiro Takano², Tatsuya Tsukuda², Takuya Nakashima¹

Atomically precise metal clusters possess unique electronic structures characterized by discrete energy levels similar to those of atoms and molecules. The ligand-superatom core and ligand-ligand interactions play a crucial role in controlling the HOMO-LUMO gap and the excited-state dynamics of clusters. In this study, we synthesize an Ir@Au₁₂ superatom capped by a diphosphine ligand, bis[benzo[b]phosphindole]ethane. Single-crystal X-ray diffraction analysis reveals the highly symmetric icosahedron of Ir@Au₁₂ superatom. Owing to the expanding optical gap and the restricted molecular motions of ligands, the Ir@Au₁₂ superatom exhibits the excellent PL quantum yield (87%).

Keywords : gold cluster, superatom, photoluminescence

金原子 13 個から成り 20 面体を有する Au₁₃ クラスタは多くの金ナノクラスタで観察され、新しい光化学特性や機能性を見出すための重要な基本単位として注目されている^{1,2)}。本研究では剛直な縮環構造を有するビス(ベンゾ[b]ホスフィンドール)エタン (bbpe) を保護配位子とする強発光性 Ir@Au₁₂ クラスタ [IrAu₁₂(bbpe)₆]³⁺ (**IrAu₁₂-b**, Fig. 1) を合成し、その構造・物性相関を検討した。**IrAu₁₂-b** の単結晶 X 線構造解析より、非常に対称性の高い 20 面体の Ir@Au₁₂ を中心とし、その周囲を 6 つの bbpe が配位した構造であることを明らかにした。種々の分光法により光学特性の詳細を検討し、ジクロロメタン溶液において、**IrAu₁₂-b** は発光波長 596 nm、量子収率 87% の強発光を示すことを明らかにした。既報の dppm を配位子とした対応する Ir@Au₁₂ クラスタの発光波長は 736 nm、量子収率は 14% であり、配位子のわずかな構造改変により、140 nm におよぶ発光波長の大幅なブルーシフトと、6 倍近くの発光量子収率の向上を達成した。種々の検討から、Ir@Au₁₂ コアの高対称性と、配位子間に働く複数の CH- π 相互作用による配位子層の強直化が発光特性に大きく影響していることが示唆された。

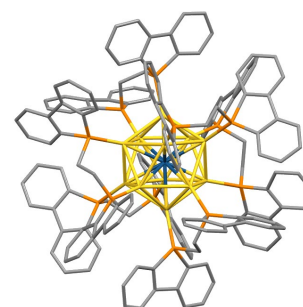


Fig. 1 Crystal structure of **IrAu₁₂-b**.

1) Y. Shichibu, K. Konishi, *Small* **2010**, 6, 1216.

2) D. A. Buschmann, H. Hirai, T. Tsukuda, *Inorg. Chem. Front.* **2024**, 11, 6694.

シアノボレートアニオンを含む有機金属柔粘性イオン結晶の光反応

(神戸大院理¹・神戸大先端膜工学セ²) ○井上 亮汰¹・小篠 遥¹・持田 智行^{1,2}

Photoreactivity of Organometallic Ionic Plastic Crystals with Cyanoborate Anions

(¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University) ○Ryota Inoue¹, Haruka Koshino¹, Tomoyuki Mochida^{1,2}

In recent years, ionic plastic crystals have been actively studied, but their chemical reactivity remains unexplored. In our laboratory, we have developed numerous ionic plastic crystals with cationic sandwich complexes. In this study, we investigated the photoreactivity of these salts to explore the chemical reactivity of ionic plastic crystals. As a result, several salts led to the formation of cubane-type tetranuclear complexes upon UV photoirradiation in the ionic plastic crystal phase. In contrast, UV photoirradiation in the crystalline phase exhibited significantly lower photoreactivity.

Keywords : Ruthenium Complexes, Phase Transitions, Plastic Crystals, Photoreaction

近年、固体電解質等への応用の観点から、柔粘性イオン結晶 (IPC)が注目されている。IPC相は固液中間相の一種であり、構成分子は結晶内で激しく回転運動を起こしている。そのため固相反応にも適すると予想されるが、それらの化学反応性は未開拓である。

当研究室では、カチオン性サンドイッチ型Ru錯体を含む有機金属IPCを多数開発してきたが、多くは高温でのみIPC相を示す。ところが発表者らの研究で、いくつかの塩が室温以下でIPC相を発現することが見つかった ([1]X; **Fig. 1**)¹⁾。そこで本研究では、これらの塩の光反応性を検討した。室温でIPC相を持つ [1]BF(CN)₃ (*T*_c = 276.8 K)に20 °CでUV光照射を行うと、キューバン型四核錯体に転換した (**Fig. 2**)。¹H NMRで求めた反応率は24時間で63%であり、光生成物の構造は、再結晶後のX線構造解析によって確認した。一方、室温でIPC相を持たない[1]BMe(CN)₃ (*T*_c = 378.2 K)では、同様に光照射した場合の反応率は11%であった。この結果は、IPC相における高い分子運動性が化学反応性に寄与していることを示している。

1) 井上亮汰, 小篠遥, 持田智行, 第14回イオン液体討論会 2BO07 (2024).

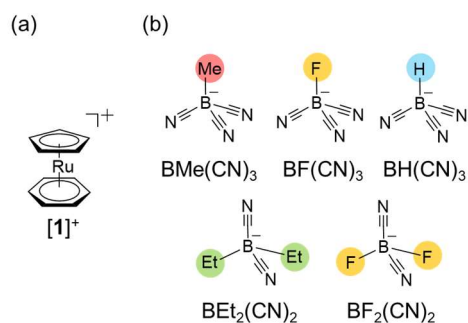


Fig. 1. Structural formulae of the (a) cation and (b) anions used in this study.

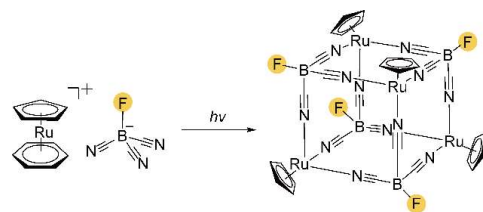


Fig. 2. Photoreaction of [1]BF(CN)₃.

ポリシアノアニオンを含むオニウム塩の相挙動：イオン液体と柔粘性結晶

(神戸大院理¹・神戸大先端膜工学セ²) ○中園 陽介¹・持田智行^{1,2}

Thermal Properties of Onium Salts Containing Polycyano Anions: Ionic Liquids and Plastic Crystals (¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University, ²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University) ○Yosuke Nakazono,¹ Tomoyuki Mochida^{1,2}

In this study, quaternary ammonium salts with $C(CN)_3$ or $B(CN)_4$ anions were synthesized to investigate the influence of anion shape on their phase behavior. Among the six salts synthesized, two of the three $C(CN)_3$ salts formed ionic liquids, whereas all three $B(CN)_4$ salts exhibited an ionic plastic crystal phase. Additionally, salts with larger cations were found to have lower melting points. These results demonstrate significant differences in phase behavior that are dependent on the anion.

Keywords : *Ionic Plastic Crystals; Polycyano Anions; Thermal Properties; Ionic Liquids; Quaternary Ammonium Salts*

イオン液体の多くはオニウム塩だが、構成分子が球状に近いオニウム塩は、固液中間相の一つである柔粘性イオン結晶 (IPC)相を示す場合がある。

本研究では、オニウム塩の相挙動に対するアニオン形状の効果の検討を目的として、平面状の $C(CN)_3$ または四面体型の $B(CN)_4$ をアニオンとする四級アンモニウム塩を合成した (Fig. 1, 1a–3b)。得られた塩のうち、3a は高融点固体だったが、1a および 2a は融点がそれぞれ 1 °C および 40 °C のイオン液体だった。一方、1b–3b はいずれも IPC 相を示し、IPC 相への転移温度はそれぞれ 105 °C、28 °C、および 85 °C だった (Fig. 2)。このように、アニオンに依存した顕著な相挙動の違いが観測された。いずれの塩の場合もカチオンが大きいほど低融点となった。熱安定性は $C(CN)_3$ 塩より $B(CN)_4$ 塩の方が高かった。さらに、IPC 相の構造を粉末 X 線回折により検討した。

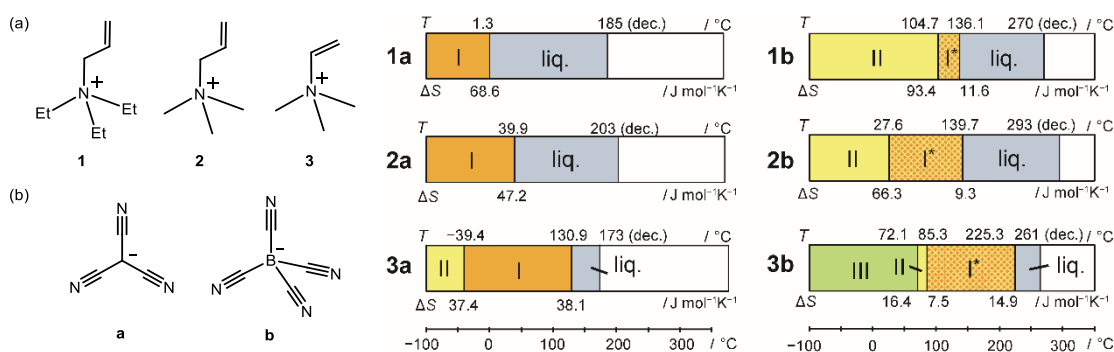


Fig. 1 Structure formulae of (a) cations and (b) anions used in this study.

Fig. 2 Phase sequences of 1a–3b. The asterisks represent plastic crystal phases.

ハーフサンドイッチ型Ru錯体をカチオンとする柔粘性イオン結晶の合成と熱的性質

(神戸大院理¹・神戸大先端膜工学セ²) ○井尻 草太¹・井上 亮汰¹・持田 智行^{1,2}

Synthesis and Thermal Properties of Ionic Plastic Crystals Containing Cationic Half-Sandwich Ru Complexes (¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University) ○Sota Ijiri¹, Ryota Inoue¹, Tomoyuki Mochida^{1,2}

Our laboratory has developed ionic plastic crystals containing half-sandwich complexes. In this study, we synthesized salts composed of a simple cationic half-sandwich Ru complex and various anions, and investigated their thermal properties and crystal structures. The CPFSA salt underwent a phase transition to an ionic plastic crystal phase at around room temperature.

Keywords : Ruthenium complexes; Plastic crystals; Phase transitions; Crystal structures

柔粘性イオン結晶 (IPC) とは、球形に近い分子が示す固液中間相である。IPCの多くは四級アンモニウム塩だが、最近当研究室では、ハーフサンドイッチ型錯体をカチオンとするIPCを開発した¹⁾。ハーフサンドイッチ型錯体は種々の機能性を有する点で興味を持たれるが、IPC相を発現する例は少ない。

本研究では、ハーフサンドイッチ型錯体における分子形状とIPC相発現の相関を調べるため、比較対称性の高いPMe₃配位ハーフサンドイッチ型Ru錯体と種々のアニオンからなる塩を合成した ([1]⁺X; **Fig. 1**)。これらの熱的性質および構造について検討した結果、CPFSA塩が300 KでIPC相に転移することが分かった。この転移温度は、以前当研究室で報告されたハーフサンドイッチ型錯体からなるIPC (*T*_c = 327–364 K)¹⁾より低い。また、多くの塩は2段階の固相転移を示したが、FSA塩では5段階もの相転移が観測された。いずれの塩も分解温度は500 K以上であり、高い熱安定性を示した。

1) R. Inoue, R. Sumitani, H. Honda, D. Kuwahara, Z. L. Goo, K. Sugimoto, T. Mochida, *Inorg. Chem.*, **63**, 14770–14778 (2024).

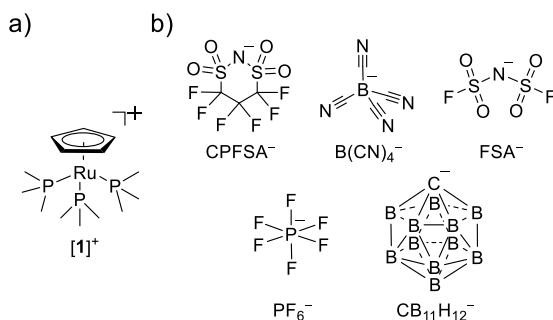


Fig. 1. Structural formulae of the (a) cation and (b) anions used in this study.

アニオン性スピנקロスオーバー鉄(III)錯体の分子間相互作用と転移挙動の相関

(神戸大院理¹・神戸大研究基盤セ²・神戸大分子フォト³) ○広田 舞¹・櫻井 敬博²・太田 仁³・高橋 一志¹

The correlation between intermolecular interactions and transition behaviors in anionic spin crossover iron(III) complexes (¹*Graduate School of Science, Kobe University*, ²*Research Facility Center for Science and Technology, Kobe University*, ³*Molecular Photoscience Research Center, Kobe University*) ○Mai Hirota¹, Takahiro Sakurai², Hitoshi Ohta³, Kazuyuki Takahashi¹

We reported that anionic iron(III) complexes with halogen-substituted ligands **1-F**, **1-Cl**, and **1-Br** exhibit spin crossover (SCO)¹. In this study, we report the crystal structures and properties of a new polymorph β -**1-Br** and an iodine-substituted complex **1-I**. Crystal structure analysis and magnetic susceptibility measurements revealed that β -**1-Br** is isostructural to **1-F** and **1-Cl** and exhibits SCO with rotational motion of cations and ligands. On the other hand, **1-I** showed an incomplete SCO. The topological analysis of electron density distributions revealed the presence of X $\cdots$ X halogen bonds, C-H $\cdots$ X, C-H $\cdots$ N, C-H $\cdots$ O hydrogen bonds, and C-H $\cdots$ π interactions, which are suggested to be responsible for the cooperative SCO transition in β -**1-Br**².

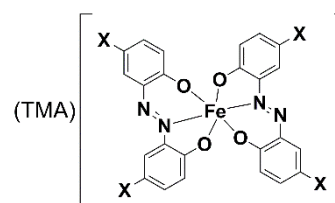
Keywords : spin crossover, iron(III) complex, anionic complex, intermolecular interaction, cooperativity

ハロゲン置換配位子からなるアニオン性鉄(III)錯体 **1-F**, **1-Cl**, **1-Br** (Fig. 1) がスピנקロスオーバー(SCO)を示すことを昨年報告した¹⁾。今回、その多形 β -**1-Br**とヨード置換体 **1-I** を新規に合成し、それらの結晶構造解析と性質について調べたので報告する。

結晶構造解析と磁化測定から、 β -**1-Br** は **1-F** と **1-Cl** と同形であり、カチオンと配位子の回転運動を伴う協同的 SCO を示すことがわかった。このアニオン性 SCO 錯体誘導体として初めての例である。一方、**1-I** は不完全な SCO を示すことがわかった。すべての錯体において、クーロン斥力があるにもかかわらず、錯アニオン間に短い分子間接触が見られた。分子軌道法により得られた電子密度分布解析から X $\cdots$ X ハロゲン結合、C-H $\cdots$ X、C-H $\cdots$ N、C-H $\cdots$ O 水素結合、C-H $\cdots$ π 相互作用の存在が明らかになり、これらが β -**1-Br** の協同的 SCO 転移を引き起こしているものと考えられる²⁾。

1) 広田ら、日本化学会第 104 春季年会、A1441-3pm-04

2) M. Hitrota *et al.*, *Molecules*, **2024**, 29, 5473.



1-F : X = F **1-Cl** : X = Cl

1-Br : X = Br **1-I** : X = I

Fig. 1 錯体の分子構造

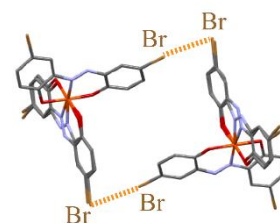


Fig. 2 **1-Br** のハロゲン相互作用