

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

📅 Fri. Mar 28, 2025 1:00 PM - 3:10 PM JST | Fri. Mar 28, 2025 4:00 AM - 6:10 AM UTC 🏢 [C]C303(C303, Bldg. 2, Area 2 [3F])

[[C]C303-3pm] 04. Physical Chemistry -Properties-

Chair: Tokutaro Komatsu, Motohiro Mizuno

🇯🇵 Japanese

1:00 PM - 1:20 PM JST | 4:00 AM - 4:20 AM UTC

[[C]C303-3pm-01]

Properties of solidified organic solvents and their application to cryo-electron microscopy

○Satoshi Okada¹ (1. Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology)

🇯🇵 Japanese

1:20 PM - 1:40 PM JST | 4:20 AM - 4:40 AM UTC

[[C]C303-3pm-02]

Development of the analytical method for the solvation structure of the organic electrolytes by ATR-far UV

○Nami Ueno¹, ICHIRO TANABE¹ (1. College of Science, Rikkyo University)

🇯🇵 Japanese

1:40 PM - 2:00 PM JST | 4:40 AM - 5:00 AM UTC

[[C]C303-3pm-03]

Development of under-gas solid-state NMR methods and their application to porous materials

○Takuya Kurihara¹, Munehiro Inukai², Motohiro Mizuno¹ (1. Kanazawa University, 2. Tokushima University)

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

Break

🇬🇧 English

2:10 PM - 2:30 PM JST | 5:10 AM - 5:30 AM UTC

[[C]C303-3pm-04]

XAS Measurements and Simulations for Aqueous Solutions of Organic Compounds

○Haoran Xu¹, Takehiko Sasaki¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo)

🇯🇵 Japanese

2:30 PM - 2:50 PM JST | 5:30 AM - 5:50 AM UTC

[[C]C303-3pm-05]

Investigation of Electron-Phonon Interactions in Porous Graphene Using a Transistor Device and Raman Spectroscopy

○Hayato Sueyoshi¹, Yoichi Tanabe², Samuel Jeong¹, Yoshikazu Ito¹ (1. University of Tsukuba, 2. Okayama University of Science)

🇯🇵 Japanese

2:50 PM - 3:10 PM JST | 5:50 AM - 6:10 AM UTC

[[C]C303-3pm-06]

Stability and Phonon Spectrum of Polyacene Crystal

○Tokutaro Komatsu¹ (1. Nihon University)

有機溶媒の固体物性とクライオ電子顕微鏡への応用

(海洋機構¹) ○岡田 賢¹

Properties of solidified organic solvents and their application to cryo-electron microscopy (¹*Institute for Extra-cutting-edge Science and Technology Avant-garde Research (X-star), Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology*) ○Satoshi Okada¹

Physical properties of organic solvents are one of the most fundamental data in chemistry that governs dissolution and dispersion. The relationship between nanostructure and property are of interest of dispersion systems such as fuel cells, inks, and pharmaceuticals. Cryo-electron microscopy (cryo-EM) is one of the methods to observe snapshots of the dispersed state, which was developed for aqueous systems. Amorphous freezing of water and keeping the amorphous phase are the keys of the cryo-EM imaging. However, when expanding cryo-EM to organic solvents, the lack of their solid-state properties hampers the imaging and image interpretation.

Here I report the triple point, crystallinity, and sublimation rate of organic solvents by theoretical extrapolation of phase diagram and measurement. Triple point pressure determines the possibility of solvent sublimation and was calculated by extrapolating liquid vapor pressure to its melting point. Density was measured using a pycnometer in liquid nitrogen, and its deviation from the extrapolated liquid density implies the amorphousness. The sublimation rate was calculated from the sublimation enthalpy and the extrapolated density, and the value matched with that measured by cryo-EM movies. Scope and limitations of the organic solvents in solid state were deduced from the calculated/ measured properties.

Keywords : *Cryo-electron microscopy; Sublimation; Organic solvent; Phase diagram*

有機溶媒物性は化学反応の基礎であり、分子の溶解や粒子の分散特性を支配する。分散系は、燃料電池やインク等で幅広く応用され、液中のミクロな分散構造と物性の相関が研究されている。クライオ電子顕微鏡はミクロ分散構造を観察する一つの手法であり、無氷晶凍結状態を維持することで生物等の水系試料の観察が行える。しかし、クライオ電顕を有機溶媒分散系に応用しようとする、有機溶媒の固体物性の多くが未知なため、観察可否やアーティファクトの有無などが不明という問題があった。

本研究では、クライオ電顕に関わる有機溶媒の固体物性として三重点、凍結状態、昇華速度を挙げ、それぞれ計算ないし実測に基づき推定した。75種の溶媒に対し温度—圧力相図と昇華速度—温度図を計算し、クライオ電顕動画から測定した5種の溶媒の昇華速度と比較して計算値が概ね正しいことを確認した。また、50種の有機溶媒に対し、液体窒素に滴下した際の固相密度を測定し、液相密度の外挿との比較により結晶性を推定した。その結果、構造可視化に使われる昇華エッチングが使えないアルコール類等の存在、1日以上かかる長距離輸送に不適当な溶媒、固体密度が液体密度より最大30%程度増加することに由来する微細構造の発生などを見出した。本研究は一般の有機液体の長期保存についても拡張可能であり、混合系の場合はさらに凍結要件が厳しくなる。本研究は科研費23K13211の支援を受けた。

ATR-Far UV を用いた有機溶媒電解質の溶媒和構造分析手法の開発

(立教大理¹) ○上野 那美¹・田邊 一郎¹

Development of the analytical method for the solvation structure of the organic electrolytes by ATR-far UV (¹College of Science, Rikkyo University) ○Nami Ueno,¹ Ichiro Tanabe,¹

The electrolyte is a critical component that predominantly influences the performance of lithium-ion batteries. The solvation structure within the electrolyte, which consists of solvent molecules and anions, plays a pivotal role in determining its functionality. Most important is the coordination number of solvent molecules and the location of anions around the lithium-ion. This research aims to establish an analytical method to investigate changes in the solvation structure induced by the stimulation like Li salt concentration, employing electronic transition analysis. Specifically, this study elucidates the mechanisms underlying the variations in the absorption spectra of organic solvents in the carbonate series within the far-ultraviolet (Far-UV) region, as measured using attenuated total reflectance far-ultraviolet (ATR-FUV) spectroscopy.

Keywords : ATR far-ultraviolet spectroscopy, organic electrolyte, solvation structure, electronic states, surface analysis

Li⁺電池における電解質選択は電池性能を左右する重要な要素である。特に電極において安定な固体電解質界面形成が重要である。SEI の形成において支配的要因となるのは電極近傍における電解質の構造である。つまり Li⁺に対する溶媒の配位数やアニオンの相対位置等の溶媒和構造を理解することが重要である。本研究は溶媒やアニオン由来の電子遷移を直接観測可能である減衰全反射遠紫外分光(ATR-FUV)法を用いることで Li 塩濃度等による溶媒和構造の変化を電子吸収スペクトルの解析から明らかにすることを目的とする。図 1 に示すように代表的な溶媒である EC, DMC において溶媒和の形成に伴い生じるピークシフトが反対方向に生じることが明らかとなった。発表では量子化学計算をベースに、これらの要因についても報告を行う。

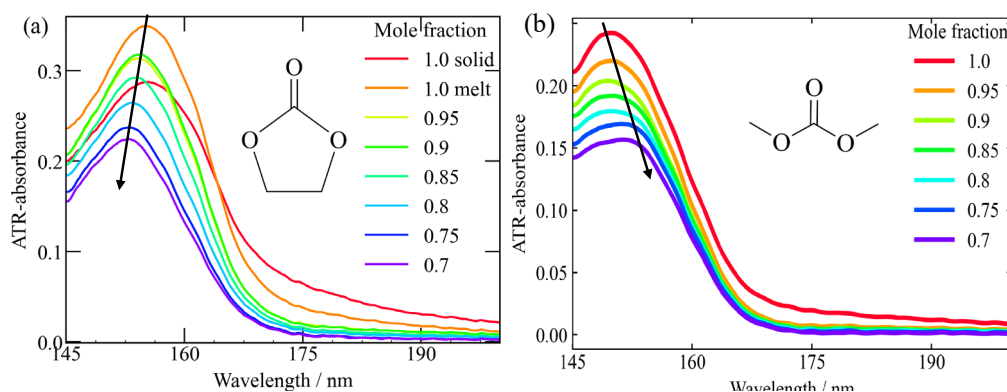


Fig. 1 ATR-FUV スペクトルにおける(a) Ethylene carbonate、(b) Dimethyl carbonate 溶媒と LiBF₄ からなる電解質の LiBF₄ 濃度依存性

ガス雰囲気下固体 NMR 法の開発と多孔性材料への応用

(金沢大院自然¹・徳島大院理工²) ○栗原 拓也¹・犬飼 宗弘²・水野 元博¹

Development of under-gas solid-state NMR methods and their application to porous materials (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ²Graduate School of Technology, Industrial and Social Science, Tokushima University) ○Takuya Kurihara,¹ Muhehiro Inukai,² Motohiro Mizuno¹

Understanding gas-sorption and -separation mechanisms of porous materials is essential for developing materials with good gas separation capability. Dynamics of gas molecules in pores, such as fluctuation, adsorption-site-to-site hopping, and diffusion, are related to pore structures, host-guest interactions, and gas separation performance. We have developed under-gas solid-state NMR methods for investigating adsorbed gas dynamics in porous materials and gas adsorption mechanisms. We utilized them to porous metal-organic frameworks (MOFs) and revealed CO₂ diffusional motion correlated with MOF ligand dynamics, mixture-gas separation mechanism, and CO₂-loaded MOF structures.

Keywords: Solid-state NMR; Gas sorption; Metal-organic frameworks

温室効果ガスの分離回収に向け、多孔性材料の開発や応用研究が盛んに行われている。高いガス分離能を示す材料の開発においては、既存の材料のガス吸着および分離メカニズムを理解することで、効率的な材料の設計や探索が可能となる。これまで、X線および中性子回折法による吸着ガス分子も含めた結晶構造解析や、計算科学手法による吸着部位および吸着に関わるエネルギーの解析などが行われている。これらはガス分子の静的な吸着状態を明らかにするが、一方で非平衡～平衡への吸着過程や細孔内でのガス分子の拡散といった動的な側面も吸着現象の理解には重要である。そこで我々は、分子運動や分子間相互作用を解析することができる固体 NMR 分光法を多孔性材料に適用すべく、ガス雰囲気下固体 NMR 装置の開発に取り組んでいる。これまで、ガス雰囲気下で固体高分解能 NMR を実施する装置¹や、NMR 磁場中で試料にガス圧を印加可能な固体 NMR プローブを作製した。

また、開発した装置を用いて多孔性材料、特に金属-有機構造体 (MOF) に対して実際にガス雰囲気下固体 NMR 測定を行っている。これまでに細孔内におけるガス分子の拡散挙動に対する MOF 配位子の分子運動の影響の観測²や、混合ガス吸着過程の追跡、吸着ガス分子の運動をプローブとした MOF のガス吸着状態の解析³に成功している。本発表ではこれまでの成果を中心に、開発した装置群の詳細やガス雰囲気下 NMR により解析できることについて報告する。

1) M. Inukai, T. Kurihara, Y. Noda, W. Jiang, K. Takegoshi, N. Ogiwara, H. Kitagawa, K. Nakamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 14465.

2) T. Kurihara, M. Inukai, M. Mizuno, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 7023.

3) T. Kurihara, Y. Souri, M. Inukai, M. Mizuno, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 5074.

XAS Measurements and Simulations for Aqueous Solutions of Organic Compounds

(¹Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo) ○Haoran Xu,¹ Takehiko Sasaki¹

Keywords: X-ray absorption spectroscopy; Aqueous solution; Ionic liquid; Metal acetate

Soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) is an effective method to study local structures around excited atoms in liquid samples. In this study, N K-edge and C K-edge XAS measurements were conducted for liquid samples at BL3U at UVSOR and BL7A at PF using an apparatus developed by Nagasaka et al. [¹]. A liquid sample cell equipped with a Si₃N₄ (SiC) membrane was used, and the thickness of the liquid layer was controlled by the He gas pressure surrounding the cell. The N-K edge XAS spectra for aqueous solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EmimCl) at concentrations of 0.20 M and 0.10 M are shown in Figure 1. A clear peak at 401.0 eV was observed. This peak was found to be characteristic of the nitrogen atoms in imidazolium, independent of the concentration or substituents. Additionally, N-K edge XAS spectra for other related nitrogen-containing molecules were measured, revealing that the peak position is dependent on the charge of the nitrogen atom.

For the analysis of obtained spectra, advanced theoretical calculations of the XAS spectra have been carried out using the finite differences method near-edge structure (FDMNES) program starting from the optimized structures of isolated molecules (B3LYP/6 -31G) using Gaussian 16. The simulation spectra of isolated EmimCl are shown in Figure 2. The results can fit the characteristic peaks of experimental data and the π^* , σ^* peaks of absorbing atoms and energy shifts are discussed.

1) Nagasaka, Masanari, et al., *J. Electrosc. Relat. Phenom.* **2010**, 177, 130.

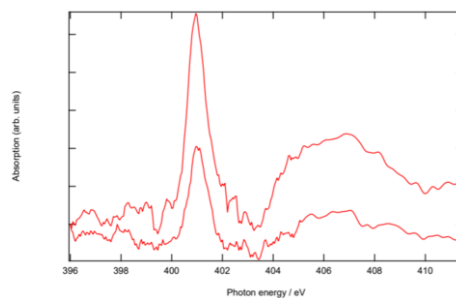


Fig. 1. N-K XAS spectra measured for EmimCl aqueous solutions (Upper 0.20 M, Lower 0.10 M)

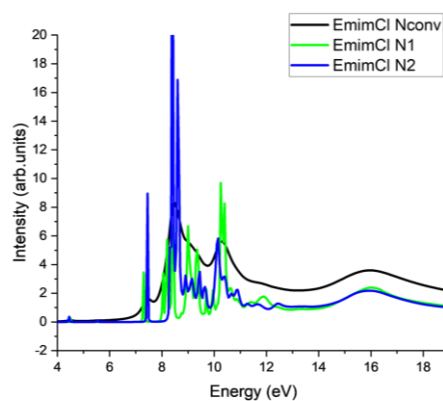


Fig. 2. N-K XAS simulation spectra for isolated EmimCl. Blue/Green curve: spectrum of each N atom. Black curve: convolution spectrum.

トランジスタとラマン分光測定を組み合わせた多孔質グラフェンの電子-フォノン相互作用の解明

(筑波大学大学院理工情報生命学術院¹・岡山理科大学理学部²・筑波大学数理物質系³) ○末吉 隼¹・田邊 洋一²・鄭 サムエル³・伊藤 良一³

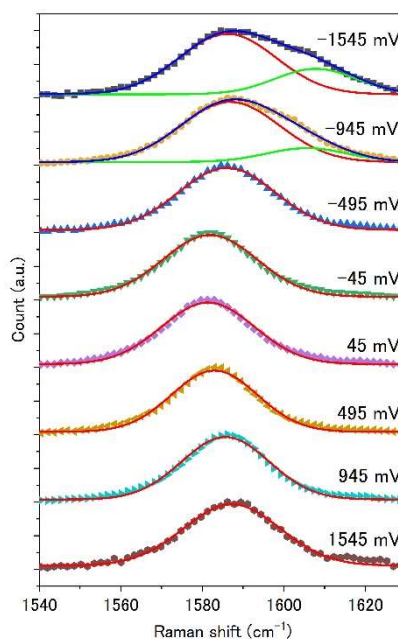
Investigation of Electron-Phonon Interactions in Porous Graphene Using a Transistor Device and Raman Spectroscopy (¹Graduate School of Science and Technology, Tsukuba University, ²Faculty of Science, Okayama University of Science, ³Institute of Pure and Applied Sciences, Tsukuba University) ○Hayato Sueyoshi¹, Yoichi Tanabe², Jeong Samuel³, Yoshikazu Ito³

In bilayer graphene, the spatial inversion symmetry can be broken due to the difference in potential energy between the upper and lower graphene layer, and the E_u phonon mode, which is originally Raman-inactive, becomes Raman-active. This breaking of spatial inversion symmetry is also an inherent property of graphene with a curved lattice; however, this phenomenon has not been observed using systematic carrier doping through transistor devices. An electric double-layer transistor was fabricated by filling ionic liquid gels into the porous graphene obtained via chemical vapor deposition and Raman spectroscopy measurements were performed simultaneously with carrier doping into the porous graphene. The analysis of the G-band in the spectra revealed a peak splitting caused by the emergence of E_u phonon modes. In this presentation, we will report changes of the graphene transistor in the Raman spectra in response to carrier doping on the graphene's curved surface.

Keywords : graphene; phonon; Raman spectroscopy; transistor; Spatial inversion symmetry

2層グラフェンでは上層と下層のポテンシャルの違いにより空間反転対称性が破れる可能性があり、本来ラマン不活性である E_u モードのフォノンがラマン活性となる¹⁾。この空間反転対称性の破れは曲面構造を持つグラフェンが本質的に持つ性質であるが、それをトランジスタによるキャリアドーピングを用いて系統的に観察した研究はない。そこで、化学気相蒸着法によって得た多孔質グラフェン内部にイオン液体ゲルを充填して電気2重層トランジスタを作製し、キャリアドーピングと同時ラマン分光測定を行った。得られたスペクトルのGバンドを解析した結果、 E_u モードフォノンの出現によるピークの分裂が確認された。本発表では、曲面を豊富に持つ多孔質グラフェンを用いたトランジスタに着目し、グラフェン曲面へのキャリアドーピングに対するラマンスペクトルの変化について報告する。

1) Observation of Distinct Electron-Phonon Couplings in Gated Bilayer Graphene, L. M. Malard, et al., Phys. Rev. Lett. **2008**, *101*, 257401.



ポリアセン結晶の格子振動計算と安定性に関する考察

(日大医) ○小松徳太郎

Stability and Phonon Spectrum of Polyacene Crystal (School of Medicine, Nihon University)

○Komatsu, Tokutaro

The prediction that polyacene (PA) may be a 1000 K - class superconductor¹⁾ has attracted many theoretical chemists.²⁾ As successful synthesis of PA has been reported in 2023³⁾, PA-based organic conductor / superconductor becomes much realistic. DFT calculations gave a stable structure that has the band dispersion and the density of states shown in Fig. 1. The one-dimensional electronic structure may have Peierls instability resulting in metal-insulator transition. To elucidate the concern, the stability of the crystal structure was studied by phonon calculation.

Keywords : Polyacene; Phonon Calculation; Peierls Instability

ポリアセン(PA)は、1000 K オーダーの高い超伝導転移温度を示すとの予想が出されたことをきっかけに¹⁾、精力的に理論的研究が行われてきた²⁾。2023 年に多孔質配位高分子を用いた合成法が報告され³⁾、有機導体／超伝導体としての PA の利用が視野に入ってきた。結晶状態の安定構造と電子構造を密度汎関数法により調べたところ、図 1 のようなバンド構造が得られた。フェルミ準位付近のエネルギーバンドはポリアセンの LUMO と HOMO で構成されており、ポリアセンの重合方向以外にほとんど分散を持たない一次元的なバンド構造になっている。一次元電子構造に起因するパイエルス不安定性により絶縁化することが懸念されるため、フォノンスペクトルを計算し、結晶構造の安定性を調べた。

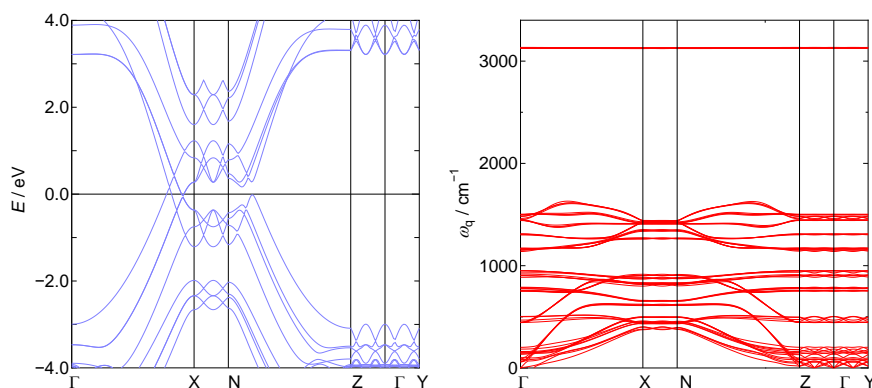


図 1 : ポリアセン結晶のバンド構造 (左) とフォノン分散。

- 1) S. Kivelson *et al*, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 7236.
- 2) A. Mishima *et al.*, *Synt. Met.* **1985**, 11, 75., Y. Otsuka *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2009**, 78, 024713., G. Karakostas *et al.*, *Phys. Rev. B* **2013**.
- 3) T. Kitao *et al.*, *Nat. Synth.* **2023**, 2, 848.