

2025年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號	030019
參展科別	化學
作品名稱	含鐵、鎳之過渡金屬錯合物相變材料研究暨應用研析
就讀學校	臺中市私立立人高級中學
指導教師	黃昱捷
作者姓名	何旻修
關鍵詞	<u>過渡金屬相變錯合物、X 光繞射、分子開關裝置</u>

作者簡介



壹、 作者簡介：何旻修

一、 人格特質：誠摯堅毅

因個人發展關係，從小必須加倍學習溝通才能通透事理並從挫折中摸索出「天行健，君子以自強不息」的剛毅精神，深信「天，終究會亮」。

二、 經歷：化學是驚嘆

熱愛數學，卻因一場颱風走入化學。從無知變已知、到探索未知，有無數個驚嘆號與一個領航員：布拉格定律。

2025 台灣國際科學展覽會 研究報告

科 別：化學科

組 別：高級中等學校組

作品名稱：含鐵、鎳之過渡金屬錯合物相變材料研究暨應用研析

關 鍵 詞：過渡金屬相變錯合物、X 光繞射、分子開關裝置

編 號：

摘要

量子運算發展日新月異，人類對上網溝通保密的需要與日俱增。市場已有量子資訊加解密所需的金鑰分配系統(QKD)搭配機密資料保險庫(Archive)。然實體金鑰因其安全性，不可或缺。本文探討以製備含鐵、鎳過渡金屬錯合物，利用含 X 光繞射儀等設備檢測、分析其結構與相變。並研析將該錯合物作為分子開關裝置，導入半導體製程，應用於研發上述金鑰之可行性。

Abstract

Quantum computing is fueling networking secrecy need daily. Market has QKD (Quantum Key Distribution) system with archive, yet physical cryptography key. We show built of transition metal complexes of iron, nickel, test of structure and phase transition by X-ray diffractometer, probe of chip process feasibility as molecular switch for the said key.

壹、前言

本文說明如何合成、解析鐵、鎳過渡金屬相變錯合物，比較、探討其特色，並研析該材料如何應用於資料保險庫所需實體金鑰的可行性。

一、研究動機

(一) 緣起

在某一次化學課程，老師介紹過渡金屬元素，和 d 軌域的電子容易移轉、得失有關。上網查詢發現過渡金屬元素會有相變現象，所以進行以下研究。

(二) 探討過渡金屬元素形成過渡金屬錯合物、產生相變

選修化學課本中談到的物質構造與反應速率，提及原子軌域、電子組態、元素性質的週期性等，說明過渡金屬元素在不同軌域的電子移轉，形成過渡金屬錯合物。再查詢發現晶體場 (CFT) 理論中常出現的關鍵字，例如：配位化學、晶場穩定化能 (CFSE)、協同效應、d 軌域、 t_{2g} 軌域、高/低自旋等，從中對相變原因一窺堂奧。

(三) 探討過渡金屬錯合物的應用與相變

查閱文獻時，最常出現跟過渡金屬錯合物應用相關之關鍵字為：分子開關裝置、儲存裝置、LIESST（光誘導激態捕捉效應）、有機半導體等。從 LIESST 的說明中，提到會利用電子自旋交叉錯合物之高自旋、低自旋產生的相變。換言之，相變具有功能。

(四) 研究動機衍生之命題假設與探討

1. 過渡金屬錯合物能否製備？如何製備？
2. 過渡金屬錯合物相變現象如何驗證？
3. 過渡金屬錯合物導入半導體製程化可行性？
4. 未來若能導入半導體製程，應用在金鑰之概念為何？

二、研究目的

承以上命題，區分材料科學研析(藍色區)與前期應用研析(橙色區)，展開研究目的如表一。

研究動機衍生	命題1	命題2	命題3	命題4
	1.過渡金屬錯合物能否製備？如何製備？	2.過渡金屬錯合物相變現象如何驗證？	3.過渡金屬錯合物導入半導體製程可行性？	4.未來若能導入半導體製程金鑰之概念為何？
研究定位	材料科學研析	材料科學研析	前期應用研析	前期應用研析
研究方針	實驗研究	實驗研究	文獻研究	文獻研究
研究目的展開	(一)分別合成並製備含鐵、鎳之過渡金屬錯合物，並確認其性質	(二)檢測製備之樣本是否產生相變，並以X光繞射儀等設備確認材料結構	(三)過渡金屬錯合物半導體製程文獻研究	(四)量子運算加解密概念研究 (五)材料應用於金鑰前期研究

表一、研究目的展開一覽表(來源:作者繪製)

貳、研究方法或過程

依研究目的展開，首先詳列研究器材與設備，並整理研究方法、研究過程如下表二。

研究目的展開	研 究 方 法	研 究 過 程
(一)分別合成並製備含鐵、鎳之過渡金屬錯合物，並確認其性質 (二)檢測製備之樣本是否產生相變，並以X光繞射儀等設備確認材料結構	樣品一 實驗流程、實驗步驟	實驗一： $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})(\text{MeOH})_2 \cdot (\text{bipy})]_n$ (樣品一) 一維樣品合成
	樣品二 實驗流程、實驗步驟	實驗二： $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (樣品二) 一維樣品合成
	樣品三 實驗流程、實驗步驟	實驗三： $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2 \cdot 2\text{MeOH}]_n$ (樣品三) 二維樣品合成
(三)過渡金屬錯合物半導體製程文獻研究	歸納整理	分析文獻
(四)量子運算加解密概念研究	歸納整理	分析文獻
(五)材料應用於金鑰前期研究	歸納整理	分析文獻

表二、研究方法、研究過程一覽表(來源:作者繪製)

一、研究器材與設備

(一) 器材 (如表三)

編號	品名描述	編號	品名描述
1	電子天秤	9	微量離心管
2	刮勺	10	洗滌瓶
3	玻璃樣本瓶	11	去離子水
4	攪拌子	12	布氏漏斗
5	滴管	13	布氏燒瓶
6	微量吸管	14	濾紙
7	微量吸管尖	15	漏斗
8	微量多孔盤	16	研鉢及杵

表三、實驗器材列表(來源:作者繪製)

(二) 藥品(如表四)

編號	藥品名稱	化學式
1	硫酸鐵七水合物	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
2	硫酸鎳六水合物	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3	四氫硼酸鐵六水合物	$\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4	硫氰酸鉀	KSCN
5	4,4'-聯吡啶	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
6	4-氨基-4H-1,2,4-三唑	4H-1,2,4-triazole
7	甲醇	CH_3OH
8	乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
9	丙酮	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

表四、實驗藥品列表(來源:作者繪製)

(三) 研究儀器設備(以下 8 張照片來源:如附件五之一所示實驗室照片)



1. 紅外線光譜儀



2. 粉末 X 光繞射機



3. 熱重分析儀



4. 真空加熱烘箱



5. 離心機



6. 熱示差掃描卡量計



7. 加熱攪拌器



8. 分光光度計

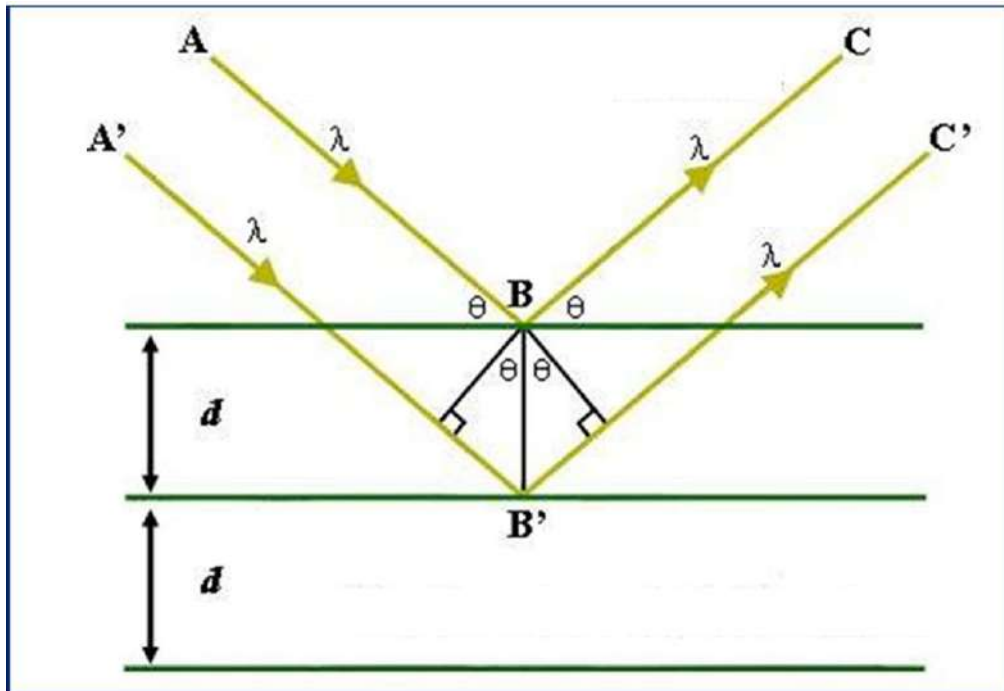
(四) 儀器量測原理簡介

1.X 光繞射儀器 (X-ray diffractometers)

X 光是一種電磁波，其波長範圍位於 0.01~10 奈米之間，利用其波長和原子大小相近的特性，當 X 光穿透樣品時，會和原子中的電子相互作用產生散射。一旦 X 光

在一個有序的環境下(比如晶體)散射，就會產生建設性以及破壞性干涉，是為 X 光的繞射現象。

當 X 光以角度 θ 撞擊晶體表面時，部分光束被表面上的原子層反射。而沒有被反射的部分則是穿透到第二層原子層，接下來再有部分光束被反射，剩下沒被反射的光束則是繼續穿透至第三層，以此類推。這種晶體間隔規則的累積效應是光束的反射，可以用布拉格繞射定律解釋，如下圖：



圖一：布拉格繞射定律示意圖(來源:參考文獻九)

圖中以 d 表示原子層間距， λ 為 X 光波長，若 X 光以角度 θ 撞擊表面，可以發現每往下一層の入射光及反射光都會比前一層各多出 $d \sin \theta$ 的距離。而若是這段距離等於整數倍的波長，反射將會位於相同的相位上，而這也就形成了布拉格方程式：

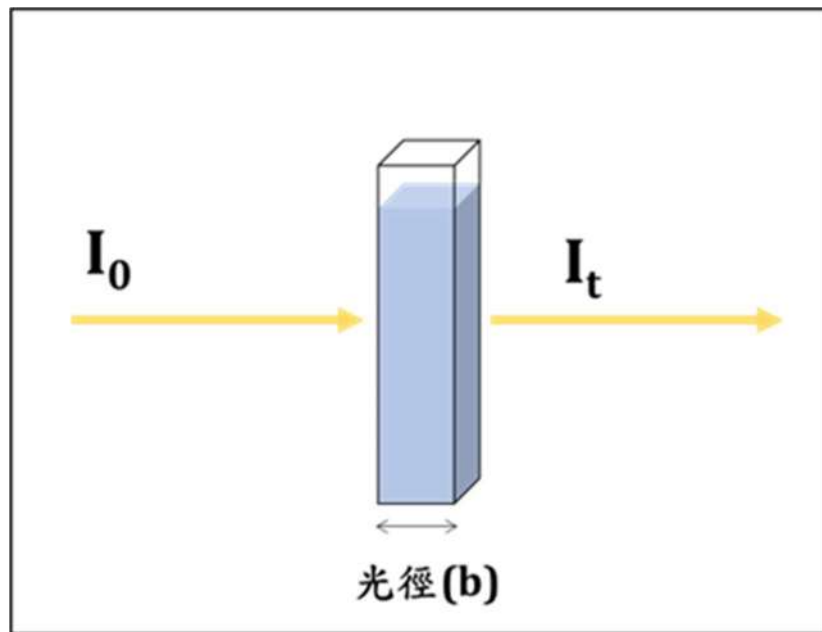
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n \text{ 為正整數})$$

只有在入射角滿足布拉格方程式的情況下，X 光才會從晶體中反射出來，否則皆為破壞性干涉，不會產生訊號。

2. UV-Vis 紫外/可見分光光譜儀 (Ultraviolet/Visible Spectrophotometer (UV-VIS))

當分子中的電子接受紫外/可見光區域的電磁波照射時，分子中有電子的移動，各原子間的振動，以及分子作為整體的轉動，這三種不同的運動狀態都對應一定的

能階。光和物質相互作用時，分子中電子能階、振動能階和轉動能階產生變化，使分子對光產生了吸收、發射或散射，從而得到分子光譜。分子從外界吸收光能，從基態躍遷到激發態，把被吸收的輻射強度按波長順序記錄後，產生了具有特徵性的帶狀光譜。而比爾-朗柏定律解釋了光的吸收度，並且透過此定律可以進行物質的結構分析。比爾-朗柏定律說明如圖二：



圖二：光通過樣品吸收度示意圖(來源:參考文獻十六)

當一平行單色光束照射溶液時，一部分光會被溶液吸收，另一部分被介面反射，其餘的光則穿透過溶液。將穿透光強度(I_t)與入射光強度(I_0)的比值 I_t / I_0 稱為穿透率(以 T 表示)。溶液對光的吸收程度常用吸收度 A 表示。而在圖中可以看到光的路徑長為 b ，而未知溶液濃度假設為 c ，即能得到式子如下：

$$A = \epsilon \times b \times c$$

而 ϵ 稱為莫耳消光係數 (extinction coefficient or absorptivity)，和樣品在特定波長下的吸光能力有關，而物質對於不同波長的光有不同的吸收度，因此莫耳消光係數會因波長而異。

3.紅外光譜術 (Infrared Spectroscopy)

當分子吸收紅外光時，是利用分子在自然環境下振動或是旋轉產生偶極矩，使電場能夠和分子相互作用進而產生訊號。可以將分子的鍵結想像成是彈簧，當分子振動時會發生如伸展(stretching)，彎曲(bending)的振動方式。紅外光譜儀測量樣品在吸收不同頻率的穿透度，也就是紅外吸收光譜。每個信號在頻譜上的位置可以以對應的波數來表示，也就是光的頻率除以光速，如下所示。

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{\nu(\text{s}^{-1})}{c(\text{cm/s})}$$

由此可以看出波數和頻率成正比，也因此較大的波數代表能量越高。透過這點也就能推論出三鍵會出現在光譜的左側，而單鍵則會出現在右側。而在不同原子間，再次將鍵結想像成彈簧，則分子振動時，根據簡諧運動可以得到式子如下：

$$\bar{\nu} = \left(\frac{1}{2\pi c}\right) \sqrt{\left(\frac{k}{m_r}\right)}, \quad m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

其中 k 為彈簧力常數，在此則表示為化學鍵的鍵能。而 m_r 則是彈簧系統的約化質量，使我們將兩個原子作為一個系統。在這個式子中可以看到約化質量在分母的位置，因此就能推論分子愈小則波數愈大。這也使任意元素和氫原子之間的鍵結(如 C-H)位於吸收光譜的最左邊，因為氫原子是質量最輕的原子。

在吸收光譜中主要分為兩區，大於 1500cm^{-1} 稱為特性頻率區，呈現特徵明顯的訊號，包含所有雙鍵、三鍵及任意元素與氫原子鍵結的訊號。大部分會透過此區的訊號來分析分子構造。而小於 1500cm^{-1} 稱為指紋區，包含了單鍵的多種振動方式，因此訊號較特性頻率區多，造成分析較困難。

4.熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)

在熱重分析中，透過升高樣品的溫度，紀錄樣品的重量變化情形，進而推斷樣品的特性與組成。將樣品置於一個可透過程式控制升溫、降溫或恆溫的加熱爐中，通入固定的環境氣體(例如：氮氣或空氣)，記錄樣品重量隨溫度與時間的變化。並透過重量百分比的變化即可判斷哪些溶劑分子隨著樣品加熱而逸散。

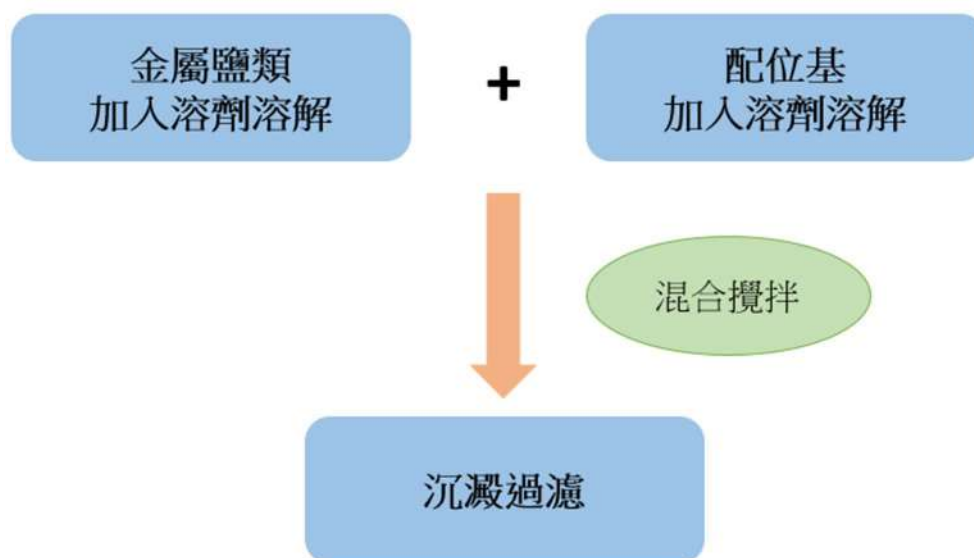
5.熱示差掃描卡量計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

將樣品置於加熱爐中，透過程序控溫(升溫/恆溫/降溫)，當樣品發生蒸發、熔融、結晶，或者在相圖中的某一個區域進入另一個區域等相變化時，會伴隨能量的吸放熱變化，而藉由紀錄能量隨溫度或時間的變化情形，即可判定材料的反應熱、熔點、結晶溫度、比熱、熱穩定性等特性。是一個做為觀察相變化最好的間接證據。

二、研究過程

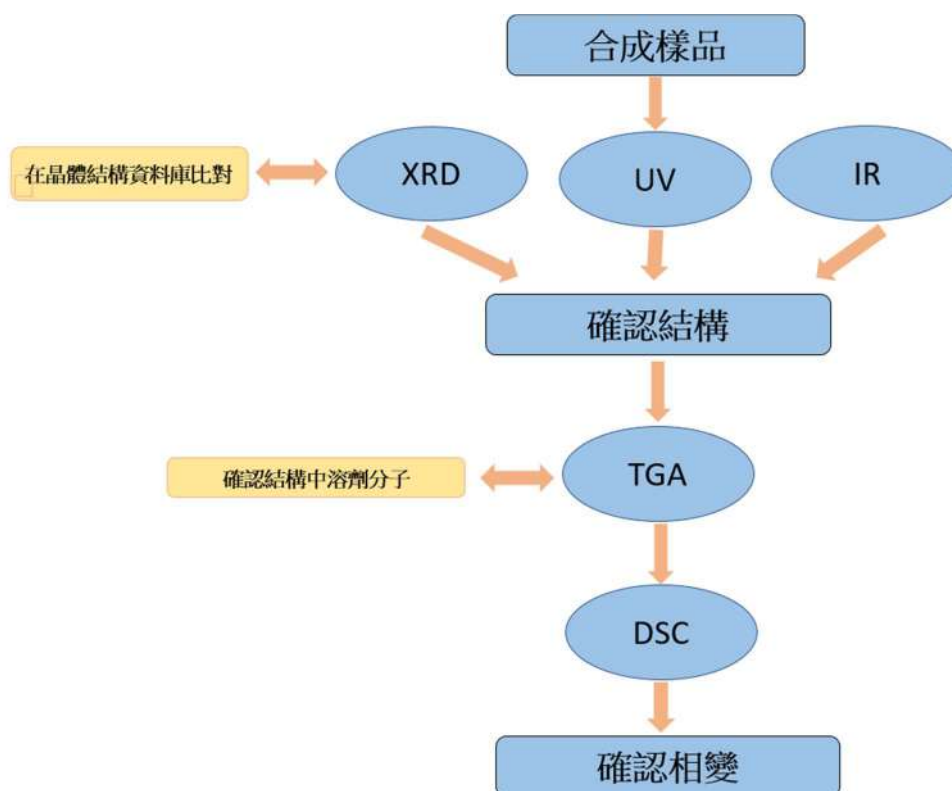
(一) 實驗流程、實驗步驟 (如圖三)

1.合成樣品



圖三：合成樣品主要構思(來源:作者繪製)

2.實驗流程如下:



圖四：相變鑑定流程(來源:作者繪製)

3.實驗步驟

(1)實驗一： $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{MeOH})_2(\text{NCS})_2]_n \cdot n(\text{bipy})$ (樣品一) 一維樣品合成

A.實驗藥品:

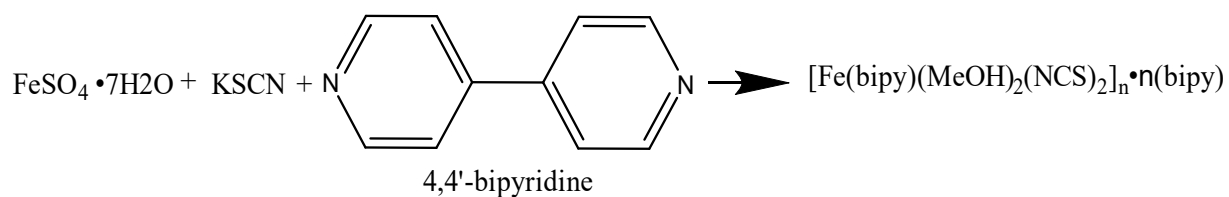
①硫酸鐵七水合物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

②硫氰酸鉀 (KSCN)

③4,4'-聯吡啶 (4,4'-bipyridine)

④甲醇 (Methanol)

B.實驗反應式:



C. 實驗步驟:

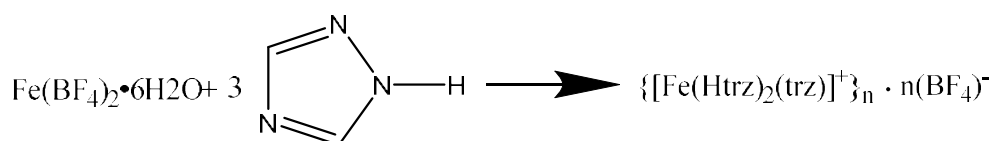
- ①將 0.0695g (0.25 mmol) 的硫酸鐵七水合物及 2ml 甲醇加入玻璃樣品瓶中，並將其編號為” 1”。
- ②將 0.0485g (0.5mmol) 的硫氰酸鉀及 2ml 甲醇加入玻璃樣品瓶中，並將其編號為” 2”。
- ③將編號為” 2” 的玻璃樣品瓶緩緩滴入編號為” 1” 的樣品瓶中，生成 $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ 及 K_2SO_4 沉澱。
- ④將 K_2SO_4 沉澱以重力過濾的方式過濾，留下紅紫色 $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ 濾液。
- ⑤將 0.0780g (0.5mmol) 的 4,4'-聯吡啶及 2ml 甲醇加入玻璃樣品瓶中，並將其編號為” 3”。
- ⑥先將攪拌器轉速切為 560 rpm，加入攪拌子後將編號為” 3” 的玻璃樣品瓶緩緩滴入 $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ 濾液中，再將轉速切為 1500 rpm 攪拌 3 天，即可得到暗紅色沉澱物。
- ⑦沉澱物倒入離心管，放入離心機中，轉速為 10000 rpm 離心 1 分鐘。
- ⑧將離心管放入真空乾燥器中 24 小時，確認樣品乾燥後取出沉澱並用研鉢及杵磨成粉狀即可得到產物，產率為 27.15%。

(2)實驗二： $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+\}_n \cdot n(\text{BF}_4)^-$ (樣品二) 一維樣品合成

A. 實驗藥品:

- ①四氟硼酸鐵六水合物 ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- ②4-氨基-4H-1,2,4-三唑 (4H-1,2,4-triazole)
- ③去離子水 (DI water)
- ④乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

B. 實驗反應式:



C. 實驗步驟:

- ①將 1.6877g (5.00012 mmol) 的四氟硼酸鐵六水合物及 20ml DI water 加入玻璃樣品瓶中，攪拌約 25 分鐘，形成白色乳狀溶液。
- ②將 1.035g (14.997 mmol) 的 4-氨基-4H-1,2,4-三唑及 10ml 95%乙醇加入玻璃樣品瓶中，攪拌約 25 分鐘，形成無色透明溶液。
- ③將-氨基-4H-1,2,4-三唑混合溶液緩緩滴入編四氟硼酸鐵六水合物溶液中，將轉速切為 150 rpm，滴完 15 分鐘後顏色變為黃白色混濁。
- ④將轉速切為 600 rpm 後，反應三小時顏色變為粉紅色混濁。
- ⑤反應 8 小時後，將溶液重力過濾，將過濾後的溶液以刮勺取少量粉紅色粉末作變溫變色測試，剩餘的粉末連濾紙一起放入真空乾燥箱乾燥約一天。

D. 變溫變色測試:

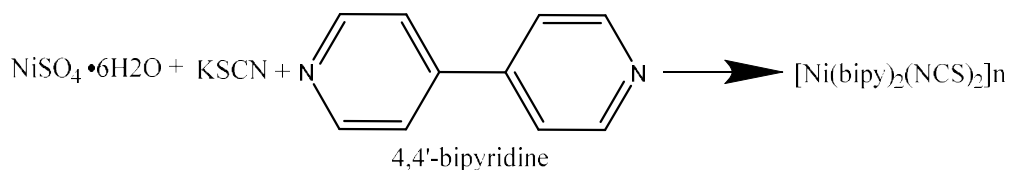
- ①取少量樣品於玻璃培養皿，放置於加熱板上。
- ②將加熱板調溫至 95℃，約五分鐘顏色維持粉紅色。
- ③將加熱板調溫至 120℃，約 1~2 分鐘後顏色轉為白色。
- ④將培養皿移至白紙上，將 95%乙醇滴在紙上，使培養皿快速降溫。
- ⑤降溫後顏色立即轉變回粉色。
- ⑥確認乾燥後用研鉢及杵磨成粉狀即可得到產物，產率為 47.98%。

(3)實驗三：[Ni(bipy)₂(NCS)₂]_n (樣品三) 二維樣品合成

A. 實驗藥品:

- ①硫酸鎳六水合物 (NiSO₄ · 6H₂O)
- ②硫氰酸鉀 (KSCN)
- ③4,4'-聯吡啶 (4,4'-bipyridine)
- ④甲醇 (Methanol)

B.實驗反應式:



C.實驗步驟:

- ①將 0.0726g (0.25mmol) 的硫酸鎳六水合物及 2ml 甲醇加入玻璃樣品瓶中，並將其編號為” 1” 。
- ②將 0.0485g (0.5mmol) 的硫氰酸鉀及 2ml 甲醇加入玻璃樣品瓶中，並將其編號為” 2” 。
- ③將編號為” 2” 的玻璃樣品瓶緩緩滴入編號為” 1” 的樣品瓶中，生成 $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ 及 K_2SO_4 沉澱。
- ④將 K_2SO_4 沉澱以重力過濾的方式過濾，留下透明 $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ 濾液。
- ⑤將 0.0780g (0.5mmol) 的 4,4'-聯吡啶及 2ml 甲醇加入玻璃樣品瓶中，並將其編號為” 3” 。
- ⑥先將攪拌器轉速切為 560rpm，加入攪拌子後將編號為” 3” 的玻璃樣品瓶緩緩滴入 $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ 濾液中，再將轉速切為 1500rpm 攪拌 3 天，即可得到淺藍色沉澱物。
- ⑦將沉澱物以抽氣過濾法過濾，將沉澱緩緩滴在濾紙中心處確保樣品集中有利於將樣品刮下濾紙，最後分離出濾液及固體樣品。
- ⑧將濾紙放入真空乾燥器中 24 小時，確認樣品乾燥後取出沉澱並用研鉢及杵磨成粉狀即可得到產物，產率為 49.14%。

(二)、分析文獻

1.針對研究目的展開(三)過渡金屬錯合物半導體製程文獻研究

(1)自公元 2000 年白川英樹等三人獲得諾貝爾化學獎以來，將過渡金屬錯合物導入半導體製程之材料科學研究，已經可見於諸多文獻。

(2)歸納整理文獻可知目前已有利用壓力、薄膜等方式導入半導體製程，如參考文獻十三、十七。

2.針對研究目的展開(四)量子運算加解密概念研究

(1)量子運算所產生的資料本身已經是加密資訊。由於電子的自旋現象，一個量子位元具有兩種狀態。再加上量子位元的疊加及纏結(quantum entanglement)特性，這以量子物理本質為基礎的運算，使量子資訊、量子密碼很難被破解，而其確切格式目前未有定論，留待電腦科學家解析。

(2)歸納整理文獻如參考文獻一、三、五、六、八、十一。

3.針對研究目的展開(五)材料應用於金鑰前期研究

(1)目前的加密技術，例如 512-bit 加密、區塊鏈技術等，以數學演算法為主。因量子電腦的運算能力(根據 Google 於 2023 年的發表，其量子系統可在數秒內，完成世界上最快超級電腦 47 年份的運算工作，如參考文獻六)，每遭破解，時有所聞。硬體或實體為主的金鑰逐漸不可或缺。

(2)過渡金屬相變錯合物倘若能用於半導體產品，以文獻中 RRAM 或 MRAM 記憶體為例，再利用相變將其設計成分子開關裝置，或可強化金鑰之保密性。

(3)歸納整理文獻可知，已經有利用光、溫度啟動相變等。如參考文獻七、十、十二。

參、研究結果與討論

依研究目的展開，整理研究結果報告如下表：

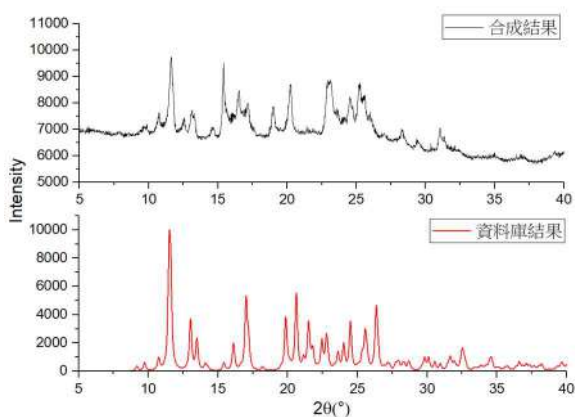
研究目的展開	研究結果報告
(一)分別合成並製備含鐵、鎳之過渡金屬錯合物，並確認其性質	實驗一~三之樣品一~三依序報告如下：
(二)檢測製備之樣本是否產生相變，並以X光繞射儀等設備確認材料結構	●合成材料XRD圖
	●合成樣品之產率
	●合成樣品之結構
	●樣品反應始末
	●儀器量測報告
(三)過渡金屬錯合物半導體製程文獻研究	文獻研究結果
(四)量子運算加解密概念研究	文獻研究結果
(五)材料應用於金鑰前期研究	文獻研究結果

表五、研究結果一覽表(來源:作者繪製)

一、實驗研究結果(以下使用 Origin 軟體)

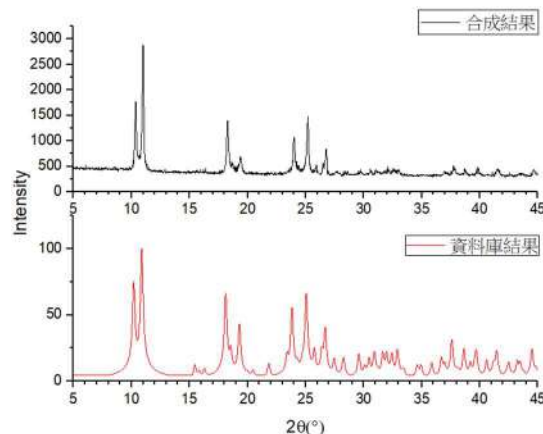
(一)合成材料 XRD 圖(圖五~圖六來源:作者依儀表整理繪製)

1.樣品一 $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{MeOH})_2(\text{NCS})_2]_n \cdot n(\text{bipy})$



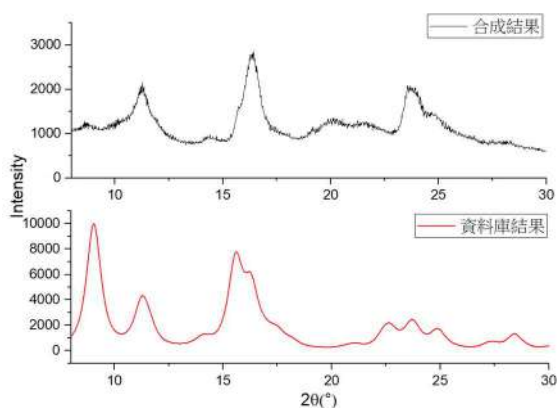
圖五：樣品一之 XRD 圖

2.樣品二 $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+\}_n \cdot n(\text{BF}_4)^-$



圖六：樣品二之 XRD 圖

3. 樣品三 $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]_n$



圖七：樣品三之 XRD 圖(來源:作者依儀表整理繪製)

透過合成樣品之 XRD 圖與資料庫結果比對是否合成出所需的樣品，另外若結果出現多餘的訊號則表示樣品可能含有雜質。從比對的結果，樣品一符合劍橋晶體資料庫(CCDC)的編碼 767887 結構，樣品二則為 CCDC 900727，樣品三為 CCDC 2106583。從所得資料庫取得晶體結構的資訊檔案(crystal information file, cif)即可用 Mercury 軟體開啟此類檔案，並了解結構中原子的相對位置關係。

(二)合成樣品之產率

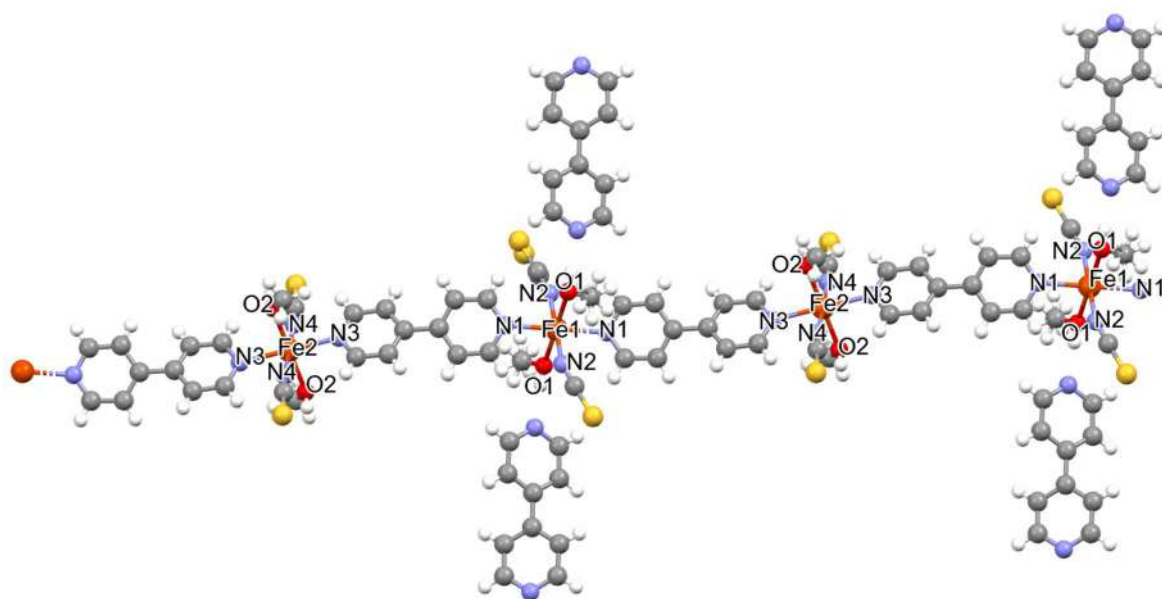
	樣品一	樣品二	樣品三
產率	27.15%	47.98%	49.14%

表六：樣品產率表(來源:作者繪製)

(三)合成樣品之結構

1. 樣品一 $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{MeOH})_2(\text{NCS})_2]_n \cdot n(\text{bipy})$

(1)Fe-N & Fe-O 鍵長及鍵角結果



圖八：樣品一結構示意圖(來源:作者依儀表整理繪製)

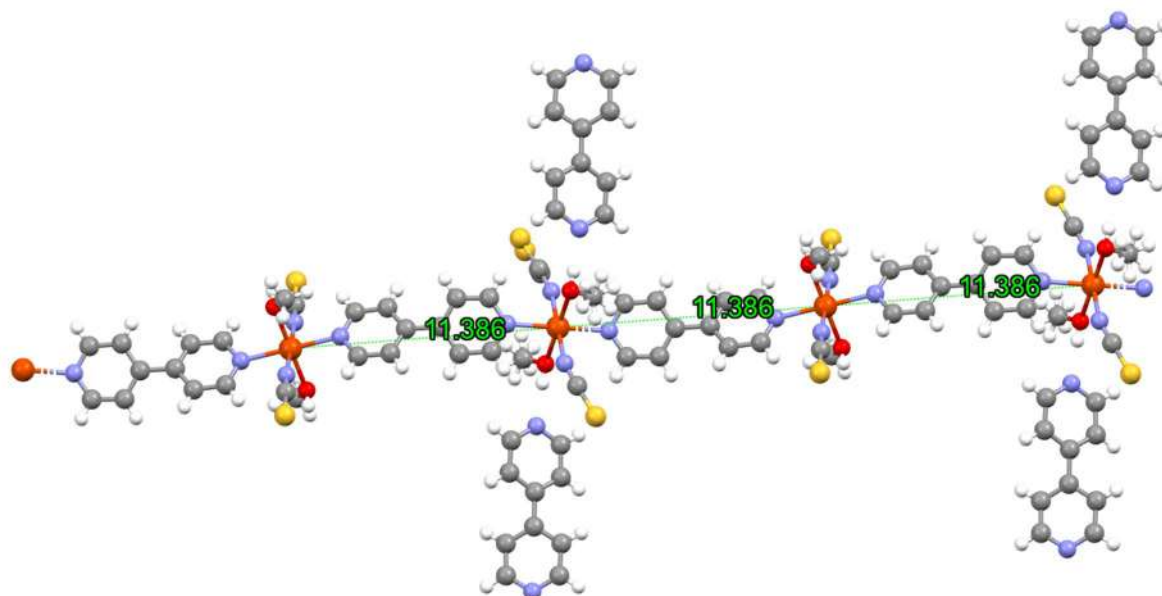
	Bond distance(Å)
Fe1-O1	2.128
Fe1-N1	2.228
Fe1-N2	2.116
Fe2-O2	2.150
Fe2-N3	2.235
Fe2-N4	2.107

	Bond angle(°)
O1-Fe1-N1	87.16
O1-Fe1-N2	86.77
O2-Fe2-N3	90.17
O2-Fe2-N4	89.29

表七：樣品一鍵長比較(來源:作者依儀表繪製)

表八：樣品一鍵角比較(來源:作者依儀表繪製)

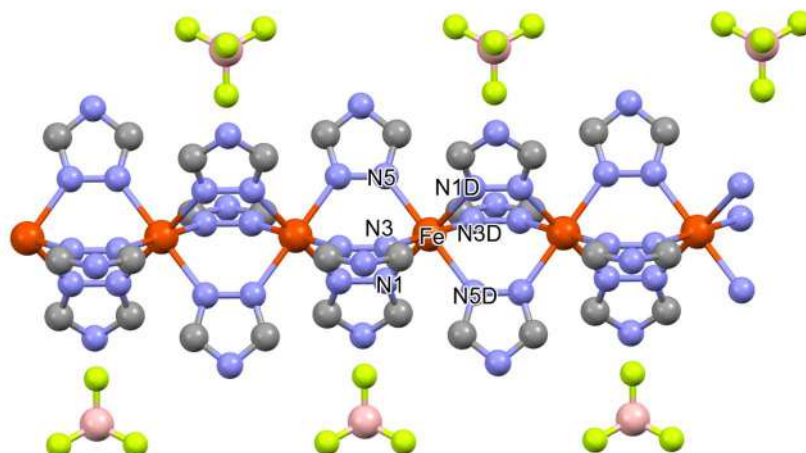
(2)金屬-金屬間距離 (Fe-Fe)



圖九：樣品一金屬間距離示意圖(來源:作者依儀表整理繪製)

2.樣品二 $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+\}_n \cdot n(\text{BF}_4)^-$

(1)Fe-N 鍵長及鍵角結果 (為表示結構將氫原子省略)



圖十：樣品二結構示意圖(來源:作者依儀表整理繪製)

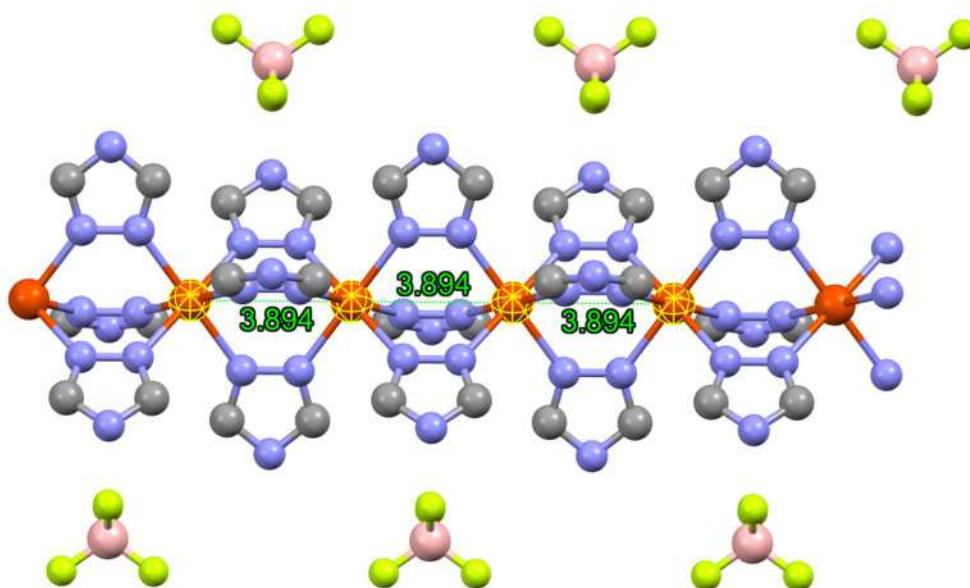
	Bond distance(Å)
Fe-N1	2.192
Fe-N1D	2.192
Fe-N3	2.192
Fe-N3D	2.192
Fe-N5	2.192
Fe-N5D	2.192

	Bond angle(°)
N5-Fe-N1	90.35
N5-Fe-N1D	89.65
N5-Fe-N3	90.35
N5-Fe-N3D	89.65
N5D-Fe-N1	89.65
N5D-Fe-N1D	90.35
N5D-Fe-N3	89.65
N5D-Fe-N3D	90.35

表九:樣品二鍵長比較(來源:作者依儀表繪製)

表十:樣品二鍵角比較(來源:作者依儀表繪製)

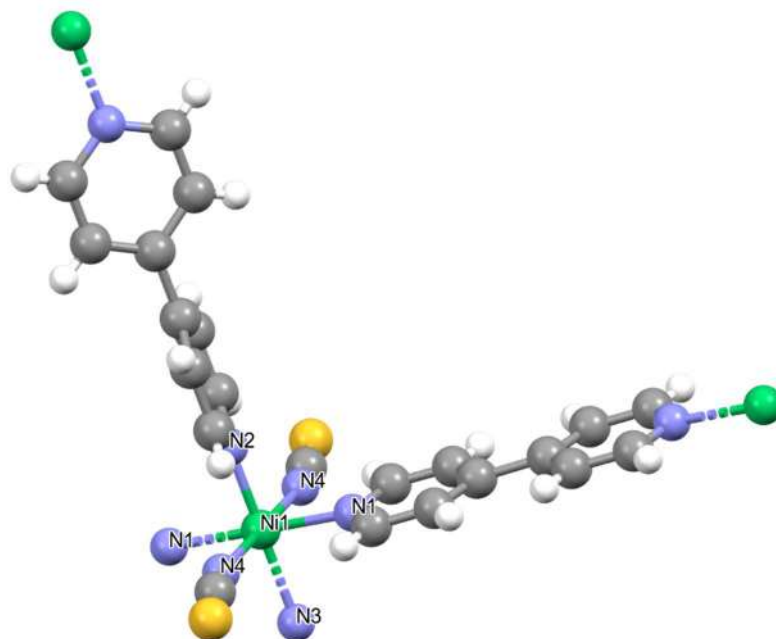
(2)金屬-金屬間距離 (Fe-Fe)



圖十一：樣品二金屬間距離示意圖(來源:作者依儀表整理繪製)

3.樣品三 $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]_n$

(1)Ni-N 鍵長及鍵角結果



圖十二：樣品三結構示意圖(來源:作者依儀表整理繪製)

	Bond distance(Å)
Ni1-N1	2.196
Ni1-N2	1.887
Ni1-N3	2.120
Ni1-N4	2.088

表十一：樣品三鍵長比較

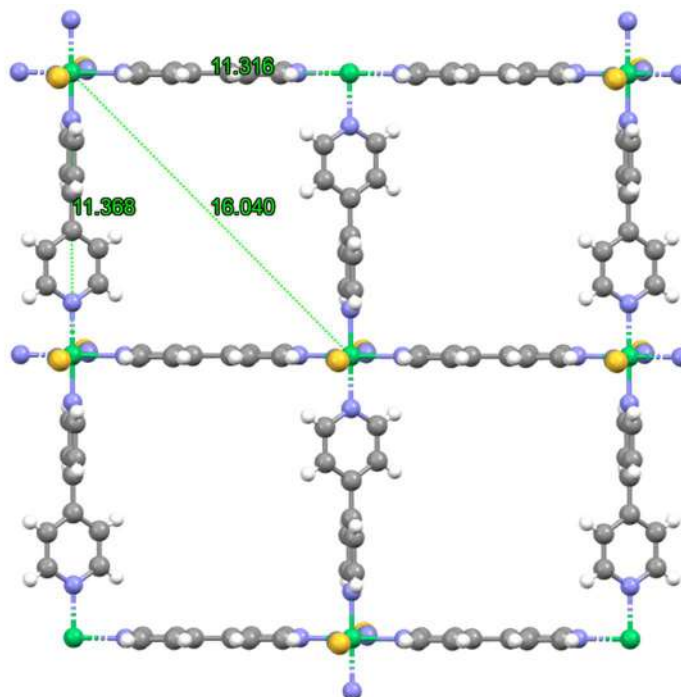
(來源:作者依儀表整理繪製)

	Bond angle(°)
N2-Ni1-N1	90.00
N2-Ni1-N4	90.00
N3-Ni1-N1	90.00
N3-Ni1-N4	90.00

表十二：樣品三鍵角比較

(來源:作者依儀表整理繪製)

(2)金屬-金屬間距離 (Ni-Ni)



圖十三：金屬間距離示意圖(來源:作者依儀表整理繪製)

(四)樣品反應始末

1.樣品一

(1)樣品合成始末(圖十四~圖十五來源:作者整理繪製)



圖十四：樣品一反應開始



圖十五：樣品一反應結束

(2)觀察結果：由最初的血紅色轉變為暗紅色

2.樣品二

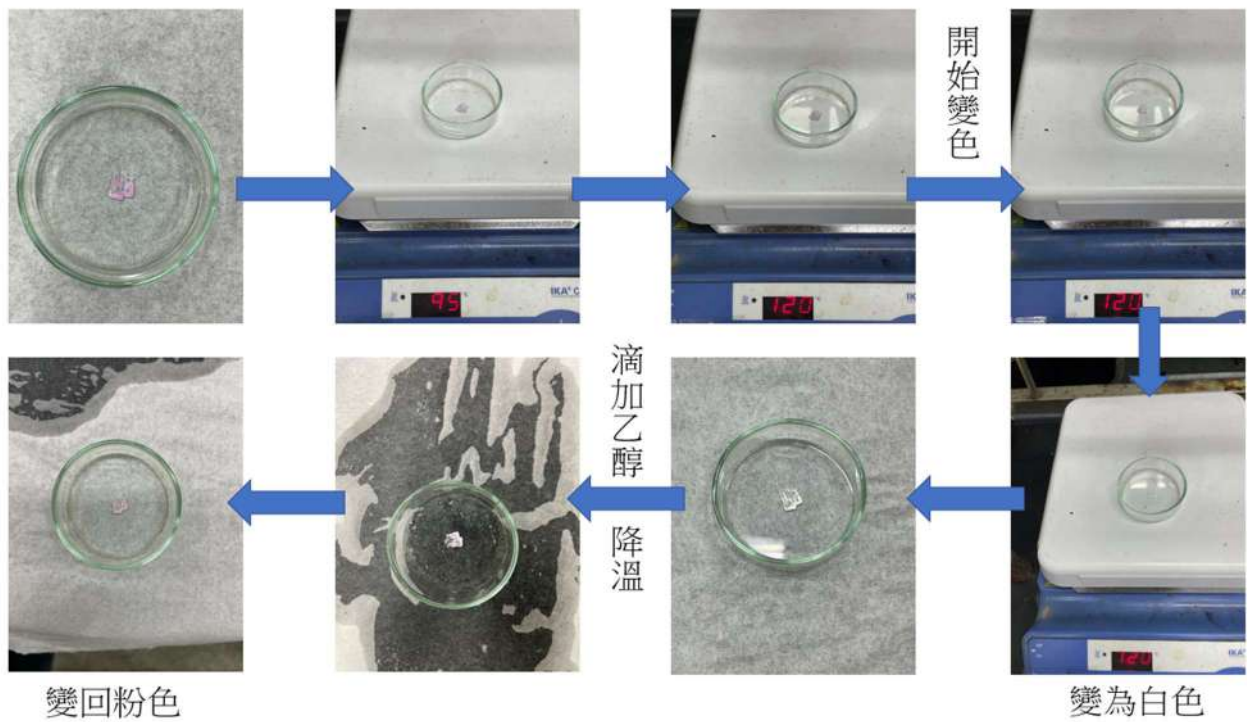
(1)樣品合成



圖十六：樣品二合成之流程圖(來源:作者整理繪製)

(2)觀察結果：由最初的白色轉變為粉紫色

(3)變溫變色實驗



圖十七：樣品二變溫變色實驗流程(來源:作者整理繪製)

3.樣品三(圖十八~圖十九來源:作者整理繪製)



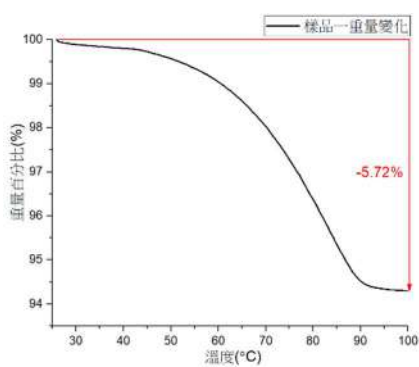
圖十八：樣品三反應開始



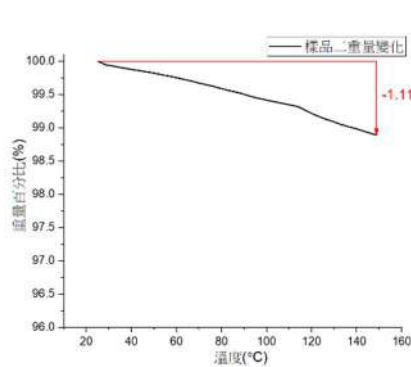
圖十九：樣品三反應結束

(五)儀器量測報告

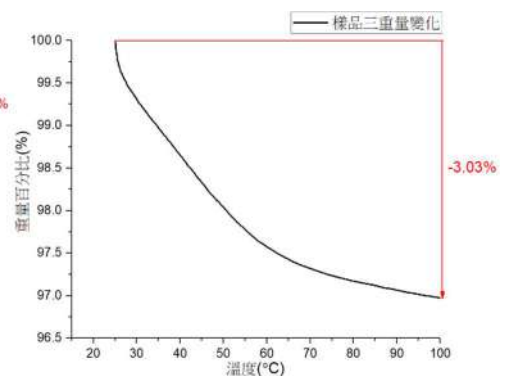
1.熱重分析儀(圖二十~圖二十二來源:作者依儀表整理繪製)



圖二十：樣品一重量變化

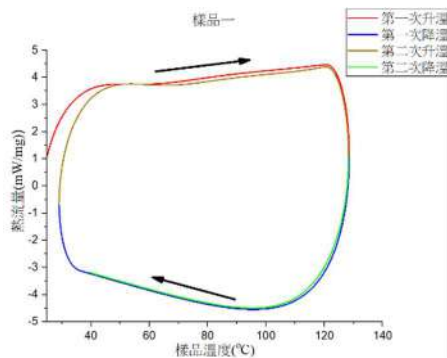


圖二十一：樣品二重量變化

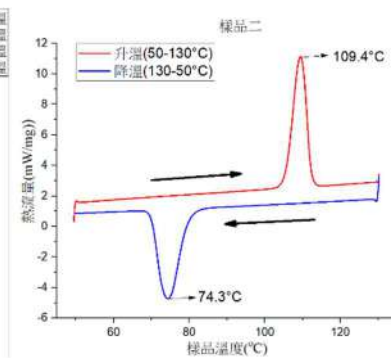


圖二十二：樣品三重量變化

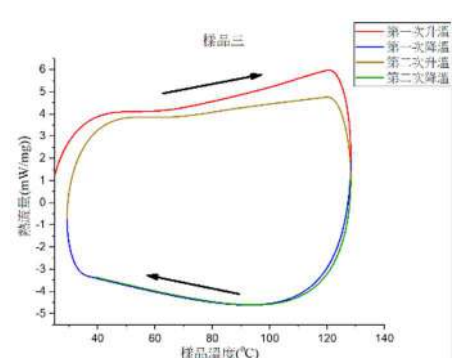
2.熱示差掃描卡量計(圖二十三~圖二十五來源:作者依儀表整理繪製)



圖二十三：樣品一測量結果

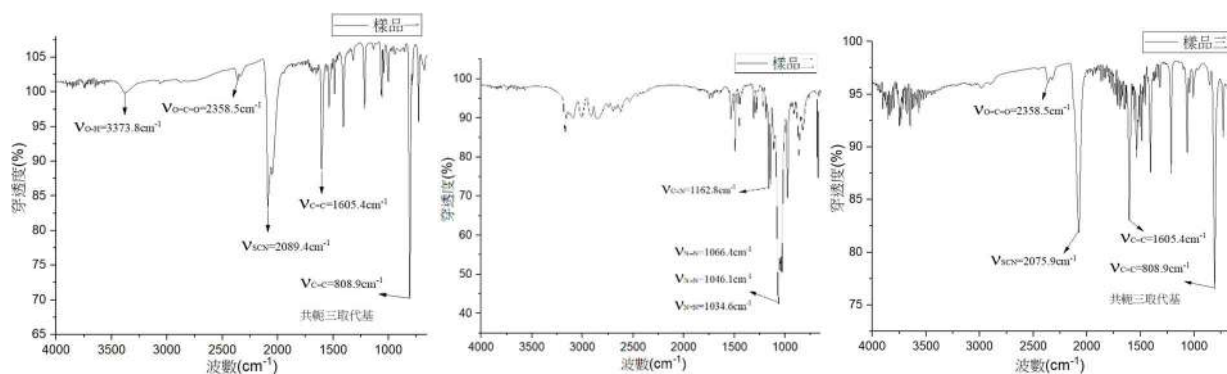


圖二十四：樣品二相變化圖



圖二十五：樣品三相變化圖

3.紅外光譜儀(圖二十六~圖二十八來源:作者依儀表整理繪製)

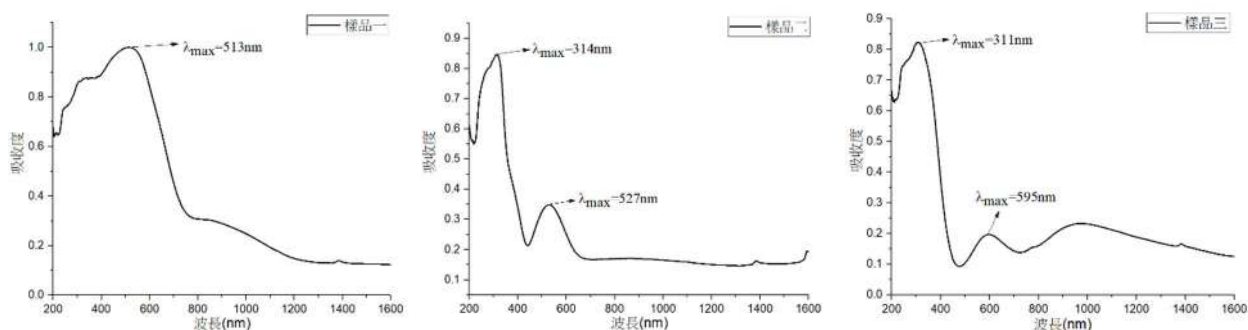


圖二十六: 樣品一紅外光譜

圖二十七: 樣品二紅外光譜

圖二十八: 樣品三紅外光譜

4.分光光度計(圖二十九~圖三十一來源:作者依儀表整理繪製)



圖二十九: 樣品一紫外光譜

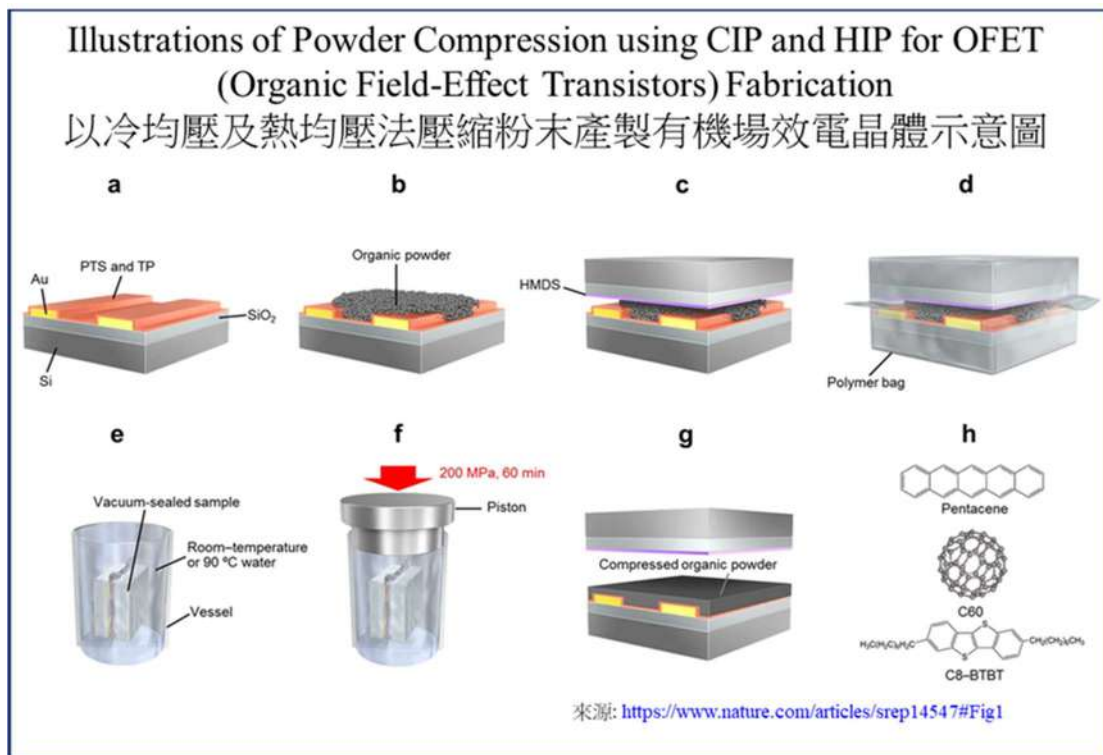
圖三十: 樣品二紫外光譜

圖三十一: 樣品三紫外光譜

二、文獻研究結果

(一) 研究目的展開(三)過渡金屬錯合物半導體製程文獻研究

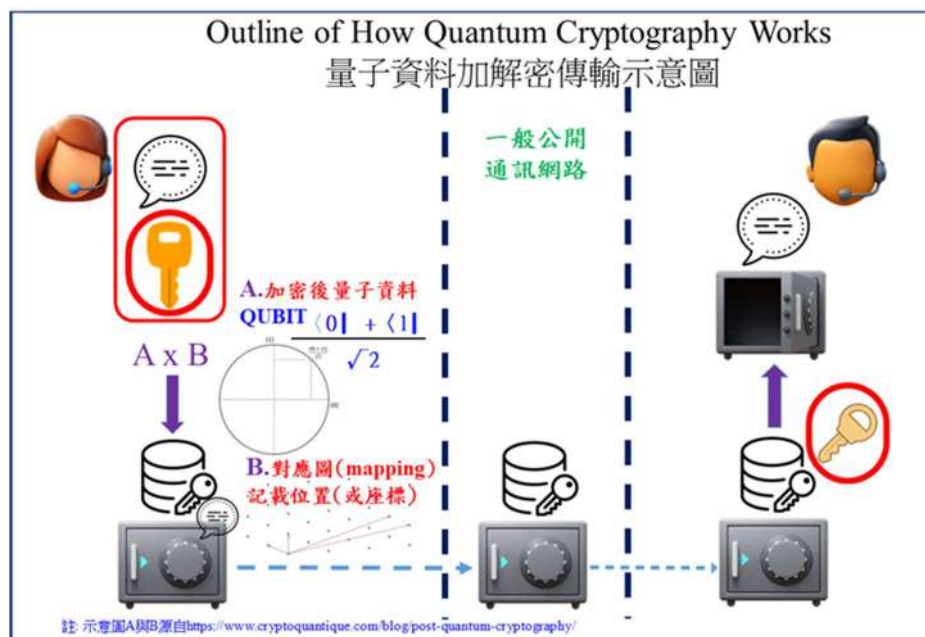
研究文獻，整理過渡金屬錯合物導入半導體製程可行性示意圖如下:



圖三十二：以冷均壓及熱均壓壓縮粉末產製有機場效電晶體示意圖(來源:參考文獻十七)

(二) 研究目的展開(四)量子運算加解密概念研究

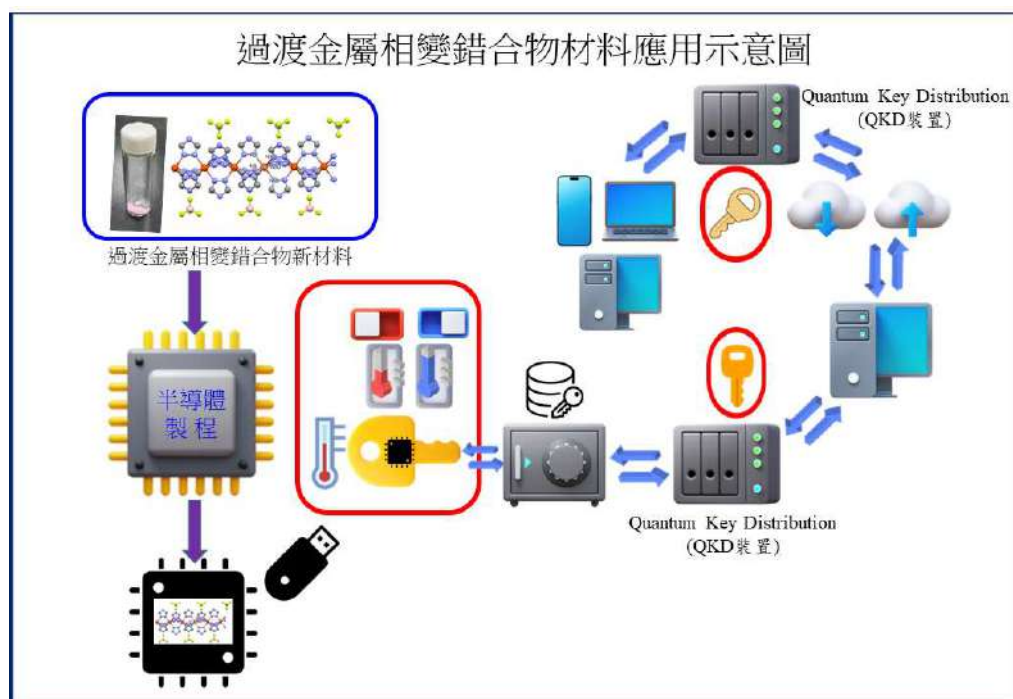
電子的自旋現象，使一個量子位元具有兩種狀態。因為量子位元的疊加及纏結 (quantum entanglement) 特性，溝通雙方須靠量子態加密的金鑰，方能讀取資訊。研究文獻，整理量子運算加解密傳輸示意圖如下：



圖三十三：量子資料加解密傳輸示意圖(來源:依參考文獻八作者整理繪製)

(三) 研究目的展開(五)材料應用於金鑰前期研究

研究文獻，尚未發現以過渡金屬相變錯合物材料製作實體金鑰應用實例，或許可能有機會成為本研究應用特殊之處，圖中所述之量子金鑰分發裝置(QKD 裝置)概要將於以下討論中報告。整理繪製示意圖如下：



圖三十四:過渡金屬相變錯合物材料應用示意圖(來源:作者整理繪製)

三、討論

依研究目的展開，條列各項討論如下表：

研究目的展開	討 論
(一)分別合成並製備含鐵、鎳之過渡金屬錯合物，並確認其性質	實驗一~三之樣品一~三彙總討論如下： 1、合成材料XRD圖比對
(二)檢測製備之樣本是否產生相變，並以X光繞射儀等設備確認材料結構	2、各樣品結構討論 3、變溫變色實驗 4、儀器測量結果
(三)過渡金屬錯合物半導體製程文獻研究	5、文獻研究彙總討論
(四)量子運算加解密概念研究	
(五)材料應用於金鑰前期研究	

表十三、各項討論一覽表(來源:作者繪製)

(一) 合成材料 XRD 圖比對

根據 XRD 圖可以看到樣品一及樣品二和資料庫比對出現訊號的位置及強度皆和資料庫結果符合，然而樣品三的訊號強度幾乎和資料庫不同，推測是因為樣品進行測量時的優選方位 (Preferred Orientation) 所造成。

(二) 各樣品結構討論

樣品一 Fe-N 鍵長大約介於 2.12-2.24Å 之間，Fe-O 鍵長位於 2.10-2.15Å 之間，根據晶體場理論，這個樣品的鍵長皆是高自旋狀態時的鍵長，另外結構中的鐵原子與下一個鐵原子的距離為 11.386Å。

樣品二中的 Fe-N 鍵長皆落在約 2.2Å，和樣品一相同，此鍵長也是在高自旋狀態時的鍵長，然而由變溫變色實驗推知樣品在室溫下應該是低自旋狀態。而兩個鐵原子之間的距離縮短為 3.894Å，透過 DSC 圖可發現其具有相變的特性，因此猜測兩個鐵原子之間的距離會影響樣品是否具有相變。

樣品三中的 Ni-N 鍵長範圍約在 1.88-2.20Å 之間，也顯示了此樣品同樣為高自旋狀態。由結構圖可發現此結構為一個二維的結構，透過橫向及縱向的 4,4'-聯吡啶延伸。

(三) 研變溫變色實驗

透過變溫變色實驗，可以發現加熱至 120°C 時，樣品二由原本的粉紫色轉為白色，在溫度下降時又轉為白色，再透過 DSC 圖的結果可得知樣品二為相變材料。

(四) 研究儀器測量結果

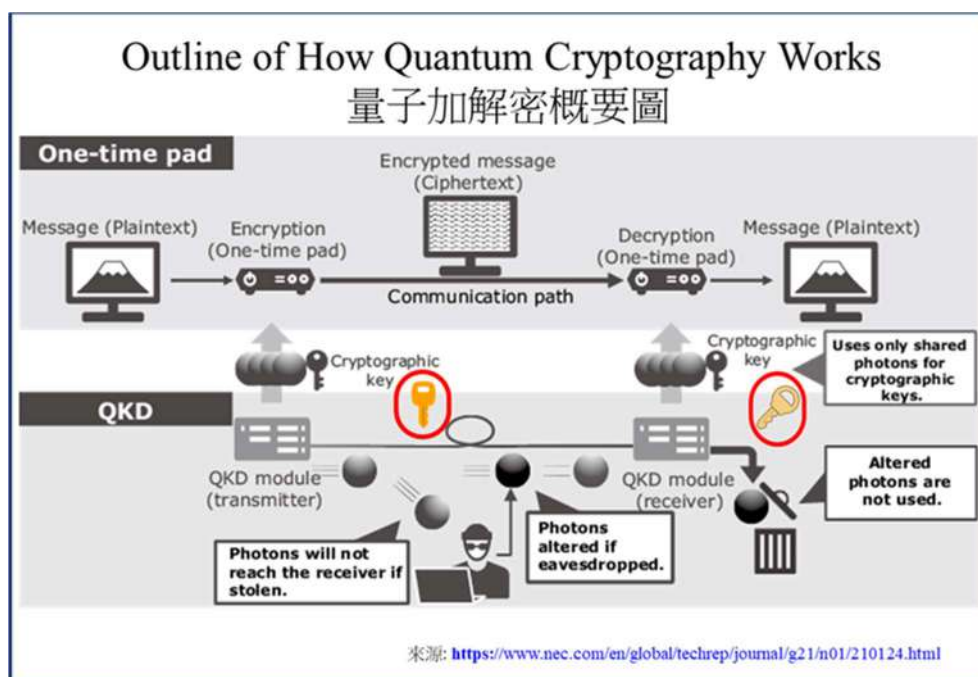
透過樣品一的 IR 結果可以發現在 3200-3550 cm^{-1} 處有很寬的 O-H 訊號，證明此樣品中含有醇類，推測為我們使用的甲醇。另外 2090 cm^{-1} 處有一個強烈的硫氰酸鹽類的訊號，對比正常範圍 2140-2175 cm^{-1} 發現訊號的位置有些偏移，這是因為 Fe(II) 接上了硫氰酸基。而透過 1600-1650 cm^{-1} 處的 C=C 訊號可以得知此結構中含有共軛結構，因此推測可能是結構中的吡啶形成的訊號。而在 808.9 cm^{-1} 處則是三個取代基，推測是透過 4,4'-聯吡啶上的 C=C 所造成，也就是兩個 sp^2 碳及一個 sp^3 碳所形成的訊號。透過 TGA 的測量則是確認樣品中每個單位晶胞含有 2 個甲醇分子，最後以 DSC 確定其沒有發生相變。

樣品二的 DSC 結果顯示在上升溫度於 $\sim 109.4^{\circ}\text{C}$ 有一個吸熱峰，而降溫區段則有一個放熱峰於 $\sim 74.3^{\circ}\text{C}$ 。比對參考文獻 1，顯示此吸熱峰恰為樣品中的 Fe(II)從低自旋轉變為高自旋電子組態的結構相轉變所需的吸收熱量，而降溫區段的放熱峰，則為 Fe(II)從高自旋轉變低自旋電子組態的結構相轉變所放出的熱量。而此兩溫度並沒有相同，顯示具有遲滯(hysteresis)效應。觀察結構中 Fe(II)與 Fe(II)的距離相當近，只有約 3.9 埃，有可能因協同效應 (cooperative effect)，導致此遲滯現象。

最後在樣品三中的 IR 光譜可以看到 2075.9cm^{-1} 處同樣有一個強烈的硫氰酸鹽類的訊號，證實了此樣品的鐵原子也接上了硫氰酸基。同樣在 $1600 - 1650\text{cm}^{-1}$ 處有 C=C 共軛雙鍵的訊號，因此推測可能為吡啶造成的訊號。透過 TGA 推知每個單位晶胞含有 1 個水分子。而同樣透過 DSC 確認樣品中沒有相變的產生。

(五) 文獻研究彙總討論

參照日本 NEC 公司資料，整理概要圖如下：



圖三十五:量子加解密概要圖(來源:參考文獻十一作者整理繪製)

依圖示可知，量子金鑰分發是量子通訊重要的一環。若傳輸過程遭到竊取，量子態會產生變化。參與溝通者各自被配發金鑰，但如果於身分認證以外，再加上實體金鑰之保護當更安全。

肆、結論與應用

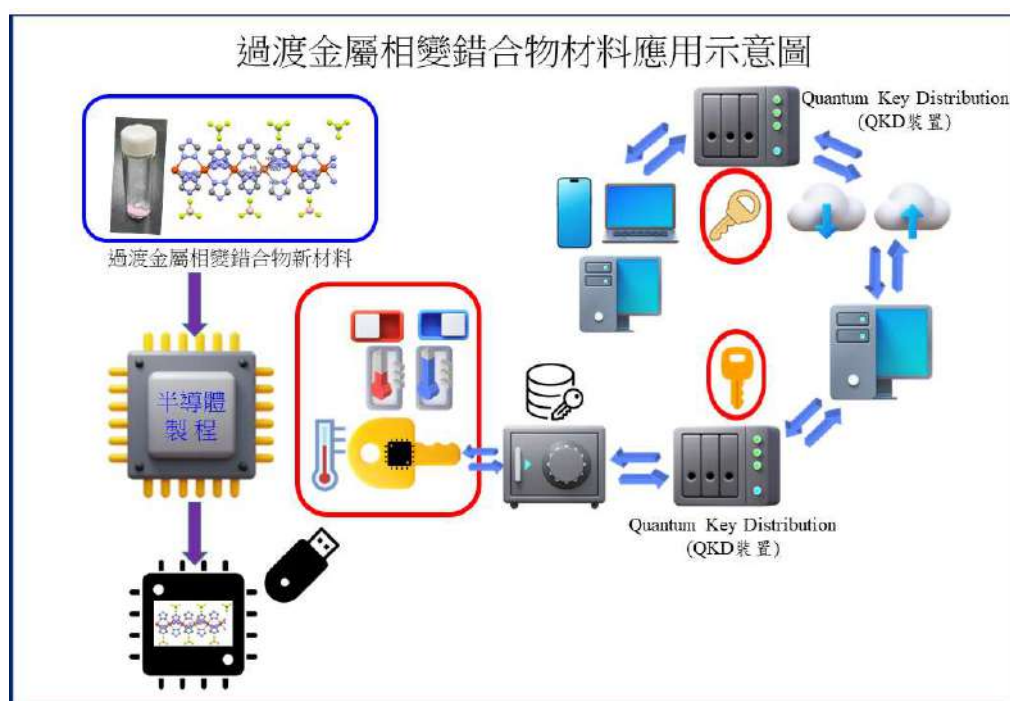
「需要為發明之母」，本文將前期應用與材料科學研究結果比較、核對後，整理結論如下：

一、相較於鎳，含鐵 Fe(II)的過渡金屬錯合物比較容易出現相變。

二、樣品二的相變，伴隨粉紫色與白色的明顯轉變，而且此轉變為可逆，有機會應用於研發感測元件、或分子開關裝置之製造。

三、承二所述，相變所產生的熱遲滯現象從低自旋到高自旋發生約在攝氏 120 度、從高自旋到低自旋則發生約在攝氏 74 度。今日的量子電腦雖不乏接近絕對零度的環境，使另一類僅在極低溫(<14K)下作用的單一分子磁性體(SMM)或有機會，但本研究比較趨近於上述之應用。

四、承三所述，未來研發目標將是具有在室溫下反應之熱遲滯曲線新材料。針對圖三十四



圖三十四:過渡金屬相變錯合物材料應用示意圖(來源:作者整理繪製)

所示的未來金鑰所需之精密感測元件或分子開關裝置而言，倘若相變發生於使用者所處的環境溫度，將較為理想。

五、過渡金屬錯合物正以各種不同的方式導入半導體製程。利用其相變與磁體特性進行研發，未來可期。

伍、參考文獻

一、陳建勳、陳文博 選修化學 II (全) 物質構造與反應速率 台南市 翰林出版事業(股)公司

二、晶場理論 (2023, 08.20) 載於維基百科

<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E6%99%B6%E4%BD%93%E5%9C%BA%E7%90%86%E8%AE%BA>

三、管希聖 (n.d.) 量子電腦與量子資訊

https://www.phys.sinica.edu.tw/~lowtemp/QCQI_12_12_08_NCCU_p.pdf

四、聯華電子新聞中心 (2023, March 28) 力旺電子和聯華電子合作 22 奈米 RRAM 可靠度驗證 提供 AIoT 和行動通訊市場的低功耗記憶體解決方案

https://www.umc.com/zh-TW/News/press_release/Content/technology_related/20230328

五、Alan Chen (2023, 10.15) 現有加密演算法危險性再度提高，上海大學團隊用量子電腦首度成功破解 科技新報

<https://infosecu.technews.tw/2024/10/15/chinese-scientists-successfully-crack-spn-with-quantum-computer/>

六、Evan (2023, 07.07) 最強超級電腦需花 47 年計算，Google 最新量子系統幾秒就搞定 科技新報

<https://technews.tw/2023/07/07/google-quantum-computer-is-47-years-faster-than-1-supercomputer/>

七、Brooker, S. (2015) Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt. *Chem. Soc. Rev.*, Volume 44, 2880 - 2892

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/cs/c4cs00376d>

八、Crypto Quantique, (2024) An Introduction to Post-Quantum Cryptography, A viewpoint on cryptography in a future, post-quantum IoT security environment

<https://www.cryptoquantique.com/blog/post-quantum-cryptography/>

九、Chem. Stud. (2013, 09.02) Bragg's Law: Why is the equation not like this? *Physics Forums*

<https://www.physicsforums.com/threads/braggs-law-why-is-the-equation-not-like-this.708242/>

十、Department of Chemistry and Pharmacy, Friedrich Alexander University Erlangen-Nürnberg (n.d.)

Spin-Crossover Molecular Switches

<https://www.chemistry.nat.fau.eu/khusniyarov-group/research/molecular-switches-based-on-spin-crossover-metal-complexes/>

十一、Ito Yoichiro, Toyama Hiroyuki (2020) Quantum Cryptography — the Next Generation of Light-based Cryptographic Technology *NEC Technical Journal, Vol.16 No.1, Special Issue on Social Infrastructure that Guarantees Safety, Security, Fairness, and Efficiency*

<https://www.nec.com/en/global/techrep/journal/g21/n01/210124.html>

十二、Jonas Kröber, Jean-Paul Audière, Renée Claude, Epiphane Codjovi, Olivier Kahn, Jaap G. Haasnoot, Frangoise Grolière, Charlotte Jay, Azzedine Bousseksou, Jorge Linarès, Frangois Varret, Anne Gonthier-Vassal (1994) Spin Transitions and Thermal Hystereses in the Molecular - Based Materials [Fe (Htrz)₂ (trz)] (BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂·H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4-triazolato) *Chem. Mater.*, 6, 1404 - 1412

十三、Kuppusamy Senthil Kumar*, Mario Ruben (2021) Sublimable Spin-Crossover Complexes: From Spin-State Switching to Molecular Devices *Angew. Chem. Int. Ed.* 60, 7502 – 7521

十四、LibreTexts Chemistry (2020) Infrared Spectroscopy Absorption Table *The LibreTexts libraries*
https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table

十五、LIESST (2023, 09.26) 載於維基百科 <https://en.wikipedia.org/wiki/LIESST>

十六、Scinco Taiwan Co., Ltd. (2023, 02.20) 淺談紫外光可見光光譜原理/uv vis 原理
https://www.scincotaiwan.tw/zh-cht/TechnicalSupport_Detail-60.html

十七、Toshinori Matsushima, Atula S. D. Sandanayaka, Yu Esaki, Chihaya Adachi (2015) Vacuum- and-solvent-free fabrication of organic semiconductor layers for field-effect transistor *Scientific Reports*, 5, Article number: 14547

<https://www.nature.com/articles/srep14547#Fig1>

【評語】 030019

Although the research describes about quantum key distribution and physical cryptography., the results are only limited to complex synthesis, which is not essential. Therefore, the research is only half-done. 雖然這項研究描述了量子密鑰分發和物理密碼學，但結果僅限於複雜的合成，這並不是關鍵。因此，這項研究僅完成了一半。