

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05443

研究課題名(和文) テラヘルツ分光による柔粘性結晶中の格子欠陥の新評価法

研究課題名(英文) New method for characterization of plastic crystals using terahertz spectroscopy

研究代表者

丹野 剛紀 (Tanno, Takenori)

秋田大学・地方創生センター・准教授

研究者番号：70390721

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：「柔粘性結晶」と呼ばれる一群の物質は、融点直下で配向無秩序相を呈し、さらに低い温度では通常の結晶状態をとる。配向無秩序相とは、分子が格子点にとどまっていながら、配向はランダムになっている状態である。本研究では、テラヘルツ分光法などによって、柔粘性結晶の相転移における分子レベルでの挙動、具体的には高濃度の内因性欠陥の発生等について体系的かつ詳細な知見を得た。また、不純物の添加による欠陥の導入についても仔細に観測・評価することができた。さらに、カンファーキノンが柔粘性結晶であることも新たに発見された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ここ数年、柔粘性結晶は、その巨大圧力熱量効果を利用した新たな冷媒としての応用への期待が高まっている。本研究の成果は、そのような応用に際し、材料としての柔粘性結晶の性能や安定性の評価に有効な方法を提供する。また、柔粘性結晶への不純物添加あるいは混晶化による改質の足掛かりとなる知見を含んでおり、テラヘルツ分光がその評価にも有効であることを示している。

研究成果の概要(英文)：A group of substances called "plastic crystals" exhibit an orientationally disordered phase beneath their melting point, and take a normal crystalline state at lower temperatures. An orientationally disordered phase is a state in which molecules remain at their lattice points but are oriented randomly. In this study, we obtained detailed knowledge about the molecular behavior during the phase transition of plastic crystals, specifically the occurrence of a high concentration of intrinsic defects, using terahertz spectroscopy and other techniques. We were also able to observe and evaluate in detail the introduction of defects due to the doping of impurities. Furthermore, it was newly discovered that camphorquinone is a plastic crystal.

研究分野：物性学

キーワード：柔粘性結晶 相転移 テラヘルツ分光

1. 研究開始当初の背景

「柔粘性結晶」と呼ばれる一群の物質は、融点直下で配向無秩序相を呈し、さらに低い温度では通常の結晶状態をとる。配向無秩序相とは、分子が格子点にとどまっていながら、配向はランダムになっている状態である。棒状の分子では長さ方向を中心軸にして分子が回転していることからローター相とも呼ばれる。

柔粘性結晶では、隣接分子同士を拘束している弱い分子間相互作用は相転移温度を超える際に断ち切れ、分子が回転し始める。このような柔粘性結晶は、分子の配向は揃って位置がランダムな液晶と対をなす物質群である。表示装置などに多用される液晶とは対照的に、柔粘性結晶にはこれと言った応用分野はなかったが、近年、高い自己拡散係数を活かしてイオン電池の固体電解質に用いるなど、いくつかの実用化研究が始まっている。

柔粘性結晶を固体電解質や高誘電体材料など電気・電子材料として利用する場合、そこに含まれる格子欠陥の種類と量はイオンの拡散や抵抗率、誘電率に如実に影響する。ところが、金属結晶や半導体結晶に比べ、柔粘性結晶の格子欠陥に関する知見は極めて乏しい。

結晶の格子欠陥には、空格子点、格子間原子、置換型原子、転位、粒界などがある。このうち、不純物が関与しないものが内因性欠陥である。たとえば代表的な内因性欠陥である空格子点は、それが存在することでエントロピーが増大し系全体の自由エネルギーを低めるので、柔粘性結晶内にも不可避免的に存在し、高い拡散係数の要因にもなっている。

柔粘性結晶の物性研究はしばらく下火であったが、近年は新用途の提案が目立つ。例えば、米国テキサス大の Gao らは、イオン電池の固体電解質とカソード電極との間に柔粘性結晶でできた中間層を挟む構造が優れていて、これが普及すると予想した^[2]。また、相転移に伴う大きなエントロピー変化を利用した冷却作用(巨大圧力熱量効果)が冷蔵(世界の全電力の約3割が費やされている)の省エネ化に貢献するとして関心が集まっている^[3]。

2. 研究の目的

本課題では、テラヘルツ分光装置を用いた柔粘性結晶の格子欠陥の観測法・評価法の開発を目指した。内因性欠陥をはじめとした格子欠陥はテラヘルツスペクトル上にどのように表れ、柔粘性結晶の化学的・機械的・熱的物性をどう反映するのかが関心の中心である。

3. 研究の方法

文献調査から複数の柔粘性結晶をリストアップし、試薬として入手可能なものを網羅的に調査した。文献値あるいは熱分析から判明した相転移温度の上と下とでテラヘルツ分光測定を行い、無秩序相(転移温度の上)と秩序相(転移温度の下)との間でテラヘルツ吸収スペクトルに差異が認められたものを選び、さらに精密な測定を行った。

中でもカンファーについては、秩序相と無秩序相とでテラヘルツ吸収スペクトルに明確な差異が、高い再現性をもって現れた。カンファーは古くから柔粘性結晶として知られていた物質である。相転移温度は -38 °C であり、室温では無秩序相である。次に、カンファー結晶に格子欠陥を導入した場合の、カンファーのテラヘルツ吸収スペクトルの変化を追うことにした。そのひとつとして、カンファーに似た分子であるカンファーキノンカンファーに添加した結晶の物性を調べた。

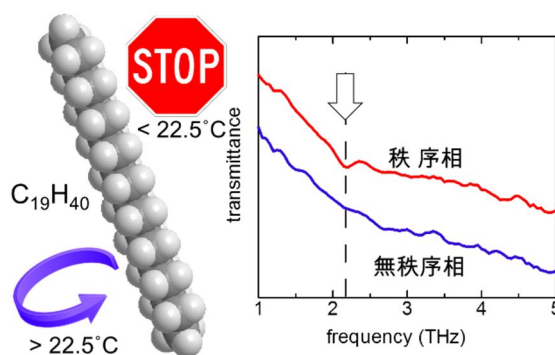


図1. ノナデカンの秩序 無秩序相転移. 秩序相にのみ分子間相互作用による 2.2 THz の吸収がある^[1]。

4. 研究成果

図2は秩序相および無秩序相のカンファアのテラヘルツ透過スペクトルである。秩序相では2 THz付近に比較的にブロードで非対称な吸収ピークが見られるが、無秩序相では消失している。このことから、カンファア結晶中でカンファアの配向を固定するように働く分子間相互作用に対応する振動数がこの2 THzと推定される。

カンファアに10 mol%刻みでカンファアキノン添加して再結晶を試みたところ、全ての割合において数mmの柱状結晶が得られた(全率固溶)。熱分析の結果、カンファアの割合が100~80 mol%の範囲では融点が連続的に変化し、70 mol%にまで下がると不連続に変化したことから、80~70 mol%の範囲で構造の変化があると推定される。また、示差走査熱量計(DSC)によりカンファアキノンにも無秩序相が存在するらしいことが判明した。

そこで偏光顕微鏡を用いてカンファアキノンの相転移の様子を観察した。文献値によるとカンファアキノンの融点は199~203で、熱分析の結果では192であった。加えて、秩序無秩序相転移と思われる反応が157に認められた。偏光顕微鏡観察(クロスニコル)では、室温では単結晶であることを反映し、複屈折率による消光が観察された(図3a)。一方、高温の無秩序相では結晶性を示す色鮮やかな像ではあるが、回転に伴う消光はなかった(図3b)。さらに、一度無秩序相にまで昇温した後に室温に戻した場合には、固体の外形は変わらないものの、内部では細かい多結晶に変化したため、ミクロには複屈折率を維持しているので暗黒ではないが、マクロには等方的になり、回転によるコントラストの変化は失われたままとなった(図3c)。肉眼で見ても、はじめ黄色透明だった結晶が加熱後は失透しているのがわかる。

表1は各組成での熱分析の結果を整理したものである。純物質のカンファアおよびカンファアキノンの相転移に伴うエントロピー変化が非常に大きい。数理的解析によると、この大きさは配向の自由度の増大だけでは説明できない。ひとつの可能性としては、相転移によって内因性欠陥が増大し、その混合のエントロピーが上乘せされたものと考えられる。文献値によると、カンファアの蒸気圧は、ほかの柔軟性結晶と比べても非常に高く、昇温によって空孔などの欠陥が大量に発生することは容易に推測される。

以上のように本研究において、テラヘルツ分光に加え、DSCや偏光顕微鏡観察などを複合的に用いることによって、柔軟性結晶の相転移における分子レベルでの挙動、具体的には高濃度の内因性欠陥の発生等について詳細な知見を得ることができた。また、不純物の添加による欠陥の導入についても仔細に観測・評価することができた。さらに、カンファアキノンが柔軟性結晶であることも新たに発見された。

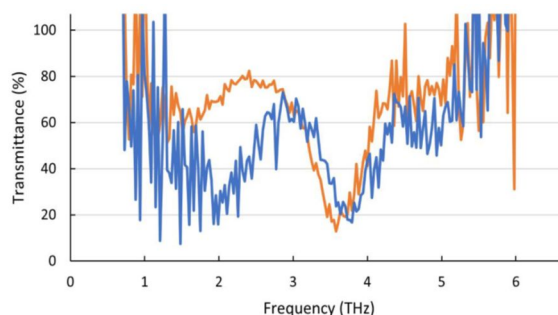
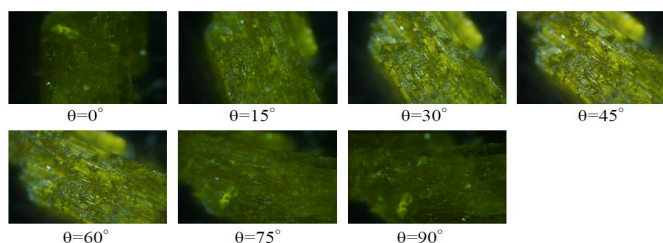
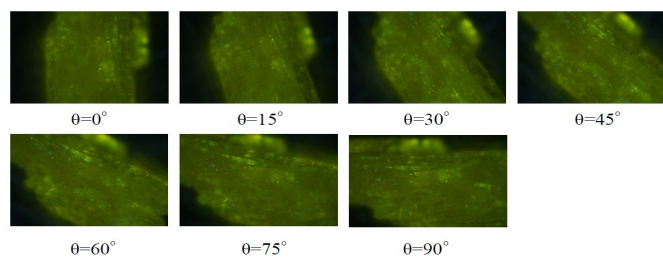


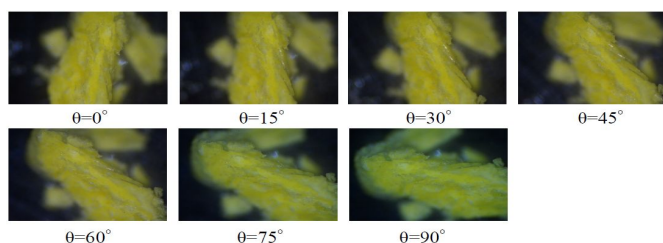
図2 カンファアのテラヘルツ透過スペクトル。(橙) 22 ;(青) -115



(a)



(b)



(c)

図3 カンファアキノンの偏光顕微鏡像(クロスニコル)。a: 秩序相; b: 無秩序相; c: 加熱・冷却後の秩序相

表1 カンファー-カンファーキノン混晶の熱学データ

	10:0 camphor	9:1	8:2	7:3	6:4	0:10 camphor quinone
T_{melt}/K	445-449	445	445	449	446-454	465
T_{trs}/K	241	204	178	162	171 326	330
$\Delta H_{\text{trs}}/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	81	49	30	9.9	7.5 6.7	103
$\Delta S_{\text{trs}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	51	37	26	9.6	6.7 3.2	52

文献

- [1] Tanno *et al.*, *Chem. Phys.*, 2015, **461**, 25
 [2] Gao *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2017, **56**, 5541
 [3] Li *et al.*, *Nature*, 2019, **567**, 506

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tanno Takenori, Shimada Ryo, Takaya Takumu, Sasaki Wataru, Yamada Manabu, Adachi Emi, Yodokawa Shinichi, Kurabayashi Toru	4. 巻 147
2. 論文標題 Terahertz linear polarizer made of an organic single crystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optics & Laser Technology	6. 最初と最後の頁 107669 ~ 107669
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.optlastec.2021.107669	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件／うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Shimizu Runa, Norihito Doki, Masaaki Yokota, Takenori Tanno
2. 発表標題 Formation of Plastic Crystals in Two-component Systems
3. 学会等名 the 10th International Symposium on Functional Materials ISFM2024 (ISFM 2024) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Reo Saito, Shinichi Yodokawa, Toru Kurabayashi, Runa Shimizu, Norihito Doki, Takenori Tanno
2. 発表標題 Phase transition of camphor-camphorquinone plastic co-crystals investigated by using terahertz spectroscopy
3. 学会等名 International Symposium for the 80th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Reo Saito, Shinichi Yodokawa, Toru Kurabayashi, Takenori Tanno
2. 発表標題 Orientationally disordered phase of camphorquinone
3. 学会等名 CEMSupra 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Takenori Tanno, Wataru Sasaki, Manabu Yamada, Emi Adachi, Shinichi Yodokawa, Toru Kurabayashi
2. 発表標題 Design, Fabrication, and Properties of a Terahertz Linear Polarizer made of an Organic Single Crystal
3. 学会等名 The 15th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO Pacific Rim, CLEO-PR 2022 (国際学会))
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐々木航, 丹野剛紀, 安達恵美, 淀川信一, 倉林徹
2. 発表標題 テラヘルツ分光を用いたカンファー結晶のダイナミクスの研究
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takenori Tanno
2. 発表標題 Preparation and characterization of plastic co-crystals for cooling-system application
3. 学会等名 International Conference on Functional Materials for Future Technology (IC-FMFT2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takenori Tanno
2. 発表標題 Observation and simulation of the phase transition of a plastic crystal of nonadecane
3. 学会等名 Understanding Crystallisation: Faraday Discussion (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐々木航, 淀川信一, 倉林徹, 安達恵美, 丹野剛紀
2. 発表標題 Gas adsorption/desorption behaviors of ZIF-8 investigated with terahertz waves
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Wataru Sasaki, Takenori Tanno, Emi Adachi, Manabu Yamada, Shinichi Yodokawa, Toru Kurabayashi
2. 発表標題 Investigation of ZIF-8 gas adsorption/desorption characteristics using terahertz waves
3. 学会等名 Royal Society of Chemistry Tokyo International Conference 2021 (RSC-TIC2021): Spectroscopic imaging and sensing (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takenori Tanno, Manabu Yamada
2. 発表標題 Terahertz vibration of ZIF-8 and its response upon gas adsorption
3. 学会等名 Cooperative phenomena in framework materials: Faraday Discussion (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 島田凌, 高谷拓夢, 淀川信一, 倉林徹, 安達恵美, 丹野剛紀
2. 発表標題 有機単結晶を用いたテラヘルツ帯偏光子
3. 学会等名 第45回光学シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

【アウトリーチ活動】
あきたサイエンスクラブ科学講座（秋田県委託事業）『光で見るぞ！光で作るぜ！レーザーやX線を使った実験や工作がいっぱい』講師，2023年8月

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	土岐 規仁 (Doki Norihito) (50333753)	岩手大学	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------