

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05404

研究課題名(和文) 分子がゆるく束縛されたシステムにおける相転移機構の解明

研究課題名(英文) Dynamics and Thermodynamics of Loosely Bound Molecules in Condensed Phases

研究代表者

鈴木 晴 (Suzuki, Hal)

大阪大学・理学研究科・招へい研究員

研究者番号：50633559

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、局所的に分子が動きやすい「ゆるく分子が束縛されたシステム」における分子運動と相挙動の関係をTHz分光測定および熱容量測定を用いて調べた。[Li+@C60](PF6-)結晶では、室温でLi+イオンがC60分子内部で周回運動すること、100 K以下でLi+イオンが2か所に局在化して振動運動をすること、20 K以下ではLi+イオンの位置が反強誘電的に長距離秩序化して相転移が誘起されることを確認した。一方、H2O@C60結晶では、H2O分子が10 K以下でも量子力学的に回転していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Dynamics and thermodynamics of a Li⁺ ion and a H₂O molecule encapsulated in a C₆₀ cage were investigated by terahertz spectroscopy and calorimetry. In [Li+@C60](PF₆⁻) crystal, Li⁺ ion was found to rotate in the C₆₀ cage at room temperature. It was also revealed that the Li⁺ ion stops rotating below 100 K due to the localization in the cage, and is antiferroelectrically ordered below 24 K. In H₂O@C₆₀ crystal, H₂O molecule was found to rotate even below 10 K. The rotational states are coupled with nuclear spin states, and the conversion from the triplet (ortho) state to the singlet (para) state was observed. It is concluded that the loosely bound ions or molecules in spatially homogeneous spaces exhibit “free” rotation at high temperature even in the crystalline states. At low temperature, on the other hand, ions are likely to stop rotating but vibrate due to the localization, while molecules are likely to rotate even at very low temperature.

研究分野：凝縮系物理化学

キーワード：リチウムイオン内包フラーレン 水分子内包フラーレン テラヘルツ分光法 熱容量

1. 研究開始当初の背景

温度や圧力に依存して、原子や分子の集合状態が劇的に変化する現象を相転移と呼ぶ。凝縮系物理化学の重要な課題の一つは、分子や原子の集合体としての挙動を、分子(原子)個々の微視的な挙動と結びつけて説明することであり、集合状態が大きく変化する相転移挙動のメカニズム解明は、この課題解決の鍵を握ると考えられてきた。これまで磁性体や導電体などでは、優れた統計力学モデルによる相転移機構の解明が進んできたが、高分子やコロイドといった柔らかい分子集合体では、詳細な理解が得られないケースが少なくなかった。その主な原因は、やわらかい系では、分子間相互作用が弱く複雑であることに加え、分子配向や分子配列がランダムになる「乱れ」の影響を精確に見積ることが困難なためであった。

2. 研究の目的

本研究では、「乱れ」が集団挙動に及ぼす影響に注目して、局所的に分子が動きやすい「ゆるく分子が束縛されたシステム」における分子運動と相挙動の関係を明らかにすることで、柔らかい分子集合システムにおける集団挙動の本質解明に迫った。

3. 研究の方法

本研究では、分子の集団的な運動や「やわらかい」分子運動を直接捉えるためにテラヘルツ(THz)分光法を採用して、種々の「ゆるく分子が束縛されたシステム」について調べた。また、低温における低周波数モードの変化を敏感に検出できる、精密熱容量測定も併せて行い、ダイナミクスと熱力学の両面から本質の解明に迫った。

4. 研究成果

1年目は、温度可変の THz 分光装置を整備して、シンジオタクチックポリスチレン(s-PS)に包接されたベンゾニトリル(BN)分子のふるまいや、多核銅錯体の隙間に取り込まれた水分子の挙動、フラーレン C₆₀ に内包されたリチウムイオンのふるまいを THz 分光測定で詳細に調べた。

s-PS は結晶性がよく、結晶内に比較的大きな空隙が存在するため、低分子を包摂することが可能である。BN 分子が包摂された場合に、その分子運動が s-PS 全体の物性にどのように影響するかという点に注目して、BN 分子の振動モードを捉えるべく THz 分光測定を行ったが、同振動モードに帰属できる信号を捉えることはできなかった。これは、THz 領域よりも低い周波数領域に該当する運動モードが存在するためと考えられる。

多核銅錯体は、巨大なクラスター構造をもち、このクラスターが集積して巨大周期の結晶構造を形成する。このとき、クラスターの内部や、クラスターの隙間に大量の水分子が

含有され、真空処理や加熱処理によって、水分量が大きく変化する。この水分子の運動を THz 分光法で調べたところ、水分子の運動そのもののスペクトルは乱れによって顕著にブロード化することが明らかになった。しかし、水分子の段階的な脱離に伴い結晶格子そのものの振動が大きく変化することが明らかになり、結晶フレームの維持に包接水分子が重要な役割を果たしていることが示された。この成果は、論文にまとめられ *Inorg. Chem. Front.* より出版された。

リチウムイオン内包フラーレン(Li⁺@C₆₀)は、Li⁺が C₆₀ にゆるく束縛されたものであり、カウンターイオン(PF₆⁻)と一緒に抽出することで結晶化する。[Li⁺@C₆₀](PF₆⁻)結晶の THz 分光測定を集中的に行った。

THz 分光測定の結果より、室温で Li⁺イオンが C₆₀ 分子内部で回転運動していることを見出した。このようにイオンが単独で回転運動している様子を捉えた結果は、世界的にも大変珍しいケースといえる。温度変化測定(10–390 K)では、回転していた Li⁺イオンが 100 K 以下で局在化して、振動モードに切り替わることが明らかになった。また、20 K 以下の低温においては、別の吸収ピークの出現が観測され、構造研究より示唆されていた Li⁺イオンの協同的な秩序化(反強誘電的秩序化)の進行に伴い、運動モードがさらに変化したことが示唆された。

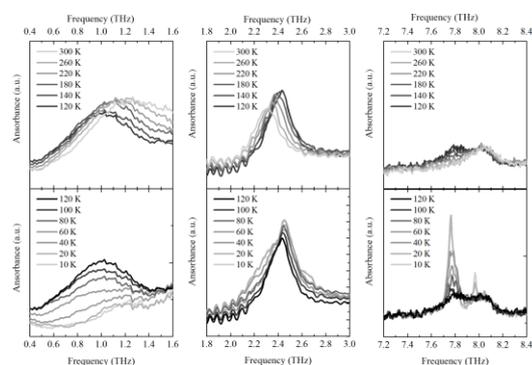


図1 [Li⁺@C₆₀](PF₆⁻)結晶の THz スペクトルとその温度変化

2年目は、1年目に得られた Li⁺@C₆₀ の THz 分光測定の結果を中心に論文にまとめ *Phys. Chem. Chem. Phys.* より出版した。また、20 K 付近の Li⁺イオンの秩序化に関するより詳細な知見を得るために、断熱法と緩和法を組み合わせた精密熱容量測定を進めた。Li⁺@C₆₀ は、最近になって合成が可能になった新規化合物であり、熱量測定に用いられるほどの高純度で大量の試料を得ることが困難であったため、試料を供給しているイデア・インターナショナル社と協力して純度や結晶性の向上に関する議論も一緒に行った。最終的に、比較的純度の高い試料を得ることができ、24 K に確かに Li⁺イオンの秩序化に伴う相転移が存在すること、転移のエントロピーは秩序

化のメカニズムを問題なく説明できることを見出した。

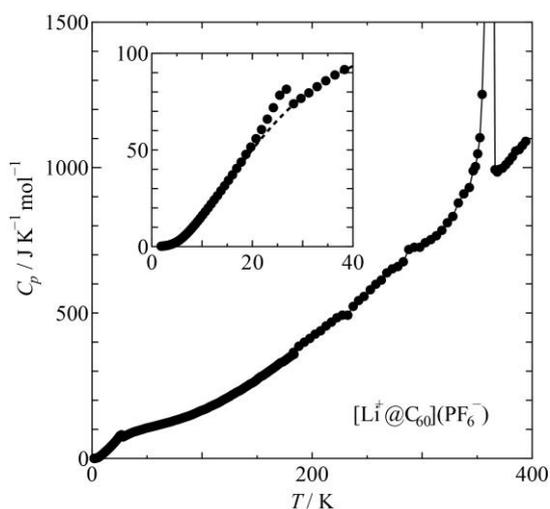


図 2 [Li⁺@C₆₀](PF₆⁻)結晶の熱容量の温度変化

この年は、さらに C₆₀ 内部に取り込まれた H₂O 分子の運動を捉える新たな研究をスタートさせた。これは、Li⁺@C₆₀ の研究をさらに発展させたものであり、内包物がイオンから極性分子に変わったときの集合体としてのふるまいの変化を明らかにすることを目的とした。H₂O@C₆₀ は、京都大学の村田研究室にご提供いただき、緩和法を用いた熱容量測定(1.8–200 K)を行った。その結果、H₂O 分子は 10 K 以下の極低温においても量子力学的に回転していることが明らかになり、気相の水素分子などでよく知られている核スピン状態が異なるオルト体とパラ体の区別とその変換過程を観測することにも成功した。

3 年目は、Li⁺@C₆₀ 結晶の赤外分光測定を行った。当初は、Li⁺イオンの運動に主に注目していたが、得られた THz スペクトルを詳しく解析していくと、C₆₀ の分子内モードが Li⁺イオンの秩序化に影響されて塩化することを見出したためである。そこで、より高周波領域に共鳴モードが存在する他の振動モードについても調べたところ、1400 cm⁻¹ 付近の C₆₀ の分子内振動モードも 100 K 以下で大きく温度変化することが明らかになった。これは、ゆるく束縛された Li⁺イオンが低温で籠となる C₆₀ ケージに著しい変化をもたらしていることを示す結果であった。これらの成果の一部は、ナノ学会会報に解説記事として報告した。

また、H₂O@C₆₀ 結晶については、引き続き丁寧な熱容量測定を行い、オルト→パラ変換の時定数を熱容量の時間変化から決定することに成功した。得られた時定数の温度変化を調べたところ、熱活性なモードと熱不活性な(温度に依存しない)モードの 2 種類が存在することが明らかになった。さらに、C₆₀ ケージにエポキシ基を付けた C₆₀O に水分子を内包させた化合物においては、オルト→パ

ラ変換の速度が著しく遅くなることを見出した。

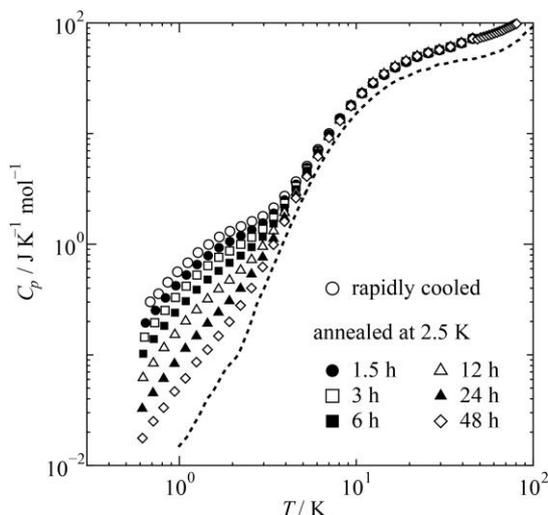


図 3 H₂O@C₆₀ の低温熱容量. 2.5 K で試料を長時間保持することによって水分子のオルト→パラ変換が起こり、熱容量が変化することを示している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

1. フラーレン C₆₀ に内包された Li⁺イオンの回転運動

鈴木 晴

ナノ学会会報, 査読なし, **16**(2), 59-65 (2018)

2. Isotopic localization of the partially deuterated methyl group in solid methanol and methyl iodide

H. Suzuki, A. Inaba

J. Chem. Phys., 査読あり, **146**, 174501, 1-7 (2017)

3. Rotational Dynamics of Li⁺ Ions Encapsulated in C₆₀ Cages at Low Temperatures

H. Suzuki, M. Ishida, M. Yamashita, C. Otani, K. Kawachi, Y. Kasama, E. Kwon

Phys. Chem. Chem. Phys., 査読あり, **18**, 31384-31387 (2016)

4. Polymer Morphological Change Induced by Terahertz Irradiation

H. Hoshina, H. Suzuki, C. Otani, M. Nagai, K. Kawase, A. Irizawa, G. Isoyama

Scientific Reports, 査読あり, **6**, 27180 (1-6) (2016)

5. Terahertz absorption spectroscopy study of structural changes in D-penicillaminato Cu^I₈Cu^{II}₆ clusters induced by water desorption

H. Suzuki, C. Otani, N. Yoshinari, T. Konno

Inorg. Chem. Front., 査読あり, **3**, 274-278

(2016)

6. テラヘルツ振動分光から見えるソフトマテリアルの構造と水素結合
保科宏道, 鈴木晴, 山本茂樹, 矢嶋撰子
応用物理, 査読あり, **84**(6), 525-529 (2015)

7. Low-frequency Vibrations of Polyamide-6 as a Function of Temperature and Thermal History Investigated by Terahertz Absorption Spectroscopy

H. Suzuki, S. Ishii, C. Otani, H. Hoshina
Euro. Polym. J., 査読あり, **67**, 284-291 (2015)

[学会発表] (計 20 件)

1. C₆₀ に内包された水分子の低温における回転運動

鈴木晴, 中野元裕, 橋川祥史, 村田靖次郎

第54回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (東京), 2018年3月10-12日

2. ハイドロゲルにおける力学熱量効果の測定と結果の解析

松尾隆祐, 鈴木晴, 片島拓弥, 井上正志
第53回熱測定討論会 (福岡), 2017年11月4-6日

3. 等速伸縮, 圧縮およびずり歪による力学熱量効果測定のための装置製作と PDMS ゴム等への適用

松尾隆祐, 鈴木晴, 東信晃, 片島拓弥, 井上正志
第53回熱測定討論会 (福岡), 2017年11月4-6日

4. 水分子内包フラワーレンの低温熱容量

鈴木晴, 中野元裕, 橋川祥史, 村田靖次郎
第53回熱測定討論会 (福岡), 2017年11月4-6日

5. Thermodynamic Properties of [Li⁺@C₆₀](PF₆⁻) Crystal

H. Suzuki, Y. Miyazaki, M. Nakano, and E. Kwon

The 8th International and the 10th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS-2017) (Fukuoka), Nov. 2 - 4, 2017

6. Atomic motions in C₆₀ fullerene cages at low temperature

H. Suzuki

International Symposium of Structural Thermodynamics for Young Thermodynamicists (ISST-YT), Osaka (Japan) June 23 - 24, 2017

7. Dynamics of Li⁺ ions encapsulated in C₆₀ fullerene at low temperature

H. Suzuki, M. Ishida, M. Yamashita, C. Otani, K. Kawachi, Y. Kasama, E. Kwon

第52回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (東京), 2017年2月28日 - 3月3日

8. Rotational Dynamics of Li⁺ Ion Encapsulated in C₆₀ Cage at Low Temperature Investigated by Terahertz Spectroscopy

H. Suzuki, M. Ishida, Y. Yamada, M. Yamashita, C. Otani, K. Kawachi, Y. Kasama, E. Kwon

5th Russia-Japan-USA-Europe Symposium on Fundamental & Applied Problems of Terahertz Devices & Technologies (RJUSETeraTech-2016), Sendai (Japan) Oct. 31 - Nov. 4, 2016.

9. Altering Polymer Morphology by Intense Terahertz Wave Irradiation

H. Hoshina, H. Suzuki, C. Otani, M. Nagai, K. Kawase, A. Irizawa, G. Isoyama

41st International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2016), Copenhagen (Denmark), Sep. 25-30, 2016.

10. Vibrational and Rotational Motions of Li⁺ ion Encapsulated in C₆₀ Fullerene Investigated by THz Spectroscopy

H. Suzuki, M. Ishida, Y. Yamada, M. Yamashita, C. Otani, K. Kawachi, Y. Kasama, E. Kwon

17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials (NT16), Vienna (Austria), Aug. 7-13, 2016

11. Polymer Morphological Change Induced by Terahertz Irradiation

H. Hoshina, H. Suzuki, C. Otani, M. Nagai, K. Kawase, A. Irizawa, G. Isoyama

5th EOS Topical Meeting on Terahertz Science & Technology (TST 2016), Pecs (Hungary), May 8-11, 2016

12. Li⁺ Ion Encapsulated in C₆₀ Fullerene Investigated by THz Spectroscopy and Calorimetry

H. Suzuki

Research Center for Structural Thermodynamics (RCST) Half-Day Symposium, Toyonaka (Japan), May 25, 2016

13. Low-frequency Vibration and Rotation of Li⁺ Ion Encapsulated in C₆₀ Fullerene Investigated by THz Spectroscopy

H. Suzuki, C. Otani

International Workshop on Fundamental and Applied Research of Novel Nanocarbon Derivatives; Toward Bottom-Up Approach to Nanotechnology Era, Sendai (Japan), May 17, 2016

14. C₆₀ フラーレンに内包された Li⁺イオンの低周波数振動と [Li⁺@C₆₀](PF₆)⁻ 結晶の構造相転移

鈴木晴, 石田美咲, 山田雄介, 山下将嗣, 大谷知行, 河地和彦, 笠間泰彦, 権根相
日本化学会第 96 春季年会 (京田辺), 2016 年 3 月 24 - 27 日

15. リチウムイオン内包フラーレン [Li⁺@C₆₀](PF₆)⁻ の熱容量と相転移

石田美咲, 鈴木晴, 大谷知行, 東信晃, 宮崎裕司, 中野元裕, 笠間泰彦, 河地和彦, 権根相
第 51 回熱測定討論会 (埼玉県比企郡), 2015 年 10 月 8 - 10 日

16. テラヘルツ分光法によるリチウムイオン内包フラーレン [Li⁺@C₆₀](PF₆)⁻ の物性研究

石田美咲, 鈴木晴, 山田雄介, 山下将嗣, 大谷知行, 笠間泰彦, 河地和彦, 権根相
第 9 回分子科学討論会 (東京), 2015 年 9 月 16 - 19 日

17. テラヘルツ分光法を用いた D-ペニシラミナト Cu₁₄ 核クラスター構造変化の解析

鈴木晴, 大谷知行, 吉成信人, 今野巧
第 9 回分子科学討論会 (東京), 2015 年 9 月 16 - 19 日

18. テラヘルツ分光による新しい高分子研究の可能性

保科宏道, 鈴木晴, 大谷知行, 山本茂樹, 西村文太, 佐藤春実, 尾崎幸洋
第 64 回高分子討論会 (仙台), 2015 年 9 月 15 - 17 日

19. Polymer Morphology Studied by Terahertz Spectroscopy

H. Hoshina, H. Suzuki, C. Otani, S. Yamamoto, H. Sato, Y. Ozaki
The Second International Symposium on Frontiers in THz Technology (FTT2015), Hamamatsu (Japan), Aug. 30 - Sep. 2, 2015

20. Monitoring Hydrogen Bonds in Soft Materials by Terahertz Spectroscopy

H. Hoshina, H. Suzuki, C. Otani, S. Yamamoto, S. Yajima, Y. Ozaki
3rd International Symposium on Microwave/THz Science and Application (MTSA), Okinawa (Japan), June 30 - July 4, 2015

[図書] (計 1 件)

1. 物質化学 100 問集

大阪大学インタラクティブ物質科学・カデットプログラム物質化学 100 問集出版プロジェクト 編 (鈴木晴: 分担編集) / 今田 勝巳, 奥村 光隆, 久保 孝史, 塚原 聡, 中澤 康浩 監修

大阪大学出版会 (2018 年 2 月発行), 276 ページ

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/micro/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 晴 (SUZUKI Hal)

大阪大学・理学研究科・招へい研究員

研究者番号: 50633559