

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02671

研究課題名(和文) 相転移時の動的ゆらぎの観察と機構の解明

研究課題名(英文) Observation of Dynamic Fluctuation at Phase Changes and Study on the Mechanism

研究代表者

西川 恵子(Nishikawa, Keiko)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：60080470

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：動的ゆらぎが顕在化する相転移時の種々の現象を、多角的視点で捉える実験法を開発し、いくつかの系に適用した。試料は、比較的遅い相転移で特徴づけられるイオン液体である。

自作の超高感度熱量計とそれと同時に測定できるラマン散乱装置を用いて、表面融解とその結晶化を捉えることに成功した。この試料では、構成イオンの立体配座の変化が相転移のトリガーとなっていること、複雑なイオン配置の構造的なストレスを緩和させるために表面融解が起こっていることが明らかになった。柔粘性結晶相を持つ別の試料に対しては、NMRの緩和時間測定を行った。イオンの回転および並進運動がどのように相転移と関わっているかを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

相転移時に起こっている様々な現象を実験的に直接捉えることに成功した。感度が良く、掃引時間を転移の速度に合わせることができる装置では、熱測定といえども相変化の詳細を追うことができることを示した。また、イオン液体を試料として相転移現象を観察する場合、NMRの緩和時間が丁度マッチした時間スケールであり、新しい観点での相転移現象を観測した。

試料として取り上げた柔粘性結晶(PC)相を有するイオン液体は、今、固体燃料電池の電解質としての利用が期待されている。PC相でのイオンのダイナミクスを定量的に測定できることを示すことができたので、実用化を目指す研究者にも有意義な情報を提供できることになる。

研究成果の概要(英文)： We have developed experimental methods to capture various phenomena during phase transitions, in which dynamic fluctuations become apparent, and applied it to several systems. The samples are ionic liquids, which are characterized by relatively slow phase transitions.

We succeeded in capturing the surface melting and its crystallization by using a laboratory-made ultra-sensitive calorimeter and a Raman scattering system that can measure simultaneously with the calorimeter. In this sample, it was found that the phase transition is triggered by the conformational change of the constituent ions and that the surface melting occurs to relieve the structural stress of the complex ionic configuration. NMR relaxation time measurements were performed on another sample with a plastic crystal phase. It was clarified how the rotational and translational motions of the ions are involved in the phase transitions.

研究分野：化学

キーワード：動的ゆらぎ 相転移 イオン液体 表面融解 緩和時間 柔粘性結晶 回転運動 並進運動

## 1. 研究開始当初の背景

「ゆらぎ」は平均からのズレを表す概念である。空間的な分子分布のズレ(静的ゆらぎ)や時間的変動(動的ゆらぎ)は、対象とする系の構造・物性を決め、その後の時間発展の駆動力となる。研究代表者は、物質科学でゆらぎが顕在化する重要な現象を取り上げ、従来には無い観点で構造と物性を理解してきた。

静的ゆらぎは、「乱れ」や「不均一さ」とも言い換えることが出来る。乱れた系において乱れを乱れとして認識する重要性を指摘し、その程度を定量的に求める実験方法を確立した。具体的には、超臨界流体の構造表現として分子分布の不均一さを表す密度ゆらぎと、溶液における混合状態を濃度ゆらぎとして定量化する試みであった。これらは、従来の動径分布関数法と異なる観点に立った複雑凝集系の新しい構造表現として確立したと思われる。

本研究では、時間の情報を顕に含んだ動的現象に、動的ゆらぎの視点での現象の理解と方法論の開拓に発展させることを目指した。

## 2. 研究の目的

ゆらぎの観測を動的現象に発展させることが本研究の目的である。動的ゆらぎが顕在化するの相転移時である。

高速で起こっているため、従来、相転移時の現象の直接観察は不可能とされてきた。本研究では、相転移時での構成分子やイオンのダイナミクスあるいは相転移が起こっている局所場のダイナミクスを直接観測し、それらが相転移とどのように関わっているかを解明する。本研究で設定される「問い」は、対象試料に対して、「相転移を引き起こすトリガーは?」「局所的相転移場での熱エネルギーの出入りは?」「相転移時の構造変化は?」「変化の時間スケールは?」である。

## 3. 研究の方法

イオン液体を試料とする。イオン液体は、イオンだけから成る塩であるにもかかわらず、融点の低い物質群である。イオン液体の多くが特異な熱物性を示し、中には秒・分・時間オーダーで相転移するものもある。相転移におけるゆらぎや乱れの動的挙動を、あたかもスローモーションモードで直接観測できる系であり、本研究テーマの試料としてうってつけである。申請者は、科研費特定領域研究「イオン液体の科学」の領域代表を務め、イオン液体研究全体を見通せる立場にいた。特に、熱物性研究を担い、世界的に見ても当該分野では第一人者であると自負している。こうした経験に基づき本研究に最適なイオン液体試料を数種類選ぶ。

「研究の目的」で挙げた4つの問いへの解答を得るための直接観察実験を行い、相転移の機構を解明する。ミクロ・メゾ・マクロの視点で観測し、多角的・複眼的観点から動的ゆらぎを議論する。

「局所的相転移場での熱エネルギーの出入りは?」に対しては、我々グループで製作した超高感度熱量計で測定を行う(マクロな視点)。「相転移を引き起こすトリガーは?」および「相転移時の構造変化は?」については、やはり、我々グループが製作したオリジナルな熱量・Raman 散乱同時測定装置を用いる(ミクロな視点)。イオン液体を構成する主なイオンは多原子イオンであり、その立体構造の多様性と柔軟性が相挙動を支配していることを我々が明らかにしている。相転移が起こる時点を熱量計で、その時起こっている構成イオンの構造変化を Raman 散乱で同時測定する。「変化の起こっている時間スケールは?」については、NMR の緩和時間測定や FID (Free Induction Decay) シグナル測定で行う(メゾ・マクロな視点)。周波数や注目核種を変え、イオン全体のダイナミクスやイオンを構成する原子のダイナミクスを、結晶相、ガラス相、プラスチッククリスタル相、液相で追う。特に、相変化の前後に注目する。このように、複眼的視点で得られるデータを統合して相転移時の動的ゆらぎの理解を深めることが本申請のキーポイントである。

上述の方法のうち、2つの装置(超高感度熱量測定装置、熱量・Raman 散乱同時測定装置)は我々のグループが製作したものであり、これに優る市販品も販売されていない。すなわち、これらの装置を使っている実験は我々の独壇場であり、オンリーワンのデータを出せることを意味する。イオン液体の相変化の観測に NMR を使い始めたのは我々が最初である。注目核種に多様性を持たせるために、これまでの<sup>1</sup>Hに加え、<sup>19</sup>Fが測定できる装置を本研究費経費で導入する。<sup>1</sup>Hはイオン液体を構成するカチオンに、<sup>19</sup>Fはアニオンに含まれることが多い。<sup>1</sup>Hと<sup>19</sup>Fを使い分けることにより、アニオンとカチオンのダイナミクスを分離して観測することを目指す。

#### 4. 研究成果

物質科学分野において、動的ゆらぎが顕在化するのには相転移時である。通常、相変化は高速で起こっているため、その現象の直接観察は不可能とされてきた。しかし、イオン液体と呼ばれる物質群の多くが、非常に遅い相変化をすることを見出した。イオン液体を試料として、相転移時での構成イオンあるいは相転移が起こっている局所場のダイナミクスを超高感度示差走査熱量測定 (DSC) と NMR の緩和時間測定で観測し、それらのダイナミクスが相転移とどのように関わっているかを解明した。

##### 4.1 表面融解と結晶化

「熱エネルギーの出入り」、「現象の起こっている空間・時間スケール」などを解明の例として、手作りの超高感度示差走査熱量計 (DSC) を用いた表面融解の結晶化現象について報告する。

我々製作の DSC 装置の性能は、温度感度は $\pm 1\text{mK}$ 、熱量感度は $\pm 2\text{ nW}$ 、測定温度範囲は $-90\sim 90^\circ\text{C}$ 、可能掃引速度は  $0.02\sim 3\text{ mK/s}$  である。ちなみに、通常の市販装置より 1000 倍程度高感度である。十分な感度と変化に追従した掃引速度で現象を追跡できれば、熱測定といえども集合体のダイナミクスを熱エネルギーの観点から検知することが可能である。

アンモニウム系イオン液体である trimethylpropylammonium bis(fluorosulfonyl)amide ( $[\text{N}_{1113}][\text{FSA}]$ ) を試料として用いた。一般にイオン液体では構成イオンに複数の立体配座が存在し、この配座間を比較的自由に行き来できる柔軟さが結晶への相変化をしにくくしている一つの要因である。一方、結晶への相変化が起こる場合、種類の配座となってイオンが配列するが、この配座の変換に時間を要し、相変化時間を異常に長くしている。このため、相変化の過程を追うのに最適な試料を言える。

DSC の結果を図 1 に示した (掃引速度:  $1\text{mK/s}$ )。液体状態から降温していくと、構造緩和による結晶化 (ピーク a) が起こる。その後、ピーク a の  $10^{-3}$  倍程度の弱いピーク b が常に観測される。また、図 1 の降温過程におけるピークは以下のように帰属された。

ピーク a: 主要部分の結晶化

ピーク b: 主要部分の結晶化以後、その表面・界面に残っている液体部分 (surface melting layer) の構造緩和による結晶化

走査熱量分析と波長分散型のラマン分光の同時測定によると、相変化時にアニオンの立体配座が変化していることが確認された。すなわち、本試料ではイオンの構造変化が相転移のトリガーである。

超遅速の掃引で融解現象を観測すると、surface crystallization を経た場合と経ない場合で異なる融解パターンを示した。これらから、surface crystallization 相には、bulk 領域とは異なる構造の結晶が成長していると結論した。すなわち、2 種の融解曲線は

よく一致しているが、surface crystallization を経た試料は、主要な融解ピークの低温側の裾に、少なくとも 2 つの微弱な吸熱ピークの出現が観測された。2 つの微弱ピークは、surface crystallization した相の融解と帰属される。

大まかな見積もりによると、surface melting 層の厚さは  $1000\text{ \AA}$  程度である。この厚さは、イオンペアが 100 層以上、積み重なった領域である。金属や半導体、あるいは水や高分子などの表面層 1~2 層で、内部とは異なる構造を採ることはよく知られている。これは、bulk 領域と表面で原子や分子が置かれた環境の違いを反映しているものと解釈されている。しかし、今回の場合は、層の厚さから考察して、bulk 領域と表面の環境の違いだけでは説明できない。surface 領域には bulk 領域と異なる構造の相が  $1/100\sim 1/1000$  程度存在し、明らかに相として存在している。本試料の場合、bulk 相とは異なる構造を示しているわけで、bulk 相だけで結晶化すると大きなストレスがかかり、そのストレス緩和のために、別の構造の surface melting 相が形成されていると解釈した。

##### 4.2 柔粘性イオン結晶の構造解析

柔粘性結晶あるいは柔粘性イオン結晶は、「配向秩序は融けているが重心位置は秩序だっている相」と定義され、液体と規則結晶の中間状態にある。球形に近い分子やイオンによって形成され、構成分子やイオンが回転もしくは方向が乱れているとされている。この乱れや回転ダイナミクスをゆらぎととらえることができる。液体と結晶の中間状態として、相転移の観点からも興味深い状態であ

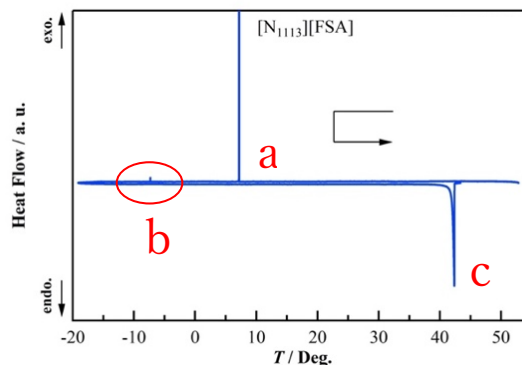


図 1 DSC パターン

る。また、動的なゆらぎを求めるためにも、その基準となる静的な構造についての知見を得ることは重要である。

柔粘性結晶あるいは柔粘性イオン結晶は、激しい回転運動もしくは大きな乱れのため、通常の結晶のようなルーティンでは構造解析ができない。乱れの結果として統計的に球対称とみなせる構成イオンからなる柔粘性イオン結晶の解析法を開発して、数種類の柔粘性結晶相を有するイオン液体に適用し、成功を収めた。

#### 4.3 柔粘性イオン結晶におけるイオンの回転/並進運動と相転移の関係

N-butyl-N-methylpiperidinium hexafluorophosphate、([C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>pip]PF<sub>6</sub>と省略)は、柔粘性結晶 (PC) 相を有するイオン液体である。**Phase I**が柔粘性結晶相、**Phase II**が通常の規則結晶である。

[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>pip]PF<sub>6</sub>を試料として、低周波パルス NMR 装置を用いて <sup>1</sup>H と <sup>19</sup>F の縦緩和時間と横緩和時間 ( $T_1$  と  $T_2$ ) の温度依存性を測定し、結晶相、PC 相、液相間の相転移のダイナミクスを調べた。 $T_1$  と  $T_2$  はそれぞれ回転運動と並進運動を反映しているため、それぞれのダイナミクスに関する情報を個別に得ることができる。また、H 原子と F 原子はそれぞれ陽イオンと陰イオンにのみ含まれているので、<sup>1</sup>H と <sup>19</sup>F 緩和時間の測定により両イオンのダイナミクスに関する情報を別々に得ることができる。

<sup>1</sup>H- $T_1$  (開いた赤丸) と <sup>1</sup>H- $T_2$  (閉じた赤丸) の振る舞いの温度依存性を概観するために、図2 に加熱過程での値を  $\ln(T_1$  または  $T_2)$  vs. 温度の形でプロットした。<sup>1</sup>H- $T_1$  を赤い中抜き丸で示す。 $T_2$  においては、2つの成分が観測されたので、硬い成分を閉じた赤丸で柔らかい成分を緑の三角で示す。

まず、<sup>1</sup>H- $T_1$  の挙動に注目する。 $T_1$  の曲線は324Kでわずかに不連続な変化が見られる。これは **Phase II** → **Phase I** の転移に対応する。**Phase II**は、通常の規則正しい結晶である。**Phase I** と **Phase II** の相転移における  $T_1$  曲線の不連続な変化は、それぞれの相におけるイオンの回転ダイナミクスの違いを反映している。**Phase II** では陽イオンはもはや完全に自由に回転することができず、メチル基などの部分的回転のみと思われる。一方、**Phase I** → 液相の曲線は354Kで滑らかにつながる。このことから、**Phase I**での[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>pip]<sup>+</sup>イオンの回転ダイナミクスは液体状態とほぼ同じであり、イオン全体の自由な回転が可能と考えられる。

次に、<sup>1</sup>H- $T_2$ の挙動について説明する。 $T_2$ の温度依存性は図2 の閉じた赤丸で示した通りである。 $T_2$ を決定する際、自由誘導減衰 (FID) 信号を注意深く観察したところ、硬い成分 (FIDの速い減衰、 $T_2$ が小) と柔らかい成分 (FIDの遅い減衰、 $T_2$ が大) の二つの緩和機構が存在することが判明した。硬い成分の  $T_2$  値は結晶の  $T_2$  値に対応し、図2 の閉じた赤丸で示されている。柔らかい成分の  $T_2$  値は緑色の三角形で示されている。 $T_2$  は全領域で  $1/\tau_c$  ( $\tau_c$ : 相関時間) と正の相関があり、並進運動がその値に反映される。**Phase II** → **Phase I** → 液体の各相転移点では、 $T_2$ の値は不連続に変化し、並進運動の形態が各相で異なっていることがわかる。[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>pip]PF<sub>6</sub>の**Phase II**における  $T_2$ の値は、他のイオン液体の通常の結晶相とほぼ同じ大きさであり、[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>pip]<sup>+</sup>イオンの並進運動が**Phase II**で概ね固定化されていることを示している。**Phase I** (IPC相) では、液相ほどではないものの、かなり大きな並進運動が存在することが示された。

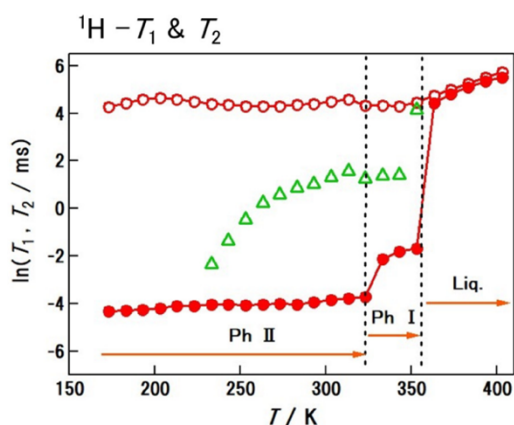


図2 [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>pip]PF<sub>6</sub>の <sup>1</sup>H- $T_1$  および <sup>1</sup>H- $T_2$

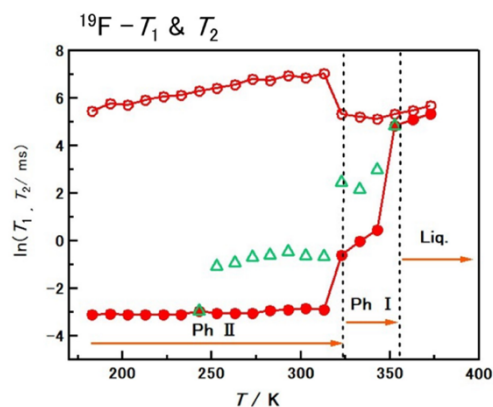


図3 [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>pip]PF<sub>6</sub>の <sup>19</sup>F- $T_1$  および <sup>19</sup>F- $T_2$

<sup>19</sup>Fの  $T_1$ ,  $T_2$ の温度依存性を図3 示した。フッ素原子は陰イオンにのみ含まれるため、 $T_1$ は陰イオンの回転運動の温度依存性を、 $T_2$ は主に並進運動の温度依存性を示している。まず、 $T_1$  の温度依存性に注



目する。陽イオンの場合と同様に、**phase I** → 液相の転移点において曲線が滑らかにつながり、陰イオンは IPC相 (**phase I**) と液相で同様の自由回転運動をしていることが予想される。**phase II** → **phase I** の転移点では、 $T_1$ の不連続な変化を考慮すると、**phase II**の $\text{PF}_6^-$ イオンは異なる回転運動様式（平衡位置を中心とした秤動的な運動）になると想像される。陰イオンの回転運動は、平衡点での全体的な回転運動と秤動的な運動の2種類しかない。この運動モードの切り替えが相転移点で起こる。図3 の $^{19}\text{F}-T_2$  (赤の閉じた円) は、 $^1\text{H}-T_2$ と同様に、各相転移点での不連続な変化を示している。このことから、陰イオンの並進運動の形態は相ごとに異なり、高温相でより活発であると結論される。

相転移のダイナミクスを別の観点から調べるために、パルスNMRの自由誘導減衰 (FID) 信号について調べた。 $^1\text{H}-T_2$  と  $^{19}\text{F}-T_2$  の測定では、どちらの FID 信号も 2 つの成分から構成されている。横緩和時間が、硬い $T_2$ と柔らかい $T_2$ の2成分からなる場合、FID 信号は以下のように表される。

$$M(t) = (1-x) M_0 \exp(-t/T_{2, \text{hard}}) + x M_0 \exp(-t/T_{2, \text{soft}}),$$

$x$  は柔らかい成分の比率である。減衰の速い信号が硬い成分、遅い信号が柔らかい成分に相当する。

図2では、 $^1\text{H}-T_2$ の硬い成分と柔らかい成分の値を、それぞれ赤の閉じた丸と緑の開いた三角で示した。また、 $^{19}\text{F}-T_2$ のハード成分とソフト成分の値を、 $^1\text{H}-T_2$ と同じ記号で図5に示した。 $^1\text{H}$ 、 $^{19}\text{F}$ ともに、液体状態では  $M(t)$  信号の成分は1つだけである。**Phase I**の $^1\text{H}$ と $^{19}\text{F}$ の両方の柔らかい成分が、融点で液体状態で赤い閉じた丸で示されたそれぞれの成分につながっている。

$^1\text{H}-T_2$ に関しては、柔らかい成分の比率 ( $x$ ) の温度依存性を図4 に示した。柔らかい成分が自由な並進運動を特徴とする液体状の成分を、硬い成分が通常の結晶を示している。これは、硬い成分の  $T_2$  値がこれまで測定したイオン液体の秩序結晶の  $T_2$  値と同じオーダーであること、および柔らかい成分の  $T_2$  値が融点における液体の  $T_2$  と滑らかにつながっていることから結論付けられる。

図4 に示すように、柔らかい成分は通常の結晶状態 (**Phase II**) においてさえ既に存在し、**Phase I**への相転移に向けてゆっくりと増加するが、その割合は数%以下である。**Phase I**では、温度の上昇とともに比率が急激に増加し、融点で 1.0 に達し、液体状態となる。**Phase II**における比率曲線の起伏は意味がなく、比率の値が非常に小さいために起こる解析誤差であると考えられる。

図2、図3 のソフト成分 (緑の三角形) の由来について考察する。240K以下では存在比が低いが、結晶領域でも**phase I**まで徐々に増加する。**phase I**の柔らかい成分は結晶中の $T_2$  値と液体中の $T_2$  値の間である。 $T_2$  値は主に目的元素を含む各イオンの並進運動が反映されている。以上をまとめると、ソフト成分の出現は、カチオンと陰イオンがそれぞれ単独ではなく、共同して起こるダイナミックな現象であると考えられる。可能性としては、結晶の表面や界面で起こる表面融解や界面融解が考えられる。イオン液体の結晶状態において、表面または界面融解が起こりやすいことは既に報告した。結晶の表面または界面において、一部の陰イオンとカチオンは対になって融解し並進運動を開始するが、この運動は通常の液体における運動よりも自由度が低いと予想される。柔らかい $T_2$  モードは並進運動の融解前現象を捉えていると言える。

以上のように、PC相ではイオンの回転運動は液体と同じであり、並進運動は表面融解という形で規則結晶相やPC相でも存在し、この成分の大小が相転移のトリガーとなっていると結論された。

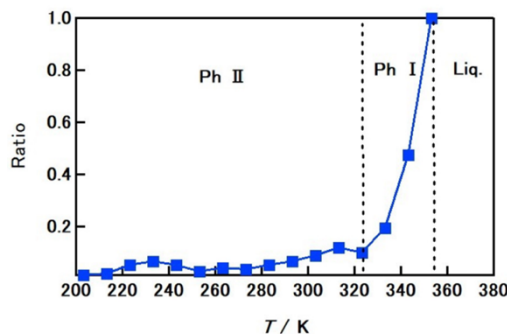


図4  $^1\text{H}-T_2$  の柔らかい成分の割合

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Nishikawa Keiko, Fujii Kozo, Yamada Taisei, Yoshizawa-Fujita Masahiro, Matsumoto Kazuhiko	4. 巻 803
2. 論文標題 Free ionic rotators on crystal lattice points ? Structures of ionic plastic crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139771 ~ 139771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2022.139771	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 -
1. 著者名 Morita Takeshi, Okada Hitomi, Yamada Taisei, Hidaka Ryo, Ueki Takeshi, Niitsuma Kazuyuki, Kitazawa Yuzo, Watanabe Masayoshi, Nishikawa Keiko, Higashi Kenjiro	4. 巻 24
2. 論文標題 A study combining magic-angle spinning NMR and small-angle X-ray scattering on the interaction in the mixture of poly(benzyl methacrylate) and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 26575 ~ 26582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP02207A	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 -
1. 著者名 Yamanoi Kohei, Shibuta Satoshi, Shiro Atsushi, Noumi Masao, Empizo Melvin John F., Cadatal-Raduban Marilou, Sarukura Nobuhiko, Nishikawa Keiko, Morita Takeshi	4. 巻 184
2. 論文標題 Structure disorder observation of fluoropolymers composed of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene in supercritical CO2 using time-resolved small- and wide-angle X-ray scattering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 105555 ~ 105555
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2022.105555	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 該当する
1. 著者名 Morita Takeshi, Kadota Teruki, Kusano Kouhei, Tanaka Yoshitada, Nishikawa Keiko	4. 巻 62
2. 論文標題 A method for determining the density fluctuations of supercritical fluids absolutely based on small-angle scattering experiments and application to supercritical methanol	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 016504 ~ 016504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/aca854	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 -

1. 著者名 Morita Takeshi, Kadota Teruki, Kusano Kouhei, Tanaka Yoshitada, Nishikawa Keiko	4. 巻 62
2. 論文標題 A method for determining the density fluctuations of supercritical fluids absolutely based on small-angle scattering experiments and application to supercritical methanol	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 16504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/aca854	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 -

1. 著者名 Morita Takeshi, Okada Hitomi, Yamada Taisei, Hidaka Ryo, Ueki Takeshi, Niitsuma Kazuyuki, Kitazawa Yuzo, Watanabe Masayoshi, Nishikawa Keiko, Higashi Kenjirou	4. 巻 24
2. 論文標題 A study combining magic-angle spinning NMR and small-angle X-ray scattering on the interaction in the mixture of poly(benzyl methacrylate) and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 26575-26582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP02207A	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 -

1. 著者名 Nishikawa Keiko, Fujii Kozo, Yamada Taisei, Yoshizawa-Fujita Masahiro, Matsumoto Kazuhiko	4. 巻 803
2. 論文標題 Free ionic rotators on crystal lattice points - Structures of ionic plastic crystals-	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2022.139771	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 -

1. 著者名 Yamanoi Kohei, Shibuta Satoshi, Shiro Atsushi, Noumi Masao, Empizo Melvin John F., Cadatal-Raduban Marilou, Sarukura Nobuhiko, Nishikawa Keiko, Morita Takeshi	4. 巻 184
2. 論文標題 Structure disorder observation of fluoropolymers composed of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene in supercritical CO2 using time-resolved small- and wide-angle X-ray scattering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 105555
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2022.105555	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 該当する

1. 著者名 西川恵子	4. 巻 20
2. 論文標題 乱れを科学する-ゆらぎの研究	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 イオン液体研究会サーキュラー	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 西川恵子	4. 巻 265
2. 論文標題 柔粘性イオン結晶の構造研究	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ケミカルタイムス	6. 最初と最後の頁 2-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ohgi Hiroyo, Imamura Hiroshi, Sumi Tomonari, Nishikawa Keiko, Koga Yoshikata, Westh Peter, Morita Takeshi	4. 巻 23
2. 論文標題 Two different regimes in alcohol-induced coil?helix transition: effects of 2,2,2-trifluoroethanol on proteins being either independent of or enhanced by solvent structural fluctuations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 5760 ~ 5772
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp05103a	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 該当する

1. 著者名 Nishikawa Keiko, Yamada Taisei, Fujii Kozo, Masu Hyuma, Tozaki Ken-ichi, Endo Takatsugu	4. 巻 94
2. 論文標題 Formulation of Diffraction Intensity of Ionic Plastic Crystal and Its Application to Trimethylethylammonium Bis(fluorosulfonyl)amide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2011 ~ 2018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210159	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 -



1. 著者名 Nishikawa Keiko	4. 巻 94
2. 論文標題 The Solution Chemistry of Mixing States Probed via Fluctuations: a Direct Description of Inhomogeneity in Mixing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2170 ~ 2186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210205	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yoshida Norio, Matsugami Masaru, Harano Yuichi, Nishikawa Keiko, Hirata Fumio	4. 巻 4
2. 論文標題 Structure and Properties of Supercritical Water: Experimental and Theoretical Characterizations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J	6. 最初と最後の頁 698 ~ 726
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/j4040049	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 西川 恵子	4. 巻 63
2. 論文標題 ゆらぎで探る溶液の構造 - 混合状態の直接表現 -	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本結晶学会誌	6. 最初と最後の頁 197 ~ 207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.63.197	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 -

1. 著者名 K. Nishikawa, K. Fujii, Y. Hashimoto, K. Tozaki	4. 巻 22
2. 論文標題 Unique Phase Behavior of a Room-Temperature Ionic Liquid, Trimethylpropylammonium Bis(fluorosulfonyl)amide: Surface Melting and its Crystallization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 20634-20642
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp03073b	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 -

1. 著者名 H. Ohgi, H. Imamura, T. Sumi, K. Nishikawa, Y. Koga, P. Westh, T. Morita	4. 巻 23
2. 論文標題 Two Different Regimes in Alcohol-Induced Coil-Helix Transition: Effects of 2,2,2-Trifluoroethanol on Proteins Being Either Independent of or Enhanced by Solvent Structural Fluctuations.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 5760-5772
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp05103a	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 該当する

1. 著者名 Matsushita Midori, Morita Takeshi, Nishikawa Keiko, Koga Yoshikata	4. 巻 302
2. 論文標題 Characterization of [P4444]CF3COO in water by the 1-propanol probing methodology	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 112560 ~ 112560
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2020.112560	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 該当する

〔学会発表〕 計7件(うち招待講演 1件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 西川恵子
2. 発表標題 複雑凝集系を対象としたゆらぎの構造科学
3. 学会等名 日本結晶学会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田大誠、藤井幸造、東崎健一、榎飛雄真、遠藤太佳嗣、森田剛、西川恵子
2. 発表標題 柔粘性結晶状態を持つ短鎖アンモニウム系イオン液体における相挙動
3. 学会等名 イオン液体討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西川恵子, 藤井幸造, 西里健太, 橋本佑介, 東崎健一
2. 発表標題 イオン液体中に存在する複数ドメインからの並列結晶化
3. 学会等名 分子科学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松下碧, 西川恵子, 古賀精方, 森田剛
2. 発表標題 微分熱力学的手法を用いたイオン液体[P4,4,4,4]CF3COOの疎水性/親水性
3. 学会等名 分子科学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西里健太, 藤井幸造, 遠藤太佳嗣, 西川恵子
2. 発表標題 NMRで観るアンモニウム系イオン液体のダイナミクスと相挙動の相関
3. 学会等名 分子科学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西里健太, 藤井幸造, 森田剛, 遠藤太佳嗣, 榎飛雄馬, 西川恵子
2. 発表標題 柔軟な構造を持つアンモニウム系イオン液体の特徴的な融解挙動
3. 学会等名 イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松下碧, 西川恵子, 古賀精方, 森田剛
2. 発表標題 テトラブチルホスホニウム系イオン液体の親水性/疎水性
3. 学会等名 イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本化学会, 西川 恵子, 伊藤 敏幸, 大野 弘幸	4. 発行年 2021年
2. 出版社 共立出版	5. 総ページ数 178
3. 書名 イオン液体	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="https://www.toyotariken.jp/prg/fellow">https://www.toyotariken.jp/prg/fellow</a> 豊田理化学研究所/常勤フェロー/西川恵子 <a href="https://www.toyotariken.jp/fellow/keiko-nishikawa">https://www.toyotariken.jp/fellow/keiko-nishikawa</a>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

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
研究分担者	榎 飛雄真  (Masu Hyuma)  (80412394)	千葉大学・大学院工学研究院・准教授    (12501)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	森田 剛  (Morita Takeshi)  (80332633)	千葉大学・大学院理学研究院・准教授    (12501)	

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