

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655003

研究課題名(和文)相変化の過渡を捉える

研究課題名(英文)Observation of instant process at phase change

研究代表者

西川 恵子(NISHIKAWA, KEIKO)

千葉大学・融合科学研究科(研究院)・教授

研究者番号：60080470

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：相変化時の過渡現象を捉えるために、(a)ゆっくりした相変化を起こす試料系の発見、(b)現象を捉える方法論の構築と装置の開発や改良を行った。

(a)では、イオン液体の多くの試料で分～時間オーダーの相変化を見出し、時々刻々の変化を熱測定とNMR緩和時間測定で観測した。また、熱応答性高分子の水溶液中に分散した金クラスターのナノ粒子への成長過程の追跡にも成功した。

(b)では、低周波数NMR装置の ^{19}F 用のプローブを利用し、イオン液体アニオンの主構成元素Fの緩和時間測定を可能とした。従来のカチオンに加え、アニオンを組み合わせ、統一的にイオン液体の相変化のダイナミクスの議論が可能となった。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to observe kaleidoscopic process of phase changes. To achieve this, the following themes were performed; (a) to find many sample systems, which are characterized by slow phase changes, and (b) to construct methodologies and apparatuses to detect details.

As for (a), it was shown that the phase changes of ionic liquids (ILs) and the growing process of Au nanoparticles are adequate systems. For ILs, unique phenomena accompanied with the phase changes were observed by calorimetric and Raman scattering experiments, and measurements of relaxation times of NMR. The growth of Au nanoparticles was studied using a time-resolved small-angle X-ray scattering method.

As an example of (b), construction of the NMR probe for ^{19}F is taken. This made it possible to detect the dynamics of F atoms, one of the most common kinds of atom in anions for ILs. By relating ^1H and ^{19}F dynamics, we can discuss comprehensively the cation and anion dynamics of ILs.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：相変化 イオン液体 ナノ粒子 ソフト化 ダイナミクス 超高感度熱測定 NMR 緩和時間

1. 研究開始当初の背景

原子、分子、イオンが協奏的に構造を形成あるいは崩壊させる相変化(相転移及び構造緩和)は、メゾからマクロスケールの空間に存在する粒子数が関わる現象である。粒子の数が多いため、比較的低速で現象は進行しているが、それでも通常は μs ~ sub-ms のオーダーである。速い変化の追跡を得意とするレーザー分光は、対象とする空間的観測領域が非常に狭く、相変化時の過渡現象を観測するには適していない。

我々のグループでは、市販品に比べ 10^3 倍程度感度の良い熱量計を開発し、試行実験的に行ってきた試料で、新規熱現象を発見した。例えば、前駆融解過程や融解直後に起こる結晶化と融解が行きつ戻りつする現象(リズム的凝固・融解現象、Belousov-Zhabotinsky反応に対比)、間歇的に結晶化が進行する現象、可逆的に融解・結晶化が進行する現象等である。これらの現象が起こっているのは、構成分子やイオンの立体配座変化が相変化と連動している系であり、相変化が数秒~数分にわたる系も見出されている。また、数時間かかる金属ナノ粒子の核生成や成長もある。これらは、あたかもスローモーションモードで相変化時に起こる現象の詳細を、時々刻々捉えていることである。

このように、相変化の過渡を捉える実験は申請者を中心に試験的に始まっている。

2. 研究の目的

数多くの分子やイオンが協奏的に関わる相変化での、時々刻々の現象を実験的に捉えることを目指す。そのためには、

(a) 比較的ゆっくりした相変化の試料系を見出すこと、

(b) 現象を捉える適切な方法論の構築と微弱な信号を検知できる分解能と応答時間を有する装置の開発や改良することが必要である。

(b)の要請に応えうるような

(i)ピコ mol 程度の試料で起こっている熱の出入りを検知できる熱量測定、

(ii)相変化時の各原子のダイナミクスを捉えるための NMR 緩和時間測定、

(iii)構成分子やイオンの構造変化を捉えるための熱測定と同時に Raman 散乱測定、

(iv)メゾスケールの領域(相変化の過渡現象が起こっていると思われる領域)を測定する時間分割小角 X 線散乱測定を駆使し、相変化で起こっている新規現象を数多く見出し、相変化のメカニズムを実験的に解明する。

3. 研究の方法

試料の候補の一つは、イオン液体である。イオン液体の多くは、相変化時に構成イオンや分子の立体配座変化を伴っており、比較的ゆっくりした変化のため過渡現象を捉え易

いからである。また、金属ナノ粒子の核生成・成長過程の観測も試みる。

現有するピコ mol 程度の試料の熱の出入りを検知する手作り装置を改良し、低温まで測定領域を広げる。

NMR は、相変化に伴う個々の原子のダイナミクスを捉えるのに最適な手法である。NMR の緩和時間測定においては、測定核種を広げるため新規プローブの製作も試みる。具体的には、NMR による緩和時間測定で ^{19}F を核種として測定の観測を計画する。低周波数(25MHz)測定では ^{19}F を含むイオン液体アニオン全体のダイナミクスを調べる予定であるが、低周波用の NMR 装置では、現在 ^{19}F 用のプローブは市販されていない。NMR 装置メーカー(日本電子)と協同で、 ^{19}F 用プローブの開発を行う。NMR の緩和時間測定に於いて、低周波数(25MHz)測定で ^1H と ^{19}F の緩和時間測定を行い分子あるいはイオン全体のダイナミクスを観測する。高周波数(500MHz)測定で ^{13}C や ^{31}P を用いた各原子の緩和時間測定を行い、対象分子あるいはイオンの部位ごとのダイナミクスの情報を得る。これまで一般的であった ^1H と ^{13}C に加えて、 ^{19}F や ^{31}P を加えることにより、イオン液体の代表的アニオンを構成する核種に広げ、より広くダイナミクスの情報を得る。

時分割変化を追えるように、Raman 散乱と熱量計の同時測定装置と小角 X 線散乱装置の装置改良を行い、目的の測定を目指す。

4. 研究成果

(1) 相変化過程を追跡する装置について

市販装置の 1000 倍の感度と安定性を有する研究室自作の nW 熱量測定装置を改良し、173 K までの低温域の測定を可能にした(改良前は 230 K まで)。物性上興味深い相転移の多くは低温域にあるが、この改良により、これらへの適用が可能となった。

低周波数 NMR は、緩和時間測定を通してイオンまたは分子全体のダイナミクスを測定するのに適した方法である。これまで、 ^1H に限られており、イオン液体に適用した場合、その情報は主にカチオンに限られていた。 ^{19}F の測定を可能にするプローブをメーカーとともに製作した。イオン液体の代表的なアニオンはフッ素を含むことが多い。このプローブを用いることにより、アニオン・カチオンそれぞれの相変化時の動的挙動の追跡が可能となった。

(2) イオン液体の融解・凝固過程のその場観察

imidazolium 系イオン液体を中心として、相挙動を熱測定・Raman 測定・NMR 緩和時間測定で系統的に行った。これらの相変化(相転移および構造緩和)のすべてにおいて、

imidazolium 環の側鎖の alkyl 基の立体配座の変化が連動していることが確かめられた。

融解過程においては, alkyl 基が長いほど, 前駆融解現象が長い温度範囲にわたって起こり易く, 立体配座が最も起こり易いのは, 完全融解の直前であることが明らかになった(熱と Raman 散乱の同時測定より)。

特に, imidazolium 系の複数の試料について, 結晶化に分~時間のオーダーのゆっくりした結晶化を見出した。それらの結晶化の詳細を熱測定と NMR の緩和時間測定で観測した。降温操作で過冷却液体として凍結した試料において, 昇温過程でガラスのような固化状態から一旦ソフト化が起こり, 立体配座を変えながら結晶化していくことを発見した。これらは世界でも初めてと思われる現象の発見であり, ある程度長い側鎖 alkyl 基を有する imidazolium 系試料に普遍的な現象であることを確認した。

一例として, 1-methyl-3-butylimidazolium bromide 結果を示す。図 1 は, NMR の FID (Free Induction Decay) シグナルの解析より求めたものである。固化状態から温度を結晶化温度まで上昇させ, 結晶化温度で保持したものである。最初, 液化が起こり 1 時間を要して結晶化が進行する様子を, 液体と結晶の成分比として示したものである。

図 1

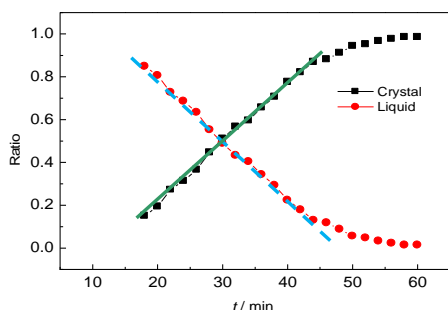


図 2 は, 同じ試料で, 降温→(固化状態)→昇温→(液化)→(結晶化)の様子を肉眼で観察したものである。写真の(9)~(12)にかけて, 液化を経て徐々に結晶が成長している様子が見て取れる。この試料の相変化には, butyl 基の立体配座の変化を伴っているため, 結晶になるため構造の組み替えを行うための自由空間が必要であり, このため一旦液体となり, 徐々に立体配座を変化させながら結晶に成長していく様子をマクロスケールで見ていることになる。

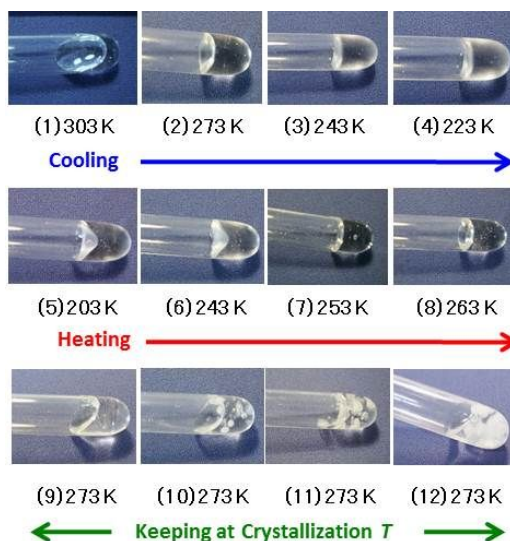


図 2

(3) 金ナノ粒子の成長過程

Coil-Globule 転移を有する熱応答性高分子水溶液に金クラスターを入れ, 高分子の相転移を利用して金クラスターが, ナノ粒子に成長する過程の観察に, 時分割小角 X 線散乱実験を用いて成功した。分オーダーで追跡が可能な比較的ゆっくりした成長過程である。最初クラスターが集まり, その後融結して, 単一なナノ粒子に成長することがわかった。

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 10 件)

(1) “Fast Cation Dynamics in the Crystalline State of an Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquid due to the Presence of a Tiny Amount of H₂O.”

Takatsugu Endo, Mamoru Imanari, Hiroko Seki, Sabyasachi Sen, and Keiko Nishikawa
Solid State Ionics, **259**, 41–45(2014) (査読有り)
DOI:/10.1016/j.ssi.2014.02.017

(2) “Determination of missing crystal structures in the 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate series: implications on structure-property relationships.”

Takatsugu Endo, Hyuma Masu, Kozo Fujii, Takeshi Morita, Hiroko Seki, Sabyasachi Sen, and Keiko Nishikawa
Cryst. Growth and Design, **13**, 5383–5390 (2013). (査読有り)

DOI: /10.1021/cg401293g

(3) “Thermal phase behavior of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Simultaneous measurements of the melting of two polymorphic crystals by Raman spectroscopy and calorimetry.”

Takatsugu Endo and Keiko Nishikawa
Chem. Phys. Lett., **584**, 100–103 (2013).

(査読有り) DOI:10.1016/j.cplett.2013.0.8.052
(4) “ Fusion Growth of Gold Nanoparticles Induced by the Conformational Change of a Thermoresponsive Polymer Studied by Distance Distribution Functions.”
Takeshi Morita, Kenta Kurihara, Osamu Yoshida, Hiroshi Imamura, Yoshikiyo Hatakeyama, Keiko Nishikawa and Nobuo Uehara
J. Phys. Chem. C **117** (26), 13602–13608 (2013).
(査読有り) DOI:10.1021/jp310906b
(5) 「イオン液体のユニークな熱物性」,
西川恵子, 日本真空学会誌「真空」, **56**, 46-53 (2013). (査読有り) DOI:無し
(6) “ A comparative study of the rotational dynamics of PF₆⁻ anions in the crystals and liquid states of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Results from ³¹P NMR spectroscopy.”
Takatsugu Endo, Hiroki Murata, Mamoru Imanari, Noriko Mizushima, Hiroko Seki, Sabyasachi Sen, and Keiko Nishikawa *J. Phys. Chem. B* **117**, 326–332 (2013). (査読有り)
DOI:10.1021/jp310947c
(7) “Dynamical scaling analysis using the Lillie Number for vitrification of deeply supercooled glycerol.”
Kalyan Sou, Keiko Nishikawa, Yoshikata Koga, Ken-ichi Tozaki *J. Non-Crystalline Solids*, **358**, 1313–1318 (2012) (査読有り)
DOI:10.1016/j.inoncrsol.2012002.036
(8) “Ultraslow Dynamics at Crystallization of a Room-Temperature Ionic Liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide.”
Mamoru Imanari, Kozo Fujii, Takatsugu Endo, Hiroko Seki, Ken-ichi Tozaki, Keiko Nishikawa *J. Phys. Chem. B* **116**, 3991–3997 (2012).
(査読有り) DOI:10.1021/jp300722j
(9) “NMR Study of Cation Dynamics in Three Crystalline States of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate Exhibiting Crystal Polymorphism.”
Takatsugu Endo, Hiroki Murata, Mamoru Imanari, Noriko Mizushima, Hiroko Seki, Keiko Nishikawa *J. Phys. Chem. B* **116**, 3780–3788 (2012). (査読有り)
DOI:10.1021/jp300636s
(10) “Cation and Anion Dynamics in Supercooled and Glass States of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate: Results from ¹³C, ³¹P and ¹⁹F NMR spectroscopy.”
Takatsugu Endo, Scarlett Widgeon, Ping Yu, Sabyasachi Sen and Keiko Nishikawa *Phys. Rev. B* **85**, 054307-1~ -9 (2012). (査読有り) DOI: 10.11103/PysRevB.85.054307

〔学会発表〕(計 18 件)

(1) “Phase Behaviors of Amide-based Ionic Liquids accompanied by conformational change.”
K. Fujii, M. Imanari, T. Endo and K. Nishikawa,

33th International Conference of Solution Chemistry (33ICSC), (Kyoto), 7-12/July/2013
(2) “A study on the phase behaviors and their dynamics of alicyclic-based ionic liquids by multi-faceted approach.”
Y. Shimizu, T. Yamamoto, K. Fujii, M. Imanari and K. Nishikawa
33th International Conference of Solution Chemistry (33ICSC), (Kyoto), 7-12/July/2013
(3) “NMR Study on Dynamics of FSA⁻, NTF₂⁻ and BETA⁻, which are representative anions of ionic liquids, and Incorporated 1,3-Dimethylimidazolium Cation.”
M. Imanari, K. Fujii, H. Seki and K. Nishikawa
European Magnetic Resonance Meeting 2013 (EUROMAR2013) (Crete, Greece), 30/June-5/July/2013
(4) “NMR Study on Cation Dynamics of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bromide.”
Y. Hidaka, M. Imanari, N. Mizushima, K. Nishikawa and H. Seki
European Magnetic Resonance Meeting 2013 (EUROMAR2013) (Crete, Greece), 30/June-5/July/2013
(5) “NMR Study on Molecular Dynamics and Phase Transitions of 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulphonyl)amide
H. Seki, M. Imanari, N. Mizushima and K. Nishikawa
European Magnetic Resonance Meeting 2013 (EUROMAR2013) (Crete, Greece), 30/June-5/July/2013
(6) “Ultraslow Dynamics at Crystallization of Methylimidazolium-based Ionic Liquids.”
K. Nishikawa, H. Seki and M. Imanari
5th International Congress on Ionic Liquids (COIL-5), 21-25/April/2013 (Algarve, Portugal)
(7) “NMR Study on Phase Behaviors of Amide-based Ionic Liquids incorporated with 1,3-Dimethyl-imidazolium cation.”
M. Imanari, K. Fujii, H. Seki, and K. Nishikawa
5th International Congress on Ionic Liquids (COIL-5), 21-25/April/2013 (Algarve, Portugal)
(8) “Thermodynamic Study on Phase Behaviors of Amide-Based Ionic Liquids incorporated with conformational change.”
K. Fujii, M. Imanari, and K. Nishikawa
5th International Congress on Ionic Liquids (COIL-5), 21-25/April/2013 (Algarve, Portugal)
(9) 「イミダゾリウム系イオン液体の相挙動とダイナミクス」 (特別講演) 西川恵子
第4回イオン液体討論会 (慶應義塾大学・日吉キャンパス) 2013年11月20日
(10) 「脂環式系イオン液体の環構造の相挙動への影響」 清水雄一, 山本拓矢, 藤井幸造, 今成司, 西川恵子
第4回イオン液体討論会 (慶應義塾大学・日吉キャンパス) 2013年11月20日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://stchem.phys.s.chiba-u.ac.jp/index.html>

6．研究組織

(1) 研究代表者

西川 恵子（NISHIKAWA Keiko）

千葉大学・大学院融合科学研究科・教授

研究者番号：60080470