

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400427

研究課題名(和文) 分子間相互作用の小さな単純分子液体における液体液体転移の証明

研究課題名(英文) Verification of liquid-liquid transition in simple molecular liquids with small interaction between molecules

研究代表者

辰巳 創一 (Tatsumi, Soichi)

京都工芸繊維大学・材料化学系・助教

研究者番号：50533684

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：細孔内に封入されたシクロヘキサンの示す液体液体転移の起源を構造及びそのダイナミクスの観点から、X線粉末回折、中性子準弾性散乱、数値計算を通じて明らかにすることを試みた。熱測定から転移に伴う変化は極めて小さいことが予想されていたが、構造から中距離秩序に由来する長さが大きくなっている様子が判明すると同時に、ダイナミクスの観点からも転移点の前後で変化が生じていることがわかった。数値計算と合わせた検証により、この転移は第二近接分子との配向秩序の上昇を伴うことが示唆された。これは他の液晶などの転移ではあまり見られない現象であり、液体液体転移に特有の現象ではないかと思われる。

研究成果の概要(英文)：To elucidate the origin of liquid-liquid transition of cyclohexane constrained into nano-confinement, temperature dependences of its structure and dynamics are investigated by using X-ray powder diffraction, quasi-elastic neutron scattering, and numerical calculations.

From thermal analysis, variation involved with this transition is expected to be small. But we could succeed to see structural variation involved with this transition, which shows developments of inter-mediate length order around transition temperature. At the same time, dynamics is also changed around transition temperature. By using numerical calculation, this transition is related with growth of next-nearest length order which is not seen in any other systems, such as liquid crystal or something. Then, this feature could be typical on the liquid-liquid transition.

研究分野：ガラス転移・液体液体転移

キーワード：液体液体転移 中性子準弾性散乱 熱測定

1. 研究開始当初の背景

1985年に三島らによる高圧アモルファス氷の研究において、高密度非晶質氷から低密度非晶質氷への転移が発見された。これは、水に2種類の液体相が存在することを示唆し、その液体液体転移の消失する点を臨界点とする第2臨界点仮説の衝撃とともに多くの研究者を魅了して来た。その後、実験的には水溶液系や、制限空間に閉じ込めて非晶化させた水、高圧下のリンにヨウ化スズ(IV)、高分子溶液など多岐にわたる系において、液液転移の存在を示唆する証拠が見つけれられてきたが、これらの系は共通して分子間相互作用が強い、という特徴を持っていた。ここで、本研究に先立って、代表者の辰巳によって熱容量測定により十分小さい細孔中のシクロヘキサンが、新奇な相転移を示すことを発見した。この転移は、その転移温度が細孔径によらず、一定の温度、154Kで起こることをはじめ、従来のバルクの相転移とは明らかに異なっている。また、同時に測定されたガラス転移から、転移後も依然として液体状態にいたることが示唆されており、この転移は液体液体転移であると考えられている。これはシクロヘキサンのような分子間相互作用の弱い系においても液体液体転移を示す、ということを示しており、この系の構造・ダイナミクスを調べることで、液体液体転移に必要なミニマルモデルを明確にすることが出来ることを意味しており、その文脈の元、本研究は行われた。

2. 研究の目的

本研究では、細孔中のシクロヘキサンにおける液液転移前後の構造及びダイナミクス変化を解明するために、A)X線回折実験及び中性子準弾性散乱、B)断熱型熱量計を用いた精密熱容量測定、C)数値計算による局所構造の推定、を行なった。概要を以下に示す。

A)X線回折実験及び中性子準弾性散乱:低温相の液体は、通常の液体にくらべ比較的中距離の秩序構造を持つことが期待される。更に細孔中の水において液体から液体への相変化に付随し新たな運動モードの発現などダイナミクスの顕著な変化が報告されているように、本研究でも低温相における局所的な構造化に由来する運動モードが転移温度の154 Kを境に消失・分岐するような変化が観察される可能性は高い。そこで、転移前後の6-10Å程度の数分子程度の距離のダイナミクスを中性子準弾性散乱により測定し、それぞれの液体相のダイナミクスの特徴と、転移点近傍での振る舞いの変化について調べる。

B)断熱型熱量計を用いた精密熱容量測定:断熱型熱量計による熱容量測定は、シクロヘキサンにおける微弱な新奇相転移の発見のように鋭敏なだけでなく、熱容量の絶対値を精確に求めることができる大きな利点がある。この利点を生かし、液体の熱容量の精密な分析を行い、熱容量変化を測定した。

C)数値計算による局所構造の推定:シクロヘキサンはかなり単純な分子であるため、現実的なモデルに即した数値計算が可能であり、その結果を前2項の結果と比較することで、直接的に液体中の構造について議論することが可能である。

3. 研究の方法

前項にあげた3つの項目について、以下のようにな実験を行なった。

A)X線回折実験及び中性子準弾性散乱:本項の目的である中距離構造は、実験室系のX線で明確な違いを検出するのは難しい。従ってつくばの高エネルギー研究所のPhoton Factoryにて、大強度のX線源を用いて粉末X線散乱実験を行なった。温度調整用の窒素吹き付け機構に若干不具合があったため、120Kからの測定にはなつたが、転移をまたいで室温まで測定することが出来た。その結果、 $S(q)$ の概形が、大体 2Å^{-1} 程度の q に見られる構造が低温相で成長している様子が観察された。また、ダイナミクスについては、ドイツのMLZ内にある、後方散乱装置、SPHERESにて中性子準弾性散乱測定を行なった。その結果、転移の前後でダイナミクスに変化があることを示唆する結果を得たが、従来、水で観察されていたようないわゆるfragile-strong cross overとは少し様相が異なっており、その解釈については現在検討中である。

B)断熱型熱量計を用いた精密熱容量測定:断熱型熱量計による精密熱容量測定によって、転移エンタルピーの細孔系依存性について明らかにすることが出来た。また、転移が過冷却を示すことから、観察した液体液体転移は一次転移であることを結論づけた。その一方で、転移エンタルピーの絶対値は通常のバルクの転移に比べて1000分の1程度と、極めて小さく、この転移に伴う構造変化がわずかであることが、この結果から示唆するものとなっている。

C)数値計算による局所構造の推定:水口朋子氏の協力のもと、Charm35の力場モデルを用いたシクロヘキサンの分子モデルを用いて転移に伴う構造・ダイナミクスの変化について数値計算の立場から検証を行なった。その結果、ダイナミクスとしては、転移点付近で、分子の回転緩和の振る舞いに変化していること、また、シクロヘキサンのわず

かにある異方性に着目すると、近接分子との相関はほとんど転移の前後で変化しないにもかかわらず、第二近接分子との相関に変化が見られることがわかった。

4. 研究成果

細孔中のシクロヘキサンの構造・ダイナミクスについて様々な方法を通じて調べた結果、1) 転移の強度が極めて弱く、構造変化がわずかであること。2) 数値計算との比較から、近接分子よりも第二近接分子との相関が低温相において成長することを示唆する結果となった。詳細についてはもう少し検討する必要があるが、いわゆる局所構造の形成が近接の数粒子程度にとどまっていることを意味している。最近接分子との間に特別な構造が見出せなかったことについては、今後の検討課題であるが、この局所構造についての知見は、近年の秩序液体の理論・数値的な研究が示唆するものと大きく矛盾しない。

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 4 件)

[1] Y. Saruyama, S. Tatsumi, and H. Yao, “Recent progress in thermal analysis of polymers: experimental techniques and a new aspect of temperature in measurement of material properties”, *Polymer International*, 66, 207-212 (2017)

[2] Y. Z. Chua, M. Tyllinski, S. Tatsumi, M. D. Ediger and C. Schick, “Glass transition and stable glass formation of tetrachloromethane”, *J. Chem. Phys.*, 144, 244503 (2016)

[3] T. Mizuguchi, S. Tatsumi, and S. Fujiwara, “Molecular dynamics study of new phase transition in supercooled cyclohexane”, *Proceedings of JSST 2016 - International Conference on Simulation Technology*, 41-48 (2016)

[4] 辰巳 創一, 上原 拓, 小國 正晴, ” 細孔中に閉じ込めたシクロヘキサンの新規な相転移とそれに伴う構造変化”, *熱測定*, 42 (2015)

〔学会発表〕(計 4 件)

[1] Soichi Tatsumi, “Liquid-liquid transition for a

weakly-interacting system”, 8th International Softmatter Workshop, Cornwall (2017)

[2] S. Tatsumi, T. Mizuguchi, S. Fujiwara, T. Uehara and M. Oguni, “Liquid-liquid transition in confined cyclohexane”, *statphys26*, Lyon (2016)

[3] S. Tatsumi, “New Phase Transition of Confined Cyclohexane in Mesoporous Silica”, *Dynamics of Viscous Liquids IV*, Montpellier (2015)

[4] Y. Noda, K. Izawa, and K. Takegoshi, “Application of CP/MAS NMR And Isotope Labeling To Recognizing Diffusion Species In Solid-State Reaction of Quinhydrone”, *European Congress on Magnetic Resonance 2015*, Chech (2015)

他, 国内学会発表多数

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辰巳 創一 (Tatsumi Soichi)

京都工芸繊維大学材料化学系・助教

研究者番号: 50533684

(2) 研究分担者

野田 泰斗 (Noda Yasuto)

京都大学・理学系研究科・助教

研究者番号: 00631384

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4)研究協力者

()