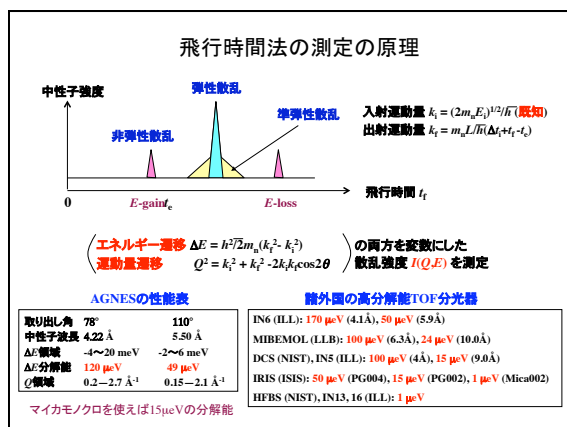




AGNESのこれまで

1994年頃 AGNES完成(梶谷氏、柴田氏を中心としたメンバー)
検出器30本

1997年 山室が利用者になる
検出器60本

2000年頃 赤道面の検出器完備(120本)

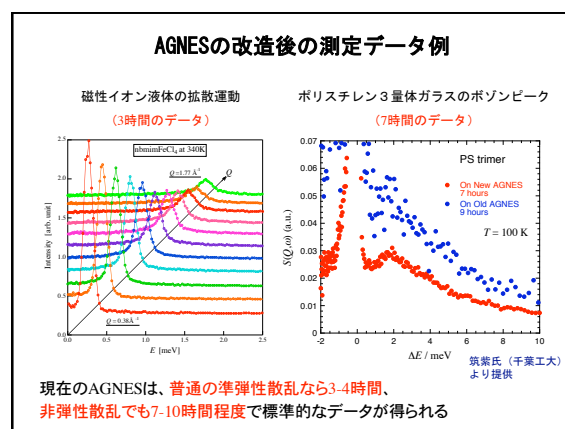
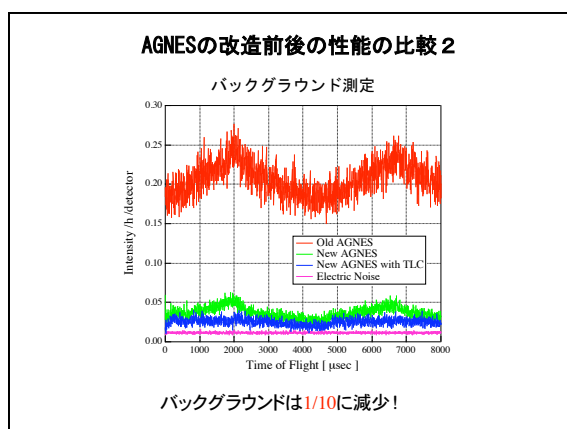
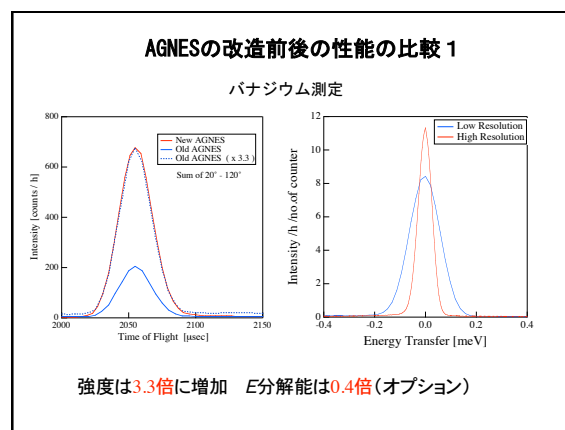
2003年 チョッパーの不調により運転停止

2004年 山室が物性研に赴任

2004年 運転再開

2004年 大規模な改造工事(検出器328本)
~2006年

- 2004~2006年度の改造の概要**
- 検出器増強
上下段に208本の検出器を新設し、上中下を足し合わせるよう調整
→ 測定強度を高める
 - 遮蔽体強化
検出器、散乱飛行槽、チョッパーなどの周りの遮蔽体を強化する
→ バックグラウンドを低減する
 - 低速チョッパーの同期制御
→ 高分解能モード(49 μeV)が使用可能になる
 - 各種制御系の高度化
データ収録、チョッパー、モノクロ、試料環境などの制御を自動化
→ 労力をかけずに精密な測定を可能にする
 - トップローディング式多目的クライオスタット&試料設置ステージ
→ 試料セット簡便化、特殊環境測定、空気散乱BGの低減化
 - モニターカウンターの設置
 - ガイド管の延長
従来のガイド管とモノクロの間(約50cm)にガイド管を挿入(by 原研)



AGNESにおける特殊環境実験設備

(1) 気体高圧下 (任意の気体圧媒体で加圧)

- ・ 標準用: 米国ハイドロパック社製圧縮機を中心としたシステム
 $P < 200 \text{ MPa}$ (一次圧には150 MPa, 47 Lのガスボンベ)
- ・ 希少試料用: 米国マックスプロ社製ガスプースターを中心としたシステム
 $P < 100 \text{ MPa}$ (一次圧には1 MPa, 1 Lのガスボンベを使用可)

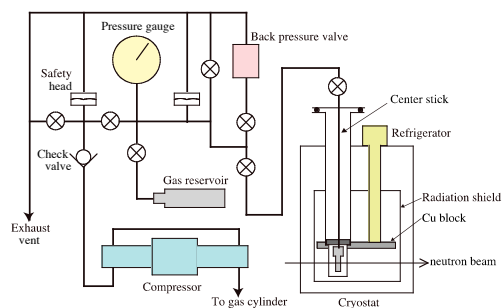
(2) 液体高圧下 (任意の気体圧媒体加圧)

テクノ環境機器社製ハンドポンプを中心としたシステム
 $P < 500 \text{ MPa}$

(3) 気体雰囲気 (水蒸気、水素などの雰囲気中でin situ測定)

(4) 低温蒸着 (7 Kで蒸着してガラス試料を作成)

気体高圧下測定装置 (標準用)の概略図



高圧システムとセンタースティックの概観

高圧システム(標準用)

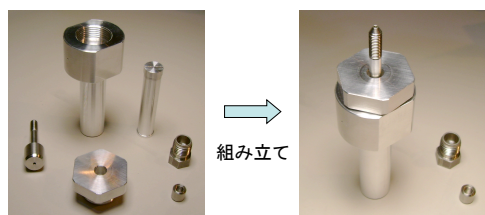


トップローディング式クライオスタットのセンタースティック



左が高圧用、右が通常サンプル用

高圧セル



- ・ 材質はジュラルミンとステンレス
- ・ 圧力シールはテーパ部金属間線接触
- ・ 試料部は直径14 mm、高さ50 mm
(試料厚は純アルミ製の棒により調節可)

現在のAGNESのIRTメンバー

- 山室グループ(東大物性研) 装置管理、化学物理
山室修、古府麻衣子、山田武、辰巳創一、菊地龍弥、麻生慎太郎
- 梶谷グループ(東北大工) 固体物理
梶谷剛、林慶、野崎友大
- 山室(憲)グループ(東電大理工) 溶液化学
- 筑紫グループ(千葉工大工) ソフトマター
- 北川グループ(京大院理、九大院理) プロトン伝導体
北川宏、山田鉄兵

最近3年間のAGNESの研究課題

- 液体ダイナミクス
イオン液体 (山室G), 高圧下水 (山室G), アルコール水溶液 (丸山・三沢G)
- ナノ細孔中の水
FSM16 (大友G), MCM41 (橋高G), シアノ架橋錯体包接体 (錦織G)
ルベアン酸銅 (山室・北川G), ビイミダゾール錯体 (山室・田所G)
- 水素吸蔵固体
配位高分子錯体 (武田G), ゼオライト (大久保G), 金属ナノ粒子 (山内・山室G)
- 高分子固体
ポリアセチレン (金谷G), ポリスチレン包接体 (金子G), PS/PVME相溶系 (金谷G)
- ゲル・高分子水溶液
イオンゲル (山室G), 多糖類ゲル (山室憲G), PNIPA/水系 (柴山・山室G)
- 液晶 (稲葉G) 蛋白質 (中川・城地G) セメント (森G)
- ハードマター分野
熱電半導体 (梶谷G), スクツテルダイト (桑原G),
スピネル (Je-Geun Park), 単分子磁石 (梶原・山室G, 佐藤G)

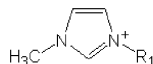
イオン液体とは

Stable ionic materials which are liquids at room temperature

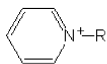
cf. $T_{\text{fus}}(\text{NaCl}) = 800^\circ\text{C}$



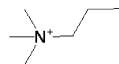
Cations



alkylimidazolium



alkylpyridinium



alkylammonium

Anions

Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , FeCl_4^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, etc.

イオン液体の性質

Thermodynamic stability

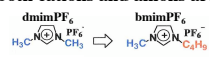
Low vapor-pressure, non-combustive

Good electrochemical properties

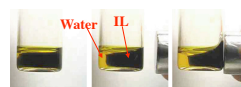
High ionic conductivity, etc

Good designability

Both cations and anions are designed



T_{fus} is controlled by alkylchain length

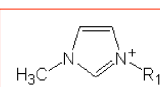


Magnetic IL bmimFeCl_4

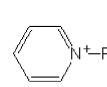
Hayashi et al., Chem. Lett. 33,1590 (2005)

Ideal green solvents and functional liquids !

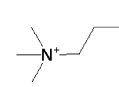
イオン液体の代表的な陽イオンの構造



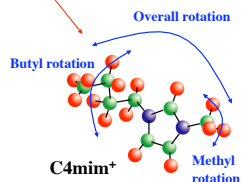
alkylimidazolium



alkylpyridinium

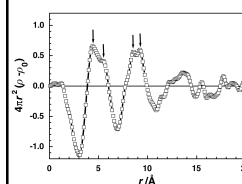


alkylammonium

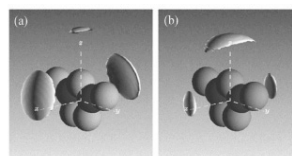


陽イオン単独でも多くの分子内自由度がある

イオン液体の局所構造



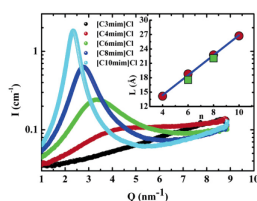
X線で見えたC4mim液体の電子分布関数 (Katayanagi et al. 2004)
矢印は結晶の回折ピーク位置



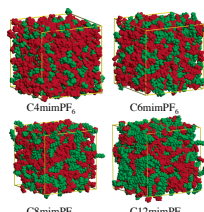
中性子で見えたdmimX液体の局所構造
(a) C1mim周りの PF_6^- (b) C1mim周りの Cl^-
(Hardacre et al. 2003)

最近接は結晶構造に類似

イオン液体の中距離構造



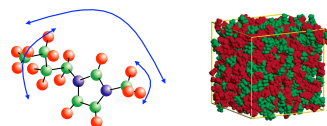
C₃mimClの小角X線散乱 (Triolo et al., JPCB 2007)



MD法で見えたC₃mimPF₆の中距離構造 (Canongia Lopes & Padua, JPCB 2006)

イオン部分と中性（アルキル）部分のドメイン構造がある

研究のモチベーション

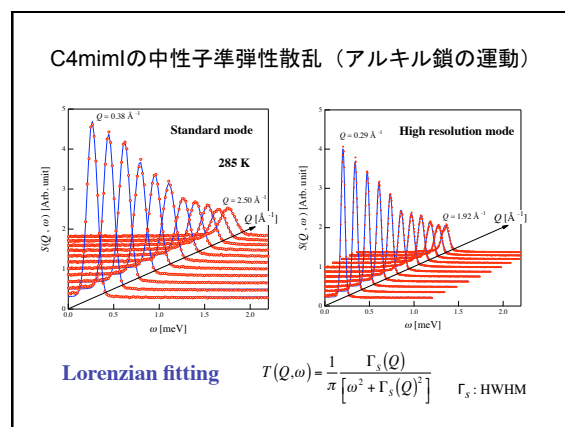
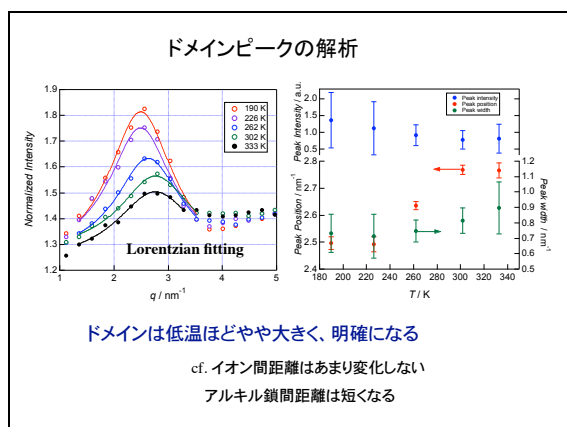
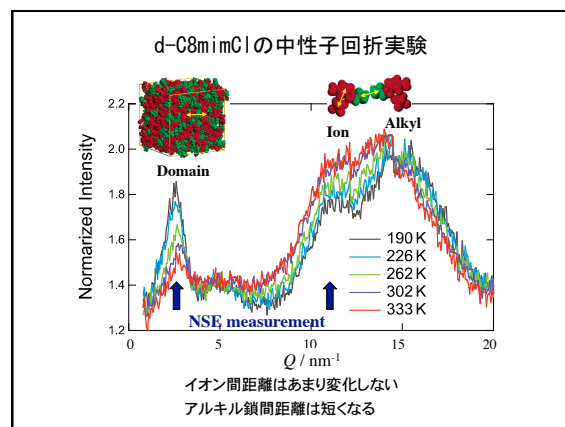
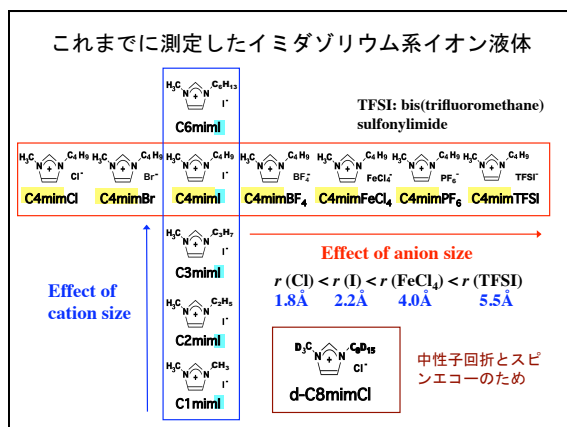


広い空間スケール (1-100Å) の階層構造

階層的ダイナミクスを明らかにする

イオン液体の謎

ガラス転移の謎
非Einstein-Stokesダイナミクス（高粘性）の謎
低融点の謎、etc



ローレンツ関数の半値半幅の解析

Simple (continuous) diffusion model

$$\Gamma(Q) = \hbar D Q^2$$

Jump-diffusion model

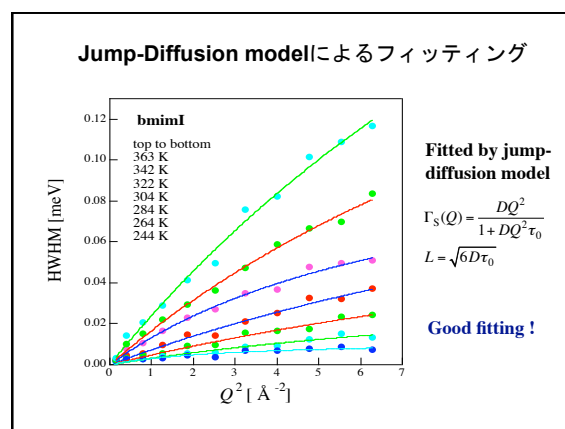
$$\Gamma(Q, \tau_0) = \hbar \frac{D Q^2}{1 + D \tau_0 Q^2}$$

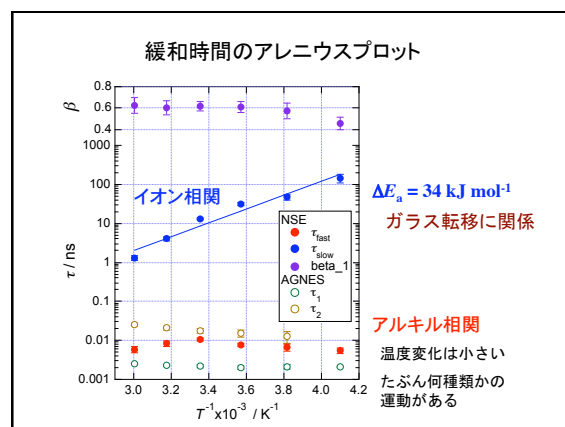
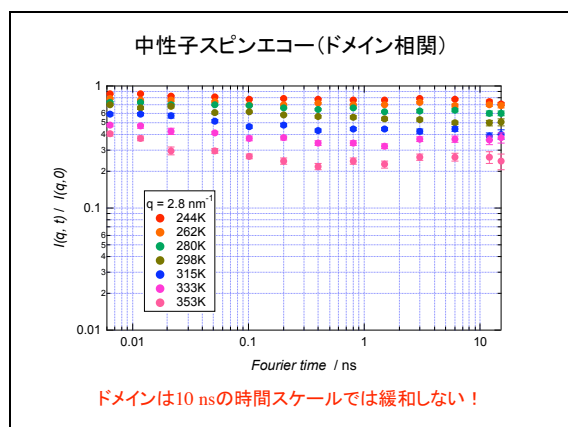
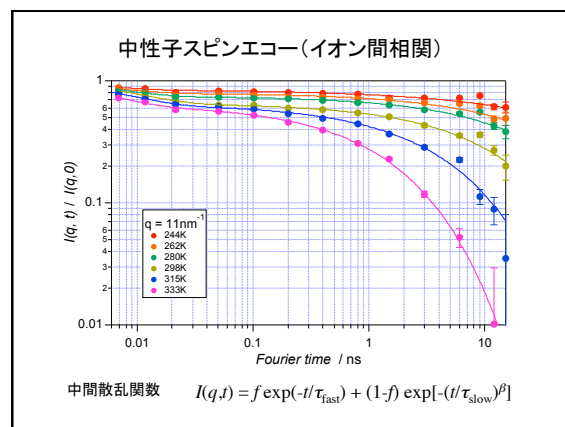
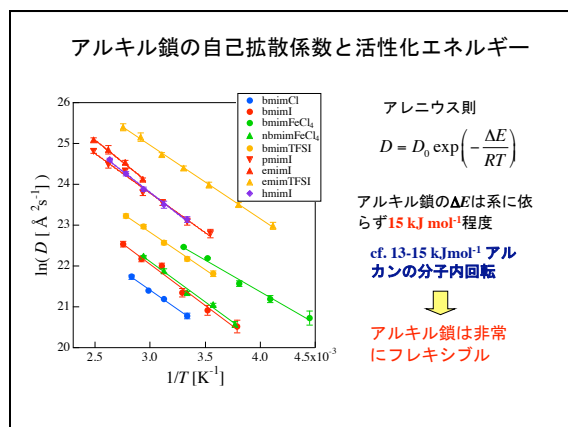
$$\sqrt{\langle l^2 \rangle} = l = \sqrt{6 D \tau_0}$$

D : self-diffusion coefficient

l : jump length

τ₀ : residence time





まとめ

構造

温度を下げると

- イオン間距離はあまり変化しない
- アルキル鎖間距離は短くなる
- ドメインは低温ほどやや大きく、明確になる

ダイナミクス

- アルキル鎖の運動は非常にフレキシブルで高エントロピー
⇒ 低融点の起源の一つ
- イオンの運動はナノ秒オーダー
- ドメインの運動は10 nsよりずっと遅い
⇒ 中性子で見るとほとんど静的 ⇒ 非ES & 高粘性の起源

もっと多くのイオン液体 (特に短アルキル鎖) の実験が必要

重水素化とマシンタイムの問題

高分子 (PNIPA) 水溶液のダイナミクス

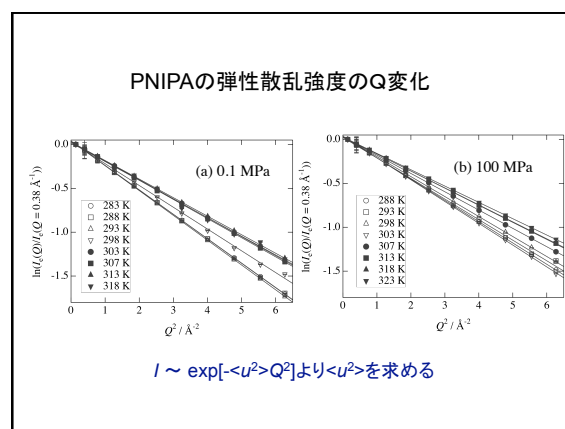
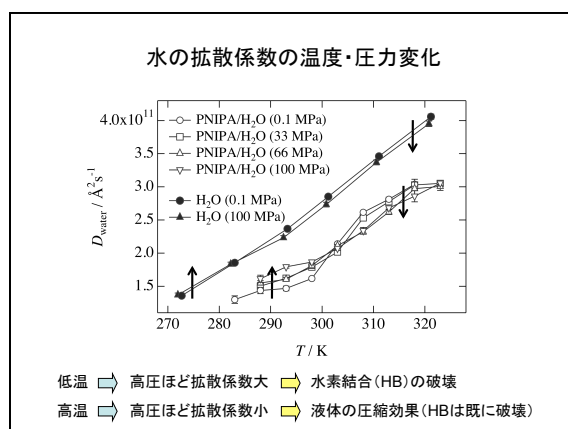
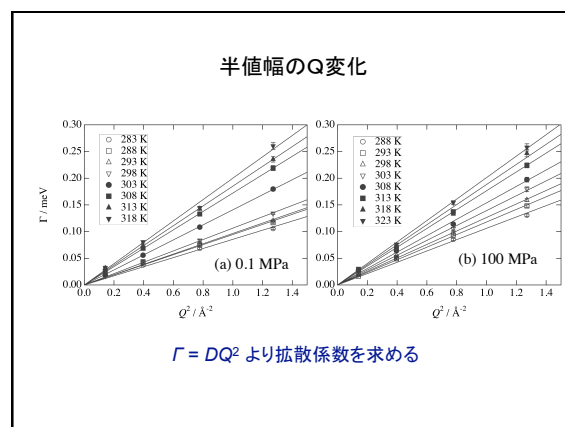
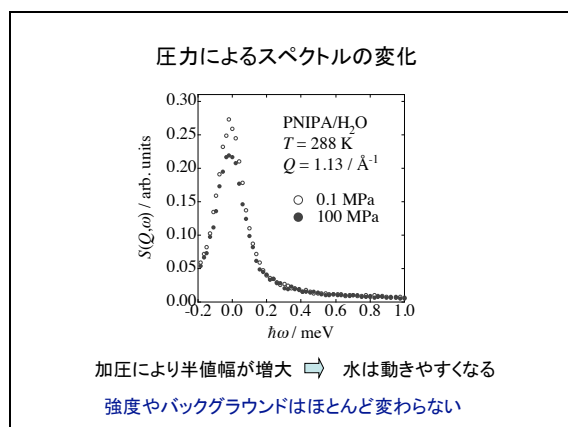
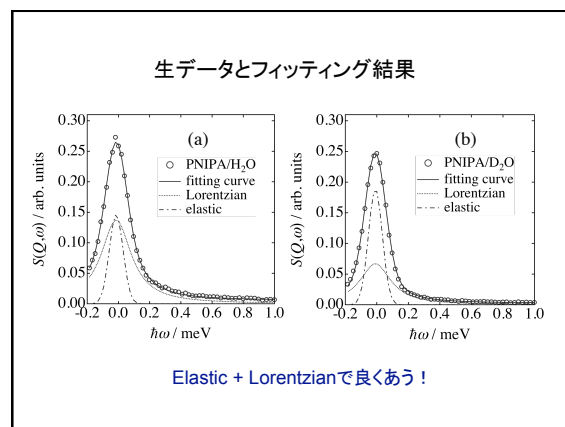
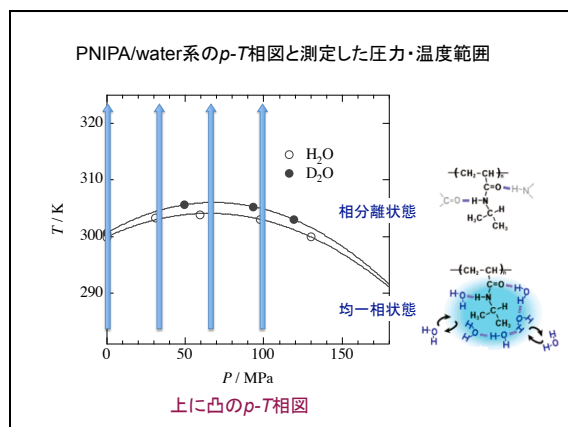
研究目的

高圧下で特異な相挙動を示す高分子水溶液における水と高分子の高圧下の状態をダイナミクスの立場から調べる。

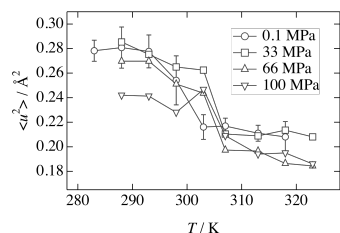
サンプル: PNIPA($M_w = 39,000$), 25 wt%
NIPAモノマーと水分子のモル比 → 1:17
バルク水と配位水のモル比 → 6:11

約2/3の水が配位している

PNIPA/D₂O: PNIPAの弾性散乱が主に見える
PNIPA/H₂O: PNIPAの弾性散乱とH₂Oの拡散が主に見える
高分子の拡散はAGNESの時間スケールより遅いので



PNIPAの振動の平均2乗変位の温度・圧力変化



水分子の拡散係数の温度変化とよく似ている

高分子と水の運動の相関は強い！

まとめ

(1) 低温では加圧で拡散係数が増加、高温では加圧で拡散係数が減少

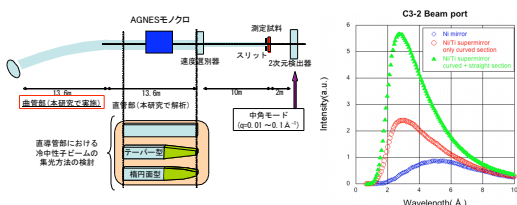
低温では高分子との水素結合が強く束縛されている、高温ではほとんどが自由水

(2) 高圧ほど相分離による拡散係数の飛びは小さくなる

(3) 高分子の振動の温度・圧力は水の変化に対応

原子カイニシアチブ経費によるC3ガイドのスーパーミラー化

(2010年のシャットダウン時に設置、2011年から使用開始)



4.2Å (PG002) の中性子強度

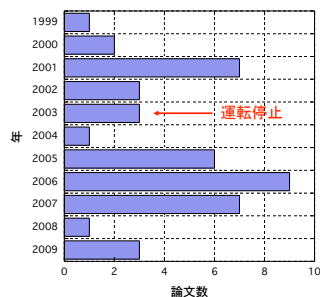
×2 (曲導管SM) ×2 (直導管SM) ×2 (新冷中性子源) ×1.2 (モノクロ改造) = 10倍

これまで3時間の弾性散乱測定が15分 (温度変化と同程度)

2.5Å の中性子強度は20倍以上に

Si311, Ge311, PG004などの使用により、down scattering 非弾性測定、high-Q弾性測定

AGNESの発表論文



10年間で43報

最近なぜ少ない？