

客員所員を経験して

九州大学大学院工学研究院 山田 鉄兵

2015年度後期に山室修教授のホストで客員准教授としてお世話になりました。

初めに自己紹介をさせていただきます。私は東京大学理学部化学科で修士課程を修了後、三菱化学株式会社、九州大学理学部化学科、京都大学理学部化学科を経て現在は九州大学工学部応用化学科に所属しております。私の興味はイオンの運動を分子スケールで制御することであり、最近では柔粘性結晶やイオン結晶、イオン液体といった、イオン濃度の高い系におけるイオン伝導特性に興味を持っています。そういう意味では化学者の立場から常に物性物理を眺めており、客員教員を勤めさせて頂いたことに対して深く感謝しております。

次に私の研究対象であるイオンの運動について俯瞰させていただきます。イオンの運動はイオン間の相互作用により決まります。イオン間に働く相互作用としては共有結合相互作用やクーロン相互作用が最も大きく、続いて双極子相互作用や van der Waals 相互作用があります。化学反応の起きていない条件では通常、共有結合は分子やイオンの内部にとどまり、また分子やイオンの形は、立体反発(Pauli の排他律に由来する交換反発力)で決まります。よってイオン間に働く最も大きな相互作用は、イオンが周囲に形成する電場による Coulomb 相互作用に基づく引力や斥力であり、そのバランスによりイオンの平衡位置が決まります。イオン伝導現象はこのイオンのサイト付近の形状や回転・振動に伴う揺らぎ、そして外場による力場勾配を利用して起こります。

われわれはイオン伝導のための空間として、不斉中心を有するイオン性柔粘性結晶中のイオンの動的挙動に着目し研究を行って参りました。不斉中心を有するイオンは、イオンの回転運動に異方性を有するうえに、主軸に沿った回転についても右回りと左回りという2つの自由度を有します。そのため、固液相転移や中間相との間の相転移において、大きな転移エントロピーを示したり、残留エントロピーを有したりすると推測されます。このような新規自由度に由来したエントロピーが、低温下でのイオン伝導挙動や相転移温度に影響を与えると期待されます。

我々の設計した不斉中心を有するイオンについて、合成化学の視点からお話をさせていただきます。不斉中心を有するイオンとしては、アンモニウムイオンの4本の側鎖をそれぞれ別々のものにすれば良いと考えられます。側鎖をプロトンにすると、Walden 反転と呼ばれる反転運動が起こってしまうため、側鎖としてはメチル基もしくはそれ以上の分子量が必要です。考えられる側鎖としては、分子量の小さい順に、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基(1-メチルエチル基)の4つがあります。我々は最初に、この4つの側鎖で構成されたイオン(以下炭素数からこのカチオンを N1233' と呼びます)を合成しました。この N1233' カチオンと Tf2N と呼ばれるアニオンを組み合わせた塩を合成したところ、液相と固相の間に2つの中間相を発見し、イオン伝導度も相変化に伴って複雑な変化を示すことがわかりました。またイオン伝導度も、類似のイオン結晶や柔粘性結晶と比較して高いことが示唆されました。N1233' カチオンは、R 体と S 体を光学分割することが出来ず、ラセミ混合物としてしか得られませんでした。そこで、生体内に存在するアミノ酸を誘導することで、キラリティを制御したカチオン(trimethyl-2-hydroxy-1-methylethyl ammonium)を合成しました。これらのいくつかはイオン液体となり、さらに中間相を有するものも見出しました。種々の測定によりこれらの中間相が柔粘性結晶相であることも確認出ています。イオン伝導特性については現在も検討を続けております。

興味深いことに、我々の報告以前には、N1233' はただの1例の報告もありませんでした。合成化学の方法論が確立している現代において、分子量の小さい分子は、考えつく限りほとんど全ての分子・イオンが既に合成され、報告されております。N1233' のような小さなイオンを新規に報告したことに対しては、イチ合成化学者として小さな誇りを感じるとともに、物性科学の視点から化学を照らすことで、まだまだ新しい発見が残されているということを感じました。

これらのイオン性結晶、柔粘性結晶相およびイオン液体相におけるイオンの運動を観測するための手法としては、交流インピーダンス法、核磁気共鳴法および中性子準弾性散乱法が挙げられます。電場に対する物質の応答を調べる交流インピーダンス法は、もっとも簡便であるため、イオン伝導特性の評価法として広く用いられる手法です。しかし電子を含む



全ての荷電粒子の運動を原理的に区別できない上、運動モードの識別も不可能です。伝導しているイオン種を区別した運動の解析には、核磁気共鳴法や中性子準弾性散乱法が適します。中でも中性子準弾性散乱法は、幅広い緩和時間の運動を補足出来ることから、多様な運動モードを解析することが可能な強力な測定手法です。イオン性柔粘性結晶やプロトン伝導性配位高分子といったソフトマテリアルの解析において、山室先生および山室研の皆様には、これまでも大変お世話になっており、また今回の客員教員の期間を利用して NIST における準弾性散乱測定を行うことが出来ました。準弾性散乱測定は NIST の High-flux backscattering spectrometer (HFBS)にて行いました。その結果イオン液体相および中間相においてイオンの運動が観測されました。詳細については現在解析中ですが、N1233' カチオンおよび Tf2N アニオンの運動を別々に観測することが出来ておりイオンの運動挙動の情報が得られたと考えております。また分子全体の回転運動モードやメチル基の回転運動などを分離することが出来ており、この測定を元に新たな分子設計を考えているところです。

最後になりましたが、今回の測定においては、山室先生および古府先生には大変お世話になりました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。また測定で用いたサンプルは九州大学の学生の松木君、下野君の昼夜を問わない実験により得られたものであることを申し添えます。また研究会や、測定を含めた物性研への訪問・交流を通じて、ほんの一端ではありますが、高いレベルの物性研究にふれたことは、私個人にとって貴重な経験となりました。物性に興味を持った化学者として、このような化学と物理の垣根を越えた交流によって今後も新たな世界が拓けることを期待しております。