

超高エントロピー液体

アルキル化テトラフェニルポルフィリンの構造とダイナミクス

Structure and Dynamics of Super-high Entropy Liquid Alkylated Tetraphenylporphyrin

山室修¹、楡井真実¹、水野勇希¹、秋葉宙¹、Avijit Ghosh²、中西尚志²、尾原幸治³、小原真司²、古府麻衣子⁴、河村聖子⁴、Madhusudan Tyagi⁵

1 東大物性研、2 NIMS、3 JASRI、4 J-PARC JAEA、5 NIST

最近、NIMS の中西グループによって、室温で液体として存在する巨大分子群が開発された。これらは、ポルフィリン、ピレン、フラーレンなどの π 電子系コアに長いアルキル鎖が結合した分子である。図1に今回取り上げるアルキル化テトラフェニルポルフィリンの分子構造図を示す。我々は、アルキル鎖の配向無秩序による大きなエントロピーが液体状態を安定化させていると考え、これらの物質を超高エントロピー液体と呼んでいる。

イオン性物質であるにもかかわらず室温で液体として存在するイオン液体も、この範疇に含まれる。今回我々は、超高エントロピー液体を熱力学、構造、ダイナミクスの観点から調べるため、2,5- C_6C_{10} -TPPと3,5- C_6C_{10} -TPP(分子量 2538)の熱容量、X線回折、中性子準弾性散乱の実験を行った。熱容量は研究室既設の断熱型熱量計、X線回折は SPring-8, BL04B2 の高エネルギーX線回折装置、準弾性散乱は J-PARC, MLF のチョッパー分光器 AMATERAS と米国 NIST の後方散乱装置 HFBS を用いて測定した。

熱容量測定からは、ガラス転移を $T_g=210K$ に見出すとともに、室温付近では $1000JK^{-1}mol^{-1}$ に達する巨大な構造エントロピーをもつことを明らかにした。X線回折からは、2体分布関数 $G(r)$ の温度変化 (50K~340K) を解析することにより、冷却に伴ってアルキル鎖の配向が徐々に秩序化してゆく様子が示された。準弾性散乱からは、中間散乱関数 $I(Q,t)$ が広い時間範囲 (1ps~5ns) で得られ、分子の運動が通常分子全体の回転・並進運動 (α 緩和) とアルキル鎖の緩和運動に分けられること、またアルキル鎖の運動は広い緩和時間分布をもつことが分かった。さらに $G(r)$ と $I(Q,t)$ から、アルキル鎖が T_g 以下の温度でも運動を続け秩序化を進めるといふ、非常に興味深い現象が見出された。今後、他の超高エントロピー液体でも同様の測定を行い、これらの液体の一般的な描像を確立してゆきたい。

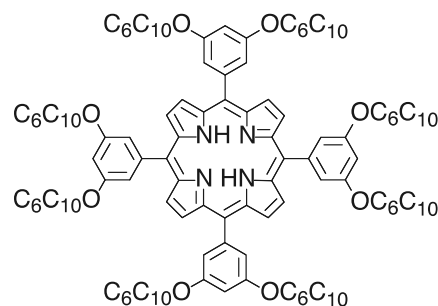


図 1. 3,5- C_6C_{10} -TPP の分子構造