公益財団法人　豊田理化学研究所

第 32 回　フェロー研究報告会

日時 :2022 年 10 月 19 日(水)　13:00～15:30

主催 :公益財団法人 豊田理化学研究所　　協賛 :株式会社　豊田中央研究所

13:00 開会

13:10～13:40

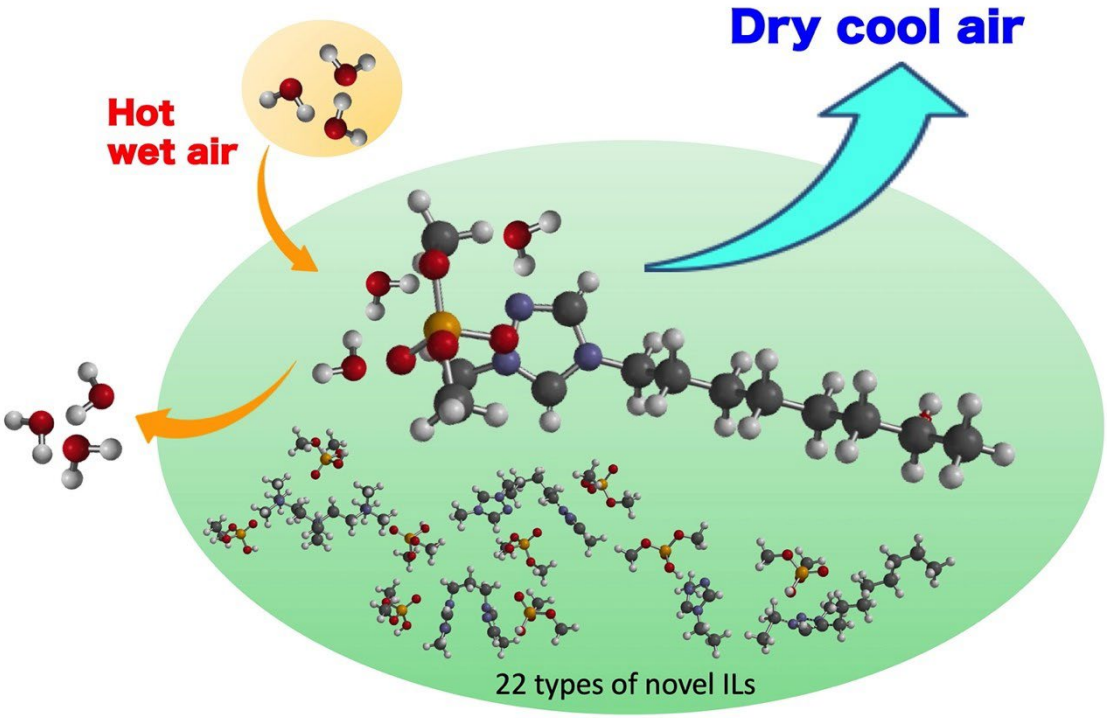
吸湿性トリアゾリウム, ピラゾリウムイオン液体のデザイン

伊藤敏幸 （豊田理研フェロー）

Design of Triazolium and Pyrazolium Ionic Liquids as Desiccants

Toshiyuki Itoh

トリアゾリウムカチオンやピラゾリウムカチオンとジメチルリン酸アニオンの組み合わせからなる新規イオン液体 22 種を合成してその吸湿性能を調べ, 極めて高い吸湿性を示す化合物を見いだした。これらの塩の水溶液は冷却すると吸湿し, 高温にすると空気中に湿度を放出する。このため液式空調機用の吸湿材になると期待される。カチオン構造と吸湿性の相関から, 吸湿性イオン液体水溶液の水蒸気吸出機構について研究した結果を報告する。



13:40～14:10

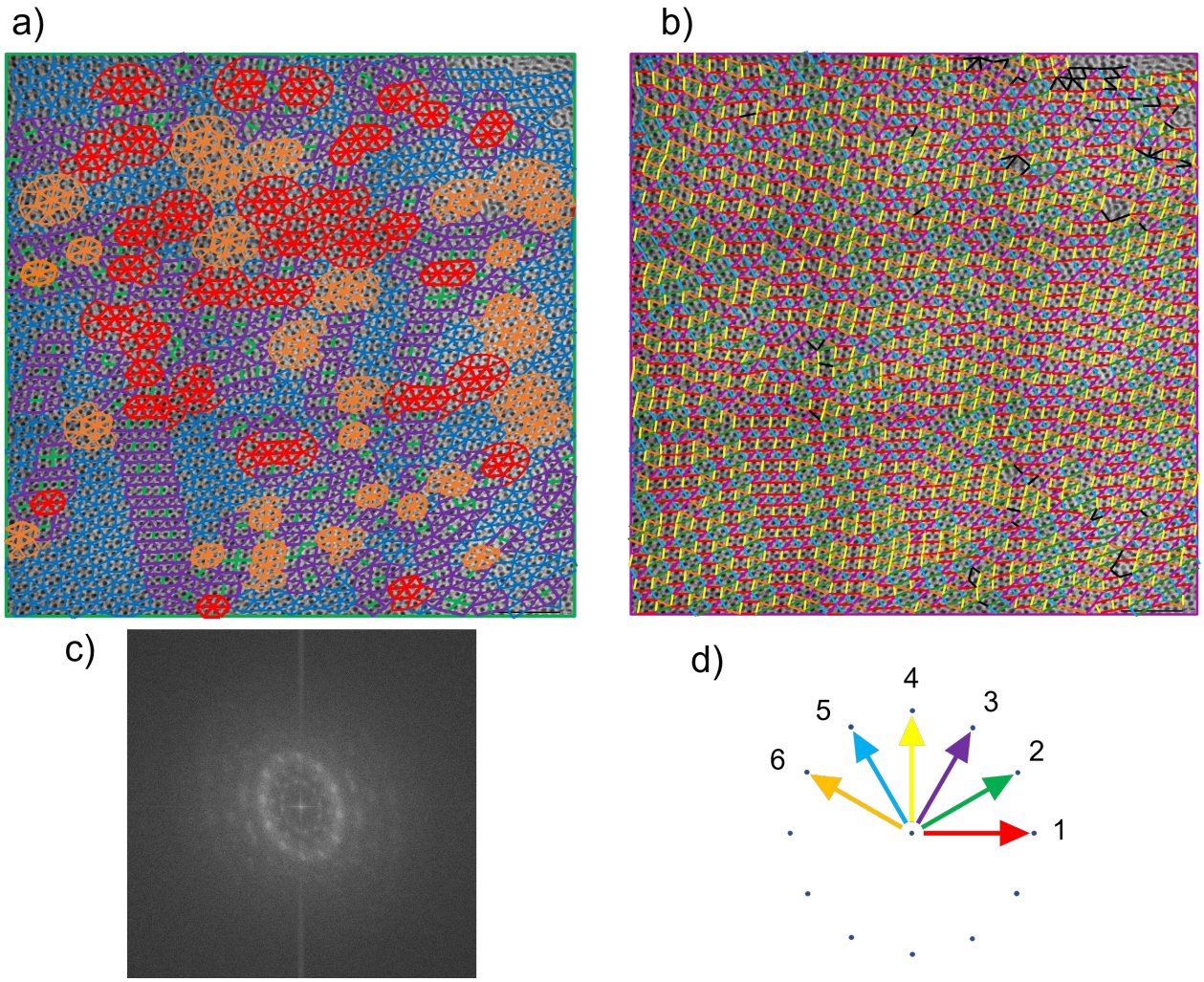
4 成分 5 元ブロック共重合体の自己集合構造に見る二次元 12 回対称準結晶タイリング

松下裕秀 （豊田理研フェロー）

Quasicrystalline Tiling with Dodecagonal Symmetry in Self-assembled Pentablock Quarterpolymers

Matsushita Yushu

AB_1CB_2D 型の 4 成分 5 元ブロック共重合体バルクに現れる秩序構造のうち、6 回対称周期構造や 33434 周期構造から転移して現れる 12 回対称準結晶構造の性質について調べた。二つに分かれた B 成分（実験ではポリスチレン）の体積分率が 50%以上の試料を 3 種用意し、これらのブレンド物から構造制御パラメーター $\gamma(=\phi_{B1}/\phi_{B2})$に注目して構造を観察したところ、 $0.8 \leq \gamma \leq 0.9$ の範囲では 12 回対称準結晶あるいは近似の非周期秩序構造が安定構造として観察された。（添付図参照）



図の説明

5 元ブロック共重合体 AS_1IS_2P(A: poly(4-vinylbenzyldimethylamine), S_1,S_2: polystyrene, I: polyisoprene, P: poly(2-vinylpyridine)) 二様ブレンド (γ =0.85) が示す 3 角/4角非周期タイリング (a), b))。ジヨードブタンとオスミウム酸の二重染色。タイリングは TEM 上の灰色ドメイン（P 成分）を線で結んだもの。a) では 12 角形（赤或いはオレンジ）および 33344 集合体（紫および緑）、b) では辺の6方向に注目している。△と□の合計数は 2900 個を超え、△/□比は約 2.31_6 である。c) は TEM のフーリエ変換パターン, d) は辺の 6 方向のベクトルを色分けしている。

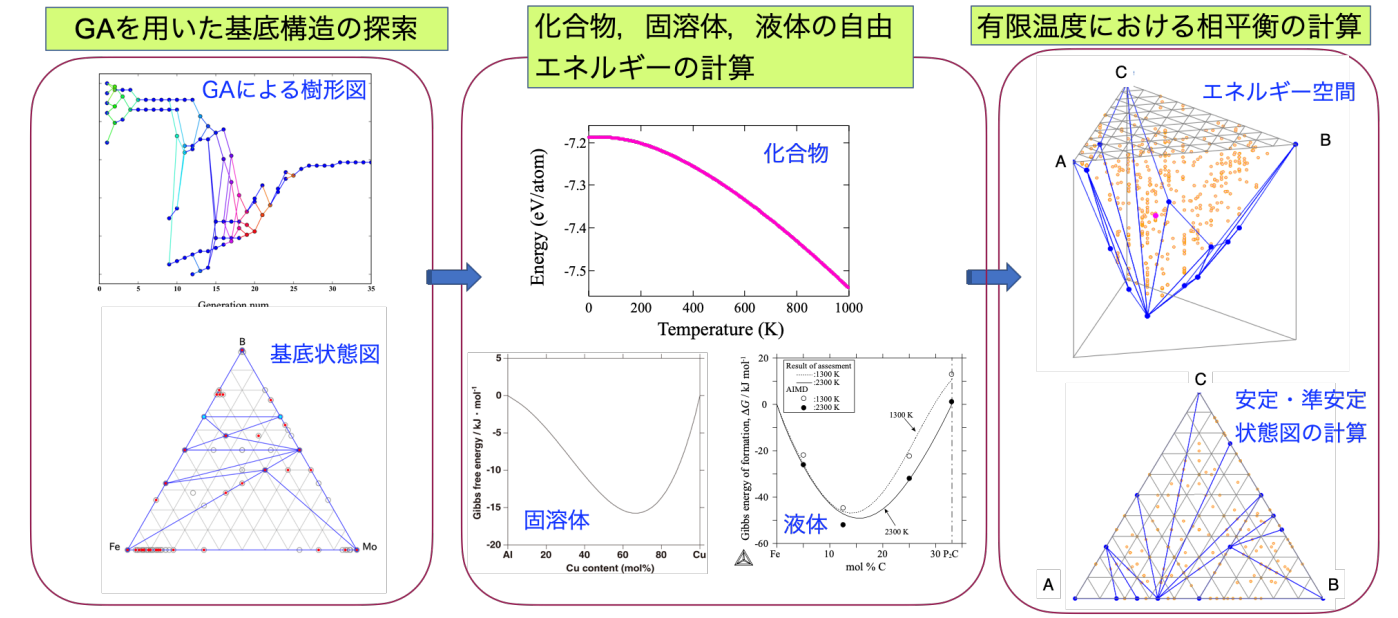
14:10～14:20　　休憩

14:20～14:50

第一原理計算に基づく理論状態図の構築と準安定物質創成に関する研究
大谷博司 （豊田理研フェロー）

Construction of Theoretical Phase Diagrams Based on First-Principles Calculation and Study on Metastable Phase Formation
Hiroshi OHTANI

本研究は第一原理計算に基づく理論状態図の構築を行い，目的の相が他の相に対して有する相対的安定性を計算する手法と準安定性を克服する方法論の確立に取り組むことを目的とする．昨年度までの研究により化合物から構成される理論状態図は実験結果を概ね良く再現するが，1kJ/mol 前後のエネルギーのわずかな変動が相平衡を左右する場合があることが明らかになった．今年度はさらに固溶体や液体など，合金系に特有の相を含めたより複雑な状態図に対してもこのような解析を実行し，そのエネルギー差の起源について考察した．



- 遺伝的アルゴリズムを用いて基底構造を構成する特有の原子配置を予測
- エネルギー曲面（convex hull）の第一原理計算と基底状態図の計算
- 安定構造だけでなく準安定構造についても計算を行う．

- 熱容量に対する熱振動，格子膨張，電子励起の寄与の計算（化合物）
- クラスター有効相互作用エネルギーを用いた自由エネルギー計算（固溶体）
- 第一原理分子動力学法による液相の自由エネルギー計算

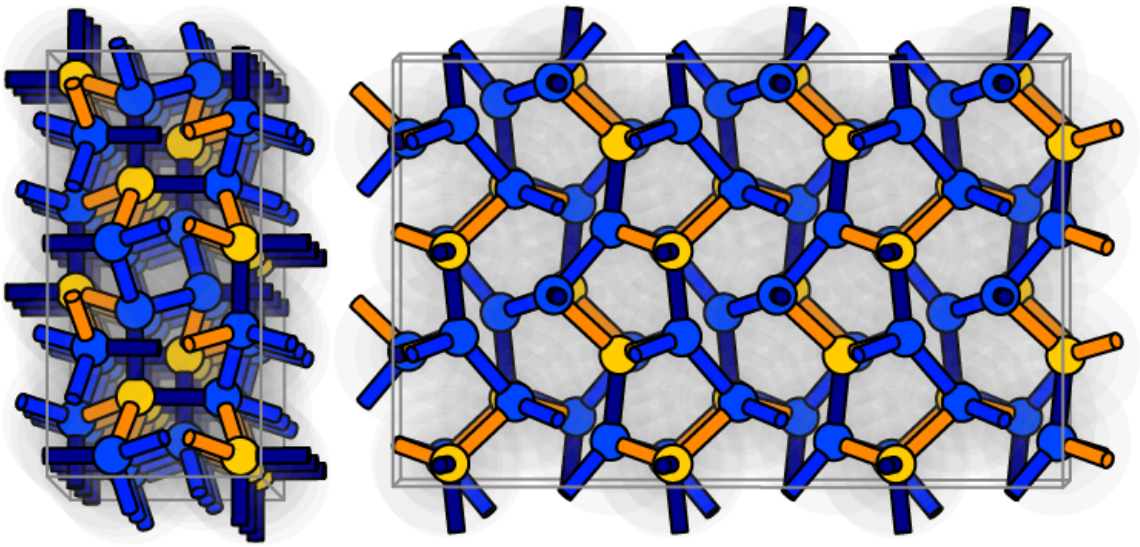
- 有限温度の自由エネルギー曲面からconvex hullを計算
- 組成断面への投影により有限温度における相平衡を計算
- 安定構造だけでなく，準安定構造も計算の対象

14:50〜15:20

氷 IX と III の熱膨張率と非アフィン変形の異方性について
田中秀樹 （豊田理研フェロー）

Anisotropy in the thermal expansivity and the nonaffine deformation of ice IX and III
Hideki Tanaka

低圧氷の熱膨張率の原因を明らかにしてきたが、さらに水素秩序化氷 IX とその無秩序化種である氷 III の熱膨張率の異方性を検討する。これらは低温では軸に応じて負と正の熱膨張をもつ。この計算には、非アフィン変形が必須であり、それは氷のポテンシャル多様体における最小エネルギー位置が、少数の基準振動座標に沿ってシフトすることに相当する。これらのモードは歪みに対して不安定になるが、すべて対称性を保持するモードであって、空間群はこれらの振動に対して不変である。



15:30 閉会