

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05026

研究課題名(和文)三重項ポジトロニウム消滅率のGHz振動によるイオン液体のナノ構造の研究

研究課題名(英文) Study on nanostructure of ionic liquid by GHz oscillation of triplet positronium annihilation rate

研究代表者

平出 哲也 (Hirade, Tetsuya)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究主幹

研究者番号：10343899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：陽電子と電子の結合状態であるポジトロニウム(Ps)は液相中でサブナノバブルを形成する。室温イオン液体(IL)中においてはこのバブルのGHz振動を、三重項Ps消滅率の振動として捉えることができ、この振動周波数の温度依存性、イオンサイズの依存性を調べた結果、バブルの大きさと振動周波数には相関は無く、融点からの温度のみに依存した。その結果、振動はIL中のイオン同士の間クーロン力で構成された固い構造によるものであることがわかった。これは、陽電子消滅手法がIL中のクーロン力で構成されたナノ構造の評価を可能であることを示している。また、液面に存在する構造が融点よりも100°程度上でも存在することも示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

室温イオン液体(IL)は多くの分野で利用されており、その微視的構造はその機能性に大きく関係しており重要である。陽電子と電子の結合状態であるポジトロニウム(Ps)は液相中でサブナノバブルを形成し、通常その大きさは液体の表面張力に依存することが分かっているが、IL中ではバブルの形成機構が大きく異なり、IL中のイオン同士がクーロン力で強く結合した固い構造の大きさに依存することが明らかとなった。これは陽電子消滅法によってILの微視的な構造を直接観測できることを示したものであり、新しいILの研究を可能とする。また、液面の構造変化も観測することが可能であり界面における種々の作用の機構の研究が可能になる。

研究成果の概要(英文)：Positronium (Ps), which is a combination of positron and electron, forms a sub-nano bubble in the liquid phase. In room-temperature ionic liquids (IL's), this bubble was oscillating in GHz, which could be detected as oscillation of the triplet Ps annihilation rate. As a result of examining the dependence of the temperature and the ion size on the vibration frequency, there was no correlation between the bubble size and the oscillation frequency, but only the temperature from the melting point. As a result, it was found that the oscillation was due to a rigid structure composed of Coulomb force between ions. This indicates that the positron annihilation technique enables the evaluation of nanostructures composed of Coulomb forces in IL. In addition, it was shown that the structure existing on the liquid surface remains even about 100 °C above the melting point.

研究分野：陽電子消滅

キーワード：陽電子 量子ビーム ポジトロニウム イオン液体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

室温イオン液体(以下イオン液体)は多くの分野で利用されている。イオンのみで構成されており、クーロン力により凝集し、蒸気圧がほとんどなく、広い温度範囲で不燃性であるなど、従来の分子性液体と著しく異なる特性を示す。その機能にはナノスケールにおける構造が関係しており、ナノ構造を評価することは次世代のイオン液体の設計においても重要になると考えられる。イオン液体は核燃料の再処理などでも期待されており、このような場合には放射線場での使用が必要となる。そのため、イオン液体の放射線化学的研究も重要である。イオン化ではじき出された過剰電子とその溶媒和に関してはすでに、放射線化学分野で研究が進められていた。イオン液体中では過剰電子が比較的長い時間溶媒和されないという報告[1]もあり、陽電子を利用した研究で観測できる新しい現象が多く予測され、イオン液体中の溶媒和過程を研究する目的でポジトロニウム(電子と陽電子の結合状態、Ps)形成について研究を行ってきた。絶縁材料中に入射された陽電子は自ら起こしたイオン化で形成された過剰電子のひとつと反応することでPsをピコ秒領域に形成する。Psが多く物質中で負の仕事関数を持つため、液体中では周囲の分子を押し分け、自らバブルを形成し、その中にPsは局在する。電子と陽電子のスピンの三重項状態である *ortho*-Ps (*o*-Ps) は、陽電子の消滅過程において、最も長い数ナノ秒の寿命を示し、*o*-Ps の消滅率は、自らが捕まるサブナノメートルのバブルの大きさに依存する。通常の液体中ではバブルは数十ピコ秒程度までに安定化すると考えられている。一方、イオン液体中では他の液体中とは異なる現象が見られ、バブルが安定化するのに1ナノ秒程度要していることが明らかとなった[2]。安定化するまでのバブルの大きさの変化を、*o*-Ps の消滅率の変化として捉えるために、精密な測定と新しい解析方法を導入したところ、図1のように消滅率がGHzで振動していることが示され、バブルが安定化するまでの間に振動していることが明らかとなった[3,4]。また、その振動周波数の温度依存性において、融点以上で温度に依存して著しく変化することが示され、当初、イオン液体の微視的な粘弾性特性を反映していると考えられた。粘弾性は溶媒和過程においても重要であり、また、種々の液体内でのPsバブルの形成過程の理論計算なども行われており、すでに液体ヘリウム中では振動する可能性が示されており[5]、これらの研究者との連携を始めつつあった。この新しく見いだされたPsバブルのGHz振動の原因を明らかにすることで、イオン液体の研究に適用できる新しいサブナノスケールのプローブとして期待できると考えられた。

2. 研究の目的

イオン液体はイオンで構成されており、微視的な構造を持つと考えられ、イオン液体の機能性発現の理解などにおいて微視的な特性の評価は重要である。陽電子と電子の結合状態であるPsは液相中でサブナノバブルを形成しそこに自ら局在する。このバブルに捕まった*o*-Psの消滅率はバブルの大きさに依存する。イオン液体中において、このサブナノバブルのGHz振動を、*o*-Ps消滅率の振動として捉えることに成功しており、本研究では、*o*-Ps消滅率の振動に現れる温度の効果、イオン液体の構造の違いによる効果を明らかにし、また、理論研究者と連携しナノスケールのバブルの振動の機構解明を行い、陽電子手法をイオン液体のサブナノスケールの特性や構造を明らかにするための分析手法として確立することが目的であった。また、イオン液体の液面近傍にはイオン間のクーロン力による構造が存在することが回折パターンを得ることで見出されており[6]、また、その構造が融点の40程度高温でも確認されていた。イオン液体は蒸気圧がほとんどゼロであり、真空チャンバー内でも測定が可能であり、また、産総研で開発される垂直型陽電子ビームを用いることで、液面上方から陽電子を打ち込むことが可能であり、打ち込みエネルギーを変えることで、液面近傍とバルクにおける構造の違いを検出することが可能であり、液面近傍における構造の温度依存性も明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

図1のようなPsバブルの振動の測定は、20GSのデジタル計測手法を用いた陽電子消滅寿命測定装置により時間分解能160ピコ秒(fwhm)で実施した[3]。陽電子線源は法規制対象外の微量密封線源(1MBq)を購入し使い、液体試料の安全な測定手法を考案し、実際に測定可能であることを実証し、本手法の普及も目指した。また、図1で示しているサブナノバブルの振動の温度依存性、イオン

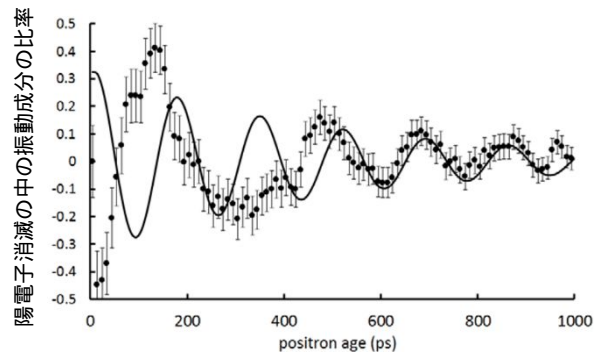


図1 規格化されたオルソーポジトロニウム消滅率。振動成分の消滅時刻依存性。TMPA-TFSI中25°Cで測定。実線は5.85GHzの振動を示している。[3]



図2 垂直型低速陽電子ビームチャンバー内に設置した温度可変液体測定用試料容器。

液体の構造の依存性を測定し、サブナノバブルの振動に関する物性の詳細を明らかにするための研究を行った。一方、産総研の垂直型陽電子ビームを用いた実験では、室温以上で、100~150程度まで昇温して測定を行うことが可能となる試料容器(図2参照)を作成し実施した。イオン液体は蒸気圧がほぼゼロであり、真空中に設置して、液面上方から陽電子を入射して実験を行うことが可能となる。市販の微量密封線源は7.5ミクロンのカプトンフィルムを用い、エポキシ系接着剤で密封されており、高温での測定は不可能であるが、陽電子ビームにより試料中に陽電子を入射することで、高温での測定が可能となる。また、打ち込みエネルギーを制御することで、試料バルク中と、液体表面近傍の測定を行い、比較することで、液体表面近傍に存在する、イオン同士のクーロン力に由来する液面構造についても温度依存性を評価することが可能となる。

4. 研究成果

本研究では図3に示す3種類、N,N,N-trimethyl-N-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TPMA-TFSI, Kanto Chemical Co.), N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethane-sulfonyl) imide (PP13-TFSI, Kanto Chemical Co.), 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate (EMIM-SCN, Aldrich) を用いて行った。これら、TPMA-TFSI, PP13-TFSI, EMIM-SCNの融点はそれぞれ、19、12、-6である。また、EMIM-SCNはほかの2種類に比べてアニオンの大きさが小さくなっているのが特徴となる。

これらのイオン液体の消滅率の振動周波数の温度依存性を、横軸を融点からの温度でグラフに描くと図4のようになる[7]。これは、融点以上の温度変化でPsバブルの振動は同じように変化することを示している。この振動はPsバブルが安定するまでの間に起こるが、安定後のバブルの大きさは最長寿命成分のo-Ps消滅の寿命値から評価でき、バブルが大きいほど寿命は長くなる。図4でほぼ同じ振動周波数を示している8.0(測定温度20.0)のPP13-TFSI, 11.0(測定温度30.0)のTPMA-TFSI, 9.4(測定温度3.4)のEMIM-SCNでは3.47, 3.76, 1.98 nsである。その時のPsバブルの大きさをTao-Eldrupの式[8,9]から求めると、それぞれ0.26 nm³, 0.29 nm³, 0.096 nm³であり、EMIM-SCN中ではPsバブルの体積は他のイオン液体中に比べ1/3程度である。このようにバブルが小さいにもかかわらず振動周波数は同程度になることを示している。また、観測されたすべての振動について、バブルは形成初期には徐々に大きくなっていくにもかかわらず、図1中の実線のように時刻ゼロから同じ周波数で振動していると仮定したコサイン曲線(時刻ゼロで消滅率最大)で再現できる。これらのことから、イオン液体中に形成されるPsバブルで見られる振動は、マイクロエアバブルなどとは異なる原因で振動していることを示しており、バブル自身が振動しているのではなく、イオン間のクーロン力で形成された硬い構造からの反発が原因であることが示唆された。これで振動の機構が解明されたが、この知見からわかる重要なことは、Psバブルの特性が、他の液体のように表面張力や粘弾性の影響で変化していないことを示すもので、Psバブルがイオン液体中のクーロン力で形成されているサブナノスケールの構造を直接的に測定するプローブとなることを示している。この結果は当初想定していた機構と大きく異なるものであり、バブルの振動が表面張力や粘弾性な

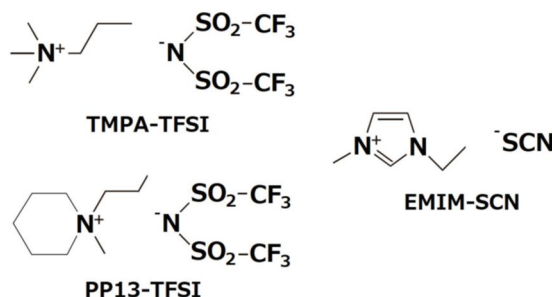


図3 イオン液体のアニオンとカチオンの化学構造。

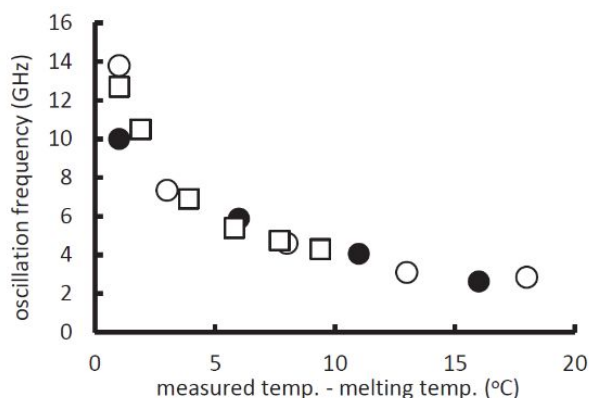


図4 Psバブル振動の温度依存性。横軸の温度は融点からの温度。○ PP13-TFSI; □ TPMA-TFSI; ● EMIM-SCN。[7]

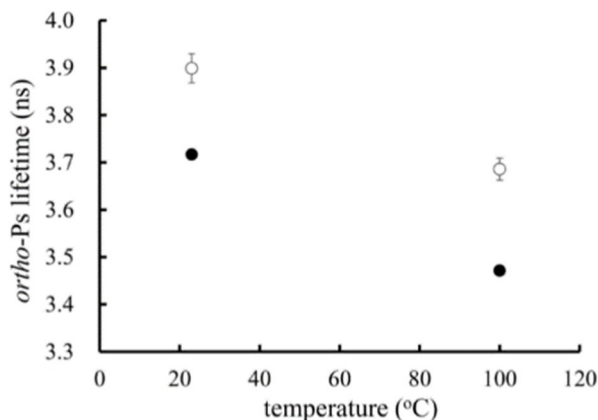


図5 RTIL中の三重項Ps(ortho-Ps)消滅寿命の温度依存性。陽電子は液面上方から入射し、エネルギーは2 keV(●) 12 keV(○)。陽電子の平均打ち込み深さはそれぞれ、80nm, 1480nmである。[10]

どに由来していないことが明らかとなり、本研究テーマにおいて予定していた He 液体中のバブルの振動などを計算により予言していた[5]研究者等との研究は現時点では困難となったが、連携は継続していく予定である。この解釈の最終的な検証として、他の液体中でみられる、表面張力の温度依存性に由来する Ps バブルの大きさの変化の評価を行うこととなる。Ps バブルを押しつぶそうとする表面張力は昇温で小さくなっていくため、昇温によって Ps バブルは膨張していくことが知られている。表面張力の影響を受けずにクーロン力によるイオン液体自身のサブナノスケールの構造だけを反映して Ps バブルの大きさが決まるならば、昇温による Ps バブルの膨張、つまり *o*-Ps 寿命が長くなることは起こらないこととなる。おおよそ、50 を超える高温での測定は、Na-22 の微量密封線源の破損の可能性が出てくると考えられ困難であるため、ビーム等により試料中に陽電子を入射して測定を実施する必要がある。

そこで、産総研において垂直型陽電子ビームを用い、図 2 に示す、温度可変液体測定用試料容器を用いて TMPA-TFSI の測定を実施した。結果の一部を図 5 に示す。Ps バブルサイズがクーロン力で形成されたサブナノ構造をプローブし、表面張力による影響ではないとすると、昇温で Ps バブルの大きさが大きくなることが予測され、上に書いたように、この解釈の検証実験として重要であった。図 5 の結果から、高温では三重項である *o*-Ps の寿命値は長ならず、予想した通りの結果となり、Ps バブルがイオン液体のナノ・サブナノスケールの構造のプローブとして有効であることが確認された。一方、高温（融点よりも 100 程度上）でも液体表面近傍とバルクで違いがみられ、液面近傍にクーロン力による構造が存在していることが示された。また、高温で *o*-Ps の寿命値が短くなる傾向が示され、これは、*o*-Ps がナノ秒領域で反応を起こしている可能性を新たに示した。Ps はクーロン力によるサブナノ構造の影響を受けてその構造の内部にバブルを形成していることから、Ps 自身のナノ秒領域の反応において、「かご効果」のような現象が期待された。また、この結果は、実際にイオン液体中のサブナノ・ナノ構造の評価を行う場合には融点に近い温度領域で行うことが望ましいことを示している。

さて、Ps の電子は比較的近距离に形成されたラジカルカチオン形成時に放出されたものである可能性が高いと考えられ、ラジカルカチオンの不対電子と Ps 中の電子にはスピン相関が存在し、そこに「かご効果」が存在すると、これらスピン相関のあるラジカルカチオンと Ps との間において反応が優先的に起こっていると予測された。スピン相関のあるラジカルと一重項 Ps に比べ長寿命の三重項である *o*-Ps の反応では、今までに水中のみで観測されている量子ビート現象[11]をイオン液体中でも示してくれる可能性が示唆された。そこで、陽電子消滅寿命-運動量相関 (Age-Momentum Correlation, AMOC) 測定により、「かご効果」の存在を示す量子ビート現象の出現を検証した。その結果が、図 6 である。[11]でみられている量子ビートは明らかにサイン曲線とは異なる形状をしており、図 6 中の破線のような周期的な鋭いピークがその出現の原理の予測通りに観測されている。TMPA-TFSI 中のラジカルカチオンでは、ラジカルカチオンに対して等価なプロトンが複数存在する可能性があり、その場合は原理的にピークが鋭くなくなることが予測され、観測されるピークがあまり鋭くない可能性があり、その予測通りの結果を観測することに成功した。この結果から、イオン液体中における反応にはクーロン力で構成された構造に由来する「かご効果」が存在することが検証された。また、この量子ビートの周期はカチオンラジカルの超微細結合定数を示しており、AMOC 測定が新しいラジカル計測手法となりえることを示している。

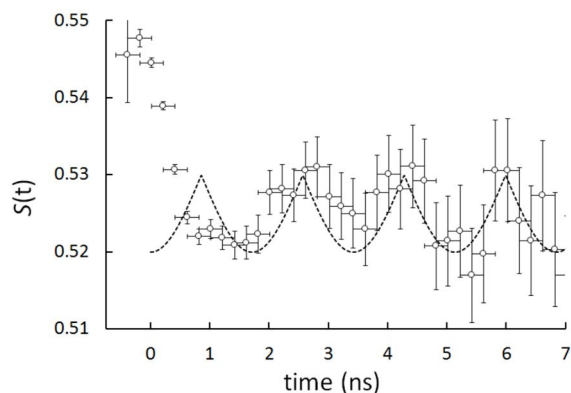


図 6 RTIL 中の S パラメータの消滅時刻依存性。大きな S は消滅 γ 線のエネルギー広がりが小さいことを示している。[12]

- [1] R. Katoh, Y. Yoshida, Y. Katsumura, K. Takahashi, J. Phys. Chem. B **111**, 4770 (2007)
- [2] T. Hirade, T. Oka, Journal of Physics: Conference Series **443**, 012060 (2013)
- [3] T. Hirade, Jap. J. of Appl. Phys. Conf. Proc. **2**, 011001 (2014)
- [4] T. Hirade, Journal of Physics: Conference Series **618**, 012004 (2015)
- [5] S.V. Stepanov, K.V. Mikhin, D.S. Zvezhinskii, V.M. Byakov, Radiat. Phys. Chem. **76**, 275 (2007)
- [6] Y. Jeon, D. Vaknin, W. Bu, J. Sung, Y. Ouchi, W. Sung, D. Kim, Phys. Rev. Lett. **108**, 055502 (2012)
- [7] T. Hirade, AIP Conference Proceedings **2182**, 030007 (2019)
- [8] S.J. Tao, J. Chem. Phys. **56**, 5499 (1972).
- [9] M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood, Chem. Phys. **63**, 51 (1981).
- [10] T. Hirade, K. Michishio, Y. Kobayashi, N. Oshima, ACT. PHYS. POL. A, **137**, 109-112 (2020)
- [11] T. Hirade, Chemical Physics Letters **480**, 132-135 (2009)
- [12] T. Hirade, "Spin conversion reaction of spin-correlated ortho-Positronium and radical in Liquids", 8th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2020), April 21 - 24, (2020), Takasaki, Japan

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 T. Hirade; K. Michishio, Y. Kobayashi, N. Oshima	4. 巻 137
2. 論文標題 Temperature dependence of ortho-Positronium Annihilation in Room Temperature Ionic Liquids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACTA PHYSICA POLONICA A	6. 最初と最後の頁 109-112
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.12693/APhysPoIA.137.109	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Hirade Tetsuya	4. 巻 2182
2. 論文標題 Positronium in room temperature ionic liquids	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 030007-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5135830	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 平出哲也	4. 巻 11
2. 論文標題 室温イオン液体中のポジトロニウム	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 陽電子科学	6. 最初と最後の頁 33-40
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 T. Hirade	4. 巻 132
2. 論文標題 Ortho-Positronium Annihilation in Room Temperature Ionic Liquids	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACTA PHYSICA POLONICA A	6. 最初と最後の頁 1470-1472
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.12693/APhysPoIA.132.1470	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 平出哲也	4. 巻 66
2. 論文標題 放射線化学と陽電子消滅	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 RADIOISOTOPES	6. 最初と最後の頁 587-593
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3769/radioisotopes.66.587	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 平出哲也	4. 巻 92
2. 論文標題 陽電子消滅測定手法と高分子などの材料研究への応用	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 科学と工業	6. 最初と最後の頁 44-54
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T Hirade, B E O'Rourke, Y Kobayashi	4. 巻 791
2. 論文標題 Positron annihilation in the near surface of room temperature ionic liquids	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 12029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/791/1/012029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件(うち招待講演 5件/うち国際学会 9件)

1. 発表者名 T. Hirade, K. Michishio, Y. Kobayashi, N. Oshima
2. 発表標題 Ortho-positronium annihilation in room temperature ionic liquids
3. 学会等名 15th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques and Applications (SLOPOS-15) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平出哲也
2. 発表標題 陽電子・ポジトロニウム化学と放射線化学
3. 学会等名 第62回放射線化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平出哲也
2. 発表標題 室温イオン液体中のオルト-ポジトロニウム寿命の温度依存性
3. 学会等名 第62回放射線化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平出哲也
2. 発表標題 室温イオン液体中に形成されるラジカルとortho-Psの反応
3. 学会等名 令和元年度京都大学複合原子力科学研究所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsuya Hirade
2. 発表標題 Spin conversion reaction of spin-correlated ortho-Positronium and radical in Liquids
3. 学会等名 8th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tetsuya Hirade
2. 発表標題 Positronium in room temperature ionic liquids
3. 学会等名 18th International Symposium on Positron Annihilation (ICPA-18) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tetsuya Hirade
2. 発表標題 Positronium in room temperature ionic liquids
3. 学会等名 Quantum Beam Science in Biology and Soft Materials 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Hirade
2. 発表標題 Ortho-Positronium annihilation in room temperature ionic liquids
3. 学会等名 12th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 平出哲也
2. 発表標題 イオン液体中のポジトロニウムバブル
3. 学会等名 平成29年度京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Hirade, B. O' Rourke, Y. Kobayashi
2. 発表標題 Positron annihilation in the near surface of room temperature ionic liquids
3. 学会等名 14th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques and Applications (SLOPOS-14) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 平出 哲也, O' Rourke Brian, 小林 慶規
2. 発表標題 ポジトロニウムを用いた室温イオン液体表面の研究
3. 学会等名 第59 回放射線化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 T. Hirade
2. 発表標題 Oscillation of sub-nanometer bubble created by Positronium in room temperature ionic liquids
3. 学会等名 11th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC 2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 T. Hirade
2. 発表標題 GHz oscillation of sub-nano meter positronium bubble in room temperature ionic liquids
3. 学会等名 EMN Meeting on Ionic Liquids 2016 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 T. Hirade
2. 発表標題 Local structure in room temperature ionic liquids studied by sub-nano meter positronium bubble
3. 学会等名 International Symposium of Quantum Beam Science (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----