

機関番号：13401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750014

研究課題名（和文）イオン液体の局所構造に起因する動的特性とマクロスコピックな物性との相関の解明

研究課題名（英文）Study on macroscopic properties of ionic liquids originating in dynamical properties related to local structures

研究代表者

山本 晃司（YAMAMOTO KOHJI）

福井大学・遠赤外領域開発研究センター・准教授

研究者番号：70432507

研究成果の概要（和文）：

イオン液体が局所的には均一に分布しているのではなく、極性・非極性のマイクロドメインを構成し、ナノメートルサイズの構造を有することを、テラヘルツ時間領域分光法を用いて研究を行った。イオン液体と水の混合比を変えた溶液の測定から得られたテラヘルツ領域の誘電率スペクトルの解析結果から、混合溶液中でもイオン液体と水は、ミクロ的にみると一様に混合しておらず、相分離していることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

We investigated ionic liquids using terahertz time-domain spectroscopy, microscopic structures of which consist of nanometer-size structures containing polar and nonpolar microscopic domains. We measured terahertz dielectric spectra of ionic liquid/water solutions with a series of concentrations from bulk ionic liquid to bulk water. We indicated that ionic liquids and water are not uniformly dissolved in the microscopic sense but are microphase-segregated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：イオン液体、テラヘルツ、局所構造、化学物理、ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

1 テラヘルツ(= 1 THz)とは 10^{12} ヘルツであり、テラヘルツ領域とは 3 cm^{-1} から 200 cm^{-1} の低エネルギー領域をさす($1 \text{ cm}^{-1} = 0.03 \text{ THz}$)。テラヘルツ時間領域分光法では、サブピコ秒のパルス幅を持つテラヘルツ波を用いる。この分光法ではテラヘルツ波の電場を時間領域で検出するため、そのシグナルをフーリエ変換することによって、周波数領域のデータ（電場の振幅と位相）を直接的に扱うことができる。これによって、テラヘルツ領域の複素誘電率スペクトル、つまり、誘電率の実部・虚部のスペクトルを同時に測定することができる。

テラヘルツ複素誘電率スペクトルの形状は、分子・原子の空間秩序と密接に関係している。結晶性固体のように空間秩序の高い物質ではフォノンモードに由来するシャープなバンドが観測されるが、液体のように空間秩序が乱れた系では、主に、超高速緩和に由来するブロードなスペクトル（誘電緩和スペクトル）が観測される。従って、テラヘルツ複素誘電率スペクトルのスペクトルを調べることによって、イオン液体の局所構造の変化を追跡することができる。

これまでに、イミダゾリウム系イオン液体（カチオン：EMI⁺とBMI⁺、アニオン：TfO⁻とBF₄⁻）のテラヘルツ時間領域分光測定

を行い、テラヘルツ領域の誘電率スペクトルが主にアニオン種に依存することを明らかにした。特に、カチオンが異なってもアニオンが同じであれば、密度で規格化したテラヘルツ誘電率スペクトルは、テラヘルツ領域で非常によく一致する。密度汎関数法を用いた振動計算では、テラヘルツ領域に存在するカチオンやアニオンの単体イオンの分子内振動モードが、実測テラヘルツスペクトルの強度を全く再現しない。一方、カチオン-アニオンの2量体のイオン間振動を考慮することによって、実測スペクトルを定性的に説明することができる。このことは、テラヘルツ領域の誘電率スペクトルが、主に、イミダゾリウムカチオン骨格とアニオンのイオン間振動に起因していることを示しており、テラヘルツ誘電率によってイオン間の相互作用の変化を直接的に追跡できることを示した。

2. 研究の目的

本研究は、テラヘルツ時間領域分光法を用いて、イオン液体の局所構造に起因する動的特性とマクロスコピックな物性との相関を明らかにすることを旨とする。特に、イオン間振動モードに着目し、それらの低振動数モードの変化を通して、局所構造に関する情報を得る。この研究を通して、マクロスコピックな物性と局所構造との相関を明らかにし、従来のイオン液体の改良と新奇なイオン液体の創成に関する指針を提示することを最終的な目的とする。

3. 研究の方法

テラヘルツ時間領域分光測定は、図1の装置を用いて、以下のように行った。

テラヘルツ波パルスの発生と検出には光伝導アンテナ素子を使用し、それぞれの素子を自己モード同期チタンサファイアレーザーからのフェムト秒パルスで励起する。シリコン窓を有する液体セルを用いて、セルのみを透過したテラヘルツ波と試料を入れたセルを透過したテラヘルツ波の測定を行い、液体のテラヘルツスペクトルを得る。試料窓の透過補正因子による補正を導入することによって、実験アーティファクトを除去した信頼性の高いテラヘルツスペクトルを得る。

イオン液体のミクロスコピックな混合形態に関して、水と $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ の混合溶液（イオン液体：水=1:1 ~ 1:32（モル比））のテラヘルツ誘電率の希釈依存性を調べた。

4. 研究成果

水と $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ の混合溶液の濃度変化に対して、連続的に $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ から水のスペクトルに連続的にテラヘルツ誘電率が推移し、相転移的なジャンプは観測されなかった。このことは、イオン液体と水の混合によって、

イオン液体-水分子間の分子間振動が現れていないことを示しており、微視的に混合していないことが示唆される。

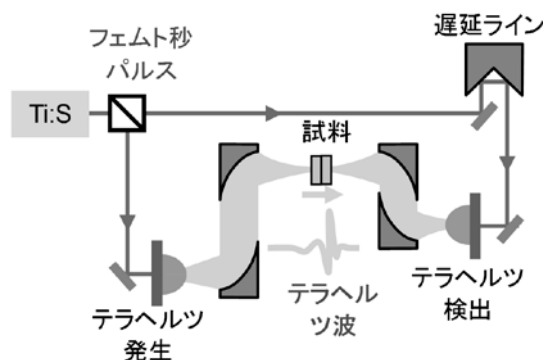


図1. テラヘルツ時間領域分光装置の概略図

そこで、混合溶液中の $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ および水のテラヘルツ誘電率スペクトルを抽出するため、濃度の近い2つの混合溶液のスペクトルから、Brugemanモデルを用いて各成分のスペクトルを導出した。誘電率の実部・虚部ともに、混合溶液中の $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ のテラヘルツ誘電率スペクトルは、純粋の $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ のスペクトルと類似している。同様な結果は、水のテラヘルツ誘電率スペクトルでも観測されている。もし、 $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ と水がミクロスコピックに完全に混合しているのであれば、イオンの周りに存在するイオンが水分子と交換するため、イオン間振動が大きく変化（イオン-水分子間の振動の割合が増加）し、混合溶液中のイオン液体のスペクトルは大きく変化するはずである。しかも、ここで仮定したような状況下では、「混合溶液中の $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ のスペクトル」自体の意味がなくなることになる。しかし、実験結果はこの仮定を否定して、混合溶液中でも $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ と水のそれぞれのバルクの性質を保持していることを示している。つまり、マクロ的に混合した $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ -水混合溶液は、ミクロ的にみると一様に混合しておらず、相分離していることが示唆された。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計20件）

1. Masaya Kawase, Tadashi Saito, Masafumi Ogawa, Hideki Uejima, Yasutoshi Hatsuda, Sonoyo Kawanishi, Yoshihiko Hirotsu, Michiaki Myotoku, Kenji Ikeda, Hiroki Konishi, Ikumi Iga, Junji Yamakawa, Seizi Nishizawa, Kohji Yamamoto, and Masahiko Tani, "Application of Terahertz Absorption

- Spectroscopy to Evaluation of Aging Variation of Medicine”, *Analytical Sciences*, **27(2)**, 209-212(2011). (査読あり)
2. 谷正彦、山本晃司、「フェムト秒レーザーを励起光源に用いたテラヘルツ帯コヒーレント・ラマン分光手法の開発」、光アイアンス、第22巻、第2号 pp.5-10 (2011). (査読なし)
 3. Carlito S. Ponceca Jr., Ohki Kambara, Shintaro Kawaguchi, Kohji Yamamoto, and Keisuke Tominaga, “Low-Frequency Spectra of Amino Acids and Short-Chain Peptides Studied by Terahertz Time-Domain Spectroscopy,” *J. Infrared Milli. Terahz. Waves* **31**, 799-809 (2010). (査読あり)
 4. Fumiaki Miyamaru, Yu Saito, Kohji Yamamoto, Takashi Furuya, Seizi Nishizawa, and Masahiko Tani, “Dependence of emission of terahertz radiation on geometrical parameters of dipole photoconductive antennas,” *Appl. Phys. Lett.* **96**, 211104 (2010). (査読あり)
 5. Chan-Shan Yang, Chia-Jen Lin, Ru-Pin Pan, Christopher T. Que, Kohji Yamamoto, Masahiko Tani, Ci-Ling Pan, “The Complex Refractive Indices of the Liquid Crystal Mixture E7 in the THz Frequency Range,” *J. Opt. Soc. Am. B* **27**, 1866-1873 (2010). (査読あり)
 6. Masahiko Tani, Toshiyuki Koizumi, Hisashi Sumikura, Mariko Yamaguchi, Kohji Yamamoto, and Masanori Hangyo, “Time-domain coherent anti-Stokes Raman scattering signal detection for terahertz vibrational spectroscopy using chirped femtosecond pulses,” *Appl. Phys. Express* **3**, 072401 (2010). (査読あり)
 7. Ohki Kambara, Atsuo Tamura, Takashi Uchino, Kohji Yamamoto, and Keisuke Tominaga, “Terahertz time-domain spectroscopy of poly-L-lysine,” *Biopolymers* **93**, no 8.735-739 (2010). (査読あり)
 8. Mariko Yamaguchi, Takeshi Ikeda, Kohji Yamamoto, Akira Matsushita, Michiaki Tatsuno, Yukio Minami, Masahiko Tani, and Masanori Hangyo, “Discrimination of Inflammable Liquids by Two-Dimensional Mapping of Complex Refractive Indices in the Terahertz Range,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**,102401 (2010). (査読あり)
 9. 谷正彦、古屋岳、堀田和希、山本晃司、宮丸文章、西澤誠治、「差周波同期サンプリング法を用いた超高速テラヘルツ波形計測」、信学技報 (IEICE Technical Report, LQE2010-2 (2010-5))、電子情報通信学会、pp 7-9 (2010). (査読なし)
 10. Ting-Ting Kang, Masatomo Yamamoto, Mikiyasu Tanaka, Akihiro Hashimoto, Akio Yamamoto, Ryota Sudo, Akifumi Noda, D. W. Liu, and Kohji Yamamoto, “Terahertz characterization of semiconductor alloy AllnN: negative imaginary conductivity and its meaning,” *Opt. Lett.* **34(16)**, 2507-2509 (2009). (査読あり)
 11. Masaya Kawase, Tadashi Saito, Masafumi Ogawa, Hideki Uejima, Yasutoshi Hatsuda, Sonoya Kawanishi, Yoshihiko Hirofumi, Michiaki Myotoku, Kenji Ikeda, Keisuke Takano, Masanori Hangyo, Kohji Yamamoto, and Masahiko Tani, “Terahertz Absorption Spectra of Original and Generic Cefazidime,” *Analytical Sciences* **25**, 1483-1485 (2009). (査読あり)
 12. 谷正彦、山本晃司、古屋岳、ケ・クリストファー、山口真理子、萩行正憲、「テラヘルツ時間領域コヒーレントラマン分光法とその生体分子計測への可能性」、信学技報 (IEICE Technical Report, ED2009-172)、電子情報通信学会、11月号、pp 69-73 (2009). (査読なし)
 13. 山本晃司、谷正彦、北原英明、萩行正憲、「テラヘルツイメージング」、ぶんせき (日本分析化学会)、9月号、pp 483-489 (2009). (査読なし)
 14. 山本晃司、「テラヘルツ波による爆発物と引火性液体の探知」、検査技術、第14巻、2月号、pp1-7 (2009) (査読なし)
- [学会発表] (計62件)
1. Kohji Yamamoto, Keita Takagi, Ryouhei Yasuda, Hirokatsu Itoh, Itaru Torii, Kazutoshi Fukui, Masahiko Tani, Seizi Nishizawa, and Masaya Kawase “Recognition of Sound-alike Medicine and Dynamics Study of Saturated Hydrocarbon by Terahertz-Time-Domain Spectroscopy”(Keynote O-15), *the 2nd THz-Bio International Workshop*, January 19-20, 2011, Seoul National University, Seoul, Korea. (招待講演)
 2. 高木啓多、安田良平、山本晃司、福井一俊、谷正彦、西澤誠治、川瀬雅也、「テラヘルツ波透過測定による医薬品錠剤の識別」(C-6)、平成22年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会、2010.11.19-20、金沢大学 角間キャンパス
 3. 木下哲也、堀田和希、クリストファー・ケ、マイケル・バクノフ、山本晃司、谷正彦、「チェレンコフ型位相整合を用いた THz 波の高効率 EO サンプリング (Efficient electro-optic sampling detection of THz wave with Cherenkov-type phase matching)」、平成22年度 応用物理学会北陸・信越支部学術講演会、講演番号 C-7 (金沢大学 角間キャンパス、2010年11月19日～20日)

4. 山本晃司, 伊藤浩克, 鳥居航, 福井一俊, 谷正彦, 「テラヘルツ時間領域分光法による炭化水素のテラヘルツ領域のスペクトル研究」(3P031), 第4回分子科学討論会2010, 2010.9.14-17, 大阪大学豊中キャンパス, 大阪
 5. Christopher Que, Alfonsina Ramundo-Orlando, 山本晃司, 谷正彦, 「テラヘルツ時間領域分光法による水溶液中アスコルビン酸化酵素測定」, 第71回応用物理学学会学術講演会, 15p-F-16 (長崎大学文教キャンパス, 2010年9月14日~17日)
 6. Ch. T. Que, A. Ramundo-Orlando, K. Yamamoto, M. Tani, "Terahertz Spectroscopy of Ascorbic Acid Oxidase in Aqueous Solutions," *The 35th International Conference on Infrared, Millimeter and THz Waves (IRMMW-THz 2010)*, Th-P.22 (September 5-10, 2010, Angelicum, Rome. Italy).
 7. F. Miyamaru, K. Yamamoto, T. Furuya, S. Nishizawa, M. Tani, "Emission of terahertz radiation from dipole photoconductive antennas with several geometrical parameters," *The 35th International Conference on Infrared, Millimeter and THz Waves (IRMMW-THz 2010)*, Tu-P.60 (September 5-10, 2010, Angelicum, Rome. Italy).
 8. 古屋 岳, 堀田和希, 山本晃司, 宮丸文章, 西澤誠治, 谷正彦, 「差周波同期サンプリングを用いた高速 THz-TDS システムの開発」, 第57回応用物理学関係連合講演会, 湘南, 神奈川, 東海大学, 2010. 3. 17-20.
 9. 大槻祐也, 松井龍之介, 須藤良太, 高野恵介, 古屋 岳, 山本晃司, 萩行正憲, 谷正彦, 「高ドーブ導電性高分子ポリピロールのテラヘルツ時間領域分光解析」, 第57回応用物理学関係連合講演会, 湘南, 神奈川, 東海大学, 2010. 3. 17-20.
 10. Kohji Yamamoto, "Microscopic segregation of ionic liquid/water mixtures studied by terahertz time-domain spectroscopy," *the 3rd International Workshop on Far-Infrared Technologies 2010 (IW-FIRT2010)*, March 15-17, 2010, Fukui, Japan. (招待講演)
 11. 山本晃司, 「双極子応答から見た凝縮相ダイナミクスと電子応答から見た固体電子物性の研究: 時間領域分光法を用いた基礎研究」, 「テラヘルツ波科学技術と産業開拓第182委員会」第4回委員会・研究会, 2009.10.28, 大阪 (招待講演)
 12. Ryota Sudo, Akifumi Noda, Keita Takagi, Kazutoshi Fukui, Kohji Yamamoto, Masahiko Tani, Yukihiko Fukunaga, and Norio Miyoshi, "Pathological diagnosis of an experimental tumor using THz time-domain spectroscopy (R5E24.0141)," *34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, September 21-25, 2009, Busan, South Korea.
 13. Takashi Furuya, K. Maeda, Kohji Yamamoto, T. Nakashima, T. Inoue, Masanori Hangyo, and Masahiko Tani, "Broadband polarization properties of photoconductive spiral antenna (T3A06.0476)," *34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, September 21-25, 2009, Busan, South Korea.
 14. Kohji Yamamoto, Masahiko Tani, and Masanori Hangyo, "Ionic liquids and ionic liquid/water mixtures studied by terahertz time-domain spectroscopy", *6th International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems*, August 30 - September 4, 2009, Rome, Italy. (招待講演)
 15. 山本晃司, 「テラヘルツ波を利用した基礎研究に向けて」, 平成21年度「ミリ波・サブミリ波応用の新展開のための調査研究」作業部会、核融合研究所、土岐、2009.8.5. (招待講演)
 16. M. Tani, Ch. T. Que, K. Yamamoto, T. Furuya, and M. Hangyo: "Development of Photoconductive Antennas for Terahertz Sensing and Spectroscopy," (Invited) Terahertz Diagnostics and Treatment (TDT-2009) in The Second International Symposium on TOPICAL PROBLEMS OF BIOPHOTONICS 2009 (TPB2009), Proceedings pp.319-320 (Nizhny Novgorod, Russia, 19-24 July, 2009)
- [図書] (計0件)
- [産業財産権]
- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)
- [その他]
- ホームページ
<http://fir.u-fukui.ac.jp/>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
 山本 晃司 (YAMAMOTO KOHJI)
 福井大学・遠赤外領域開発研究センター・准教授
 研究者番号: 70432507
- (2) 研究分担者 なし
- (3) 連携研究者 なし