イオン液体の可能性～新たなナノ不均一工学に向けて～

防衛大機能材料 阿部 洋

Hiroshi ABE: Prospects of Room-Temperature Ionic Liquids～Road to Novel Nano Heterogeneous Engineering～

Nano-confinement of water (“water pocket”) in room-temperature ionic liquid (RTILs) was experimentally proved by a complementary use of small angle X-ray and neutron scattering. The size of the water pocket was estimated to be 2 ~ 3 nm. The water pocket is loosely packed and size-tunable in the RTIL. Hydrogen bonding water of the water pocket is different from that of bulk water. The water pocket is modified by intrinsic nanodomains in the RTILs. With reflecting slow dynamic fluctuations on the nanoscale, the polar/non-polar nanodomains in the RTILs are utilized for loosely packed nano-confinement in bioscience.

1. はじめに

われわれは、あまりにも身近な存在の『水』を何気なく見過ごしてしまいがちである。しかし、ミクロスコピックなスケールで眺めると、単純分子でありながら、その驚異的な機能はわれわれの常識を凌駕する。例えば、水素結合、プロトン遷移などに起因する動的平衡などが挙げられる。一方、水分子の『ナノスケールの閉じ込め』は、数多く試みられている。それはナノマテリアルと同じ考え方で、バルクとは全く異なる機能がナノサイズで発現するからである。さらに、ナノスケールの空間的な制約・束縛で水分子本来の特異性が明らかになる。一般に、カメレオンのようにそれぞれの環境に潜んでいる水分子の本来の機能を抽出することは至難の業であるが、近年の実験手法・計算機の進歩によって水分子の隠れた個性が明らかになりつつある。

Stanleyのグループ¹⁾⁴⁾で、各環境下での水分子の分子動力学の計算が行われている(高圧下の水分子の振舞は本特集号の鈴木先生、千葉先生の解説があるので、ここでは省略する)。滑らかで疎水的な板に挟まれたナノフィルム状の水分子の状態図(密度-温度)が示された。液体構造とエネルギー安定性から有限サイズ効果が議論されている。次に、水素結合をもたない平行な基板に挟まれた二層の水分子の分子動力学(MD: Molecular Dynamics)シミュレーションが行われた。⁵⁾側面方向の圧力と高温からの急冷によって準周期性が現れる。堂寺らは単純なポテンシャルを用いて、特徴的な2つの長さがソフトマター準結晶を安定化させることをMDで明らかにした。⁶⁾水分子準結晶も不均一な2種類の水素結合に起因しているのかもしれない。大規模MDシミュレーションは水の濡れ性(片面が束縛されている場合)にも適用

され、実験的に求められた接触角ヒステリシスを再現することができる。⁷⁾基板の微細な凹凸に液体が入り込める場合と入り込めない場合を系統的に計算している。水分子のナノ液滴の実験から、液滴のコアの部分と界面の水分子のダイナミクスが明らかに異なることを示した。⁸⁾界面の水分子の易動度は非常に遅い。また、電場下のナノ液滴のモデル計算は大きなインパクトを与えた。⁹⁾電場と水分子の双極子モーメントを考慮したモデルはタンパク質の表面電荷と水素結合を考察するうえで、非常に重要なモデルとなる。平行Au電極の電極間距離は10 nmである。液滴中の水分子の拡散から、電場下の水のナノ液滴は5つの領域に分類される: (i) バルク水(通常のランダム・ウォーク)、(ii) 一番高い易動度をもつ液滴上部の表面水分子、(iii) 基板から立ち上がる液滴の部分(非常に速いが空間的に閉じ込められている)、(iv) 電極表面に束縛された水分子層(一番低い易動度を持ち、ほとんど分子交換が生じない)、(v) 表面-基板界面間を移動する水分子。外場下で、ナノスケールに閉じ込められた水の動的不均一性は、動的平衡の概念とともにこれからますます重要になっていくと思われる。

われわれのグループでは、従来の固体を用いた『閉じ込め』と異なる液体中の『ゆるい閉じ込め』に注目した。ナノスケールでゆるく閉じ込められた水分子の凝集構造と水素結合状態から新たなナノ不均一工学の可能性を探る。

2. イオン液体のナノ不均一性

イオン液体はイオン性の分子でありながら、常温で液体状態となる不思議な熔融塩である。グリーンケミストリ¹⁰⁾や電気化学デバイス¹¹⁾などに応用されているが、ここではイオン液体の特異な液体構造を中心に述べる。

図1 $[C_nC_mim][TFSI]$ のMDシミュレーションとX線回折プレピーク。(Low q components of X-ray diffraction and simulated nanostructures of $[C_nC_mim][TFSI]$.) 右側の(c)～(f)がMDシミュレーションで、赤色がアニオン、青色がカチオンの分極している部分で灰色がカチオンのアルキル鎖を現している。左側の(a)がMDから求められた構造因子、(b)はX線回折パターン。編集部注：カラーの図はオンライン版を参照下さい。

Lopesらによって、イオン液体のナノ不均一構造がシミュレートされた。¹²⁾ イオン液体は、典型的な非対称な側鎖をもつ1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム ($C_nC_1im^+$) カチオンと PF_6^- , bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ($TFSI^-$) アニオンである。非分極部位であるアルキル鎖の長さは n で表される。 n が大きくなるにつれて、極性・非極性ナノドメインが成長する。液体状態のナノ不均一性を示したMD計算結果に世界が驚いた。さらに、Trioloらのグループによって、ナノ不均一性を示唆するX線回折のプレピークが観測された。^{13), 14)} プレピークはナノドメインに直接対応していると議論されてきたが、最近のLopesのグループの計算結果¹⁵⁾ は、分子間と分子内の2体相関関数でプレピーク強度と位置が再現できると主張している(図1)。ナノドメインが非常に遅く揺らいでいると仮定すると、液体状態の“非常に強い分子相関”に起因するプレピークは理解できる。また、 $C_nC_mim^+$ カチオンの非対称性の効果を調べるために、2つのアルキル鎖長 (n, m) を系統的に変えて計算し、ナノ不均一構造を制御できることを示唆している。¹⁵⁾ いろいろなナノ不均一構造が提唱されているが、イオン液体のナノ不均一構造の多様性はカチオンとアニオンの組み合わせに比例して多くなると考えられる。実験で、 $n = 6$ を境にイオン性から液晶性へ乗り替わることが示された。^{16), 17)} $[C_nC_1im][TFSI]$ ($2 \leq n \leq 10$) の $TFSI^-$ のコンフォメーションの不連続性が $n = 6$ で現れる。これらの結果は $n > 6$ のナノドメインの発達¹⁴⁾ に対応している。また、最近の研究から、室温の2 GPa付近で、 $[C_8C_1im][BF_4]$ のプレピークが消失することがわかった。¹⁸⁾ 高压下では、ナノ不均一性がパッキング効率を優先することによって、密度不均一性が解消される。

図2 $[C_8C_1im][NO_3] - x \text{ mol\% } H_2O$ のMDシミュレーション。(Nanostructures of $[C_8C_1im][NO_3] - x \text{ mol\% } H_2O$. Blue parts reveal water molecules.) 水分子(青色)は極性・非極性ナノドメインの界面に閉じ込められる。(a) 0%, (b) 20%, (c) 50%, (d) 75%, (e) 80%, (f) 95.2%。編集部注：カラーの図はオンライン版を参照下さい。

ナノ不均一性は純粋なイオン液体に留まらず、混合系へと展開されている。イオン液体中の水分子の異常な振舞いがVothらのグループのMDで明らかにされた。¹⁹⁾ 水の低濃度領域では、水分子がナノドメイン境界に点在する。一方、75 mol% H_2O 以上で、ある大きさをもって閉じ込められる(図2)。液体中に『閉じ込められた水』は、95 mol%の水分子のパークレートによって消滅する。水の高濃度領域の水の拡散定数の増大とともに、カチオンとアニオンの拡散定数も急激に大きくなる。つまり、95 mol%以上ではカチオンとアニオンの相互作用は非常に弱くなることがわかる。最近、これらの純粋なイオン液体と混合系のナノ不均一性^{20), 21)} と階層性²²⁾ がレビューされている。

3. われわれの研究

3.1 純粋なイオン液体の結晶化・アモルファス化

低温の結晶多形は本特集号の遠藤先生の解説があるので、ここでは低温と高圧の結晶化・アモルファス化を比較することを主眼とする。イオン液体は低温か高圧で、結晶化、アモルファス化、結晶とアモルファスの共存が生じる。イオン液体の相互作用は、電荷（スカラー）、双極子モーメント（ベクトル）、配位数（トポロジー）が競合し、固体の状態が決まると考えられる。それぞれのバランスはカチオンとアニオンの組み合わせに依存する（カチオンとアニオンの特徴と相転移を表1にまとめる）。²²⁾太字はわれわれが観測した相変化である。²³⁾⁻²⁷⁾代表的なイミダゾリウム系 ($C_nC_mim^+$)、エーテル結合を有する DEME⁺カチオンと NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- アニオンのバランスで、低温結晶化 (*cc*: cold crystallization),²⁸⁾減圧結晶化 (*dc*: decompression crystallization)²⁶⁾などの特異な相変化が現れる。系の非平衡と多自由度がカップルする相の複雑性・多様性・経路依存性は、自由エネルギーランドスケープに起因する。²⁹⁾

低温の複雑な相挙動はX線回折+示差熱走査型熱量 (DSC) の同時測定 (SmartLab, リガク) を用いて調べられた。^{17), 22), 27), 30)-34)} 別々の測定で見逃されている相変化が確実にプローブされる。室温の高圧実験は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 (BL-18C) で行われた。ダイヤモンドアンビルセルを用いて、8 GPa まで加圧した。エントロピックな温度変化とは異なり、高圧下では窮屈さによってイオン液体の本性が現れる。一般に、コンフォメーション変化によって体積変化が生じる。カチオンにはコンフォメーション自由度があり、 $C_2C_1mim^+$, $C_4C_1im^+$, DEME⁺カチオンの自由度はそれぞれ 2, 3, 8 である (表1)。²²⁾カチオンのコンフォメーションと分子パッキング効率の競合で高圧の多彩な結晶構造が現れる。その一つに [DEME][BF_4] の低温・高圧結晶構造のカチオンの anti-parallel pairing が挙げられる。²⁷⁾ その anti-parallel pairing とは部分的に電荷ネットワークが破れていて、分子パッキングが優先されることである。また、低温で結晶多形を示す [C_4C_1im][PF_6]²⁸⁾ を加圧すると、低温では見られない高圧結晶多形²⁵⁾ が現れる。さらに、6 GPa 以上で結晶の一部がアモルファス化する。常圧では $C_4C_1im^+$ カチオン *TT*, *GT*, *G'T* の3つのコンフォメーション (図3)³⁵⁾ が安定であるが、高圧特有のコンフォメーション (G_c) の割合がアモルファス化に伴い不連続に増大する。*TT*, *GT*, *G'T* の幾何学的な関係はアルキル鎖の 120° 回転で表される (図3)。FOX³⁶⁾ の回折パターンを参照したシミュレーションで、曲がったアルキル鎖の $C_4C_1im^+$ カチオンが得られた。²⁵⁾ 空間的に制約のある G_c コンフォメーションはアモルファス化に

表1 カチオンとアニオンの組み合わせで変わる低温 (LT) と高圧 (HP) の固体相。(A variety of solid phases depending on combinations between cation and anion. *cc* and *dc* reveal cold crystallization and decompression crystallization respectively.)

Conformers	$C_2C_1im^+$ 2	$C_4C_1im^+$ 3	DEME ⁺ 8
NO_3^- Proton Capture	LT: Cryst. HP: Cryst.	LT: cc HP: Amor.	LT: Amor. HP: Amor.
BF_4^- Freezing Factor	LT: Cryst. HP: dc	LT: Glass HP: Amor.	LT: Cryst. HP: dc
PF_6^- Rotational Disorder	LT: Cryst. HP: Cryst.	LT: cc HP: Cryst.	LT: Cryst. HP: ?

図3 $C_4C_1im^+$ カチオンの常圧で安定なコンフォメーションと高圧で現れるコンフォメーション・ガラス。(Conformations of $C_4C_1im^+$ cation. At high pressure, conformation glass occurred accompanying amorphization.)

大きくかかわっている。8 GPa では、いろいろな G_c コンフォメーション (図3) が小さい R 因子をもつので、多様に曲がったアルキル鎖が混在していると考えられる。つまり、 $C_4C_1im^+$ カチオンはアルキル鎖がランダムに折り曲がって丸まった形状になり、上手く空間を充填している。このコンフォメーションのガラス状態は高圧のアモルファス化に寄与している。密にパッキングすることによって、エンタルピーで得をし、かつ、アルキル鎖がランダムに曲がることによって、エントロピーでも得をする描像が得られる。さらに、減圧した後のラマン分光から、カチオン・アニオンが壊れていないことがわかった。²⁵⁾ イミダゾリウム系ではコンフォメーション自由度をもつ長いアルキル鎖が圧力の影響を受けやすいと考えられる。高圧下でアルキル鎖の長い分子は、曲がることによって側鎖が切れるのを未然に防いでいるとも言える。

3.2 水分子が介在する階層性

親水性イオン液体 [DEME][BF₄] は水を取り込んで安定化する。さらに水分子の配位数 (水濃度) によって多様な凝集状態を形成し、マクロな物性を支配する。四級アンモニウム系の [DEME][BF₄] の特徴は、(i) DEME⁺カチオンの8個の安定なコンフォメーション,³⁷⁾ (ii) DEME⁺カチオンの酸素 (負に帯電),³⁸⁾ (iii) BF₄⁻アニオンと水素結合していない側の“ほとんどフリーな水素結合 (NFHB: Nearly Free Hydrogen Bonding)”³³⁾ である。図4にカチオン、アニオン、水分子の相互作用を示す。特徴(ii)から、DEME⁺カチオンの酸素は水分子の水素を引き付けるのに対し、C₄C₁im⁺カチオンは水分子を排除しようとする。³⁹⁾ これらのミクロな分子間相互作用が特異な溶液構造形成の原因になっている。[DEME][BF₄]-H₂OのX線回折のプレピーク、X線小角散乱 (SAXS: Small Angle X-ray Scattering) から、水の高濃度領域で階層構造が現れることがわかった (図5)。²²⁾ イオン液体が支配的な領域からバルク水へと乗り替わる濃度 ($x_c \sim 85 \text{ mol\% H}_2\text{O}$) で系が不安定になる。⁴⁰⁾ この階層的な液体構造に影響されて、マクロな物性の異常が生じる。[DEME][BF₄]- $x \text{ mol\% H}_2\text{O}$ ($90 < x < 95$) のpHの振動⁴¹⁾ は水の純度にも依存する不思議な現象である。この電気化学的な振

図4 カチオン、アニオン、水分子間の分子相互作用。(Molecular interactions among cation, anion and water.)

図5 [DEME][BF₄]- $x \text{ mol\% H}_2\text{O}$ の階層構造。(Hierarchy structure in [DEME][BF₄]- $x \text{ mol\% H}_2\text{O}$.)

動は、[C₂C₁im][BF₄]-H₂O, [C₄C₁im][BF₄]-H₂Oには見られないので、⁴²⁾ DEME⁺カチオン由来の現象だと考えられる。前述のDEME⁺カチオンの特徴(ii)と(iii)の影響で、水分子がカチオンとアニオン間を協同的に遷移して、proton activator - proton inhibitorの2状態が現れる。これは典型的な非平衡定常状態である。⁴³⁾ これに対し、イミダゾリウム系カチオン C₂C₁im⁺, C₄C₁im⁺カチオンは水分子と反発³⁹⁾するので、pH振動が生じないと予測される (図4)。また、[DEME][BF₄]-H₂O系 $90 < x < 95$ の水の濃度領域でUV-visの吸収が不連続に大きくなる。⁴⁴⁾ この波長領域の大きさのゆらぎが 10^{-4} Hz のpH振動に対応している。これとは別に、[DEME][BF₄]-H₂O系の交流インピーダンスの異常も報告されている。⁴⁵⁾

3.3 イオン液体とWater Pocket

生体内の各環境に潜んでいる水分子をプローブすることは非常に難しい。しかし、イオン液体という静電的に支配される環境では、水分子のそれぞれの埋もれた特徴を抽出することができる。

VothグループのMDシミュレーション¹⁹⁾とイオン液体水溶液中のタンパク質の部分的なホールディング⁴⁶⁾から、water pocketが形成されていると予測し、SAXS (BioSAXS-1000, リガク)と中性子小角散乱 (SANS: Small Angle Neutron Scattering, BL15, J-PARC)の実験を行った。⁴⁷⁾ X線と中性子の相補性を利用したD₂Oの直接観測である。重水素の非常に小さいX線の原子散乱因子と大きい中性子散乱断面積のコントラストを有効に使っている。図6に[C₄C₁im][NO₃]-80 mol% D₂OのSAXSとSANSを示す。SAXSには明瞭なピークが観測されないが、SANSでは液体の不均一性を反映したピークが現れた。平均サイズは2 nm程度である。この大きさは、リゾチームの半分で、water pocketによる部分的なホールディング⁴⁶⁾を説明することができる。また、このピーク位置と強度はD₂O濃度に依存する。水濃度の増大とともに、ピークが低角側にシフトする。また、濃度

図6 [C₄C₁im][NO₃]-80 mol% D₂OのX線小角散乱と中性子小角散乱 (室温)。(SAXS and SANS of [C₄C₁im][NO₃]-80 mol% D₂O at room temperature.)

図7 可視化されたwater pocketの水濃度依存性と温度依存性。(Simulated water pockets on water concentration and temperature.)

一定で温度を下げるとピーク強度が大きくなる。SANSピークの濃度依存性と温度依存性を可視化するために、ATSASプログラムパッケージ⁴⁸⁾で解析・シミュレーションを行った(図7)。⁴⁹⁾シミュレートされたwater pocketの大きさの分布は、液体中にナノスケール閉じ込められているにもかかわらず、ほとんど単分散である。ただし、シミュレーション結果は、ある時間のスナップショットで、water pocketは有限の寿命で生成・消滅していると予測される。MDでシミュレートされた純粋なイオン液体のナノドメインの長い寿命や、時間平均のSANSでピークとして観察されることを考慮すると、water pocketの寿命は非常に長いと考えられる。最近のNMRの実験からもwater pocketの長寿命性が裏付けられた。⁵⁰⁾BF₄⁻アニオン共通のイオン液体-水混合系で、H₂OとHODの交換速度が非常に遅いことから、water pocketを介したH/D交換と解釈されている。また、ラマン分光実験から、water pocketが存在する水の濃度領域(70 < x < 90)で、水分子の水素結合がバルク水のものと異なることがわかった。²²⁾つまり、水分子はナノスケールで閉じ込められることによって、水分子の水素結合状態が変化する。閉じ込め効果によって、水素結合の制御の可能性が得られたことは大きな収穫である。この水素結合に関連して、最近、water pocketの異常な凍結が報告された。⁵¹⁾徐冷にもかかわらず、water pocketが存在する水濃度領域で結晶化が妨げられる。この不連続なアモルファス形成から、water pocketが通常の核生成のための“ゆらぎ”を抑制していると考えられる。

[DEME][NO₃]-D₂OのSANSでは、明瞭なピークが観測されなかった。⁴⁷⁾[C₄C₁im][NO₃]-D₂O系と比較すると、NO₃⁻アニオンとD₂Oが共通なので、C₄C₁im⁺とDEME⁺カチオンの特徴がwater pocket生成可能か不可能かを決め

ている。pH振動の有無の考察と同じように、C₄C₁im⁺カチオンと水分子間の斥力とDEME⁺カチオンと水分子間の引力(図4)がwater pocketの安定化・不安定化に関与している。C₄C₁im⁺カチオンが多く占めるナノドメインから水分子は掃き出され、結果的に、水分子がパーコレートできない濃度領域(x < 90)では、水分子はイオン液体中に閉じ込められる。一方、前述のとおりDEME⁺カチオンは酸素があるので、水分子を引き寄せることができる。また、NO₃⁻アニオンもプロトン捕獲性が非常に大きいことはよく知られている。水分子は局所的な電荷バランスを保つために、カチオンとアニオン間をゆっくり移動して局所的に閉じ込められないのが[DEME][NO₃]-D₂O系のユニークなポイントである。

4. おわりに

固体中に閉じ込められたナノスケールの水クラスターは強く束縛されているので、空間的な自由度が制約される。イオン液体中にゆるく閉じ込められたwater pocketはその形態が可変で、かつ、流動的であるというメリットがある。タンパク質の動的平衡と同じように、環境変化に逐次対応可能な特性が現れていると考えられる。近い将来、カチオンとアニオンの組み合わせで多様な水素結合を有するwater pocketの設計ができ、新たな『ゆるい閉じ込めのナノ不均一工学』の扉が開かれると期待している。

Water pocketの寿命はわれわれが思っているよりも長く、MDでシミュレートできないうえに、中性子のスピンエコーのエネルギー分解能をもってしても検出できないと考えている。Water pocket形成機構解明のために、長い寿命が測定できる新しいプローブの開発が必要であり、各分野の専門家の協力体制の確立が急務である。物

理・化学・鉱物・生物の各分野の専門家が結集している結晶学会で発展していくことを期待している。

謝 辞

防衛大の学生達（後藤剛史，今井友亮，幡野尚宏，重見眞千子）に実験のサポートをしてもらいました。防衛大の先生方（青野祐美，岸村浩明，竹清貴浩，吉村幸浩，松本 仁，吉崎陽代）にも協力していただき，研究が進みました。お茶の水女子大の浜谷 望先生には高圧X線回折実験を指南してもらいました。また，試料は立命館大の花崎知則先生，NMR 実験は清水昭夫先生（創価大）にお世話になりました。X線回折 + DSC 同時測定装置の測定と改良で，リガクの岸 證氏，八坂美穂さん，佐藤千晶さんにサポートしてもらいました。また，リガクの松本崇氏にはX線小角散乱実験を手伝ってもらいました。放射光高圧実験（課題番号：2010G546，2013G017）では高エネ研の亀掛川卓先生，J-PARC の中性子小角散乱実験（課題番号：2012B0001）では日本原子力研究開発機構の高田慎一氏，CROSS 東海の大石一城氏，鈴木淳市氏にお世話になりました。

文 献

- 1) P. Kumar, *et al.*: *Phys. Rev. E* **72**, 051503 (2005).
- 2) S. Han, *et al.*: *Phys. Rev. E* **77**, 030201 (2008).
- 3) S. Han, *et al.*: *Phys. Rev. E* **79**, 041202 (2009).
- 4) S. Han, *et al.*: *Nature Phys.* **6**, 685 (2010).
- 5) J. C. Johnston, *et al.*: *J. Chem. Phys.* **133**, 154516 (2010).
- 6) T. Dotera, T. Oshiro and P. Zihler: *Nature* **506**, 208 (2014).
- 7) T. Koishi, *et al.*: *ACS Nano* **5**, 6834 (2011).
- 8) A. M. Dokter, *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 15355 (2006).
- 9) Q. Yuan and Y. -P. Zhao: *Phys. Rev. Lett.* **104**, 246101 (2010).
- 10) W. Leitner: *Nature* **423**, 930 (2003).
- 11) M. Armand, *et al.*: *Nature Mater.* **8**, 621 (2009).
- 12) J. N. A. Canongia Lopes, *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330 (2006).
- 13) A. Triolo, *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **111**, 4641 (2007).
- 14) O. Russina, *et al.*: *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 424121 (2009).
- 15) C. E. S. Bernardes, *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **118**, 6885 (2014).
- 16) S. Ozawa, *et al.*: *Chem. Phys. Lett.* **613**, 122 (2014).
- 17) H. Abe, *et al.*: *J. Mol. Liq.* **215**, 417 (2016).
- 18) Y. Yoshimura, *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **119**, 8146 (2015).
- 19) W. Jiang, Y. Wang and G. A. Voth: *J. Phys. Chem. B* **111**, 4812 (2007).
- 20) R. Hayes, G. G. Warr and R. Atkin: *Chem. Rev.* **115**, 6357 (2015).
- 21) T. L. Greaves and C. J. Drummond: *Chem. Rev.* **115**, 11379 (2015).

- 22) H. Abe and T. Takekiyo, *et al.*: *J. Mol. Liq.* **210**, 200 (2015).
- 23) Y. Yoshimura and T. Takekiyo, *et al.*: *J. Mol. Liq.* **206**, 89 (2015).
- 24) Y. Yoshimura and H. Abe, *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **117**, 12296 (2013).
- 25) H. Abe and T. Takekiyo, *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **118**, 1138 (2014).
- 26) Y. Yoshimura and H. Abe, *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **117**, 3264 (2013).
- 27) H. Abe, *et al.*: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **54**, 012003 (2014).
- 28) T. Endo, *et al.*: *Cryst. Growth Des.* **13**, 5383 (2013).
- 29) P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger: *Nature* **410**, 259 (2001).
- 30) Y. Imai and H. Abe, *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **112**, 9841 (2008).
- 31) Y. Imai and H. Abe, *et al.*: *Chem. Phys.* **352**, 224 (2008).
- 32) Y. Imai, H. Abe and Y. Yoshimura: *J. Phys. Chem. B* **113**, 2013 (2009).
- 33) H. Abe and Y. Yoshimura, *et al.*: *J. Mol. Liq.* **150**, 16 (2009).
- 34) H. Abe and Y. Imai, *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **114**, 2834 (2010).
- 35) S. Tsuzuki, *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **112**, 7739 (2008).
- 36) V. Favre-Nicolin and R. C. I. erny: *J. Appl. Cryst.* **35**, 734 (2002).
- 37) T. Takekiyo, *et al.*: *Adv. Phys. Chem.* 829523 (2012).
- 38) S. Tsuzuki, *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **112**, 9914 (2008).
- 39) C. Schröder, *et al.*: *J. Chem. Phys.* **127**, 234503 (2007).
- 40) H. Abe, *et al.*: *J. Thermodyn.* 351968, (2012).
- 41) M. Aono, *et al.*: *Chem. Lett.* **41**, 1532 (2012).
- 42) M. Aono and H. Abe, *et al.*: *Chem. Phys. Lett.* **598**, 65 (2014).
- 43) H. Abe, Y. Imai and R. Goto: *Opn. J. Phys. Chem.* **3**, 14 (2013).
- 44) M. Aono, *et al.*: *Metal. Mate. Trans.* **42A**, 37 (2011).
- 45) H. Abe, *et al.*: *J. Chem. Chem. Eng.* **6**, 383 (2012).
- 46) T. Takekiyo, *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **116**, 11092 (2012).
- 47) H. Abe, *et al.*: *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1175 (2014).
- 48) M. V. Petoukhov, *et al.*: *J. Appl. Cryst.* **45**, 342 (2012).
- 49) H. Abe, *et al.*: *JPS Conf. Proc.* **8**, 033001 (2015).
- 50) K. Saihara, *et al.*: *Sci. Rep.* **5**, 10619 (2015).
- 51) H. Abe, T. Takekiyo, Y. Yoshimura, K. Saihara and A. Shimizu: *ChemPhysChem* (2016), in press.

プロフィール

阿部 洋 Hiroshi ABE
 防衛大学校機能材料工学科
 Department of Materials Science and Engineering,
 National Defense Academy
 〒239-8686 神奈川県横須賀市走水1-10-20
 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa 239-
 8686, Japan
 e-mail: ab@nda.ac.jp
 最終学歴：筑波大学大学院博士課程工学研究科
 物理工学専攻
 専門分野：相転移，回折物理
 現在の研究テーマ：イオン液体，EHD，準結晶，
 多体相関関数
 趣味：国際会議でNDA (National Defense Academy)
 が防衛大であることをアピールすること。