


 解説

## 熱物性からみたイオン液体 — 特異な凝固・融解過程 —

西川恵子, 遠藤太佳嗣, 東崎健一

(受取日: 2009年1月29日, 受理日: 2009年3月8日)

**Ionic Liquids from the Viewpoint of Thermal Phenomena :  
Unique Thermal Behaviors on Melting and Crystallization**

Keiko Nishikawa, Takatsugu Endo, and Ken-ichi Tozaki

(Received January 29, 2009; Accepted March 8, 2009)

We studied melting and crystallization behaviors of some imidazolium-based ionic liquids using a laboratory-made differential scanning calorimeter (DSC) with nano-Watt stability and sensitivity. In addition to common behaviors for many ionic liquids such as pre-melting over a wide temperature range and excessive super-cooling, we observed unique thermal phenomena: reversible phase transitions of domains in the pre-melting region, rhythmic crystallization and melting, and intermittent crystallization. The last two phenomena of them were observed in the experiments at extremely slow heating/cooling rates. It is considered that they occur because an imidazolium-based cation is capable of taking plural stable conformations and the conformational changes occur linking with melting and crystallization. We interpret these curious phenomena as the phase changes of the locally melted domains composed of different conformers, which significantly hinders the phase changes.

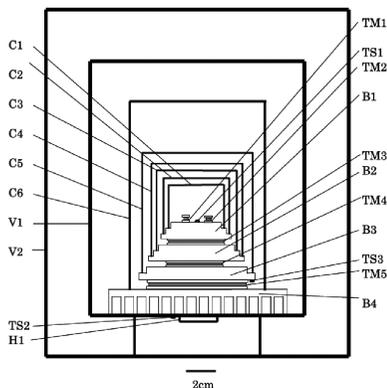
Keywords: ionic liquid; rhythmic melting and crystallization; intermittent crystallization

## 1. はじめに

イオン液体とは、イオンのみから構成されている（すなわち塩）にもかかわらず、室温付近で液体状態の物質群の総称である。<sup>1)</sup> 本解説で、『イオン液体』と記した場合、液体状態を指すのではなく、前述した物質群を指しているとしてご了解いただきたい。イオン液体は、『新奇な液体』と呼ぶにふさわしい様々な特異な性質を有している。<sup>2-4)</sup> その特異な物性と、さらにその性質をデザインできることから、無限の可能性を持った機能性液体として、様々な分野での利用が期待されている。<sup>5-10)</sup> 特異な性質は、熱物性として観測されることが多い。本稿では、熱現象を中心にイオン液体の特異性のいくつかを紹介する。

多くのイオン液体において、数10～100 Kにもわたる過冷却状態が存在し、10 K以上の温度領域にわたる前駆融解現象、非平衡な液体を暗示するようなゆっくりとした構造緩和現象などが観測される。熱履歴によって熱挙動は様々に変化し、イオン液体は記憶を持った物質ともいえる。また、試料によっては、同時に作った単結晶ですら、1つ1つの融解や凝固などの熱挙動が異なるなど、個性を持った結晶とその液体ともいえる。

「何故、融点が低いのか?」「何故、結晶になりにくいのか?」という素朴な疑問に解答を与えるためには、凝固・融解過程を調べることが最も近道であると思い、我々の研究室では示差走査熱量 (DSC) 測定実験を進めている。いくつかの試料の測定結果から、構成イオンの立体配座変化



**Fig.1** Schematic drawing of the laboratory-made DSC with super-high sensibility and resolution. TM: a thermal module, TS: a thermal sensor of Pt register, B: a base made of copper, H: a heater, C: a cap to make adiabatic circumstance, V: sample cell. The sample and the reference are set on TM1 and TM2, respectively.

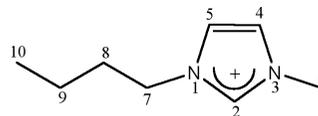
と凝固・融解が連動していること、またこの立体配座の多様性がイオン液体を一般に結晶化し難くしているとい一般的に結論づけられそうである。

何故イオン液体の融点が低いかについては、非局在化した電荷の分布、嵩高く非対称的なイオン構造であるための結晶格子を形成する効率の悪さなどが原因として挙げられている。勿論、これらの要因も有るが、イオン内部での立体配座の変化、しかも多くのイオンが集まった協同的变化が、低融点を始めとした複雑な熱物性を引き起こしている一因と考えられる。立体配座変化が連動している凝固・融解過程において我々が見つけた新奇な熱現象をいくつか紹介する。

## 2. サーマモジュールを用いた超高感度熱分析装置

DSC 装置は市販されているが、上記のような複雑な熱挙動を持ったイオン液体を試料とする場合、超高感度でしかも様々な速度での温度上昇・温度降下を実現できる装置が必要となる。今回紹介するデータは、東崎によって考案・製作された超高感度示差熱装置を用いて測定したものである。この装置は、nW の感度と安定性を有する熱流速型装置である。<sup>11-13)</sup>

**Fig.1** に装置の試料設置部分の概要を示す。この装置の設計のキーポイントは、サーモモジュール (TM, 半導体熱電素子を多段に重ねたもの) を用いていることである。素子に一定の電流を流すと、半導体の両端に一定の温度差が生じる (ペルチェ効果)。すなわち、TM は、試料の温度を上げ下げする熱ポンプとなる。また、試料を載せた側と他方の側に温



**Fig.2** The structure of  $[C_4mim]^+$  ion and numbering for atoms.

度差が生じると熱起電力が生じる (ゼーベック効果)。すなわち、温度差を検知し、熱流速DSCとして利用することができる。いずれもエレクトロニクスの制御で行われるため、非常に精度と感度が良い。TM の高感度の特性を生かし、周囲との断熱を確実にすることにより、3 nW の感度とベースラインの安定性を実現した。これは、通常市販されているDSC 装置の数百~千倍の性能である。220~440 K の温度範囲の測定ができ、温度変化は0.01~10 mK s<sup>-1</sup> の範囲で設定可能である。最もゆっくりとした0.01 mK s<sup>-1</sup> は、1 K 温度を変化させるのに28時間かけることに相当する。この速度は、多くの試料の熱変化に対して準静的変化と近似できる温度変化である。また、装置の緩和時間は約2~3秒と見積もられ、これ以上に長い緩和時間を持った熱変化のダイナミクスを追跡できることを意味している。熱ポンプとして利用しているサーモモジュールに流す電流方向の切り替えにより、簡単に昇温・降温を変えることができる。

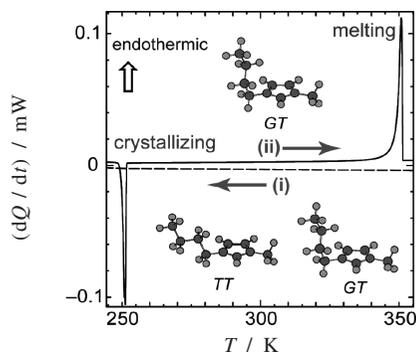
試料と参照物質は、サーモモジュール TM1 と TM2 上にセットされる。試料温度については、試料付近の銅ブロック B1 に取り付けられた白金抵抗温度計 TS1 の温度を試料の温度と見なしている。C1~C6 は断熱シールドである。また、装置全体が冷凍庫 V2 の中に収められ、低温の測定も可能となっている。

## 3. $[C_4mim]Br$ の測定結果

### 3.1 可逆的凝固・融解

butyl-methyl-imidazolium ion ( $[C_4mim]^+$ ) の臭化物の結果<sup>14)</sup>を紹介する。カチオンだけに注目するために、アニオンは Br<sup>-</sup> としたわけである。後に示すように、 $[C_4mim]$  塩の熱物性の奇妙な振る舞いは、ブチル基の C7-C8 を基軸として *TT* か *GT* か (*T*: trans, *G*: gauche) の立体配座の変化と密接に関係している (**Fig.2** 参照)。立体配座の違いは、600~630 cm<sup>-1</sup> に現れる2つの Raman shift に現れ、625 cm<sup>-1</sup> が *TT*、600 cm<sup>-1</sup> が *GT* と帰属されている。量子化学計算によると、イオン1個の *TT* と *GT* とのエネルギー差は非常にわずかである。<sup>15)</sup> 液体状態では、*TT* と *GT* の両立体配座が混じっていること、Br 結晶では *GT* 型のみであることが知られている。<sup>2,16-19)</sup>

イオン液体の多くは吸湿性であり、吸湿されたわずかな水が物性を大きく変える可能性がある。吸湿していない試

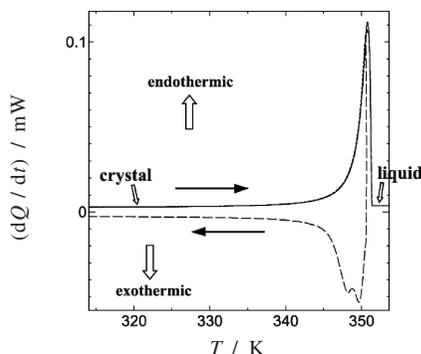


**Fig.3** DSC traces of [C<sub>4</sub>mim]Br. Process (i) of cooling from 360 K to 225 K (broken line) and Process (ii) of heating from 225 K to 360 K (solid curve). The cooling and heating rates are 1 mK s<sup>-1</sup>. Trans-trans (*TT*) and gauche-trans (*GT*) isomers for the [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup> ion coexist in the liquid and supercooled liquid states, while *GT* isomer exists in the crystalline state.

料を選び取ること、結晶多系が存在する場合は想定した結晶を選び出すこと、また立体配座がそろわないためにできる非晶質的な固体が混入する場合も想定されることなどから、実験はすべて単結晶1個を用いて、真空下で十分乾燥後、実験を行った。本実験に用いた単結晶は、十分精製した試料（室温では過冷却液体の状態）を1ヶ月以上冷蔵庫の静置して得たものである。

**Fig.3**に[C<sub>4</sub>mim]BrのDSCトレースを示す。図は、液体状態にしてから1 mK s<sup>-1</sup>で225 Kまで温度を下げて過冷却状態とし（破線）、1 mK s<sup>-1</sup>で昇温させたもの（実線）である。前述したように、液体状態および過冷却状態では*TT*と*GT*配座が混在し、結晶では*GT*配座のみである。図で示すように、降温時（破線）には何も起こらないが、昇温時（実線）に約250 Kで凝固が起こり、約350 Kで融解が起こる。この結果は過冷却状態が安定に存在し、結晶になりにくいことを示している。降温時には結晶化が起こらず、昇温時で結晶化が起こる現象は、イオン液体にしばしばみられる現象である。<sup>20)</sup> すなわち、降温方向では結晶化に必要な活性化エネルギーが得られないまま凍りついてしまうが（結晶やガラスではない）、<sup>21)</sup> 昇温プロセスでは試料の一部に不均一な熱ゆらぎが生じ、これがトリガーとして結晶化が起こるわけである。

**Fig.3**に示されるように、10 K程度にわたる前駆融解現象が観測される。一般に、DSC実験で、試料の量が多かったり、温度変化が早すぎると熱の伝わりが不均一になり、DSCのピークが広がるが、本実験では試料は2.1 mgであり、昇温速度は1 mK s<sup>-1</sup>である。このような条件では、通常



**Fig.4** The magnified DSC curves for [bmim]Br around the melting point. The broken curve show the trace where the sample is cooled down on the way of the pre-melting process. The heating and cooling rates are 1 mK s<sup>-1</sup>.

の有機物の相変化のピークは $\delta$ 関数的に鋭く現れる。また、不純物もDSCピークをなませる原因であるが、本試料は単結晶になる程度には純度が高い。（余談になるが、イオン液体の単結晶を得ることは困難な場合が多い。）**Fig.3**に示した吸熱ピークの幅は、試料固有なもので前駆融解現象と結論される。

凝固のシグナルを拡大してみると、発熱ピークは2つに割れている。結晶化が起こる～250 Kより低温側は過冷却状態で、ブチル基の立体配座において*TT*と*GT*の混合物である。凝固後は*GT*のみになる。ピークの割れは、*GT*の立体配座を持っていた部分はすぐ結晶格子を形成できるが、*TT*の立体配座のものは一端*GT*に立体配座を変えてから結晶化するので、遅れが生じるためと思われる。1イオンだけの立体配座の変化ではなく、結晶格子を形成するために、多くのイオンが協同的に起こると思われる。このような多数の粒子に係わる構造変化は、1 mK s<sup>-1</sup>程度の温度変化で丁度検知できるようなスロウダイナミクスである。

通常では、一端融解が始まると後戻りさせることができないほど速やかな相変化が起きるが、本試料の前駆融解過程では温度の上げ下げに伴い可逆的に融解・結晶化がゆっくり進行することが以下の実験で判明した。<sup>14)</sup> 前駆融解過程の途中で温度を下げる実験を試みた。以下、降温への切り替え温度をreturning temperatureと表現する。**Fig.4**は、returning temperatureが融解のピークにいたる直前の場合のトレースである。この場合も、ピークが2つに割れる。結晶では*GT*の立体配座をとり、液体状態では、*GT*と*TT*の混合物である。すなわち、前駆融解領域で、温度上昇とともにbutyl基の一部が*TT*に変わり、一部分の融解（local melting）が起こっているものと思われる。この状態で、温度を下げると*GT*の立体配座のイオンはすぐに結晶格子を

作れるが（高温側のDSCピーク）、 $TT$ に変化したものは、 $GT$ に変わってから結晶化するので（低温側のDSCピーク）時間の遅れが生じる。[C<sub>4</sub>mim]Brの前駆融解現象は、butyl基の立体配座の協同的变化と融解が連動して起こっているためであると、Raman散乱と熱量測定の同時測定でも結論されている。<sup>22)</sup>

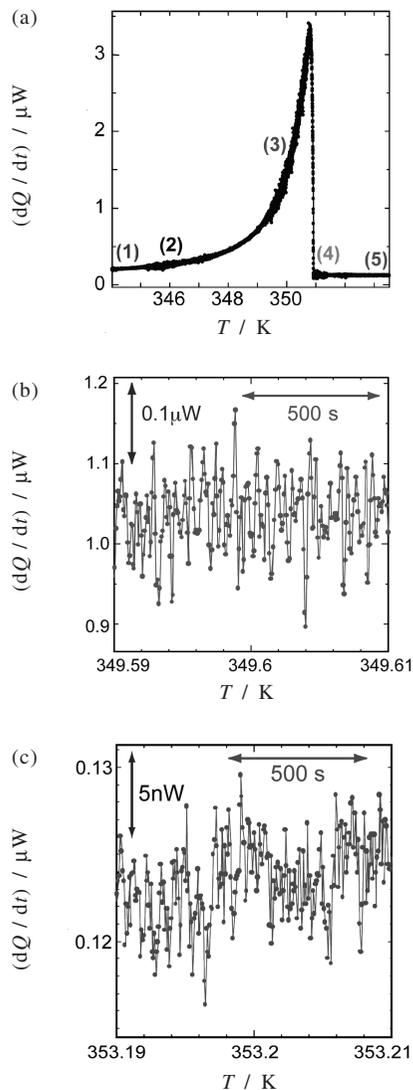
### 3.2 リズミ的な融解・凝固過程<sup>23)</sup>

[C<sub>4</sub>mim]Brの前駆融解現象に興味を持って、0.02 mK s<sup>-1</sup>（1 K上昇させるのに14時間）の昇温速度で実験を行った。Fig.5(a)に示すように、非常にnoisyなDSCトレースとなった。しかし、これはノイズではない。鋸歯状の部分（前駆融解領域の中間部分、Fig.5(a)の(3)付近）を拡大したのがFig.5(b)である。4秒おきにドットで示している。60～80 nWの熱の出入りを繰り返していることがわかる。液体として定常状態になったと思われる領域（Fig.5(a)の(5)付近）を拡大したのが、Fig.5(c)である。このギザギザのピークは、装置の安定性の限界（±3 nW）に対応している。

領域(3)付近の鋸歯状のピークは、装置由来のノイズより20～30倍程度大きい。Fig.5(b)で示される熱の出入りは、以下のように解釈される。すなわち、試料中の一部分に熱的に不均一な領域ができ、local meltingが起こる。融解は吸熱現象であり、周辺から熱を奪いすぎたことにより、融解しかけた一部が冷却し結晶化が起こる。結晶化により、また熱が発生し融解が進行する。この融解・凝固現象をリズム的に繰り返しながら全体として溶けていく。すなわち、1つの相変化に伴う熱の出入りが、次の相変化のトリガーとなり、融解・凝固の相変化が繰り返されていく。Fig.5(b)の細かい熱の出入りは、この繰り返しの観ているものである。酸化還元反応が行きつ戻りつする化学反応として、Zhabotinsky反応が有名である。イオン液体の融解過程で見出された、この初めての現象は、相変化におけるリズム的現象であり、我々はこれを“rhythmic melting and crystallization”と名付けた。このような現象が見出されたのは、[C<sub>4</sub>mim]Brの融解過程が数十秒オーダーのスローダイナミクスに支配されており、本装置の緩和時間より十分長いためと言える。

熱の出入りの量から見積もると、 $1.8 \times 10^{13}$ 個程度のイオンペアが融解・結晶化を繰り返していることになる。この領域を相転移のドメインと表現すると、ドメインが結晶化あるいは融解するタイムスケールは12～20秒である。

また、Fig.5(a)の領域(4)は、融解直後である。この領域でもDSCトレースは安定せず、リズム的な発熱・吸熱を繰り返している。結晶格子は融解しているが、結晶的な粒（ドメイン）が存在し、これが融解・結晶化を繰り返していると思われる。このドメインの中のイオンペアの数は、 $2 \times$

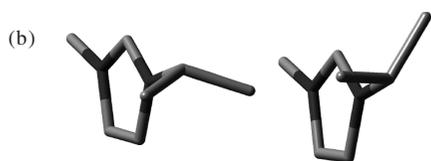
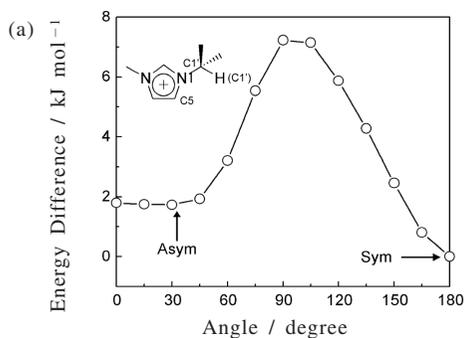


**Fig.5** (a) DSC trace of [C<sub>4</sub>mim]Br near the melting point. The heating rate is 0.02 mK s<sup>-1</sup>. Five divisions are selected and numbered as (1)-(5). (b) Expanded figure of the division (3). (c) Expanded figure of the division (5). Dots in (b) and (c) refer to the measuring points of every 4 s.

$10^{12}$ 個程度で、(3)の領域に比べ、1桁ほど少ない。また、前駆融解現象が始まる領域(2)では、リズム的融解・結晶化をスタートさせるドメインには、(4)と同じ $2 \times 10^{12}$ 個程度のイオンペアが含まれている。

## 4. [*i*-C<sub>3</sub>mim]Brの測定結果

前述の直鎖プシル基に比べ、回転に伴う立体障害が大き



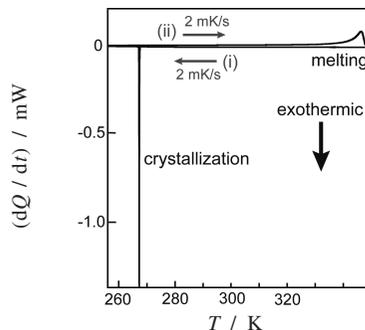
**Fig.6** (a) Potential energies as a function of torsion angles for the C5-N1-C1'-H(C1') of [i-C<sub>3</sub>mim]<sup>+</sup>. (b) Structures of two stable rotational isomers, **Sym** and **Asym**.

いと思われるイソプロピル基に注目した。すなわち、1-isopropyl-3-methylimidazolium bromide ([i-C<sub>3</sub>mim]Br)において、イソプロピル基のイミダゾリウム環に対する立体配座に着目して、超高感度DSC測定や熱量測定・Raman散乱の同時測定を行った。[i-C<sub>3</sub>mim]<sup>+</sup>のN1-C1'軸周りの回転に伴うエネルギーダイアグラム<sup>24)</sup>をFig.6(a)に示す。N1-C1'軸周りの回転に対して、極小値が2つ有る。1つはイミダゾリウム環に対してイソプロピル基の2つのメチル基が対称に配置している形(**Sym**)で、今1つは1つのメチル基を含む面がイミダゾリウム環に対して垂直になっている形(**Asym**)である(Fig.6(b))。後者の配置のエネルギー極小領域を中心に幅の広いエネルギーの小さな領域があることが、[i-C<sub>3</sub>mim]<sup>+</sup>の特徴である。結晶構造解析およびRaman散乱の実験より、[i-C<sub>3</sub>mim]Brは結晶では**Asym**配座をとるが、液体では**Asym**と**Sym**が混在することがわかっている。<sup>24)</sup>

[i-C<sub>3</sub>mim]Brの全体のDSCトレースをFig.7に示す。[C<sub>4</sub>mim]Brと同様に前駆融解領域が非常に幅広い。[i-C<sub>3</sub>mim]Brの場合も[C<sub>4</sub>mim]Brと同様に、前駆融解領域での可逆的な凝固・融解現象が観測された。さらに、新たに奇妙な現象が観測されたので、報告する。

#### 4.1 間歇的結晶化<sup>25)</sup>

returning temperature を融解のピーク直前にセットし、降温速度を0.05 mK s<sup>-1</sup>とした実験結果を示す。Fig.8(a)



**Fig.7** DSC traces for [i-C<sub>3</sub>mim]Br at the cooling and heating rates of 2 mK s<sup>-1</sup>.

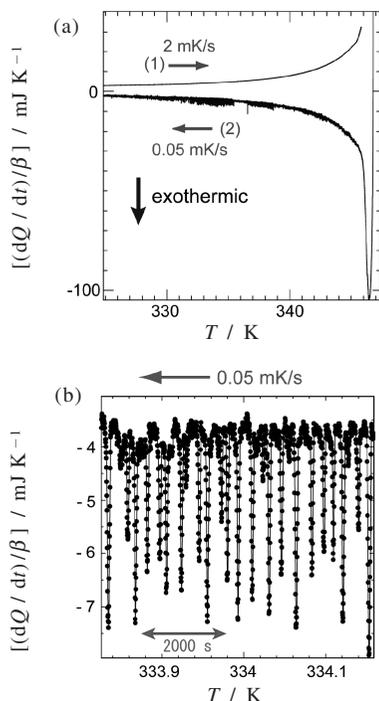
は前駆融解領域の全体、Fig.8(b)は降温過程の334 K付近の拡大図である。昇温過程と降温過程で、温度変化の速度が異なるので、昇温(降温)速度 $\beta$ で規格化している。ピークはすべて発熱ピークであることにご注目いただきたい。鋸状のこの発熱ピークは、1つ1つのドメインが間歇的に結晶化している現象であり、我々はこれを“intermittent crystallization”と名付けた。<sup>25)</sup> 昇温から降温への切り替えて、local melting していたうちで**Asym**の配座を持っていた部分は速やかに結晶化する。しかし、**Sym**に構造変化し**Asym**と混ざり合った部分は、結晶化しにくく取り残される。いわば、local melting した“池”があちこちに取り残され、温度の降下とともに、これらの“池”(ドメイン)が個々に結晶化する現象と説明することができる。

間歇的結晶化を起こしているドメインに含まれるイオンペアの数は、本実験の条件で $3 \times 10^{14}$ 個程度である。また、1つのドメインが結晶化するのに要する時間は100秒程度である。このような現象が観測されたのは本試料が初めてである。

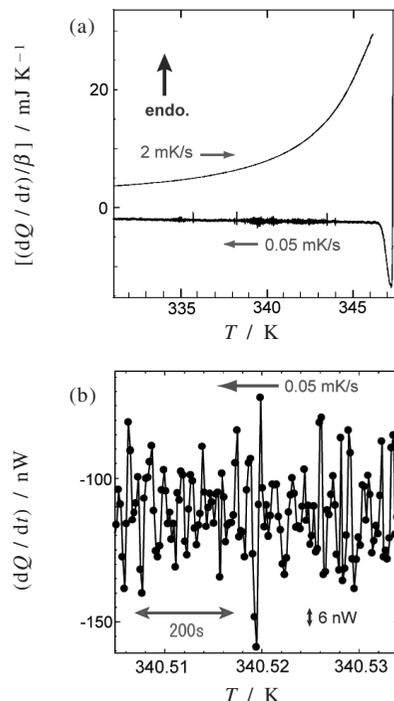
#### 4.2 DSCのピークを越えると

DSCトレースのピークをわずかに越えてはいるが、まだ液体状態のベースラインに至っていない点をreturning temperatureとして、やはり、0.05 mK s<sup>-1</sup>での降温実験の結果をFig.9(a)に示す。returning temperatureがDSCのピークを越えない場合は、前述したようにlocal meltingした部分は可逆的に結晶に戻る。しかし、本実験のようにピークを越えてから戻すと、もはや結晶化しない。この場合、過冷却液体となり、Fig.7に示したように降温過程の268 K付近で初めて結晶化が起こる。すなわち、DSCの融解のピーク付近が可逆的に結晶化・融解が起こるかの境目である。構造的には、結晶部分のパーコレーションが寸断される温度と言えるかもしれない。

しかし、スムーズに過冷却液体になるのではなく、



**Fig.8** DSC traces of  $[i\text{-C}_3\text{mim}]\text{Br}$  in the region of the premelting process. The curves indicate traces of the sample heated from room temperature to 346.0 K at  $2\text{ mK s}^{-1}$  (Process (1)), and then cooled down at  $0.05\text{ mK s}^{-1}$  (Process (2)). (a) Full-scale drawing and (b) magnified drawing around 334 K in the cooling run.



**Fig.9** DSC traces of  $[i\text{-C}_3\text{mim}]\text{Br}$  in the region of the premelting process. The curves indicate traces of the sample heated from room temperature to 346.5 K at  $2\text{ mK s}^{-1}$  (Process (1)), and then cooled down at  $0.05\text{ mK s}^{-1}$  (Process (2)). (a) Full-scale drawing and (b) magnified drawing around 334 K in the cooling run.

$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ について3.2で述べたように、リズム的な融解・凝固現象が観測される。340.5 K付近の拡大図をFig.9(b)に示す。やはり、結晶部分の融解による吸熱がトリガーとなり、融解したドメインあるいはその周辺が結晶化し、今度はその際放出される熱でまた融けるという現象が繰り返されている。

## 5. 結言

イオン液体の凝固・融解に伴う新奇な現象（可逆的凝固・融解、リズム的な融解・凝固、間歇的結晶化）を紹介した。これらはすべて、構成イオンの立体配座が相変化と連動して起こっているためと考えられる。相変化するには、非常に多くのイオンペアが協同的に構造変化をする必要がある。このため、スローダイナミクスで起こる現象として捕らえることが出来たと言える。

3つの現象は、見かけはそれぞれ異なるが、すべて上記した立体配座の多様性と相転移との連動にその原因が帰せられるであろう。これらの現象が観測されるか否か、ある

いはどの現象が観測されるかは、相変化のエンタルピー、活性化エネルギー、立体配座間のエネルギー差、外部からの熱流量、熱伝導率、異なる立体配座の存在比とその混ざり具合等に依存していると言える。

イオン液体において、構成イオンが複数の立体配座を持つことが一般的である。<sup>26)</sup> 立体配座の多様性が、(a) 結晶多系の存在、(b) 低融点、(c) 結晶化しにくいこと、(d) 物性において熱履歴を伴うこと等の一因となっていると思われる。これらは、イオン液体の本質と深く関わっていることであり、少々大まかな言い方が許されるとするならば、構成イオンの立体配座の多様性が原因であると結論される。

## 文献

- 1) J. S. Wilkes, *Green Chem.* **4**, 73 (2002).
- 2) H. Hamaguchi and R. Ozawa, *Adv. Chem. Phys.* **131**, 85 (2005).
- 3) 例えば J. F. Wishart and E. W. Castner, Eds. "Physical Chemistry of Ionic Liquids", *The special*

issue of *J. Phys. Chem. B* **111**, No.18 (2007).

- 4) 例えば R. D. Rogers and G. A. Voth Eds. "Ionic Liquids", *The special issue of Acc. Chem. Res.* **40**, No.11 (2007).
- 5) T. Welton, *Chem. Rev.* **99**, 2071 (1999).
- 6) R. D. Rogers and K. R. Seddon Eds. "Ionic Liquids - Industrial Applications for Green Chemistry" A. C. S. Symposium series 818, Am. Chem. Soc., Washington (2002).
- 7) P. Wasserschein and T. Welton, Eds. "Ionic Liquids in Syntheses" VCH-Wiley, Weinheim (2003).
- 8) H. Ohno Ed. "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids" John Wiley & Sons, Hoboken (2005).
- 9) N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 123 (2008).
- 10) T. L. Greaves and C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **108**, 206 (2008).
- 11) S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi, S. Hosaka, and H. Inaba, *Thermochimica Acta* **408**, 31 (2003).
- 12) S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi, and H. Inaba, *J. Therm. Anal. Cal.* **79**, 605 (2005).
- 13) 稲場秀明, 東崎健一, 林 秀子, 王 紹蘭, 熱測定 **32**, 77 (2005).
- 14) K. Nishikawa, S. Wang, H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, Y. Koga, and K. Tozaki, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4894 (2007).
- 15) S. Tsuzuki, A. A. Ayusawa, and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B* **112**, 7739 (2008).
- 16) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuysen, S. Johnston, K. R. Seddon, and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 1636 (2003).
- 17) R. Ozawa, S. Hayashi, S. Saha, A. Kobayashi, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **32**, 948 (2003).
- 18) S. Saha, S. Hayashi, A. Kobayashi, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **32**, 740 (2003).
- 19) S. Hayashi, R. Ozawa, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **32**, 498 (2003).
- 20) C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, and J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **49**, 954 (2004).
- 21) M. Imanari, M. Nakakoshi, H. Seki, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **459**, 89 (2008).
- 22) T. Endo, K. Tozaki, T. Masaki, and K. Nishikawa, *Jpn J. Appl. Phys.* **47**, 1775 (2008).
- 23) K. Nishikawa, S. Wang, and K. Tozaki, *Chem. Phys. Lett.* **458**, 88 (2008).
- 24) T. Endo and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. A* **112**, 7543 (2008).
- 25) K. Nishikawa and K. Tozaki, *Chem. Phys. Lett.* **463**, 369 (2008).

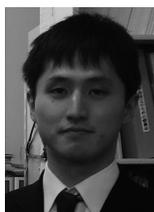
- 26) R. W. Berg, *Monatsh. Chem.* **138**, 1045 (2007), and references cited therein.

## 要 旨

イミダゾリウム系イオン液体の凝固・融解過程を、3 nW の安定性を持つ自作の超高感度DSCを用いて詳細に観察した。その結果、イオン液体で一般的に見られる前駆融解現象や長い過冷却状態の他に、以下に示すようないくつかのユニークな熱的挙動を発見した。① 前駆融解領域における可逆的な凝固・融解、② リズミ的な融解・凝固過程、③ 間歇的結晶化。② 及び ③ の現象は、非常にゆっくりとした昇降温速度の条件下での測定によって観察が可能となった。これらの特異な熱的挙動は、イミダゾリウムカチオンが複数の構造を持ち、その構造変化が融解・凝固と連動して起こることと深く関係していることが示唆された。我々はこれらの現象を、イオン液体中に多数存在するドメイン構造の凝固・融解によるものと結論付けた。



西川恵子 Keiko Nishikawa  
千葉大学大学院融合科学研究科, Grad. School of Advanced Integration Science, Chiba Univ., TEL. 043-290-3939, FAX. 043-290-3939, e-mail: k.nishikawa@faculty.chiba-u.jp  
研究テーマ：複雑凝集系の構造科学と物性科学  
趣味：雑学を楽しむこと（特に歴史）



遠藤太佳嗣 Endo Takatsugu  
千葉大学大学院融合科学研究科, Grad. School of Advanced Integration Science, Chiba Univ., TEL. 043-290-3951, FAX. 043-290-3951, e-mail: tsuendo@graduate.chiba-u.jp  
研究テーマ：イオン液体の相転移挙動  
趣味：時代小説, 運動



東崎健一 Ken-ichi Tozaki  
千葉大学教育学部, Faculty of Education, Chiba Univ., TEL. 043-290-2595, FAX. 043-290-2595, e-mail: tozaki@faculty.chiba-u.jp  
研究テーマ：相転移現象の解明とそれに用いる装置の開発, 物理実験教育のテーマ・方法と用具の開発  
趣味：物づくり, 散歩