二国間交流事業 共同研究報告書

令和5年6月30日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

[日本側代表者所属機関・部局]
神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター
[職・氏名]
教授・富永圭介
[課題番号]
JPJSBP 120217708

1. 事業名 相手国: インド (振興会対応機関: DST) との共同研究

2. 研究課題名

(和文) 超高速レーザー分光による深共晶溶媒の動的挙動と微視的構造に関する研究

(英文) Ultrafast Laser Spectroscopic Investigation of Dynamics and Microscopic Structure of Deep Eutectic Solvent

3. 共同研究実施期間 2021年6月1日 ~ 2023年5月31日 (2年 ヶ月)【延長前】 年 月 日 ~ 年 月 日 (年 ヶ月)

4. 相手国側代表者(所属機関名・職名・氏名【全て英文】)

Indian Institute of Technology Kanpur, Professor, Pratik Sen

5. 委託費総額(返還額を除く)

本事業により執行した委託費総額	1,695,883 円	
内訳	1年度目執行経費	919,133 円
	2年度目執行経費	746,209 円
	3年度目執行経費	30,541 円

6. 共同研究実施期間を通じた参加者数(代表者を含む)

日本側参加者等	6名
相手国側参加者等	4名

* 参加者リスト(様式 B1(1))に表示される合計数を転記してください(途中で不参加となった方も含め、全ての期間で参加した通算の参加者数となります)。

7. 派遣・受入実績

	派遣		受入
	相手国	第三国	
1年度目	0	0	0(0)
2年度目	1	0	2(2)
3年度目	0	0	0(0)

* 派遣・受入実績(様式 B1(3))に表示される合計数を転記してください。

派遣:委託費を使用した日本側参加者等の相手国及び相手国以外への渡航実績(延べ人数)。
受入:相手国側参加者等の来日実績(延べ人数)。カッコ内は委託費で滞在費等を負担した内数。

8. 研究交流の概要・成果等

(1)研究交流概要(全期間を通じた研究交流の目的・実施状況)

主に超高速レーザー分光を用いて、様々な深共晶溶媒 (Deep Eutectic Solvent ; DES) における静的および動的な「不均質性 (heterogeneity)」を分子レベルで明らかにする。

DES とは、水素結合ドナー性の化合物と水素結合アクセプター性の化合物をある一定の割合で混ぜることで作る室温で液体となる化合物のことであり、共晶融点降下により室温での液体状態となる。

本研究では、日印双方が強みとする分光測定手法を提供して、上記の研究を行う。以下の手法の温度変化測定を行う。

インド側：

- ・蛍光プローブ分子を用いた動的ストークスシフト法による溶媒和ダイナミクス測定
- ・蛍光プローブ分子を用いた時間分解異方性減衰測定による回転緩和時間測定
- ・蛍光プローブ分子を用いた蛍光相関による並進の拡散定数

日本側：

- ・ベクトルネットワークアナライザー、テラヘルツ時間領域分光法、またサブテラヘルツ時間領域分光法などを用いて MHz から THz 帯に及ぶ広帯域での複素誘電率スペクトル測定
- ・赤外吸収スペクトルを測定する FTIR 測定

大きく分けると、3 種類の DES について測定を行った。

- ・尿素/アセトアミド/ソルビトール系
- ・メントール/ラウリン酸系
- ・塩化コリン/エチレングリコール系

これらの系について、上記の測定を行い、実験結果を共有することにより、総合的に議論を行う。

コロナが収束し始めた令和 4 年度後半に人的な交流を行い、議論を深めた。

尿素/アセトアミド/ソルビトール系の結果は論文にまとめ、投稿したが、二度、掲載拒否となり、現在、三つ目の雑誌に投稿中である。

(2)学術的価値(本研究交流により得られた新たな知見や概念の展開等、学術的成果)

・尿素/アセトアミド/ソルビトールの DES について、インド側が、超短パルスレーザー分光による、三つの物理量の温度変化の測定を行った。すなわち、溶媒和ダイナミクス、時間分解異方性減衰測定による回転緩和時間、蛍光相関による並進の拡散定数、である。一方、日本側は、ベクトルネットワークアナライザー、テラヘルツ時間領域分光法、またサブテラヘルツ時間領域分光法などを用いて MHz から THz 帯に及ぶ広帯域での複素誘電率スペクトル測定を行った。それぞれの実験から「緩和時間 τ 」を求め、粘度 η と温度 T の比の何乗に比例するか、 $\tau = (\eta/T)^p$ 、ということを調べた。連続体モデル、すなわち、流体力学的なモデルが成り立つ場合、 $p = 1$ となり、実際、多くの液体でこの関係は観測される。しかし、DES では p の値が 1 より小さくなることを Sen 教授のグループは以前から見出しており、これを粘度との decoupling と呼んでいる。この原因として、空間的、時間的な heterogeneity が存在しているためと、解釈しているが、今回、溶媒和ダイナミクスでは $p = 0.45$ 、回転緩和時間では $p = 0.61$ 、並進拡散定数 $p = 0.33$ 、誘電緩和では $p = 0.41$ 、と観測手法により、 p 値が異なることがわかった。これはそれぞれの測定において、プローブしている領域に差があるためであるとしている。すなわち、 p 値が 1 に近い回転緩和では、溶質近傍のみをプローブとするため不均質性の影響が小さい。一方、並進拡散は溶

質が空間を拡散するため、広い領域をプローブすることになる。誘電緩和はプローブ分子を用いない測定方法であるため、基本的に広い領域を測定対象とすることになる。そのため、 p 値の値が小さくなったと考えられる。また、誘電緩和では、誘電スペクトルを Cole-Cole 関数で解析することを行った。この関数は Debye 緩和時間の分布を考慮したモデル関数であり、緩和時間、緩和強度、不均一性を表す Cole-Cole パラメータ β が求まる。 β 値が 1 の場合は単一の Debye 緩和に、1 より小さければ緩和時間に分布があることを示す。実際、通常の液体では β 値はほぼ 1 であるが、この DES では、1 より小さくなることを見出した。この誘電緩和の β 値からも微視的な不均質性を議論することができることを示した。

・メントール/ラウリン酸の DES についても神戸大側で複素誘電率スペクトルの測定を行った。しかし、ラウリン酸、メントール、ともに水酸基を持つにも関わらず、極めて極性が低いという異常な性質を見出した。そのため、複素誘電率スペクトルをよい S/N 比で得ることが困難であった。これについて、その原因を調べるために FTIR 測定を行ったところ、ラウリン酸のカルボキシ基が二量体の形になっていることがわかった。また温度を変化させても単量体によると思われる振動バンドは表れなかった。分子科学研究所の大型計算機を用いて量子化学計算を行い、この振動バンドの帰属を確認した。以上のことは、二量体を形成することにより、水酸基の双極子モーメントが打ち消しそれにより極性が下がったと解釈された。一方、メントールの状態については、よくわかっていなかった。そこで、メントールを無極性溶媒（ヘキサン）に溶かし、濃度依存性を調べたところ、OH バンドが濃度に依存して変化することを確認した。これは濃度が減少することにより、水素結合性の錯体が小さくなっていくことを意味しており、水素結合のドナーとアクセプターとして働く OH 基とアクセプターとしては働かぬドナーとして働かない OH 基の二種類が存在していることがわかった。以上のように当初、その理由がわからなかった「なぜ、メントール/ラウリン酸の DES は極性が低いのか」ということについて解明の糸口を見つけることができた。

・塩化コリン/エチレングリコールの系については、試し測定をネットワークアナライザーを用いて行った。この系は、これまで行ってきた、3 成分系の尿素/アセトアミド/ソルビトールや 2 成分系のラウリン酸/メントールに比べて、分子の数が少ないこと、分子構造が単純であること、などの理由から計算機実験に適していると考えた。また、予測される粘度から誘電緩和時間を計算すると、我々のネットワークアナライザーで複素誘電率スペクトルの測定が可能と思われた。そこで、複素誘電率測定を行ったところ、実部に大きなイオン伝導による項が表れ、誘電応答の部分抽出することが非常に困難であることがわかった。誘電応答の部分が計算機実験と対応をつけることができるため、イオン伝導の項が支配的になると DES について微視的な動的情報を抜き出すことが難しい。一方、実部は虚部に比べると動的挙動に関する情報が乏しいが、イオン伝導の項の影響を受けない。そのため、さらに S/N 比を向上させ実部についても詳細な検討を加える必要があることがわかった。

(3)相手国との交流(両国の研究者が協力して学術交流することによって得られた成果)

本研究では、日印双方が強みとしている分光法を用いて、同一の DES について、温度変化を測定し、得られた緩和時間と粘度の比を調べることにより、DES の微視的な不均質性を調べる。インド側が、超短パルスレーザー分光による、溶媒和ダイナミクス、時間分解異方性減衰測定による回転緩和時間、蛍光相関による並進の拡散定数、を行い、日本側は、ベクトルネットワークアナライザー、テラヘルツ時間領域分光法、またサブテラヘルツ時間領域分光法などを用いて MHz から THz 帯に及ぶ広帯域での複素誘電率スペクトル測定を行った。また、DES の研究には振動分光を用いた研究は行われてこなかったが、日本側が得意として FTIR 測定を行い、量子化学計算を照らし合わせることにより、メントール/ラウリン酸の二量体の形成など、あらたな知見を得た。このような、一つの研究グループが、多くの、異なる分光法を用いて一つの系を調べる研究は DES に限らず、ほとんどないと言ってよい。今回、日印双方のグループが強みとする手法を提供することにより、一つの方法では解明することのできない、微視的な不均質性について

知見を得ることができた。

(4)社会的貢献(社会の基盤となる文化の継承と発展、社会生活の質の改善、現代的諸問題の克服と解決に資する等の社会的貢献はどのようにあったか)

DES は、素結合ドナー性の化合物と水素結合アクセプター性の化合物をある一定の割合で混ぜることで作る室温で液体となる化合物のことであり、共晶融点降下により室温での液体状態となる。蒸気圧が低く、難燃性であり、熱安定性および電気化学的安定性が高く、任意の物質を溶かしやすいという特徴をもつ。そのため、反応溶媒、抽出溶媒、移動相などに用いることができると考えられている。水素結合ドナー性の化合物と水素結合アクセプター性の化合物からなるため、組み合わせが非常に多く、低コストで調整が可能である。また、有毒なものが少なく、そのため環境親和性が高いと考えられている。類似の化合物として、イオン液体をあげることができるが、イオン液体では、正と負の電荷をもつ二つの物質を混合することが必要であるが、DES では二つの中性分子、または中性分子と電解質物質などからなる液体であり、多様な組み合わせを考えることができる。本研究では、特に誘電率に注目した議論を行っており、誘電率は物質の溶解に関係する物理量である。今後、DES を反応溶媒や抽出溶媒として用いる場合、必要な情報となり、今後の DES の様々な活用に不可欠な情報を提供することができた。

(5)若手研究者養成への貢献(若手研究者養成への取組、成果)

期間中のほとんどがコロナ禍であったため、仕方のないことではあるが、人的な交流に関しては制限が出てしまった。その一方、令和4年度後半にはコロナもだいぶ収まり、令和5年1月には IIT カンパール校の大学院生が訪問し、実験を行った。その際には、神戸大の大学院生と一緒に実験を行い、英語でコミュニケーションを取りながら研究を行うとともに交流を深めた。また、令和5年2月には Sen 教授が訪問し、研究内容について議論したが、神戸大の担当学生と一対一での議論・指導を行った。令和5年3月には、富永と斉藤が IIT カンパール校を訪問し(斉藤は IIT カンパール校の客員教授としての身分を与えられ、IIT カンパール校の経費で訪問)、Sen 教授や大学院生と議論を行った。特に、IIT の学生は積極的であり、本研究課題以外の内容についても質問があり、長時間にわたりディスカッションを行ってきた。

本研究の成果は、様式 B1 に示すように、以下の学会で発表を行っている。

1. 栗野裕斗, Lou serafin M Lozada, 富永圭介, Pratik Sen, サブギガヘルツからテラヘルツ帯における広帯域誘電分光法による深共晶溶媒の動的挙動の研究, テラヘルツ科学の最先端IX, 2022年11月17日, 福井

2. 栗野裕斗, Lou serafin M Lozada, 富永圭介, Pratik Sen, 広帯域誘電分光法による深共晶溶媒の動的挙動の研究, 若手フロンティア研究会 2022, 2022年12月20日, 神戸

また、今後、フィリピン物理学会である、41st SPP Physics Conference (2023年7月19日~21日)で、また千葉幕張で行われる 9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (9IDMRCS, 2023年8月12日~18日)に大学院生がポスター発表を行う予定である。9IDMRCS には、Sen 教授も招待されており、大学院生を交えてディスカッションを行う予定である。

このように大学院生が積極的に本研究の進展に貢献し、交流を深めるとともに、着実に研究者としての実力を養うことができた。

(6)将来発展可能性(本事業を実施したことにより、今後どのような発展の可能性が認められるか)

下記に記載したとおり、学振の拠点形成事業に採択されており、日本、インドだけでなく、台湾、イン

ドネシア、タイ、フィリピン、ベトナム、韓国、中国など、アジア諸国と連携して、テラヘルツ分子科学に関する研究を実施していく。その中で、DES も一つのテーマとなり得る。これまで、インド側の超短パルスレーザーを用いた分光と日本側の広帯域誘電分光と FTIR 分光で研究を行ってきたが、拠点形成事業に参加しているグループでは、ラマン分光等も行っているグループがある。そのため、新しい実験手法をさらに取り入れ、多角的に DES の微視的な不均質性について議論を深める。例えば、ラマン活性な振動バンドは FTIR では観測されないため、FTIR とラマン分光を併用することより、振動構造についてより詳細な譲歩を得ることができる。

(7)その他(上記(2)~(6)以外に得られた成果があれば記載してください)

例：大学間協定の締結、他事業への展開、受賞など

- ・令和5年度日本学術振興会拠点形成事業「B. アジア・アフリカ学術基盤形成型」 研究課題名「テラヘルツ分子科学アジア研究拠点」(日本側拠点機関コーディネーター：富永圭介)に採択され、インド側拠点機関は Sen 教授の所属機関である、インド工科大学カンプール校であり、Sen 教授も研究分他社としてこの事業に参画している。そのため、本事業で実施した共同研究は引き続き、拠点形成事業で展開させていく。

- ・Sen 教授は、令和3年2月に、オンラインによる集中講義を神戸大学理学研究科及び理学部の学生に対して実施しており(講義名「Frontiers of Chemistry」)、蛍光分光の基礎と応用についてリアルタイムで講義した。令和5年9月に、再び、Sen 教授は神戸大学理学研究科及び理学部の学生向けの集中講義をオンラインで実施する予定である。このように共同研究を基盤とした交流を続け、学生に対する講義も依頼している。学生に国際性が涵養されることが期待される。