

核磁気共鳴法で捉える柔粘性結晶相を有する イオン液体の相転移と回転・並進運動の関係 (試料: *N*-butyl-*N*-methylpiperidinium hexafluorophosphate)

西川 恵子*



*西川 恵子 フェロー

NMR Study on Relationship between Rotational/Translational Dynamics and Phase Behavior of an Ionic Liquid with Plastic Crystal Phase: *N*-butyl-*N*-methylpiperidinium Hexafluorophosphate

Keiko NISHIKAWA*

N-butyl-*N*-methylpiperidinium hexafluorophosphate, $[C_1C_4pip]PF_6$, is an ionic liquid with a plastic crystal (PC) phase. Being $[C_1C_4pip]PF_6$ as a sample, we measured the temperature dependences of longitudinal and transverse relaxation times (T_1 and T_2) for the nuclides of 1H and ^{19}F using a low-frequency pulse NMR systems to investigate the dynamics of the phase transition between crystalline, plastic crystalline, and liquid phases. T_1 and T_2 reflect mainly the rotational and translational dynamics of ions, respectively. Since hydrogen atoms and fluorine atoms are included only in cations and only in anions, respectively, we can obtain separate information on their dynamic behaviors. In the phase transition between the PC and the liquid, the temperature-dependence curve of $^1H-T_1$ is smoothly connected, from which the same rotational motion of the cation in both phases is concluded. The curve of $^{19}F-T_1$ also indicates the same conclusion for the rotational motion of the anion. The temperature-dependence curves of $^1H-T_2$ and $^{19}F-T_2$ jump from phase to phase, indicating translational motion in different modes in each phase. Not only in the PC phase but also in the crystalline phase, we observed the appearance of a translationally mobile component. We conclude that surface or interfacial melting is taking place in the phases.

N-butyl-*N*-methylpiperidinium hexafluorophosphate, $[C_1C_4pip]PF_6$ は、柔粘性結晶 (PC) 相を有するイオン液体である。 $[C_1C_4pip]PF_6$ を試料として、低周波パルス NMR 装置を用いて 1H と ^{19}F の縦緩和時間と横緩和時間 (T_1 と T_2) の温度依存性を測定し、結晶相、柔粘性結晶相、液相間の相転移のダイナミクスを調べた。 T_1 と T_2 は、それぞれ主にイオンの回転と並進のダイナミクスを反映している。水素原子は陽イオンにのみ、フッ素原子は陰イオンにのみ含まれるため、それぞれの動的挙動に関する情報を個別に得ることができる。PC と液体の間の相転移では、 $^1H-T_1$ の温度依存性曲線が滑らかにつながっていることから、両相で陽イオンの回転運動が同じであると結論づけられる。 $^{19}F-T_1$ の曲線からも陰イオンの回転運動について同じ結論が導かれる。 $^1H-T_2$ と $^{19}F-T_2$ の温度依存性曲線は、相ごとに飛びがあり、それぞれの相で異なるモードの並進運動をしていることがわかる。PC 相だけでなく結晶相でも、並進運動する成分の出現が観測された。結晶相及び PC 相の中で、表面または界面融解が起こっていると結論づけた。

1. はじめに

柔粘性イオン性結晶 (IPC) は、イオンの配向秩序は融解しているが重心は秩序化しているイオン性物質の相と定義される。通常、球形に近いイオンが激しく回転しているか、大きく乱れている。当初、物理化学者や物性研究者は、構成粒子が分子である柔粘性結晶 (PC) を液体と通常の結晶の中間状態として注目し、多くの基礎

的な研究が行われてきた。¹⁻⁵⁾ 最近では、PC 相を持つイオン液体 (IL) が多数発見されている。これらは IPC として、特に電解質の材料科学からますます注目されている。⁶⁻¹⁴⁾

IPC の回折パターンは、構成イオンの回転や乱れにより、少数の回折ピークと散漫散乱が同時に出現し、それぞれ結晶相と液相の特徴を反映している。そのため、秩序結晶のように IPC の構造を機械的に解析することができない。最近、我々は、統計的な観点から球対称とみなせるイオンからなる IPC の逆格子点での回折強度を定

2023年2月15日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

千葉大学名誉教授、理学博士

専門分野: 複雑凝集系の構造化学・物性化学

式化し,¹⁵⁾ その解析手法をILやIL前駆体中のIPCの構造研究に拡張することに成功した。¹⁶⁾

粉末結晶回折パターンから得られる情報は、IPCの各イオンについて統計的に平均化された静的な情報である。次の段階として、動的挙動に注目する。イオン液体の動的挙動は、比較的遅いダイナミクスが支配的であることが知られている。核磁気共鳴 (NMR) 分光法は、物質の再配向ダイナミクスを調べるのに適した方法である。特に、縦緩和時間や横緩和時間 (T_1, T_2) は、比較的遅いダイナミクスが支配的である粘性液体やガラス状固体の物質のダイナミクスや分子間相互作用に関する貴重な情報を与えてくれることが多い。¹⁷⁻¹⁹⁾ これまでも、¹H, ¹⁹F, ¹³CのNMRで、分子の再配向ダイナミクスや並進拡散が調べられているが、²⁰⁻²³⁾ T_1, T_2 データを用いてイオン液体の相転移を論じた報告はほとんどない。これに対し、我々のグループでは、主に¹Hの T_1, T_2 を測定することにより、いくつかのイオン液体の液体と結晶の間の相転移時のダイナミクスを研究してきた。²⁴⁻³⁰⁾

本研究では、液体相、PC相、結晶相の間の相転移ダイナミクスに注目するために、PC相を持つILを試料として選択した。*N*-butyl-*N*-methylpiperidinium hexafluorophosphate ($[C_1C_4pip]PF_6$) は、図1に示すような化学構造を持つ試料であり、ILとしてはあまりポピュラーな試料ではないが、PC相を持つILやILのプロトタイプが多くが融点以前もしくは融点で分解してしまうのに対し、液相を持つ試料である。また、最近、粉末結晶の回折パターンからPC相の構造が決定されており、¹⁶⁾ 本研究の動的構造との関連で議論するのに便利である。 T_1 と T_2 はそれぞれ主に回転運動と並進運動を反映しているため、それぞれのダイナミクスに関する情報を個別に得ることができる。また、水素原子とフッ素原子はそれぞれ陽イオン $[C_1C_4pip]^+$ と陰イオン PF_6^- にのみ含まれているので、¹Hと¹⁹F緩和時間の測定により、陽イオンと陰イオンのダイナミクスに関する情報を別々に得ることができる。

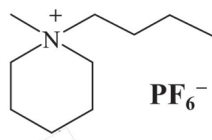


図1 $[C_1C_4pip]PF_6$ の構造.

IPCのNMRの先行研究としては、池田らによるものがある。³¹⁻³⁴⁾ 彼らの系統的な研究は、ILが注目される前に行われたためか、PC相そのものに主に関心が集まっていた。サンプルは異なるが、二次モーメントや¹H- T_1 , ¹⁹F- T_1 データに関する彼らの結果と本研究の結果との関連性についても議論する。

2. 実 験

$[C_1C_4pip]PF_6$ は、研究室で合成した $[C_1C_4pip]Br$ と $NaPF_6$ (和光) をメタセシスすることで調製した。

$[C_1C_4pip]PF_6$ の相挙動を知るために、DSC8239 (RIGAKU社製) の熱量計を用いて示差走査熱量測定 (DSC) 実験を実施した。

¹H共鳴周波数25 MHzのMu25パルスNMR装置 (日本電子製) と¹⁹F共鳴周波数23.52 MHzの装置 (日本電子製) を用いて、緩和時間、 T_1 と T_2 , FID信号を測定した。低い共鳴周波数を選択したため、化学シフトによる信号の分離が小さく、 $[C_1C_4pip]^+$ イオン中のH原子と PF_6^- イオン中のF原子の全体的なダイナミクスを観測している。 T_1 値は、 $180^\circ-90^\circ$ 反転回復パルスシーケンスを用いて求めた。 T_2 の測定は、液相はCurr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 法を、PC結晶相と結晶相はSolid echo法を用いて行った。³⁵⁾

3. 結果と議論

3.1. 相変化

本題のNMR実験結果を理解するために、まずDSCの結果に基づいて $[C_1C_4pip]PF_6$ の相挙動について概説する。試料を370 Kまで加熱すると、試料は完全に熔融した。図2は190~370 KのDSC軌跡であり、冷却過程では349 Kと287 Kに、昇温過程では324 Kと354 Kにそれぞれ2つの発熱ピークと2つの吸熱ピークが観測された。この結果から、 $[C_1C_4pip]PF_6$ は高温側からPhase IとPhase IIという2つの結晶相を持つことがわかった。一般にイオン液体は過冷却相変化を起しやすく、冷却過程での変化の温度は実験条件によって異なる。そのため昇温過程のデータがより本質的であり、融点は354 K、Phase IIからPhase Iへの相転移温度は324 Kであると決定される。

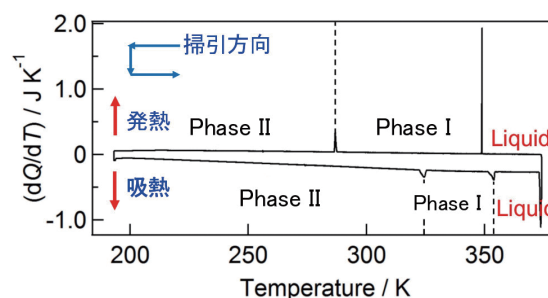


図2 グリセリンの¹H- T_1 と¹H- T_2 の温度変化.

最近行った $[C_1C_4pip]PF_6$ の粉末X線回折パターンの解析で、Phase Iは空間群P63/mmcの逆NiAs型構造のIPC相、Phase IIは通常の規則結晶であることを明らかにした。さらに、構成イオンの対称性とイオンの位置するサイトから要請される対称性の詳細な考察から、Phase Iに

ついては, $[C_1C_4pip]^+$ は少なくとも2軸の周りを自由に回転している必要があり, 対称性の高い PF_6^- は平衡位置の周りを自由に回転または稜動運動していると結論付けた.¹⁶⁾

3.2. 水素核の T_1 と T_2

プロトン間の双極子緩和機構では, T_1 と T_2 は次のように記述できる.^{36, 37)}

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{10r^6} [J(\omega) + 4J(2\omega)] \quad (1)$$

および

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{20r^6} [3\tau_c + 5J(\omega) + 2J(2\omega)], \quad (2)$$

ここに γ は磁気回転比, \hbar はディラック定数, r はプロトン間距離, τ_c は相関時間である. スペクトル密度関数 $J(\omega)$ は次のように記述される.

$$J(\omega) = \tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2). \quad (3)$$

粘性液体の 1H - T_1 と T_2 の温度依存性の典型例として, グリセリンの挙動を図3に示す. $1/T_2$ 値は τ_c と正の相関のため, T_2 は単純に温度が下がると減少する. $1/T_1$ は, $\omega\tau_c \ll 1$ の領域 (早い運動領域) では τ_c と正の相関を持ち, $\omega\tau_c \gg 1$ の領域 (遅い運動領域) では $1/\tau_c$ に比例する. その結果, 相の (T_1 vs. 温度) の曲線は, グリセリンの例で示されるように, 高温領域では正, 低温領域では負の傾きを持ち, 最小値は $\omega\tau_c = 0.62$ である.³⁷⁻³⁹⁾ 相転移を持つ試料では, 各相転移温度で T_1, T_2 値の不連続な変化が観測される.

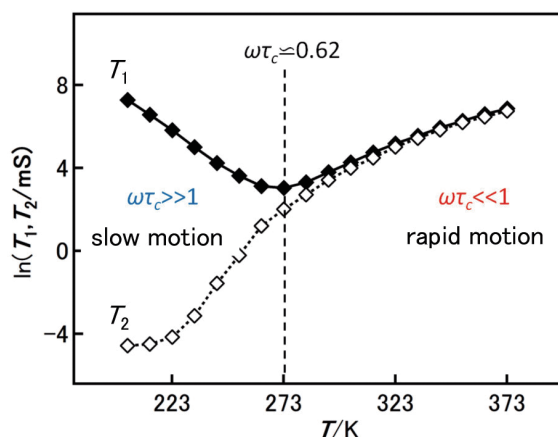


図3 $[C_1C_4pip]PF_6$ の示差走査熱量 (DSC) 曲線.
試料は5 mK/sの掃引速度で370 Kから190 Kまで冷却, その後370 Kまで昇温.

粘性液体では, 一般に双極子-双極子緩和機構が支配的である. この機構では, 図3に示すように, 高温領域 (すなわち $\omega\tau_c \ll 1$ の領域) において T_1 と T_2 の値はかなり

よく一致し, 次のように表される.

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{T_2} \approx \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{2r^6} \tau_c. \quad (4)$$

また, 双極子-双極子緩和では, 分子の再配向運動と分子内運動が T_1 の値に寄与する主要な運動であり, 並進運動は主に T_2 の値に寄与する.^{35, 40)}

H 原子は陽イオン $[C_1C_4pip]^+$ にのみ含まれるため, 1H の情報は陽イオンのダイナミクスに関するものである. まず, 1H - T_1 の挙動に注目する. 温度の関数として測定された T_1 値を, 図4に冷却過程と加熱過程についてそれぞれ青い曲線と赤い曲線で示す. 図に示すように, 2つの曲線の違いは過冷却領域でのみ観察された. つまり, 冷却過程・加熱過程に関わらず, 同じ相内では T_1 値は同じであることがわかる. 加熱過程の変化は, 冷却過程の変化よりも過熱などの非平衡相変化を起こしにくいいため, より本質的であると判断される. したがって, 以降の議論では, 過冷却状態の議論が必要な場合を除き, 加熱過程の T_1 値のみを示し, 使用する. これは, T_2 値についても同様である.

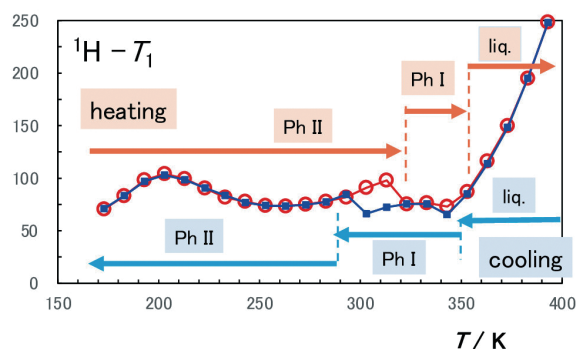


図4 $[C_1C_4pip]PF_6$ の 1H - T_1 の温度依存性.
青の四角は冷却過程, 赤の開いた円は昇温過程.

$[C_1C_4pip]^+$ の T_1 (開いた赤丸) と T_2 (閉じた赤丸) の振る舞いの温度依存性を概観するために, 図5に加熱過程での値を $\ln(T_1$ または $T_2)$ vs. 温度の形でプロットした.

まず, 1H - T_1 の温度依存性について述べる (図4, 図5参照). T_1 の曲線は324 Kでわずかに不連続な変化が見られ, これは **Phase II** → **Phase I** の転移に相当するが, **Phase I** → 液相の曲線は354 Kで滑らかにつながっている. これは **Phase II** と **Phase I** の間に回転運動の差があり, **Phase I** と液相の間には無いことを示唆している. 一般にIPCでは, イオンの重心は規則正しい格子を形成しているが, その配向が乱れていたり, イオンが回転運動していると認識されている. 最近, 粉末結晶X線回折データの構造解析で明らかにしたように, **Phase I** はIPC相であり, $[C_1C_4pip]^+$ イオンは少なくとも2軸の周りを回転運動している.¹⁶⁾ **Phase I** ↔ 液体状態の相転移点での 1H - T_1 曲線

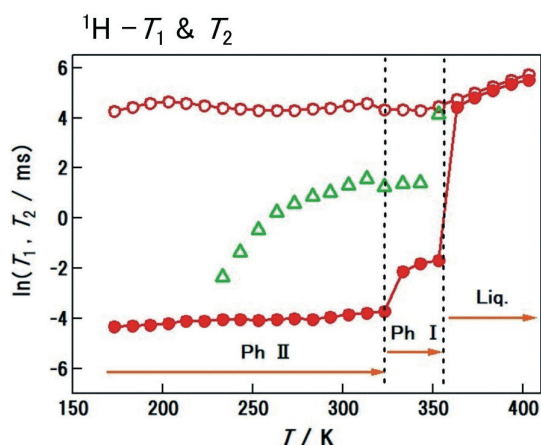


図5 $[C_1C_4pip]PF_6$ の 1H の T_1 (開いた赤丸)と T_2 (閉じた赤丸). 縦軸は対数スケール. 緑の三角は, **Phase II**および**Phase I**に現れた柔らかい成分の T_2 .

が滑らかに繋がることから, **Phase I**での $[C_1C_4pip]^+$ イオンの回転ダイナミクスは液体状態とほぼ同じであると考えられる. **Phase II**は単結晶が得られていないため, 回折データに基づく構造解析は行われていない. しかし, 粉末結晶X線回折データの複雑なパターンから, **Phase II**は通常の規則正しい結晶であると考えられる.¹⁶⁾ **Phase I**と**Phase II**の相転移における T_1 曲線の不連続な変化は, それぞれの相におけるイオンの回転ダイナミクスの違いを反映している. **Phase II**では陽イオンはもはや完全に自由に回転することができないと考えられる.

次に, 1H - T_2 の挙動について説明する. T_2 の温度依存性は図5の赤丸で示した通りである. T_2 を決定する際, 自由誘導減衰(FID)信号を注意深く観察したところ, 硬い成分(FIDの速い減衰, T_2 が小)と柔らかい成分(FIDの遅い減衰, T_2 が大)の二つの緩和機構が存在することが判明した. 硬い成分の T_2 値は結晶の T_2 値に対応し, 図5の閉じた赤丸で示されている. 柔らかい成分の T_2 値は緑色の三角形で示されている. ^{19}F の T_2 にも同様の現象が見られるので, 1H と ^{19}F の柔らかい成分の緩和機構については, 後の3.4節で議論する.

T_2 は全領域で $1/\tau_c$ と正の相関があり, 並進運動がその値に反映される. **Phase II**→**Phase I**→液体の各相転移点では, T_2 の値は不連続に変化し, 並進運動の形態が各相で異なっていることがわかる. $[C_1C_4pip]PF_6$ の**Phase II**における T_2 の値は, イオン液体の通常の結晶相であるBr塩の $[C_4mim]^+$,^{24, 27)} Br塩の $[C_3mim]^+$,²⁴⁾ Br塩の $[C_2mim]^+$,²⁴⁾ [FSA]塩の $[C_1C_4pip]^+$ の値³⁰⁾とほぼ同じ大きさである. これは, $[C_1C_4pip]^+$ イオンの並進運動が**Phase II**で概ね固定化されていることを示している. しかし, 値のオーダーはほぼ同じであるが, 本試料の $[C_1C_4pip]^+$ の T_2 値は温度の上昇とともに特徴的に増加していることに注目される. この傾向は, ごく微量ではあ

るが, 一部の陽イオンの並進運動が通常の規則結晶相に存在し, 温度上昇に伴い一部の陽イオンが動きやすくなっていることを示す. **Phase I** (IPC相)では, 液相ほどではないものの, かなり大きな並進運動が存在することが示された. 一般にIPC相では, イオンは格子点を飛び越えるような運動をすると予想される. この T_2 のデータは, この予想を裏付けている.

3.3. フッ素核の T_1 と T_2

^{19}F の核スピンは $1/2$ なので, 1H で用いた式(式(1)–式(4))がそのまま適用される. 図6では, ^{19}F の T_1, T_2 の温度依存性をそれぞれ開いた赤丸, 閉じた赤丸で示した. フッ素原子は陰イオンのみに含まれるため, T_1 は主に陰イオンの回転運動の温度依存性を, T_2 は主に並進運動の温度依存性を示している.

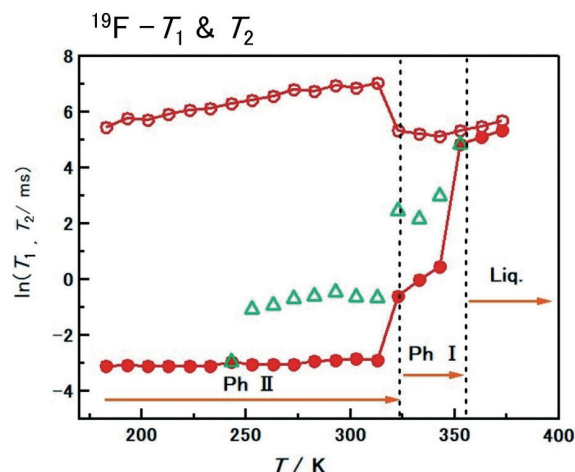


図6 $[C_1C_4pip]PF_6$ の ^{19}F の T_1 (開いた赤丸)と T_2 (閉じた赤丸). 縦軸は対数スケール. 緑の三角は, **Phase II**および**Phase I**に現れた柔らかい成分の T_2 .

まず, T_1 の温度依存性に注目する. 陽イオン(1H データ)の場合と同様に, **phase I**→液相の転移点において曲線が滑らかにつながっている. つまり, 陰イオンはIPC相(**phase I**)と液相で同様の自由回転運動をしていることが予想される. **phase II**→**phase I**の転移点では, T_1 の不連続な変化を考慮すると, **phase II**の PF_6^- イオンは異なる回転運動様式になると想像される. それは平衡位置を中心とした稗動的な運動と予想される. 陰イオンの回転運動は, 平衡点での全体的な回転運動と稗動的な運動の2種類しかない. この運動モードの切り替えは, 相転移点で起こる. 1H - T_1 とは異なり, **Phase II**における ^{19}F - T_1 の変化は温度の上昇に伴い単調に増加する. これは, この領域では陰イオンの回転モードが1つだけ存在することを示している.

液体の曲線に滑らかに接続する**phase I**の ^{19}F - T_1 曲線の最小値は**phase I**領域で約348 Kに位置する. この温度での PF_6^- イオンの全回転の相関時間 τ_c は23 nsと見積もら

れる。図4および図5に示すように、陽イオンの場合、いくつかの運動モード寄与が重なっているため、 ^1H - T_2 曲線の極小点は明確ではないが、それでも全体の回転運動の極小点は **Phase I** 領域にあると思われる。この仮定が正しければ、陽イオンと陰イオンは **Phase I** 領域ではほぼ同じ回転相関時間 (~20 ns) で運動しているはずである。

図6の ^{19}F - T_2 (赤の閉じた円) は、 ^1H - T_2 と同様に、各相転移点での不連続な変化を示している。このことから、陰イオンの並進運動の形態は相ごとに異なり、高温相でより活発であると結論される。

3.4. 自由誘導減衰 (FID) 信号における2つの成分

相転移のダイナミクスを別の角度から調べるために、パルスNMRの自由誘導減衰 (FID) 信号について調べた。FID信号とは、励起パルスを印加した直後に現れる磁化の横方向成分である。

励起パルスを x 軸方向に印加すると、 $t=0$ での横磁化 $M(0) = M_0$ が y 軸方向に現れる。 M_0 は z 軸方向の平衡磁化であり、磁化は時間の経過とともにゼロの平衡状態まで減衰していく。 t 後の磁化、 $M_y(t)$ は次のように表される。³⁵⁾

$$M(t) = M_0 \exp(-t/T_2). \quad (5)$$

^1H - T_2 と ^{19}F - T_2 の測定では、どちらのFID信号も2つの成分から構成されている。横緩和時間が、硬い T_2 と柔らかい T_2 の2成分からなる場合、FID信号は以下のように表される。

$$M(t) = (1-x)M_0 \exp(-t/T_{2,\text{hard}}) + xM_0 \exp(-t/T_{2,\text{soft}}), \quad (6)$$

ここに x は柔らかい成分の比率である。減衰の速い信号が硬い成分、遅い信号が柔らかい成分に相当する。

異なる相のFID信号の様子を具体的に示すために、図7(a)に ^1H の 333 K と 313 K での $M(t)$ をそれぞれ赤と青のカーブで示した。333 K では試料は **Phase I** として存在し、313 K では、**Phase II** として存在する。図7(b)は $M(t)$ の対数表示である。各相の $M(t)$ は2つの成分から構成されていることがわかる。黒線は減衰の速い(硬い)成分、緑線は減衰の遅い(柔らかい)成分に対応する。

図5では、 ^1H - T_2 の硬い成分と柔らかい成分の値を、それぞれ赤の閉じた丸と緑の開いた三角で示した。また、 ^{19}F - T_2 のハード成分とソフト成分の値を、 ^1H - T_2 と同じ記号で図6に示した。 ^1H 、 ^{19}F ともに、液体状態では $M(t)$ 信号の成分は1つだけである。融点では、**Phase I** の ^1H と ^{19}F の両方の柔らかい成分が、液体状態で閉じた赤丸で示されたそれぞれの成分につながっている。

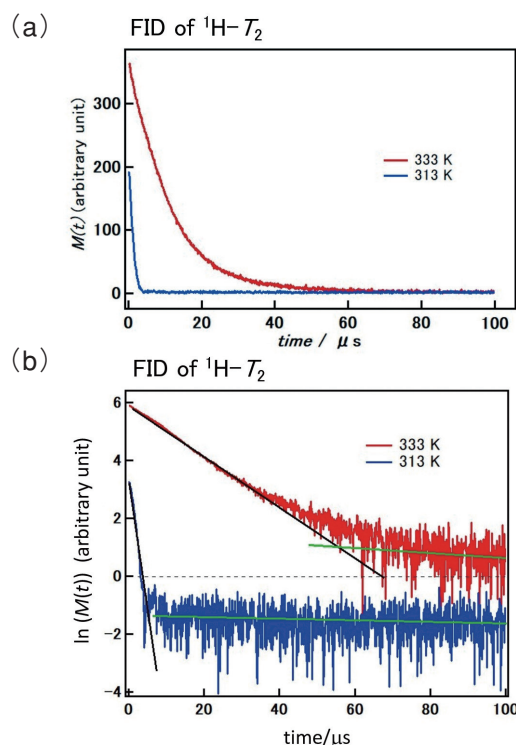


図7 (a) 自由誘導減衰 (FID) 信号。赤の曲線は 333 K (柔軟性結晶相) のデータ、青の曲線は 313 K (結晶相) のデータ。
(b) (a) のデータの対数表示。313 K のデータは、グラフを見やすくするために下へ平行移動。2つのカーブは、それぞれ減衰の早い成分 (黒) と遅い成分 (緑) を持つ。

今回の試料 [$\text{C}_4\text{C}_{14}\text{pip}$]PF₆ では、硬い成分 (T_2 が小) に対して、温度の上昇とともに柔らかい成分 (T_2 が大) が増加する現象が見られる。 ^1H - T_2 に関しては、柔らかい成分の比率 (x) の温度依存性を図8に示した。柔らかい成分が自由な並進運動を特徴とする液体状の成分を、硬い成分が通常の結晶を示している。これは、硬い成分の T_2 値がこれまで測定したイオン液体の秩序結晶の T_2 値と同じオーダーであること、^{24,27-30)} および柔らかい成分の T_2 値が融点における液体の T_2 と滑らかにつながっていることから結論付けられる。

図8に示すように、柔らかい成分は通常の結晶状態 (**Phase II**) で既に存在し、**Phase I** への相転移に向けて

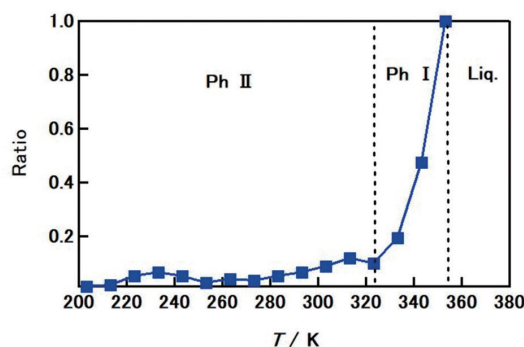


図8 ^1H - T_2 における柔らかい成分の割合。

ゆっくりと増加するが、その割合は数%以下である。**Phase I**では、温度の上昇とともに比率が急激に増加し、融点で1.0に達し、液体状態となる。**Phase II**における比率曲線の起伏は意味がなく、比率の値が非常に小さいために起こる解析誤差であると考えられる。

図5、図6のソフト成分の値(緑の三角形)に着目してみよう。240 K以下では存在比が低いだが、結晶領域でも**phase I**まで徐々に増加する。**phase I**の柔らかい成分は結晶中の T_2 値と液体中の T_2 値の間である。 T_2 値は主に目的元素を含む各イオンの並進運動が反映されている。以上をまとめると、ソフト成分の出現は、カチオンと陰イオンがそれぞれ単独ではなく、共同して起こる動的現象であると考えられる。可能性としては、結晶の表面や界面で起こる表面融解や界面融解が考えられる。イオン液体の結晶状態において、表面または界面融解が起こりやすいことは既に報告した。⁴¹⁾ 結晶の表面または界面において、一部の陰イオンとカチオンは対になって融解し並進運動を開始するが、この運動は通常の液体における運動よりも自由度が低いと予想される。別のイオン液体の結晶ではあるが、超高感度熱測定から表面または界面融解の可能性が報告されている。⁴¹⁾ NMR- T_2 の観測から得られた最初の知見であると思われる。

池田らは、 T_1 の $M(t)$ を測定したところ、 ^1H - T_1 に2つの成分が存在することを見出した。³³⁾ 彼らの試料は $(\text{CH}_3)_3\text{HBF}_4$ で、温度の低下とともに液体→**Phase I**→**Phase II**→**Phase III**のように変化する。 T_1 の $M(t)$ で発見された2つの成分は、**Phase II**の温度領域で発見されたものである。一方、IPC相であることが確実な**Phase I**では、1成分のみであった。前述したように、 T_1 は主に回転運動を反映している。**Phase I**で T_1 成分が1つしかないということは、**Phase I**の T_1 が液体中の T_1 と連続的につながっている、つまり、**Phase I**の回転運動が融解していることを意味していると思われる。このことから、我々のソフト T_2 モードは並進運動の融解前現象を、池田らのソフト T_1 モードは回転運動の融解前駆現象を捉えていると言える。

3.6. 活性化エネルギー

相関時間 τ_c は、Arrhenius方程式に従う。

$$\tau_c = \tau_a \exp(E_a/RT), \quad (7)$$

ここで、 E_a は活性化エネルギーである。 τ_c は緩和率 $1/T_1$ に比例するので、 $\tau_c\omega \ll 1$ の極端先鋭化条件を満たす温度領域では、対応する運動の E_a を見積もることができる。

$[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}]^+$ の回転運動を反映する ^1H データについては、 T_1 測定を行った2つの温度領域を選択した。一つは353–393 Kの領域で、ここから $E_a = 30$ kJ/molが得られた。この値は、液相での陽イオンの回転運動全体の活性化エネルギーに相当すると思われる。もう一つは173–

183 Kの温度領域で、ここから $E_a = 4.9$ kJ/molが得られた。このエネルギーは、メチル基の回転活性化エネルギーに対応すると思われる。中間領域では、 ^1H - T_1 値のプロットが極小値を通過した後、単純な双極子緩和の挙動から外れ、わずかな振動を伴ってほぼフラットになることから、いくつかのモードの寄与が重なっていると考えられる(図4および図5参照)。この温度領域での T_1 挙動を特徴づける候補は、ブチル基の部分運動とピペリジニウム環の環運動であると考えられるが、その活性化エネルギーは推定できない。

PF_6^- の回転運動を反映する ^{19}F に関しては、2種類の回転モードに対する活性化エネルギーを得ることができる。一つは347–373 Kの領域で18.9 kJ/molであり、この値は液体状態の PF_6^- の自由回転の活性化エネルギーに対応するものであろう。もう一つは、183–313 Kの領域から5.8 kJ/molである。この値は、秩序結晶相における PF_6^- の平衡位置の周りの秤動運動の活性化エネルギーに対応すると考えられる。 PF_6^- の運動のモードは単純であるため、モードの割り当てと活性化エネルギーの決定が可能である。

4. 結 論

$[\text{C}_1\text{C}_4\text{pip}]\text{PF}_6$ を試料として、低周波パルスNMR装置を用いて ^1H 及び ^{19}F 核種の T_1 , T_2 の温度依存性を測定した。

PC相と液相間の相転移において、 ^1H - T_1 の温度依存曲線は滑らかに繋がり、両相における陽イオンの回転運動は同じであると結論づけられる。また、 ^{19}F - T_1 の曲線も陰イオンの回転運動について同じ結論を示している。一方、 ^1H - T_1 , ^{19}F - T_1 ともに、結晶相とPC相の間の相転移にジャンプが存在する。これは、陽イオンと陰イオンそれぞれの回転モードが2つの相で異なっていることを示している。 ^1H - T_2 と ^{19}F - T_2 の温度依存曲線は相ごとにジャンプしており、各相で陽イオンと陰イオンがそれぞれ異なるモードで並進運動していることを示している。

PC相だけでなく、結晶相においても、 ^1H - T_2 , ^{19}F - T_2 とともに、液体の ^1H - T_2 , ^{19}F - T_2 と滑らかに繋がる柔らかい成分の出現が確認された。このことから、相の表面または界面融解が起こっていると判断した。

このように、PC相を持つ試料では、PC相はもちろん、結晶相でも活発なイオン移動が見られる。それらを捉えるには、NMR緩和時間測定が最適であると結論づけられる。

文 献

- 1) J. Timmermans, *J. Phys. Chem. Solids*, **18** (1961) 1.
- 2) I. Nitta, *Z. Krist.*, **112** (1959) 234 and referenced cited therein.

- 3) W. J. Dunning, *Phys. Chem. Solids*, **18** (1961) 21 and referenced cited therein.
- 4) S. Seki, *Chemistry and Chemical Industry*, **15** (1962) 1226 (in Japanese) and referenced cited therein.
- 5) L. A. K. Sravery, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **13** (1962) 351 and referenced cited therein.
- 6) D. R. MacFarlane, J. Huang and M. Forsyth, *Nature*, **402** (1999) 792.
- 7) D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Adv. Mater.*, **13** (2001) 957.
- 8) J. M. Pringle, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 2056.
- 9) J. M. Pringle, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 1339.
- 10) H. Zhu, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle and M. Forsyth, *Trends Chem.*, **1** (2019) 126.
- 11) J. Hwang, K. Matsumoto, C.-Y. Chen and R. Hagiwara, *Energy Environ. Sci.*, **14** (2021) 5834.
- 12) L. Jin, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Janikowski, M. Armand, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Energy Environ. Sci.*, **7** (2014) 3352.
- 13) H. Yamada, Y. Miyachi, Y. Takeoka, M. Rikukawa and M. Yoshizawa-Fujita, *Electrochim. Acta*, **303** (2019) 293.
- 14) D. Al-Masri, R. Yunis, A. F. Hollenkamp and J. M. Pringle, *ChemElectroChem*, **7** (2020) 4118.
- 15) K. Nishikawa, T. Yamada, K. Fujii, H. Masu, K. Tozaki and T. Endo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94** (2021) 2003.
- 16) K. Nishikawa, K. Fujii, T. Yamada, M. Yoshizawa-Fujita and K. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.*, **803** (2022) 139771.
- 17) R. Dong, Y. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **41** (2002) 115.
- 18) C. A. Angell, *Chem. Rev.*, **90** (1990) 523.
- 19) D. Bankmann and R. Giernoth, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **51** (2007) 63.
- 20) J. H. Antony, D. Mertens, A. Dölle, P. Wasserscheid and W. R. Carper, *ChemPhysChem*, **4** (2003) 588.
- 21) J. H. Antony, J. H. Mertens, T. Breitenstein, A. Dölle, P. Wasserscheid and W. R. Carper, *Pure Appl. Chem.*, **76** (2004) 255.
- 22) W. R. Carper, P. G. Wahlbeck and A. Dölle, *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 6096.
- 23) S. H. Chung, R. Lopato, S. G. Greenbaum, H. Shirota, E. W. Castner Jr. and J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 4855.
- 24) M. Imanari, K. Uchida, K. Miyano, H. Seki and K. Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 2959.
- 25) T. Endo, S. Widgeon, P. Yu, S. Sen and K. Nishikawa, *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 054307.
- 26) T. Endo, H. Murata, M. Imanari, N. Mizushima, H. Seki and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **116** (2012) 3780.
- 27) M. Imanari, K. Fujii, T. Endo, H. Seki, K. Tozaki and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **116** (2012) 3991.
- 28) T. Endo, H. Murata, M. Imanari, N. Mizushima, H. Seki, S. Sen and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **117** (2013) 326.
- 29) M. Imanari, K. Fujii, T. Mukai, N. Mizushima, H. Seki and K. Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 8750.
- 30) Y. Shimizu, Y. Wachi, K. Fujii, M. Imanari and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **120** (2016) 5710.
- 31) H. Ishida, T. Takagi and R. Ikeda, *Chem. Lett.* (1992) 605.
- 32) U. Ishida, T. Iwachido and R. Ikeda, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96** (1992) 1468.
- 33) H. Ishida, N. Hayama and R. Ikeda, *Chem. Lett.* (1992) 1333.
- 34) H. Ono, R. Seki and R. Ikeda, H. Ishida, *J. Mol. Structure*, **345** (1995) 235.
- 35) T. C. Farrar and E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR, Introduction to Theory and Method*, Academic Press, New York 1971.
- 36) N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **73** (1948) 679.
- 37) I. Solomon, *Phys. Rev.*, **99** (1955) 559.
- 38) L. J. Burnett and S. B. W. Roeder, *J. Chem. Phys.*, **60** (1974) 2420.
- 39) A. Friedrich, A. Dolle and M. D. Zeidler, *Magn. Reson. Chem.*, **41** (2003) 813.
- 40) K. Hayamizu, S. Tsuzuki and S. Seki, *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 12027.
- 41) K. Nishikawa, K. Fujii, Y. Hashimoto and K. Tozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22** (2020) 20634.