

柔粘性イオン結晶の構造研究

Structure Study of Ionic Plastic Crystal

西川 恵子
Keiko Nishikawa

豊田理化学研究所 フェロー
Toyota Physical & Chemical Research Institute (fellow)

KEYWORD ▶

Ionic Plastic Crystal

X-ray Diffraction

Rotational Ion

はじめに

01

Wilkesらの報告以来¹⁾、イオン液体の基礎研究や社会実装までを視野に入れた応用・利用研究は爆発的な発展を遂げてきた。イオン液体の研究者達は、室温付近で液体状態の塩を合成することや特異な性質を持つ液体として基礎物性や機能解明、そしてその利用に注力してきた。しかし、様々な用途が見いだされる中で、機能性電解質として利用しようとする研究者達は、液体と結晶の中間的な状態(柔らかく形状を保つ状態)も求めるようになった²⁾。この目的に適ったイオン液体系物質群も数多く報告されており、イオンからなることを強調して柔粘性イオン結晶と呼ばれ、盛んに研究が進んでいる。

液晶と柔粘性結晶は、結晶と液体の中間状態として、しばしば対比される相である。分子やイオンの配向と重心位置が規則的に並んだ相が結晶であり、両者が融けている相が液体である。液晶は「配向秩序を持つが、重心位置の秩序が融けている相」であり、柔粘性結晶は「配向秩序は融けているが、重心位置は秩序だっている相」である。前者は棒状の分子やイオンにより、後者は球形に近い分子やイオンによって形成され、出現温度領域は液体と通常の秩序結晶の間となる。

柔粘性結晶の研究の歴史を簡単に振り返ってみる。ベルギーのJ. Timmermansは、種々の分子性物質の物性値をまとめている際に、分子形状が球形に近い場合、液体・結晶転移のエントロピーが小さく、さらに低温で結晶・結晶相転移をする物質群の存在に気づいた。そして、その中間相をplastic crystal と名付けた(1938年)³⁾。また、配向については融解しているので、融解エントロピーは通常の物質より低く、plastic crystal の判定基準を「5 e. u. 以下(e. u.:エントロピー単位)($\sim 21 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 以下)」とした⁴⁾。同時期に、大阪大学の仁田勇、関集三の研究グループは、この中間相に気づき、構造・熱物性・分子運動に着目し、数多くの柔粘性分子結晶の研究を展開している。また、plastic crystal を柔粘性結晶と日本語訳した。1940～1965年代、大阪大学を中心とした関西で、柔粘性結晶の物性・構造の系統的かつ多角的

研究が進められ、「plastic crystal研究の世界の中心」とも言われた⁵⁾。詳しくは、総説を参照願いたい⁶⁻¹⁰⁾。本解説では、これから柔粘性結晶(plastic crystal)をPCと、柔粘性イオン結晶(ionic plastic crystal)をIPCと略することにする。

発見当初は分子性のPCが一般的であり、この相をとる物質として、四塩化炭素、シクロヘキサン、アダマンタン、 C_{60} などのフラーレンなどを挙げるができる。当時は、液体と結晶の中間状態としての学術的興味が中心であった。イオン液体の発見以来、IPCが注目を集めている。イオンの形状が比較的球形に近い物質が、IPCとなる。具体的には比較的短いアルキル基のピロリジニウムカチオンやアンモニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $[\text{FSA}]^-$ 、 $[\text{NTf}_2]^-$ などの組み合わせがIPCの候補となる。

IPCは流動性においては液晶に劣るが、柔らかく、可塑性に富んでいる。また、隣接分子やイオンが、結晶格子を壊すことなく格子欠陥を移動することができる。IPCの場合、結晶中でイオンがジャンプすることに相当し、固体イオン伝導体として注目されている。特に、リチウムイオン電池の電解液を固体化する全固体電池として大きな関心を集めている。実際、MacFarlaneを中心とする研究グループはIPCを電解質として利用し、さらに機能を高めたLi塩をドーブしたリチウムイオン伝導体を発表している^{2,11-20)}。以来、彼らを中心としたオーストラリアのイオン液体研究グループが一大拠点を形成している。IPCを電解質として利用しようとする観点からの総説は、文献を参照願いたい^{12,14,21-23)}。

構造の議論に絞る。PCあるいはIPCでは、構成分子やイオンが回転もしくは方向が乱れているとされている。球状と近似できる分子やイオンが高速で回転しているのか、それとも様々な方向を向くdisorderなのか、議論のあるところである。分子やイオンによっても異なるし、個々の観測手段が得意とするタイムスケールの違いも考慮すべきである。比較的遅いダイナミクス測定を得意とするNMRでは分子やイオンは回転しているとみなせるし、X線結晶構造解析では様々な方向を向いた分子やイオンの平均と見るができるであろう。また、回転と述べたが、イオン全体の剛体的な回転やある軸周りの回転、更には最安定周りで

の秤動運動など様々な運動様式が考えられる。

物質科学で構造を議論する際に、最も利用され成果を上げているのがX線結晶構造解析である。しかし、PCあるいはIPCでは、構成分子やイオンが回転もしくは方向の大きな乱れのため、通常の結晶のようなルーティンでは構造解析ができない。日本の物性物理学者や物理化学者は、PCの回折パターンの解析に取り組んできた。その集大成は松原武生による総説²⁴⁾で紹介されている。彼らの関心の多くは、PC結晶の散漫散乱に注がれており、PCの逆格子点での強度解析には、触れられていない。また、我々も液体構造研究の延長としてCCl₄のPC相を扱っているが、散漫散乱に焦点を当てている²⁵⁾。最近、我々は構成イオンが回転もしくは乱れにより球対称とみなせるIPCの逆格子点での回折強度を定式化できることを示した²⁶⁾。trimethylethylammonium bis(fluorosulfonyl)amide ([N₁₁₁₂][FSA])のIPC相に適用し、強度解析に成功した。本解説では、これについて述べ、さらに、開発した回折強度式²⁶⁾を他試料への適用・発展させる試みを紹介する。

IPCの散乱強度

02

IPCの逆格子点での散乱強度に関する議論は、我々の最近の論文²⁶⁾まで報告はないと思われる。そこで、IPCの散乱強度の定式化について概説する。それに先立ち、一般の結晶の散乱強度をまとめておく。IPCにおいても格子は規則格子を形成しているので、逆格子点での強度を議論するのには必須である。以下、散乱ベクトルとして \mathbf{s} またはその絶対値 s (散乱パラメータ)を用いて議論を進める。連続的な散乱現象を示す場合は \mathbf{s} または s が便利であり、結晶学でしばしば用いられる \mathbf{K} とは以下の関係にある。

$$\mathbf{s} = 2\pi\mathbf{K} \quad (1)$$

$$s = |2\pi\mathbf{K}| = 4\pi\sin\theta/\lambda \quad (2)$$

ここに、 2θ は散乱角、 λ は波長である。ちなみに $|\mathbf{K}|$ は散乱による運動量変化を波長単位で、 s は位相角単位で表したものである。

格子ベクトル \mathbf{a}_j ($j=1, 2, 3$)の結晶の構造因子 $F_{\text{all}}(\mathbf{s})$ は

$$\begin{aligned} F_{\text{all}}(\mathbf{s}) &= F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) \times \prod_{j=1}^3 \sum_{n_j=1}^{N_j} \exp\{in_j(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{s})\} \\ &= F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) \times \prod_{j=1}^3 \sin\left\{\frac{N_j(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{s})}{2}\right\} / \sin\left\{\frac{(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{s})}{2}\right\} \end{aligned} \quad (3)$$

ここに、 $F_{\text{cell}}(\mathbf{s})$ は単位格子の散乱振幅、 j は3次元実空間の3軸方向 \mathbf{a}_j を示す。添字 n_j は結晶試料の \mathbf{a}_j 方向のunit cellの番号付けである ($n_j = 1 \sim N_j$)。また、 N_j は \mathbf{a}_j 方向の単位格子の繰り返し回数である。

N_j が十分大きい場合、

$$F_{\text{all}}(\mathbf{s}) = F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) \times \prod_{j=1}^3 N_j \delta(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{s} - 2\pi m) \quad (4)$$

ここに、 δ は δ 関数、 m は整数である。(4)式は、

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}^*_1 + k\mathbf{a}^*_2 + l\mathbf{a}^*_3 \quad (5)$$

の逆格子点で回折が起こることと同義である。ここに、 \mathbf{a}^*_j は \mathbf{a}_j の逆格子ベクトルであり、 $(h k l)$ はMiller指数である。

なお、X線の散乱強度は、Thomson因子 I_T を用いて次式で与えられる。

$$I(\mathbf{s}) = I_T |F_{\text{all}}(\mathbf{s})|^2 \quad (6)$$

単位格子の散乱振幅 $F_{\text{cell}}(\mathbf{s})$ は

$$F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) = \sum_l f_l(\mathbf{s}) \exp\{i(\mathbf{r}_l \cdot \mathbf{s})\} \quad (7)$$

ここに、 \mathbf{r}_l は格子点の原点からの l 番目原子の位置ベクトル、 $f_l(\mathbf{s})$ はその原子の原子散乱因子である。unit cellに含まれるすべての原子について、和をとる。

規則的な格子を作っている場合、 $\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{s}$ が同時に 2π の整数倍になる点(逆格子点)のみで、(7)式で与えられる単位格子からの散乱振幅を計算すればよい。

ここから、IPCの散乱強度へ議論を発展させる。まず、自由回転により球対称と見なせるイオン(あるいは分子)の散乱振幅を求める。式(7)の球面平均をとると、以下ようになる。

$$\begin{aligned} F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) &= \sum_l f_l(\mathbf{s}) \langle \exp\{i(\mathbf{r}_l \cdot \mathbf{s})\} \rangle \\ &= \sum_l f_l(\mathbf{s}) \times \{\sin(sr_l)/(sr_l)\} \end{aligned} \quad (8)$$

\mathbf{r}_l と r_l は、回転中心からの l 番目の原子の位置ベクトルとその大きさである。熱振動による原子位置の変動を考慮して、free moleculeの構造を求める気体電子線回折で行われている熱因子を根平均二乗振幅 Δr_l として入れると

$$F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) = \sum_l f_l(\mathbf{s}) \times \{\sin(sr_l)/(sr_l)\} \times \exp\left(-\frac{(\Delta r_l)^2 s^2}{2}\right) \quad (9)$$

IPCでよく見られるCsCl型とNaCl型の散乱振幅をまとめる。球状に方向平均化された2種の散乱(散乱振幅を $F_1(\mathbf{s})$ 、 $F_2(\mathbf{s})$)の中心が実格子点(0 0 0)と(1/2 1/2 1/2)に配置する場合、Miller指数 $(h k l)$ に対して、CsCl型においては

$$F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) = F_1(\mathbf{s}) + (-1)^{h+k+l} F_2(\mathbf{s}) \quad (10)$$

NaCl型においては

$$F_{\text{cell}}(s) = 4\{F_1(s) + F_2(s)\} \quad (h, k, l \text{ すべてが偶数の場合}) \quad (11)$$

$$F_{\text{cell}}(s) = 4\{F_1(s) - F_2(s)\} \quad (h, k, l \text{ すべてが奇数の場合}) \quad (12)$$

となる。

[N₁₁₁₂][FSA]のIPC相の構造

03

3.1 Bravais latticeの決定

[N₁₁₁₂][FSA]は、実験した温度範囲では3つの結晶相が存在し、最高温度領域の相 (I 相) がIPCである。これから、I 相についての構造を議論する。

図1に、Cu K α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) を用いて得られた[N₁₁₁₂][FSA]のIPC相の粉末X線回折パターンを示す。強い2本の回折線と、幅広い散漫散乱が観測されている。前者は結晶としての特徴を、後者は液体的な特徴を示している。数少ない回折線と散漫散乱は、PC あるいはIPCの典型的な散乱パターンである。図1は、次の3つの情報しか与えてくれない。

- (a) 2本の回折線の現れる散乱角。
- (b) 回折強度比。
- (c) 2本の回折線以外のピークは観測されない。

このように限られた情報であるため、通常のルーティーンワーク的な結晶構造解析はできず、化学的、結晶学的妥当性に基づいた試行錯誤と検証で構造を推測することになる。

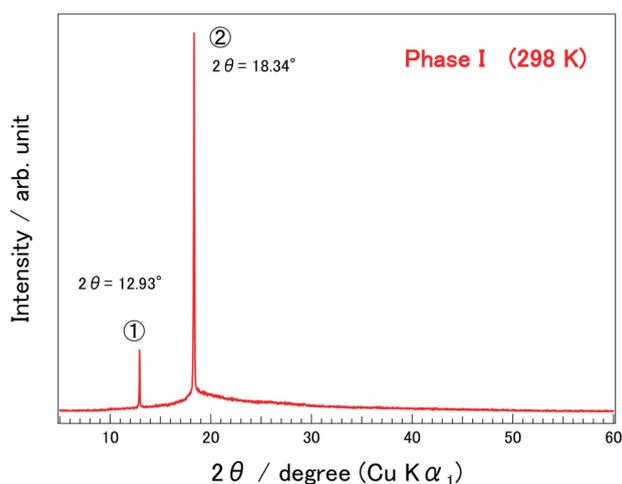


図1 [N₁₁₁₂][FSA] I相 (IPC相)の粉末X線回折パターン。

(a) の情報と、密度測定、イオンの大きさの見積もりから、[N₁₁₁₂][FSA]のIPC相の Bravais latticeは以下のように結論された。

・CsCl型の立方晶系 (空間群: $Pm\bar{3}m$)

$$\cdot a = 6.84 \text{ \AA}, Z = 1, \rho_{\text{exp}} = 1.380 \text{ g cm}^{-3}, \rho_{\text{calc}} = 1.392 \text{ g cm}^{-3}$$

・指数付 ①:(1 0 0)、②:(1 1 0)

[N₁₁₁₂][FSA]が上記の構造を満たすためには、[N₁₁₁₂]⁺、[FSA]⁻ともに統計的に球状とみなせるように、自由回転していなければならない。なぜならば、カチオンの点群は C_{1v} 、アニオンの最も対称性の高い立体配座 (transoid) のときですら C_{2v} である。各イオンが位置する格子点でのsite symmetry が $m\bar{3}m (O_h)$ である。各イオンはそこに位置するためには、統計的似 $mm (O_h)$ を満たさなければならない。この要請を満たすためには、アニオン、カチオンともに独立に自由回転していなければならないと結論できる。[N₁₁₁₂]⁺、[FSA]⁻ともに自由回転し、統計的には球状とみなせることを模式的に図2に示した。

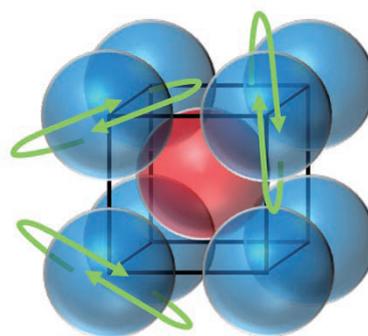


図2 [N₁₁₁₂][FSA] I相 (IPC相) の構造モデル。各イオンは球対称を保ち、自由回転。CsCl型の配置。

イオンを球状とみなしてvan der Waals 半径を求めると、この構造に無理なく収まる。大きさの観点からもCsCl型の自由回転モデルが支持された。

3.2 散乱強度解析

3.1節に示すように、[N₁₁₁₂][FSA]のIPC相では、アニオン[FSA]とカチオン[N₁₁₁₂]が、回転もしくは乱れにより球対称の散乱体としてCsCl型の構造をとっているとするのが妥当である。

次に、2節で紹介した方法で散乱振幅を求め、実験値と比べる。その際に行なった仮定、近似、導出の過程は、以下のとおりである。

- (1) site symmetry " $m\bar{3}m (O_h)$ " を満たすためには回転中心が格子点 (0 0 0) および(a/2 a/2 a/2) に位置しなければならない。回転中心をアニオン、カチオンともN原子とした。N原子からの各原子の距離はfree ion に対する量子力学的計算より、最も安定構造を与える値を採用した。(計算: Gaussian 09 B3LYP/6311G)
- (2) 熱振動などが原因として起こる減衰因子は、以下のように経験的に見積もった。 i 原子と j 原子が直接結合している場合、多くのfree moleculeの解析結果から Δr_{ij} (root mean square amplitude) は結合距離 r_{ij} の5~6%である。この経験的事実を参考に直接結合している場合は $\Delta r_{ij} = 0.06 r_{ij}$ 、直接結合していない場合は $\Delta r_{ij} = 0.1 r_{ij}$ と

した。(本解析ではjをN原子に固定、以後 r_j および Δr_j と記す。)

(3) 水素は個別に考えるのではなく、CH₃基として扱う。すなわち、CH₃基の散乱振幅として、

$$F_{CH_3}(s) = f_C(s) + 3f_H(s) \times \sin(sr_{C-H}) / (sr_{C-H}) \times \exp\left(-\frac{(\Delta r_{C-H})^2 s^2}{2}\right) \quad (13)$$

とした。ここに、 $f_C(s)$ 及び $f_H(s)$ は炭素及び水素の原子散乱因子 s である。

式(9)を用いて [FSA]⁻ と [N₁₁₁₂]⁺ が統計的に球対称で、CsCl型をとる場合の単位格子の散乱振幅 F を計算し、図3の青の曲線 ($F(-)$)、橙色の曲線 ($F(+)$) で示した。[FSA]⁻ と [N₁₁₁₂]⁺ からの散乱波が同位相で働く場合 ($h+k+l$ が偶数) を $F(-)+F(+)$ 、反転する場合 ($h+k+l$ が奇数) を $F(-)-F(+)$ として、赤および濃紺のカーブで示した。図に示すように、一つの単位格子の散乱振幅は、 s に対して連続関数であるが、式(5) で与えられるように、逆格子点でのみ値を持つ。観測されている (1 0 0) と (1 1 0) の他に、本モデルではどのような強度になるかを示すため、 $s = 3$ までの逆格子点すべてを挙げている。実験で求めた回折パターン(図1)では、(1 0 0) と (1 1 0) 以外の回折線は出現する気配すらない。

Table 1にCsCl型モデルで計算される強度を、最も強い回折線(1 1 0) の強度を100とした場合の強度比 ($I-1$) で示した。ま

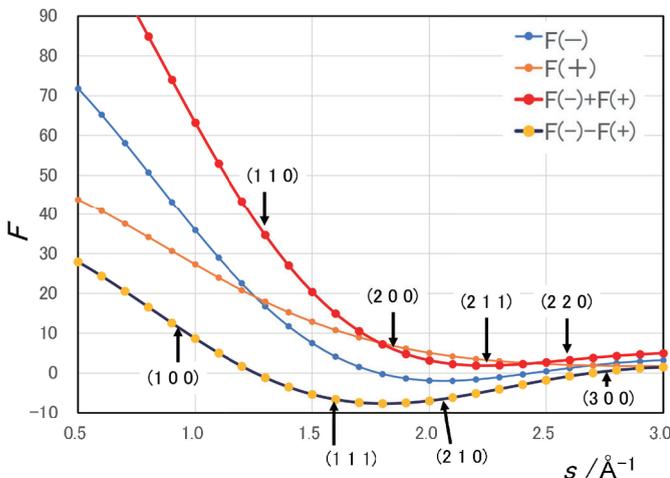


図3 [FSA]⁻ ($F(-)$ 、青色) および [N₁₁₁₂]⁺ ($F(+)$ 、橙色) の散乱振幅。それぞれが同位相と逆位相となる場合を赤色、濃紺色で示す。

| h | k | l | s | $F(s)$ | weight | $I-1$ | $I-2$ | I_{exp} |
|-----|-----|-----|------|--------|--------|-------|-------|-----------|
| 1 | 0 | 0 | 0.92 | 11.77 | 3 | 5.4 | 11.0 | 10.5 |
| 1 | 1 | 0 | 1.30 | 35.75 | 6 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 1 | 1 | 1 | 1.59 | -6.33 | 4 | 2.1 | 1.4 | - |
| 2 | 0 | 0 | 1.84 | 5.51 | 3 | 1.2 | 0.6 | - |
| 2 | 1 | 0 | 2.05 | -7.09 | 12 | 7.9 | 3.0 | - |
| 2 | 1 | 1 | 2.25 | 1.12 | 12 | 0.2 | 0.1 | - |
| 2 | 2 | 0 | 2.60 | 4.41 | 6 | 1.5 | 0.3 | - |
| 3 | 0 | 0 | 2.76 | 1.11 | 3 | 0.0 | 0.0 | - |

table1 各回折点での散乱強度。 $I-1$ は、正味の散乱強度。 $I-2$ は、実験値と比較するために偏光因子とLorentz 因子の補正を施した散乱強度。 I_{exp} は実験値。いずれも最も強い回折線 (1 1 0)強度に対する百分率で表示。

た実測値と比較するために偏光補正とLorentz 補正を施したものを $I-2$ として示した。 I_{exp} は、実験値である。

3.3 考察

IPCの場合、出現する回折ピークが少ないため、通常の構造解析で使われる最小二乗法などで構造を精密化することができない。このため、種々のモデルを立て、その妥当性を判断せざるを得ない。いくつかのモデルを立ててシミュレーションを行ったが、最適と思われるモデルの仮定が3.2節 (1)~(3)に示した仮定である。

以後、実測データとモデルから計算される結果を比較しながら、「回折パターンの特徴と概要」と「強度の再現性」を議論する。

まず、回折パターンを定性的に概観する。図1に示すように、実測で観測されるのは (1 0 0) と (1 1 0) であり、(1 1 1) 以降の高次の項では出現の気配すらない。これを、計算値はよく再現している。

次に、主要な回折ピークとして (1 0 0) と (1 1 0) しか出ないことを式(9)を基に考察する。 s が大きくなるに連れての回折強度の減少として、以下の寄与が挙げられる。すなわち、scattering factorの s の増加に伴う減少、方向平均化の寄与 ($\sin(sr)/(sr)$ 項)、熱振動因子 ($\exp(-(\Delta r_{ij})^2 s^2/2)$) の寄与である。scattering factorsの減少は一般の結晶でも同じである。特にIPCでは、 $\sin(sr)/(sr)$ 項に注目すべきである。この項は減衰への寄与が大きく、アニオン及びカチオンが自由回転するとしてモデルより出てくる項で、IPCの特徴を表す項そのものである。また、減衰因子 ($\exp(-(\Delta r_{ij})^2 s^2/2)$) は、 s が大きくなるに連れてその寄与が大きくなる。自由イオンにおいて、N原子からの根二乗平均振幅を仮定したが、イオン液体を構成するイオンはダイナミックにそのコンフォメーションを変えており、実際は更に大きい可能性が高い。これら、特に $\sin(sr)/(sr)$ 項の寄与が、高次の回折線が出ない原因と考えられる (Table 1 参照)。以上より、(1 1 1) 以上の高次の回折線の強度が非常に弱くなり、実験的には観測されないことが、アニオン及びカチオンが自由回転しCsCl型に配置しているモデルで確かめられた。

また、計算値を見ると「 $(h+k+l)=奇数$ 」の系列の回折線が「 $(h+k+l)=偶数$ 」の回折線に比べ弱い傾向にある。これは、以下のように解釈できる。

($h+k+l$)が偶数の場合:カチオンの寄与とアニオンの寄与の位相がそろう ($F(-) + F(+)$)。

($h+k+l$)が奇数の場合:カチオンの寄与とアニオンの寄与の位相が反転 ($F(-) - F(+)$)。

s が小さいところでは、 $F(-)$ も $F(+)$ も正の値を採る。(1 1 0) が「 $(h+k+l)=偶数$ 」、 $F(-) + F(+)$ として大きな値を採るのに対して、(1 0 0) が「 $(h+k+l)=奇数$ 」、 $F(-) - F(+)$ となり、小さな値となる。(1 0 0) が(1 1 0) に比べ、圧倒的に弱いのはこのためである。また、 s が大きくなるに連れ、各イオンの散乱振幅は中心原子と設定したN原子の散乱振幅の寄与が大きくなり、ほぼ同じ程度の値となる。これは、ちょうど、単一粒子のbcc格子の消滅則に相当する。このため、「 $(h+k+l)=奇数$ 」すなわち $F(-) -$

$F(+)$ 項の減衰は大きい。

これらの考察により、(1 1 1) 以上の高次の回折線の強度が非常に弱くなり、実験的には観測されないこと、および出現する (1 0 0) と (1 1 0) の強度の特徴が、各イオンが自由回転している CsCl 型モデルで確かめられた。

さらに、実験で観測されている (1 0 0) と (1 1 0) の強度について、定量的に議論する。

Table 1 に示すように、(1 0 0) と (1 1 0) の強度比は自由回転の CsCl モデルでよく再現されている。(2 1 0) が、計算値では有意な値を持つが、このことを含めて以下に考察する。

3.2 節の仮定(3)で、炭素及び水素の散乱振幅をまとめてメチル基の散乱振幅として取り扱ったが、この経緯と妥当性について議論する。当初、水素原子の寄与を無視したモデルで計算を行ったが、(1 0 0) と (1 1 0) の強度比が説明できなかった。(1 0 0) と (1 1 0) の s の領域では、水素の原子散乱因子の s に対する減衰も意外に小さく、また、カチオン中の水素の数も多く無視することはできない。また、メチル基の回転運動も激しいことが知られているので、個別に水素の位置を割り当てるのではなく、メチル基として、炭素と水素をひとまとめにして考えることが妥当と考え、式(14)の原子団散乱振幅を用いることとした。この設定で、(1 0 0) と (1 1 0) の強度比の定量的な説明にも成功した。3.2 節の仮定(3)の取り扱いには構造化学的にも矛盾はなく、本物質の構造解析において適切であると考えられる。

3.2 節の仮定(1) および(2)の妥当性を考察するために、構造モデルに以下の事柄を検討しなければならない。

- (a) イオンの採りうる立体配座の多様性。
- (b) 回転中心を N 原子としていること。
- (c) アニオン、カチオンとも回転中心の N 原子は、中性 N の原子散乱因子を用いていること。
- (d) 熱振動などが原因として起こる減衰因子の見積もり。

(a) について考察する。イオン液体を構成するイオンは一般的に flexible で、様々なコンフォメーションをとり、それらを容易に行き来する。特に、相変化とコンフォメーションの変化は連動している。まさに、これらがイオン液体をイオン液体たらしめている特徴である。扱っている [FSA]⁻ は cisoid 及び transoid の安定構造及びその中間状態が考えられる。また [N₁₁₁₂]⁺ については、エチル基の末端メチル基の回転が考えられる。散乱強度のシミュレーションでは、最も安定なコンフォメーションについて N 原子からの距離を用いて $(\sin(sr)/(sr))$ 項を計算した。しかし、各原子と N 原子の距離は、どのようなコンフォメーションをとっていても同じである。すなわち、N 原子を中心原子すなわち回転中心と仮定する限り、イオンのコンフォメーションの多様性は、散乱振幅には影響を及ぼさない。

(b) については、計算結果への影響が考えられる。第一に、N 原子を回転中心として設定していることである。回転中心としたことにより散乱振幅への N 原子の寄与は N の原子散乱因子そのものである。もし、各イオンの重心を回転中心とした場合、振幅の s 増大に伴う減衰はもっと大きくなる。アニオン、カチオンの両方において、重心と N 原子のズレを最大 0.2 Å 程度ずれていると

して、N 原子の散乱振幅の減衰因子として計算を試みた。3.2 節の仮定を基にした計算結果と比べてみると、(1 0 0) と (1 1 0) の強度比については大きな差はなく、(2 1 0) を含めた高次の回折強度は小さくなる傾向を示した。このことは、高次の回折強度が、Table 1 に示した値よりも更に弱くなる可能性を示している。

次は、(c) についてである。アニオン、カチオンの N 原子の電子構造は明らかではないが、最大の場合として、N⁻ と N⁺ が見積もられる。N⁻ と N⁺ についての原子散乱因子 s は調べた限りでは見つからなかったため、N⁻ として O 原子、N⁺ として C 原子の原子散乱因子 s を代用して強度計算を行った。その結果、(1 0 0) と (1 1 0) の強度比については 3.2 節の仮定の計算結果と大きな差はなかったが、(2 1 0) と (1 1 0) の強度比は、3.2 節の仮定の計算結果(3%)に比べ、

$$I_{\text{calc}}(2\ 1\ 0)/I_{\text{calc}}(1\ 1\ 0) < 0.01$$

となった。 s の小さな領域の (1 0 0) や (1 1 0) では、S(イオウ) や多くの C や H の寄与が大きく N の影響は少ないが、 s が大きくなるにつれ、(2 1 0) では、N 上の電子分布が目に見える形で働くと思われる。

(d) について考察する。熱振動を原因とする減衰因子として free ion の常識的な値(根二乗平均振幅)を用いた。イオン液体を構成するイオンは、前述したように、コンフォメーションをドラスティックにかつ容易に変化させる。このため、計算に用いた値よりは、この減衰項が遥かに大きく作用することが予想される。 s が大きくなるにつれ、 $(\exp(-\Delta r_{ij}^2 s^2/2))$ として働くので、(1 0 0) や (1 1 0) の比にはほとんど影響はないが、(2 1 0) を始めとする高次項には大きな影響がある。

以上、3.2 節の仮定から外れた可能性を調べたが、(1) は強度比の概要に影響を及ぼさず、(2)~(4) の可能性は、(1 0 0) や (1 1 0) の比にはほぼそのまま、(2 1 0) の (1 1 0) に対する強度比を小さくするように働く。すなわち、構造モデルは、3.2 節の仮定で示したモデルが適切で、それでは十分説明できない細かな補正を加えることにより、(2 1 0) の消失を説明できると考える。

また、散乱強度の観点からも、[FSA]⁻ アニオンと [N₁₁₁₂]⁺ カチオンは、独立に回転もしくは方向の乱れにより球対称を保って CsCl 型で配置していることを強く支持していると結論される。

このような形で、柔粘性イオン結晶はもとより IPC の逆格子点での強度解析は初めての試みと思われる。

おわりに

04

[N₁₁₁₂][FSA]⁻ を例²⁶⁾として取り上げ、IPC の構造解析の特徴や、難しさを解説した。構造を議論する場合、出発点は粉末 X 線回折データである。これまでは、Bravais lattice の決定にとどまっていたが、分子やイオンが置かれる位置の site symmetry を議論することにより、そのダイナミクスについての情報が得られる場

合もある。今回は、球対称の自由回転であったが、ある特定の軸回りの回転や、平衡位置を中心とした大きな秤動運動などの可能性も議論できる²⁷⁾。また、球対称自由回転の系に限られるが、比較的簡単に散乱強度データを計算することができる。IPCの構造解析が進むことにより、それらの機能と結びつけた議論が進むことを願っている。

参考文献

1. J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 965-967.
2. D. R. MacFarlane, J. Huang, and M. Forsyth. Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries. *Nature*. 1999, 402, 792-794.
3. J. Timmermans. Un nouvel état mésomorphe les cristaux organiques plastiques. *J. Chim. Phys.* 1938, 35, 331-344.
4. J. Timmermans. Plastic crystals: A historical review. *J. Phys. Chem. Solids*. 1961, 18, 1, 1-8.
5. J. Timmermans and Dunning. "plastic crystals" 国際会議, 1961.
6. I. Nitta. On the orientational and rotational disorder in molecular crystals. *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd. 1959, 112, 234-254.
7. W. J. Dunning. Crystallographic studies of plastic crystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 1961, 18, 1, 21-27.
8. 関集三. 結晶の相転移. 結晶学会誌. 1962, 4, 3, 2 - 16
菅宏, 関集三. 化学と工業. 日本化学会. 1962, 15, 10.
9. L. A. K. Sravery. Phase Transitions in Plastic Crystals. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1962, 13, 351 - 368.
10. 新中康弘. 高度に分子配向の乱れた結晶. 日本結晶学会誌. 1982, 24, 122-131.
11. D. R. MacFarlane, P. Meakin, M. Forsyth, et al. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 20, 4164-4170.
12. J. M. Pringle, P. C. Howlett, M. Forsyth, et al. Organic ionic plastic crystals: recent advances. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 2056-2062.
13. L. Jin, K. M. Naim, J. M. Pringle, et al. Structure and Transport Properties of a Plastic Crystal Ion Conductor: Diethyl(methyl)(isobutyl)phosphonium Hexafluorophosphate. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 23, 9688-9697.
14. J. M. Pringle. Recent progress in the development and use of organic ionic plastic crystal electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 1339-1351.
15. L. Jin, S. deLeeuw, Maria Forsyth, et al. Molecular insights: structure and dynamics of a Li ion doped organic ionic plastic crystal. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 19570-19574.
16. L. Jin, K. M. Naim, J. M. Pringle, et al. Conformational Dynamics in an Organic Ionic Plastic Crystal. *J. Phys. Chem. B* 2017, 121, 21, 5439-5446.
17. Y. Zhou, X. Wang, P. C. Howlett, et al. N-ethyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide-electrospun polyvinylidene fluoride composite electrolytes: characterization and lithium cell studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 2225-2234.
18. L. Jin, P. C. Howlett, M. Forsyth, et al. An organic ionic plastic crystal electrolyte for rate capability and stability of ambient temperature lithium batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 3352-3361.
19. H. Yamada, Y. Miyachi, M. Y. Fujita, et al. Pyrrolidinium-based organic ionic plastic crystals: Relationship between side chain length and properties. *Electrochimica Acta*, 2019, 303, 293-298.
20. D. Al-Masri, R. Yunis, A. F. Hollenkamp, J. M. Pringle. Designing Solid-State Electrolytes through the Structural Modification of a High-Performing Ionic Liquid. *ChemElectroChem* 2020, 7, 19, 4118-4123.
21. D. R. MacFarlane and M. Forsyth. Plastic Crystal Electrolyte Materials: New Perspectives on Solid State Ionics. *Adv. Mater.* 2001, 13, 12-13, 957-966.
22. H. Zhu, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, et al. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes. 2019, 1, 1, 126-140.
23. J. Hwang, K. Matsumoto, C. Y. Chen, R. Hagiwara. Pseudo-solid-state electrolytes utilizing the ionic liquid family for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* 2021, 14, 5834-5863.
24. T. Matsubara, Bulletin of Institute for Chemical Research, Kyoto University, 41, 131 - 158 (1963). Original Paper; "X線" (日本結晶学会誌). 1949.
25. K. Nishikawa and K. Tohji. The intermolecular arrangement in the plastic crystal (phase Ia) of carbon tetrachloride studied by x-ray diffraction. *J. Chem. Phys.* 1981, 74, 5817.
26. K. Nishikawa, T. Yamada, T. Endo, et al. Formulation of Diffraction Intensity of Ionic Plastic Crystal and Its Application to Trimethylethylammonium Bis(fluorosulfonyl)amide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2021, 94, 2011-2018.
27. K. Nishikawa, K. Fujii, T. Yamada, M. Yoshizawa-Fujita, K. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.* (submitted).