

高圧下でのアンモニウム・ハライドの相転移のNMRによる研究*

上 田 庄 一**

NMR Studies of Phase Transitions in Ammonium Halides Under High Pressure

by

Shoichi UEDA

Nuclear magnetic resonance of Cl³⁵ and Br⁸¹ respectively in ammonium chloride and deuterated ammonium bromide have been studied under high pressures up to 6 kbars in the vicinity of the order-disorder transition. In ammonium chloride the order-disorder point has been decided more precisely, the sharpness of the transition decreases with increasing pressure. In the disordered phase, the increase of T₁ with increasing pressure is explained by the increase of activation energy E due to the lattice contraction.

1 序

Ammonium Halide はいろいろな相転移をすることが知られている。特に NH₄Cl の 242K での相転移は CsCl 構造での NH₄⁺ion の方位の order-disorder 転移であることが知られている。NH₄⁺ion の最も安定な配置は水素原子が最近接 Cl⁻ion の方を向いた配置である。四面体 NH₄⁺ion のとりうる方位は第 1 図の様に二つある。転移点以下では結晶は NH₄⁺ion の方位が互いに平行になって order している。転移点の上では二つの NH₄⁺ion の方位に関して無秩序である。NH₄Br では 235K, ND₄Br では 215K の相転移は結晶構造が tetragonal から CsCl 構造に変化し、転移点の下では NH₄⁺ion の方位は互いに反平行である。転移点の上では NH₄Cl と同じ様に無秩序である。order phase, disorder phase とも NH₄⁺ion は平衡点のまわりで振動している。potential barrier 4~6K cal/mol の高度のさまたげられた回転運動もする。

これらの物質に圧力を加えることによる相転移の様子即ち圧力による転移温度の変化は巨視的な立場から調べられている。Stevenson¹⁾ は NH₄Cl, NH₄Br, ND₄Br などに対する相図を piston displacement technique を使って求めている。

NMR を使って微視的にこれらの物質の相転移について研究がなされている^{2), 3), 4), 5), 6)}。プロトンの NMR によると order phase の高温側では等価な向きの間の Ammonium ion の reorientational motion は intra ionic な双極子相互作用を平均するに十分なくらい速い。プロトンの NMR の線形は interionic な相互作用によって決る。従ってこの場合プロトンの線形は order-disorder の転移

* 1 部は Short note として J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 927 に報告されている

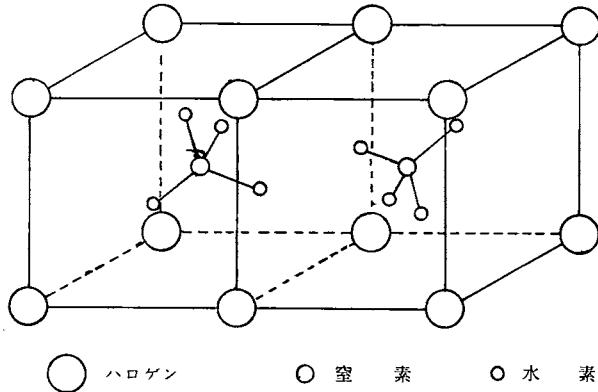
**電子工学科

のところで変わらない。order Phase のずっと低温側では reorientational motion がゆっくりとなり、 NH_4^+ ion の rigid configuration に対応する線が観測される。

ハロゲン核のNMRでは order-disorder の転移点で T_1 、線形の顕著な変化が考えられる。 NH_4Br , ND_4Br では転移点の高温側では立方対称のため格子欠かん以外に時間によらない四重極子相互作用はない。低温側では相の tetragonal な性質から静的な四重極子相互作用のため NMR の線の分離がおこる。多結晶の場合はこのため線幅

が広がって線は観測されない。 T_1 が時間的に変化する四重極子相互作用によって主に決るとすると転移点でハロゲン核に関する最近接する NH_4^+ ion の配置が時間的に変るため T_1 は転移点で顕著に変る。 NH_4Cl では転移点の前後で立方対称であるため T_1 のみが変化する。もちろん T_1 が線幅に効いている時は転移点で線幅は変る。

本論文では NH_4Cl , ND_4Br の order-disorder の転移の 7000 気圧までの圧力下での様子を NMR で調べた結果を報告する。



第1図 CsCl 相でのアンモニウム・ハライドの結晶構造と NH_4^+ イオンの方位

2 Ammonium Halide におけるスピン格子緩和時間 T_1

ここでは Ammonium Halide における核のスピン格子緩和時間について述べる⁶⁾。

緩和を現象論的にとりあつかう。先ず次の仮定をする。

1 Ammonium Halide ではハロゲン核の四重極子相互作用は隣接の NH_4^+ ion の配置によって違うとする。そしてハロゲン核の四重極子相互作用は隣接するすべての NH_4^+ ion からの相互作用の和であるとする。

2 等価な向きの間の NH_4^+ ion の reorientational motion は step wise におこるとする。

3 NH_4^+ ion の reorientation は互いに独立であるとする。

4 s を長距離秩序パラメタとすると NH_4^+ ion がとりうる二つの向きの一方にある確率 p は $(1+s)/2$ 他方にある確率 $1-p$ は $(1-s)/2$ である。

この仮定からスピン格子緩和時間 T_1 を計算する。 T_1 への寄与は四重極子相互作用以外に双極子相互作用が考えられる。今の場合 T_1 がかなり短いため磁気的相互作用の寄与は無視する。

四重極子相互作用のマトリックス・エレメント G は

$$(m|G|m \pm 1) = \pm \frac{\sqrt{6}}{2} A (2m \pm 1) [(I \pm m + 1)(I \mp m)]^{1/2} (\nabla E_{\pm 1}) \quad (1)$$

$$(m|G|m \pm 2) = \frac{\sqrt{6}}{2} A [(I \mp m)(I \mp m - 1)(I \pm m + 1)(I \pm m + 2)]^{1/2} (\nabla E_{\pm 2}) \quad (2)$$

で与えられる。ここで

$$A = eQ/[2I(I-1)] \quad (3)$$

$$(\nabla E_{\pm 1}) = \pm (\sqrt{6}/6) \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} \pm i \frac{\partial E_y}{\partial z} \right) \quad (4)$$

$$(\nabla E_{\pm 2}) = -\frac{\sqrt{6}}{12} \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} - \frac{\partial E_y}{\partial y} \pm 2i \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) \quad (5)$$

である。 Q は四重極子モーメントであり E_x, E_y, E_z は核での電場の成分である。

$(\nabla E_{\pm 1}), (\nabla E_{\pm 2})$ の相関関数をそれぞれ $K_1(\tau), K_2(\tau)$ とする。

$$K_1(\tau) = \langle \nabla E_{\pm 1}(t) \rangle \langle \nabla E_{\pm 1}(t+\tau) \rangle_{av} \quad (6)$$

$$K_2(\tau) = \langle \nabla E_{\pm 2}(t) \rangle \langle \nabla E_{\pm 2}(t+\tau) \rangle_{av} \quad (7)$$

$K_1(\tau), K_2(\tau)$ の周波数 ν でのフーリエ成分を $J_1(\nu), J_2(\nu)$ とする。遷移確率はスピーン $\frac{3}{2}$ の場合次式で与えられる。

$$W_{\frac{1}{2}\leftarrow\rightarrow\frac{1}{2}} = W_{-\frac{1}{2}\leftarrow\rightarrow-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} (eQ)^2 J_1(\nu_0) \quad (8)$$

$$W = \frac{1}{2} W_{\frac{1}{2}\leftarrow\rightarrow\frac{1}{2}} W_{-\frac{1}{2}\leftarrow\rightarrow-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} (eQ)^2 J_2(2\nu_0) \quad (9)$$

$$W_{\frac{1}{2}\leftarrow\rightarrow-\frac{1}{2}} = 0 \quad (10)$$

簡単のために $J_1(\nu_0) = J_2(2\nu_0)$ と仮定すると T_1 は

$$T_1 = \frac{1}{2} W \quad (11)$$

W は(8), (9)式の右辺で与えられる遷移確率である。

次に $(\nabla E_{\pm 1}), (\nabla E_{\pm 2})$ の相関関数を求める。 $(\nabla E_{\pm 1}), (\nabla E_{\pm 2})$ の瞬時値を F_1, F_2 とすると

$$\langle F_i * (0) F_i(t) \rangle_{av} = 4p(1-p) \langle F_i * F_i \rangle \exp\{-12(W_{uf} + W_{fu})t\} \quad (12)$$

を得る。 W_{fu}, W_{uf} は二つある配置のそれぞれ一方から他方へ、他方から一方へ行く確率である。

ハロゲンと窒素を結ぶ線に水素がある時とない時の四重極子相互作用のエネルギーの差を $\hbar\nu_q$ とする。 $\langle F_i * F_i \rangle$ は次式のようになる。

$$\langle F_1 * F_1 \rangle = \frac{1}{6} \pi^2 \nu_q^2 (\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4) \quad (13)$$

$$\langle F_2 * F_2 \rangle = \frac{1}{24} \pi^2 \nu_q^2 [3 - (\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4)] \quad (14)$$

α, β, γ は静磁場と立方軸との間の方向余弦である。これを用いて遷移確率を求める

$$W_1 = \frac{2}{3} \pi^2 \nu_q^2 (\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4) p(1-p) [\tau_q / (1 + \omega^2 \tau_q^2)] \quad (15)$$

$$W_2 = \frac{1}{6} \pi^2 \nu_q^2 [3 - (\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4)] p(1-p) [\tau_q / (1 + 4\omega^2 \tau_q^2)] \quad (16)$$

で与えられる。 τ_q は四重極子緩和の相関時間である。

$$\tau_q = \frac{1}{12(W_{fu} + W_{uf})} \quad (17)$$

結晶が粉末である場合、(15)、(16)の平均をとると

$$W_1 = W_2 = W = \frac{2\pi^2}{5} \nu_Q^2 \tau_Q p (1-p) \quad (18)$$

となる。従って粉末の場合 T_1 は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{5} \pi^2 \nu_Q^2 \tau_Q p (1-p) \quad (19)$$

となる。

3 実験

ここではこの研究に使われた装置及び実験方法について述べる。

NMR スペクトロメータ。 NMR の測定はマージナル発振器を検出器として用いた。rf 発振器の同調コイルにおかれれた核スピンを含む試料は共鳴したとき rf エネルギーを吸収して負荷を増加させる。負荷が増加すると発振レベルが下がる。このレベルの変化を検波して出て来た信号を狭帯域增幅器、位相敏感検波器を通して雑音をふるいにかけペン書きレコーダーに微分曲線を書かせる。詳しい文献があるので改良した点だけを記すと、高圧容器内の実験ではコイルの大きさが制限され、コイルの Q が低下する。それに圧力と温度をパラメタにするため一回の実験が長時間にわたる。それ故装置の感度、信頼性の良いことが必要である。rf unit は Pound-Watkins 型のものを改良したもの用いた。狭帯域增幅器及位相敏感検出器は在来の真空管式のものからトランジスタを使用したものにつくりかえ、すべて電池で動かすることでハムやその他の雑音を少なくした。

高圧装置 この装置のブロックダイヤグラムは第2図のようである。図の左側の磁極の間に NMR 測定用高圧容器があり、右側の圧力增幅器で高圧をつくりステンレスパイプで圧力を伝える。

(1) NMR 測定用高圧容器は住友 Cu—Be25合金で作られ外径 50mm、内径 10mm である。このくらいの外径と内径との比で一万気圧の圧力まで容器は耐えることが出来る。

(2) 圧力增幅器はステンレススチールで作られている。下から 10トンの油圧ジャッキで押すことによって一万気圧までの圧力を発生させることが出来る。

(3) 圧力を伝える物質は石油ベンジンを用いた。

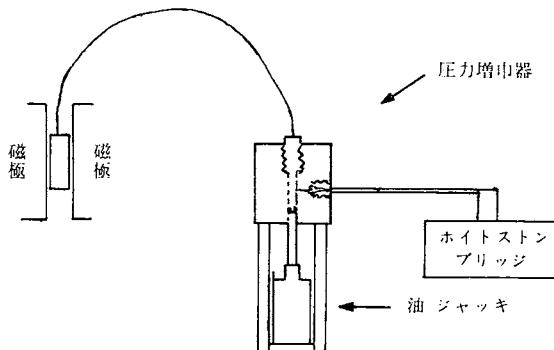
(4) 圧力を伝えるパイプは外径 0.125 インチ、内径 0.024 インチで米 Harwood 社製である。

(5) 圧力の測定はマンガニン線の抵抗の圧力による変化をホイトストンブリッジで測定することによってなされた。圧力の較正は 0°C での水銀に圧力をかけた時の凝固点 7.56Kbar で行なった。

(6) 高圧容器内で NMR 測定用コイルの大きさは直径 5 mm である。

(7) 圧力の測定の誤差は ± 100 気圧程度である。

温度コントロール温度変化は高圧容器をエチルアルコールの液につけてこの液の中に銅のパイプ



第2図 高圧システム

を通してパイプの中に液体窒素で冷却した窒素ガスを流して行なった。

温度制御は電子回路を用いて窒素ガスを電磁バルブでオン・オフして行なった。温度制御の精度は±1度以内である。温度は較正された熱電対で測定した。

試 料 NH_4Cl は市販の特級品を用いた。 ND_4Br はスイスチバ社の製品を使用した。 NH_4Cl では単結晶を用いた。単結晶は5~20%の尿素を加えた水溶液から蒸発法で作った。約8mm角の単結晶ができ、同じ方向にはり合せて5mmの円筒形にけずって試料とした。 ND_4Br は直径5mmの円筒形に加圧成型したものを用いた。いずれも試料の大きさは直径5mm、長さ20mmである。

4 実験結果と考察

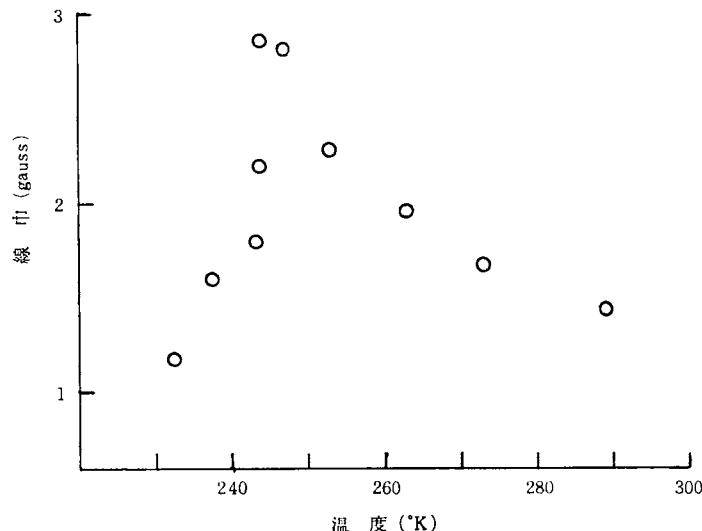
(1) 線 幅

常圧での NH_4Cl の Cl^{35} の NMR の線幅（ここでは線幅は微分曲線の最大から最小までの幅で定義される。）の温度変化は第3図のようである。温度が下がるに従って幅は次第に広くなり λ 点を通り過ぎると急に狭くなる。双極子相互作用による幅の温度変化はいまの温度範囲では非常に小さいから線幅の広くなる原因は非常に短かい T_1 によると考えられる。

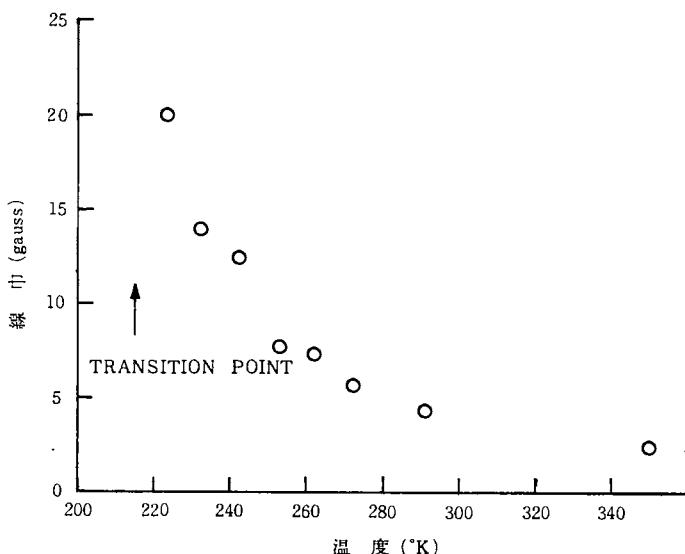
ND_4Br では Br^{81} の NMR の線幅は第4図のように λ 点の上では塩素と同じ傾向を示す。常圧では λ 点以下の温度では線は観測されない。これはこの相が tetragonal であるため四重極子相互作用のため線幅が広がって見えなくなるためである。

(2) スピン格子緩和時間

幅の増加分を短かい T_1 による life time broadening と考えると幅の増加分から T_1 を計算することができる。こうして求めた T_1 は第1表のようになる。もし NH_4^+ ion の reorientational motion がハロゲン核の時間的に変化する四重極子



第3図 1 atm. での NH_4Cl の Cl^{35} の NMR の線巾



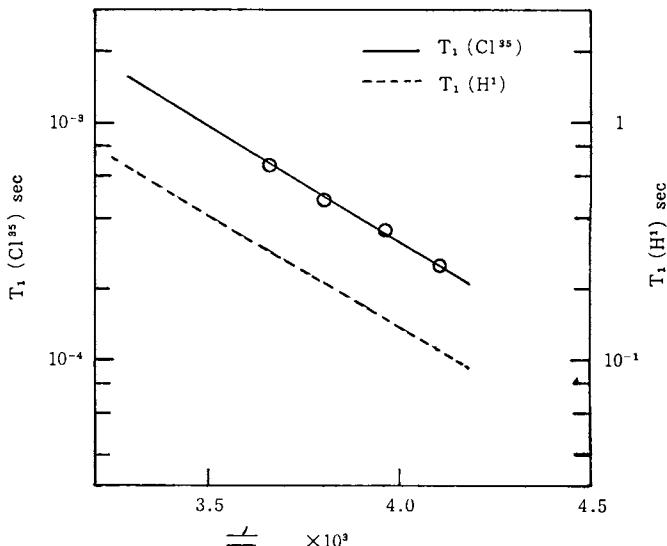
第4図 1 atm. での ND_4Br の Br^{81} の NMR の線巾

相互作用の原因であれば $1/T$ に対する $\log T_1$ のプロットはプロトンの T_1 の場合と同じ勾配を示すはずである。第5図はそのプロットである。直線にのっている。IIで述べたようにこの直線の勾配から potential barrier の高さが求められる。いまの場合それは 4.3Kcal/mol でプロトンの測定値 4.2Kcal/mol と一致する³⁾。

λ 点以下では急に長くなる。これは NH_4^+ ion の並び方が整列してくるため四重極子相互作用の時間的変化する部分が小さくなっていくからである。このことから次に述べるように order parameter を評価することができる。

第1表 NH_4Cl の Cl^{35} の T_1 の値

温 度	T_1
273°K	6.6×10^{-4} sec
263°K	4.7×10^{-4}
253°K	3.1×10^{-4}
243°K	2.4×10^{-4}



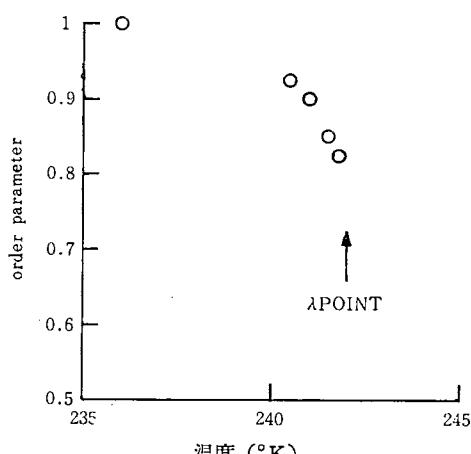
第5図 NH_4Cl の Cl^{35} の T_1 , $T_1(\text{H}^1)$ は参考文献3)による

(3) Order Parameter

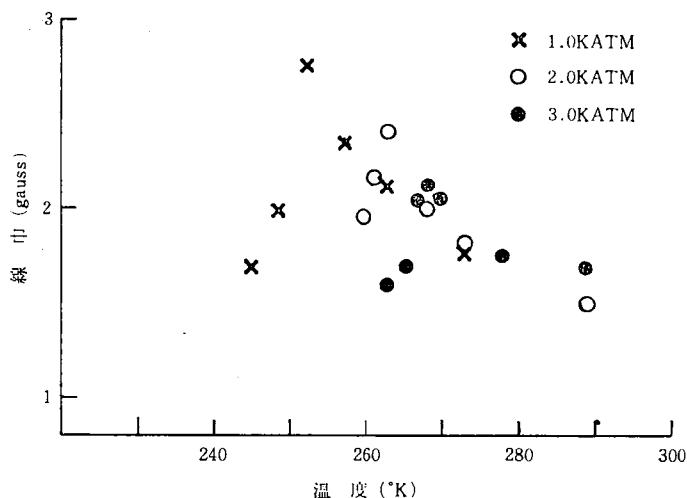
すでにIIで述べた議論から T_1 の增加分は NH_4^+ ion の方位の整列の割合の増加による factor p ($1-p$) からおこる。プロトンの T_1 測定による λ 点以下の温度での E を用いて p を計算すると order parameter p の温度変化は第6図のようになる。 p は温度の減少とともに急に増加する。結晶が λ 点以下でこのように整列していく様子は他のいろいろな方法で測定した結果とよく一致する⁷⁾。

(4) 静水圧を加えたときの結果

NH_4Cl に圧力をいろいろ変えて線幅の温度変化を調べると第7図のようになる。線幅が急に変るところが λ 転移点である。これから転移温度がわかる。圧力に対する転移温度をプロットすると第8図のようになる。これは piston displacement technique による Stevenson のデータ¹⁾とよく一致する。しかしいまのように NMR で測定した方が精度が良い。又第7図から圧力が高くなるに従って転移のするどさはゆるくなる。



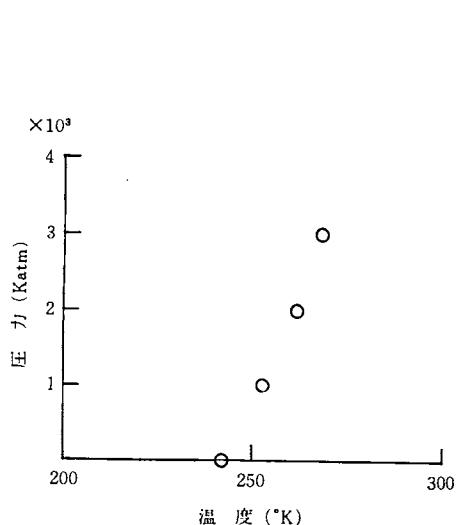
第6図 NH_4Cl の 1 atm での order Parameter の温度変化



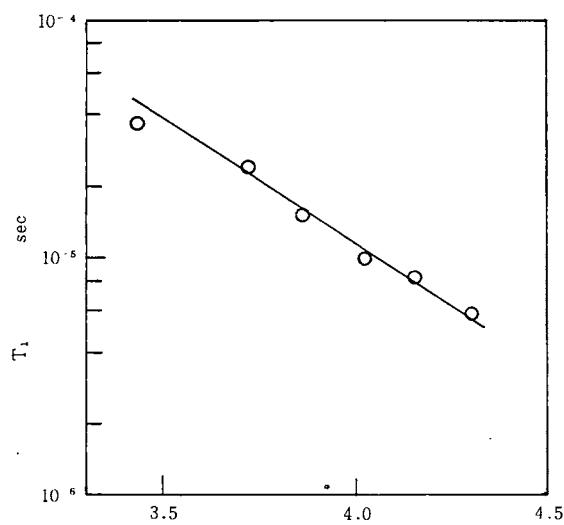
第7図 NH_4Cl の Cl^{35} の NMR の線巾の温度
と圧力による変化

(5) 常圧での Br^{81} の T_1

Chloride の時と同じように双極子相互作用による幅を引いた幅が T_1 による寄与であるとして T_1 を求め $\log T_1$ を温度の逆数に対してプロットすると第9図のような直線が得られる。この直線の勾配は ND_4^+ ion の reorientational motion の活性化エネルギーに対応する。いま勾配から求めると 4.2Kcal/mol である。これはD核の T_1 の測定から得られた 3.6Kcal/mol にかなり近い値である。



第8図 NMR で決定した NH_4Cl の相図



第9図 1 atm. での ND_4Br の Br^{81} の T_1

(6) ND_4Br に静水圧を加えた時の結果

相図によると約 800 気圧以上の圧力のもとでは tetragonal な相はなくなる。これ以上の圧力のもとでは高温側では Cubic で disorder, 低温側では Cubic で order phase が存在する。

さて第10図は 1.0K 気圧, 2.7K 気圧, 5.3K 気圧での線幅の温度変化の様子である。圧力の小さいところでは温度が低くなるに従って幅が広がり、さらに低くなると幅が広がりすぎて観測できなくなる。転移点をすぎると現われ、今度は温度が低くなるに従って狭くなる。5.3K 気圧では全温度範囲で線を観測することができる。

ND_4Br の order-disorder の転移点の圧力による変化をプロットすると第11図のようになる。Stevenson の結果より10度ぐらい高温側にずれている。

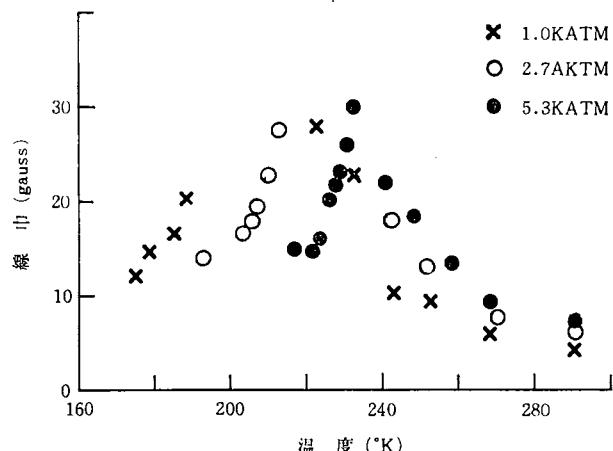
5.3K 気圧でのデータから NH_4Cl の時と同様に order parameter を計算すると第12図のようになる。転移点下狭い温度範囲で整列することができます。

(7) 温度を一定にして圧力を加えた時の線幅の広がり

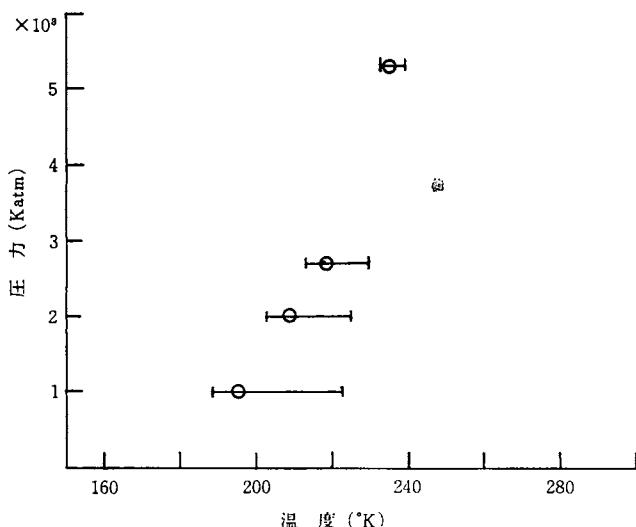
転移点の上で温度を一定にして圧力を加えていくと線幅は広くなる。圧力による体積変化は小さいから双極子相互作用はほとんど変化しないであろう。この広がりは T_1 が圧力を加えたことによって短かくなつたためであると考える。幅の変化から 273°K での T_1 の圧力を加えた時の様子を求める第2表のようである。

第2表 NH_4Cl , ND_4Br の Cl^{35} , Br^{81} の T_1 の 1atm, 2katm, 4katm における値

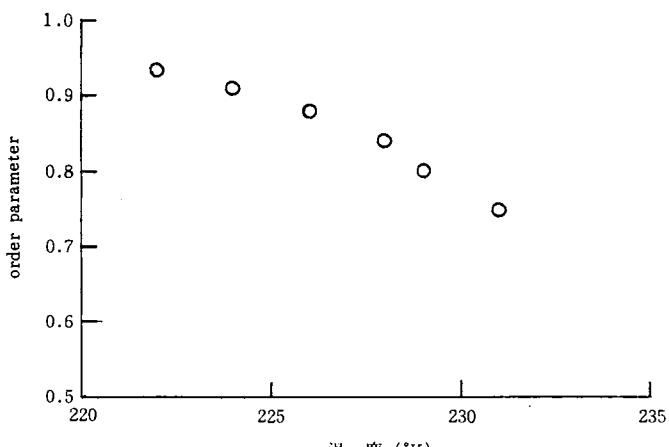
	1atm.	2katm.	4katm.
$T_1(\text{Cl}^{35})$	6.6×10^{-4} sec		5.4×10^{-4}
$T_1(\text{Br}^{81})$	4.1×10^{-5}	3.3×10^{-5}	3.0×10^{-5}



第10図 ND_4Br の Br^{81} の NMR の線巾の温度と圧力による変化



第11図 NMR による HD_4BR の相図



第12図 5.3Ratm. での ND_4Br の order Parameter

NH_4^+ ion のかどに $e/4$ の電荷があるとして Nagamiya の理論を使って Pake らは potential barrier を計算したがそれによると

$$E = 46.8 \left(\frac{e}{4} \right)^2 \frac{r^4}{d^5} \quad (20)$$

である。 r は N—H の長さ、 d は単位胞の長さである。

これから圧力変化は次のようにして説明される。圧力を加えても r はほとんど変わらず d が変ると考えられる。2500 気圧での体積変化率 $-\Delta V/V_0$ は 0.015 であるから d の変化は 0.5% である。これから

$$\frac{\Delta E}{E} = 5 \frac{\Delta d}{d} = 0.025 \quad (21)$$

となり、 T_1 は

$$T_1 = a \cdot e^{-E/R T} \quad (22)$$

で与えられる。一気圧での E/R は 2110K であるから 2500 気圧での E/R は 2163K と計算される。これから 2500 気圧での T_1 が、一気圧の時と比較して 20% 短くなることが期待される。これによって実験事実を説明することができる。

5 ま と め

NH_4Cl では大気圧下での order parameter を詳しく調べ λ 点下狭い温度範囲で NH_4^+ ion が整列することがわかった。 NH_4Cl で高圧下での λ 点を精確に決定した。 ND_4Br では高圧下での order-disorder の様子を調べ、order parameter を決めこれも狭い温度範囲で order することがわかった。又高圧下での転移点を決めた。disorder phase で温度を一定にして圧力をかけた 時線幅が広がるが体積が減少するため potential barrier が増加することにより説明できた。

本研究について御指導して下さった大阪大学伊藤順吉教授に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) R. Stevenson, J. Chem. Phys. **34** 1757 ('67)
- 2) H. S. Gutowsky, G. E. Pake, R. Bersohn, J. Chem. Phys. **22** 643 ('54)
- 3) D. E. Woessner, B. S. Snowden, Jr. J. Phys. Chem. **71** 952 ('67)
- 4) D. E. Woessner, B. S. Snowden, Jr. J. Chem. Phys. **47** 378 ('67)
- 5) D. E. Woessner, B. S. Snowden, Jr. J. Chem. Phys. **47** 2361 ('67)
- 6) J. Itoh, Y. Yamagata, J. Phys. Soc. Jap. **17** 481 ('62)
- 7) C. W. Garland, N. E. Schumaker, J. Phys. Chem. Solids **28** 799 ('68)

(昭和48年5月19日受理)