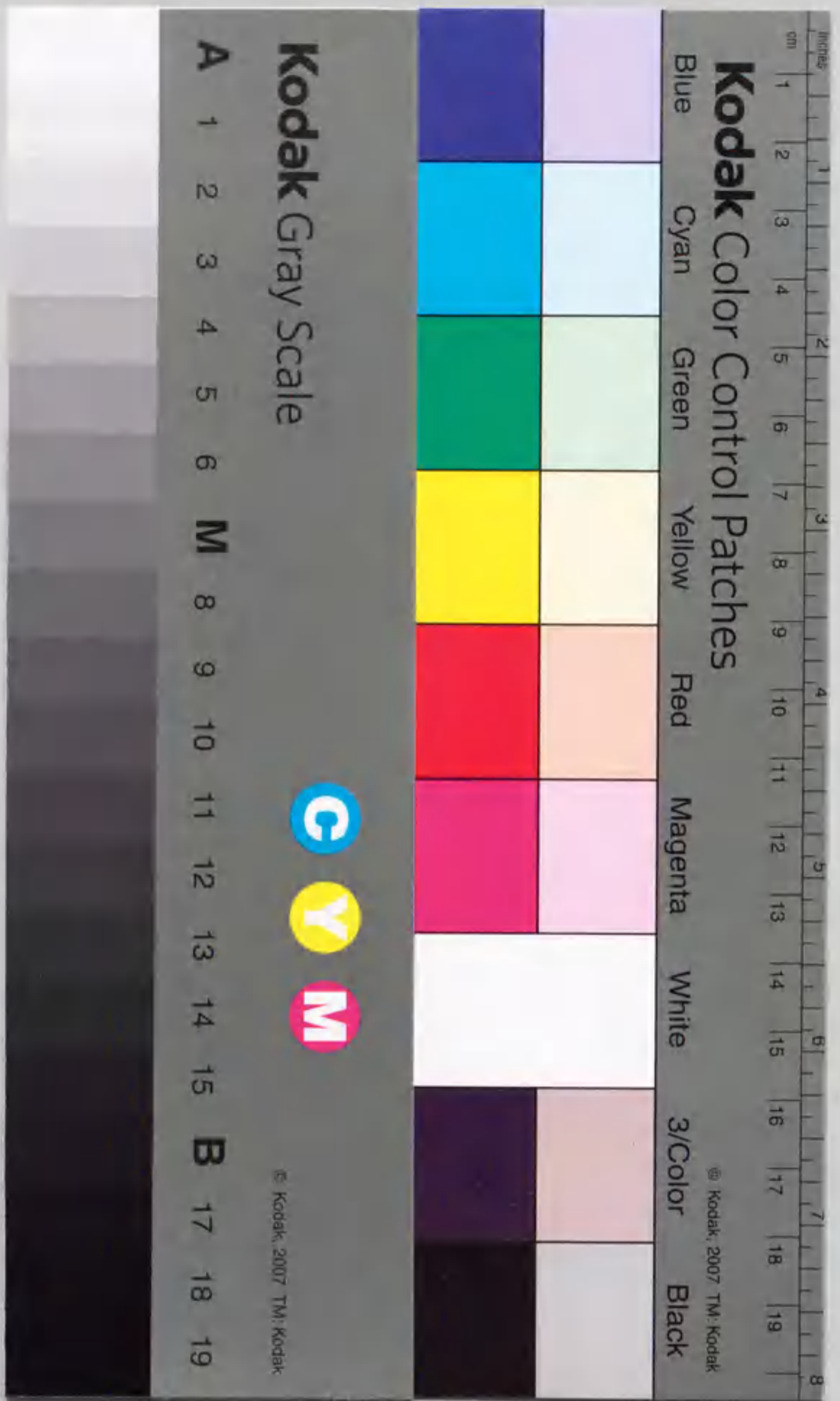


固体臭化メチルアンモニウム及び
ハロゲン化アンモニウムの
高温における分子運動

丹波正幸



報告番号 甲第 2564 号

①

固体臭化メチルアンモニウム
及び
ハロゲン化アンモニウムの
高温における分子運動

量子化学研究室

丹 所 正 孝

目次	ページ
1. 緒言	5
2. 実験	13
2.1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	13
2.1.1 試料の調整	13
2.1.2 融点測定	14
2.1.3 示差熱分析 (DTA)	15
2.1.4 示差走査カロリメトリー (DSC)	17
2.1.5 ^1H NMR の吸収線	18
2.1.6 ^1H NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1), 回転系におけるスピン-格子緩和時間 ($T_{1\rho}$) およびスピン-スピン緩和時間 (T_2)	20
2.1.7 粉末法 X 線回折の測定 (I 相)	25
2.1.8 電気伝導度の測定	27
2.2 NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	28
2.2.1 試料の調整	28
2.2.2 ^1H NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1), 回転系におけるスピン-格子緩和時間 ($T_{1\rho}$) およびスピン-スピン緩和時間 (T_2)	29

3. 結果	5 4
3.1 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$	5 4
3.1.1 融点測定	5 4
3.1.2 示差熱分析 (DTA)	5 5
3.1.3 示差走査カロリメトリー (DSC)	5 7
3.1.4 粉末法 X 線回折の測定	5 8
3.1.5 ^1H NMR の吸収線の二次モーメント (M_2) の測定	5 9
3.1.6 ^1H NMR の T_1 , $T_1\rho$ および T_2 の測定	6 0
3.1.7 電気伝導度 (σ) の測定	6 2
3.2 NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	6 3
3.2.1 NH_4Cl の ^1H NMR の T_1 , $T_1\rho$ および T_2 の測定	6 3
3.2.2 NH_4Br の ^1H NMR の T_1 , $T_1\rho$ および T_2 の測定	6 5

4. 考察	86
4.1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	86
4.1.1 相転移	86
4.1.2 I相における結晶の融解速度	89
4.1.3 II相における結晶の融解速度	91
4.1.4 II相における CH_3NH_3^+ イオンの運動	93
4.1.5 I相における CH_3NH_3^+ イオンの運動	98
4.1.6 I相の融解エントロピー (ΔS)	104
4.1.7 II相からI相への相転移における エントロピー変化 (ΔS)	106
4.1.8 他のメチルアンモニウム化合物における イオンの運動との比較	108
4.2 NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	110
4.2.1 I相における NH_4^+ イオンの運動	110
4.2.2 II相における NH_4^+ イオンの運動	114
4.2.3 NH_4Cl のI相とII相における NH_4^+ イオン の拡散の比較	116
4.2.4 I相における NH_4^+ イオンの拡散機構	118
4.2.5 II相における NH_4^+ イオンの拡散機構	120
4.2.6 I相とII相におけるイオンの拡散機構の比較	121
4.3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) の イオン拡散相の比較	125

謝 辭 1 4 8

R e f e r e n c e s 1 4 9

副 論 文 1 5 5

1 . 緒 言

物質の三態である固体・液体・気体のうち、固体と液体の性質を部分的に持つ固液中間相の存在が、多くの化合物について報告されている [1-5]。これまでに明らかにされた固液中間相としては、液晶 [1] や柔粘性結晶 [2-5] などがある。

液晶は Reinitzer によって、安息香酸コレステリルにおいて発見され [1]、それ以降、鎖状分子を中心に、多種類の例が見出されている [6, 7]。通常の液体では、構成分子の回転運動の結果、時間平均すると分子の異方性が消え、空間的に一様で等方的となるのに対し、液晶では、分子の異方性が、全体としても残り、空間的に異方的になっている。よく知られているものとしては、分子の重心の位置が三次元的に乱れているネマチック液晶 [8] や、二次元的に乱れているスメクチック液晶 [9] などがある。

液晶のこのような空間的な液体性に対し、柔粘性結晶は、結晶でありながら柔らかく粘性を示す、という巨視的な性質によって定義され、微視的には、結晶構造を持つと同時に、構成分子の激しい並進的自己拡散運動と重心まわりの回転運動が生じていることが知られている。

この柔粘性結晶は、Timmermans によって、主として分子性有機化合物結晶について初めて指摘された [2]。この種の結晶は、有機物としては、比較的融点が高く、融点直下での蒸気圧が高い。また、融解のエントロピーが、通常の固体のそれにくらべ小さいという特徴を持っている。これまでに分子性の柔粘性結晶としては、アダマンタン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチルエタンなどが知られている [10]。これらの結晶中では、分子が等方的な回転運動をしていると同時に、並

進的自己拡散をしていることが知られている [11]。

また、イオン性結晶においても、分子性結晶における柔粘性結晶に対応する相が見出されている (NH_4NO_3 [5], $(\text{CH}_3)_4\text{N}\text{SCN}$ [12], TlNO_2 [13], $\text{K}[\text{HF}_2]$ [14], HCOOCs [15])。これらの相の多くは、立方晶となっている。それは、結晶中でのイオンの回転運動が十分速いため、時間平均すると、イオンの複雑な構造は見え、例えば HF_2^- イオンのような棒状イオンでさえも、球対称になってしまうためである。また、同時に、イオンの自己拡散も起きている。

近年、メチルアンモニウム塩の多くも、上のような特殊な結晶相を持つことが明らかになった ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$ [16], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ [17], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClO}_4$ [18])。これらのメチルアンモニウム塩については、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ や $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SCN}$ のような柔粘性相を持たない化合物も含め、 ^1H NMR などを用いて広い温度範囲にわたり、主に陽イオンの運動についての研究がなされている [19, 20]。

種々のメチルアンモニウム塩のうち、臭化メチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$) は、室温付近で、図 1 に示した α 相と α' 相と呼ばれる 2 種類の正方晶系に属する結晶を形成することが知られている [21-25]。どちらの結晶も空間群は、同じ $P4/nmm$ であり、陽イオンと陰イオンから成る層が交互に積重なった層状構造を形成している。

他のハロゲン化水素酸塩として、塩化メチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) やヨウ化メチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) も、それぞれ、図 1 に示した α 相, α' 相の構造を取ることが知られている [21, 26]。

CH_3NH_3^+ イオンの、C-N 結合軸回りの対称性は C_3 である。にもかかわらず、 α 相および α' 相では、 CH_3NH_3^+ イオンの C-N 結合軸が、どちらも結晶の 4 回軸上に位置している。このことから、 α 相および α' 相において、 CH_3NH_3^+ イオンの結合軸まわりの配向は、乱れていることが考えられる。事実、 ^1H NMR の実験から、いずれの化合物においても、このイオンは、 α 相（塩化物・臭化物）、 α' 相（臭化物・ヨウ化物）で共に結合軸まわりの配向に関して、動的無秩序状態にあることが明らかにされている。

このように、上記三種類のハロゲン化メチルアンモニウム結晶は、互に非常によく似た構造を持っていることが明らかになった。しかし、融点に至る高温領域の性質には、いくらか違いがみられる（図 2）。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ は、室温で α 相であり、温度を上げて、融点の 506K に至るまで同じ構造を保ち、その間、構造相転移は無い [26, 27]。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ は、室温では α' 相であり、温度を上げると、414K で相転移を起こし、特殊な結晶相である ϵ 相へ転移する [17]。その ϵ 相では、陽イオンは、等方的全体回転や並進的自己拡散を激しく行っており、 ϵ 相は、分子性化合物においてみられる柔粘性結晶に近い状態になっている。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ は、さらに温度を上げると、515K で融解と同時に分解を起こす。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の場合、温度を上げると 387K で相転移を起こし、室温相の α' 相が α 相になることまでは明らかになっている [23-25]。そのさらに高温部については不明の点が多く、陰イオンとして Cl^- イオンと I^- イオンの中間の大きさの Br^- イオンを持つ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ が $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ のように融解するのか、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ のように、特

殊な結晶相へ転移するのか、または、全く別の様相を示すのか、興味深い問題だと思われる。

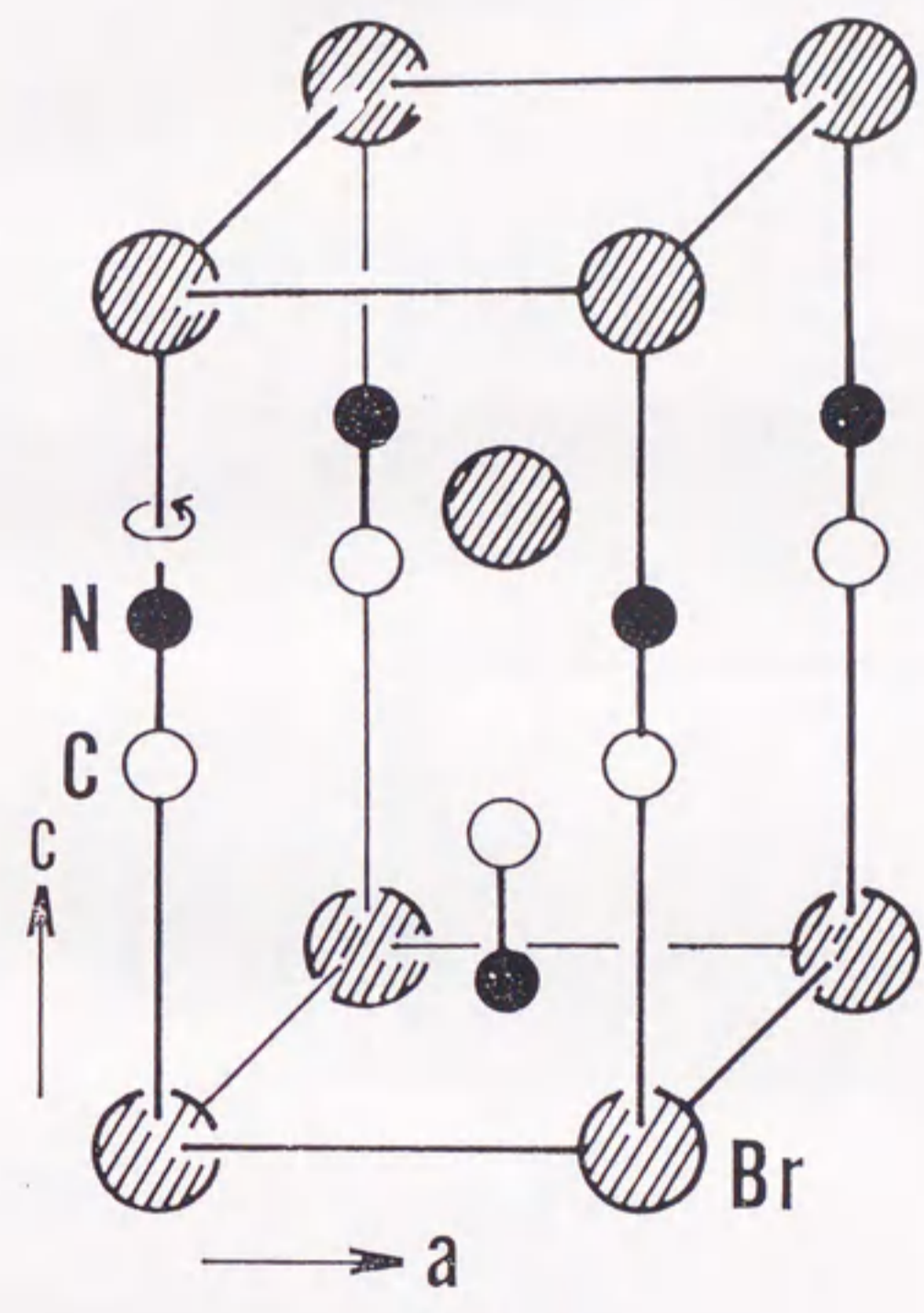
本研究では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の高温における相転移の有無、もしあれば、相転移の機構及び、転移と密接な関係が予想される CH_3NH_3^+ イオンの運動の解明を主な目的とした。

前述のイオン性柔粘性相と同様に、多くのイオン性柔粘性相は、CsCl 型立方構造 ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, $Z=1$) をもつことが知られている [5, 12, 13, 15-18]。CsCl 型構造をもたないイオン性柔粘性相としては、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{ClO}_4$ [28], $(\text{CH}_3)_2\text{NHClO}_4$ [29] (共に正方晶) および、 $\text{K}[\text{HF}_2]$ [14] (NaCl 型立方構造) などが存在するものの、報告例は少ない。

NH_4Br や NH_4Cl は、室温付近では、CsCl 型構造をとるが、温度を上げると、相転移により NaCl 型構造 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $Z=4$) に変化することが知られており [30, 31]、どちらの化合物も CsCl 型構造及び NaCl 型構造の二つの型の立方晶を持つことが特徴的である (図 3)。ここで、 NH_4Cl については、室温相 (II 相) において高温相 (I 相) への相転移点付近で既に NH_4^+ イオンの並進的自己拡散が起きている、との報告 [32, 33] があり、II 相及び I 相が共にイオン性柔粘性相に近い状態になっていることが予想される。従って、 NH_4Cl の研究は、 NaCl 型構造をもつ数少ないイオン性柔粘性相に、新にひとつの相を加えるだけでなく、同じ化合物の 2 種類の立方晶におけるイオンの運動を比較し得るといふ点で興味深い。また、同様に NH_4Br の研究も、I 相がイオン性柔粘性相に近い状態になっていることが考えられ、さらに、II 相が $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の I 相と同様に CsCl 型構造をもち [30, 31]、

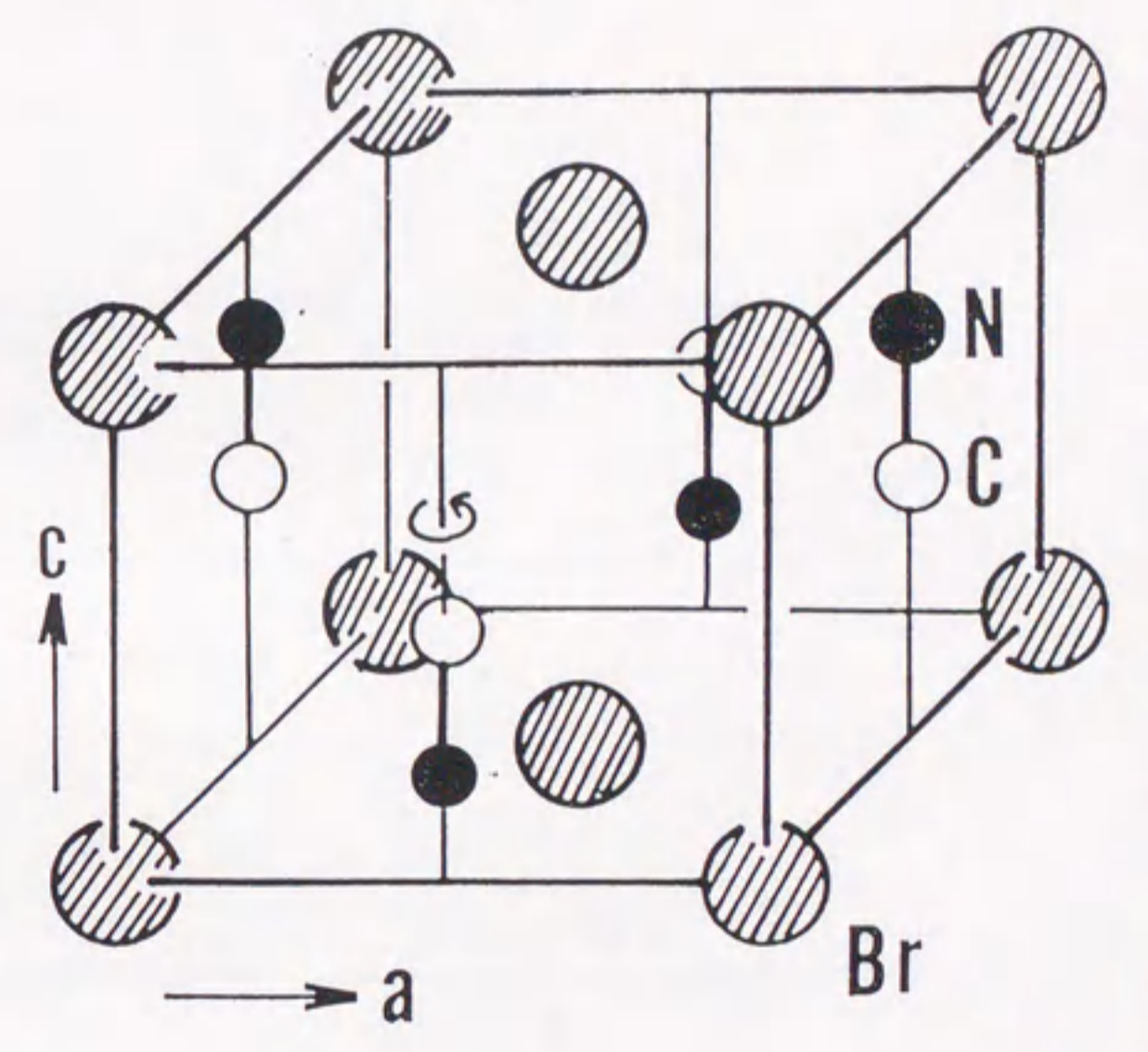
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ との比較も容易であるという点で興味深い。そこで、 NH_4Br 及び NH_4Cl におけるイオンの運動を $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の場合と比較することも研究の目的とした。

固体内における分子運動のひとつである再配向運動は、分子振動などと比べて遅い運動であり [34]、 CH_3NH_3^+ イオンや NH_4^+ イオンが再配向運動をするとき、「プロトンとプロトン」もしくは「プロトンとプロトン以外の磁気モーメントをもつ核」との間の磁気双極子-双極子相互作用の揺らぎは、この再配向運動と同じ速さで変化する。そのため、固体における ^1H NMR の観測量は、そのような揺らぎにより、鋭敏な変化をする [34]。これらのことは、分子の再配向運動の研究には、 ^1H NMR の測定が非常に有用であることを物語っている [35-37]。このため、本研究では、 ^1H NMR を主な測定手段として用いた。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ に関しては、さらに相転移の機構及び CH_3NH_3^+ イオンの運動についての知見を深めるため、融点測定・示差熱分析 (DTA) ・示差走査カロリメトリー (DSC) などの熱測定および、粉末法 X 線回折の測定、電気伝導度の測定なども合わせて行った。



α' 相

(他に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)



α 相

(他に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)

図1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の結晶構造
(空間群は共に $P4/nmm$, $Z = 2$)

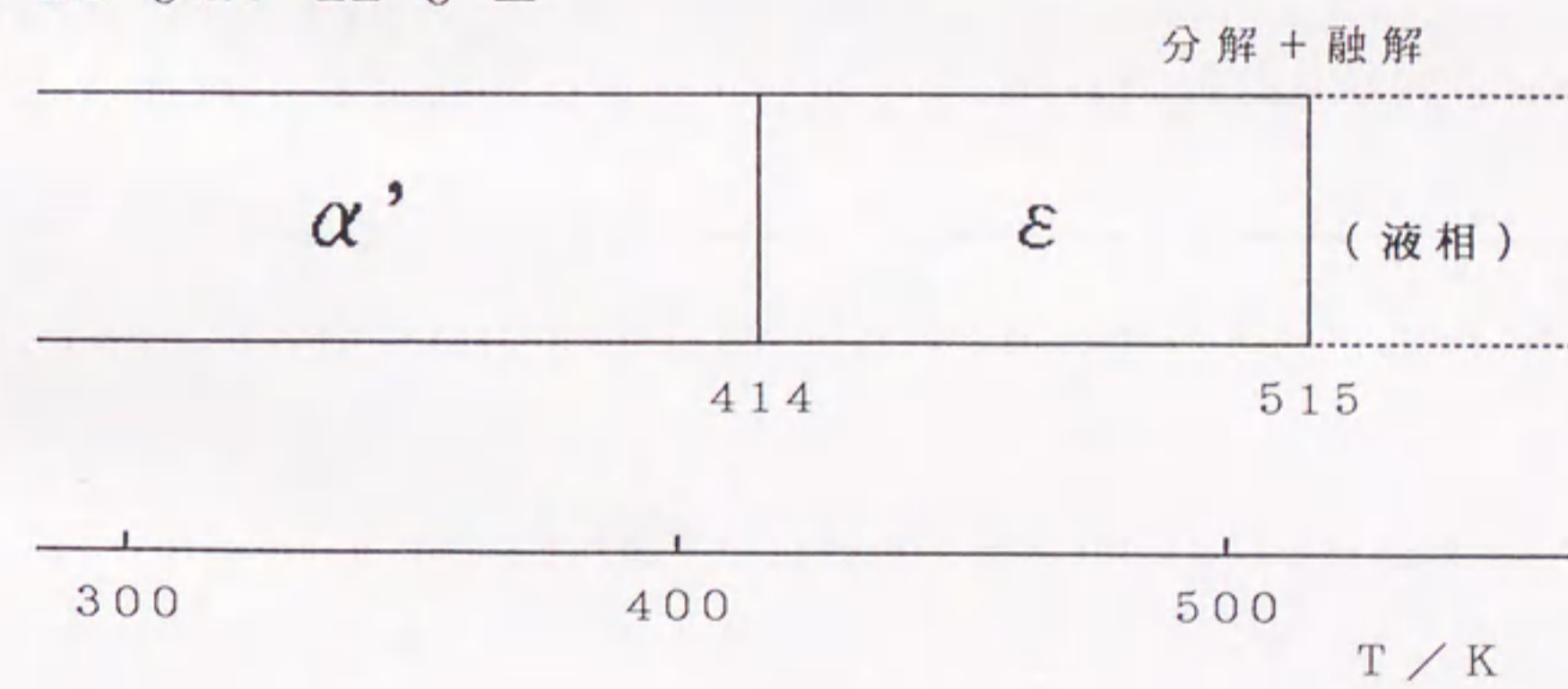
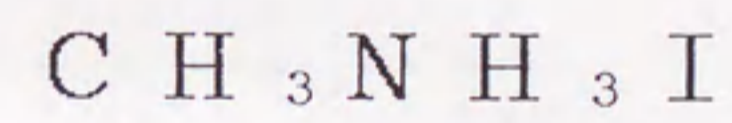
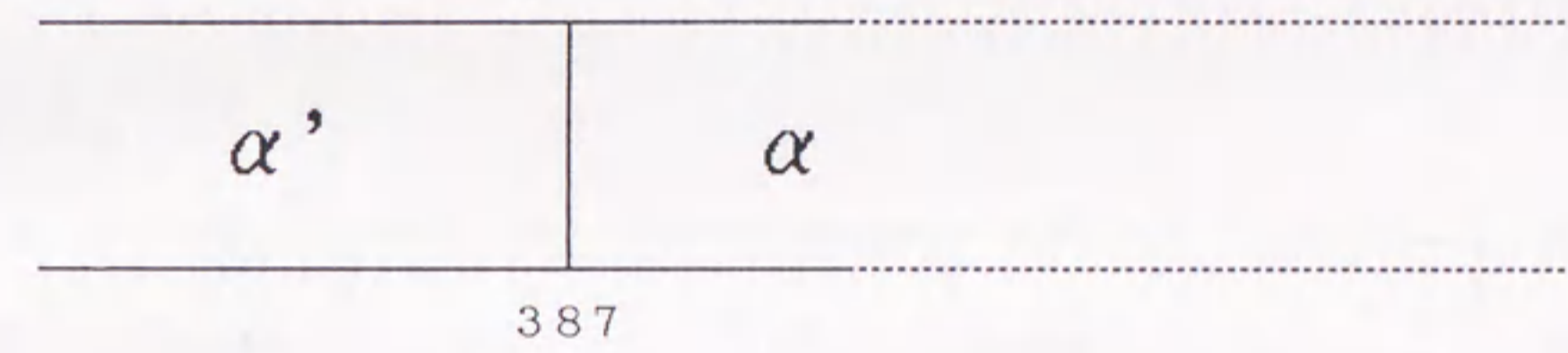
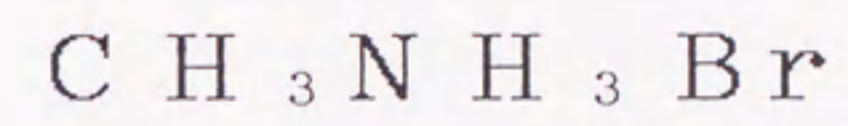
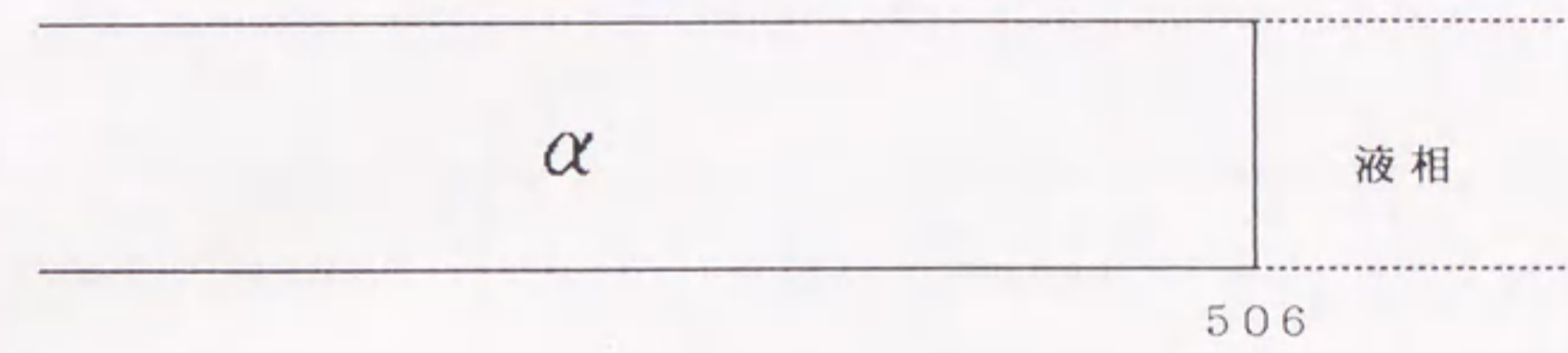
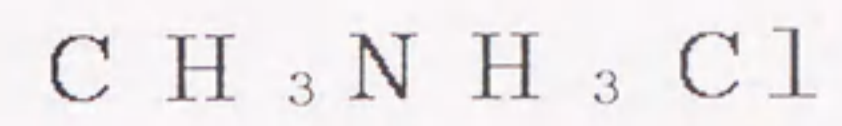
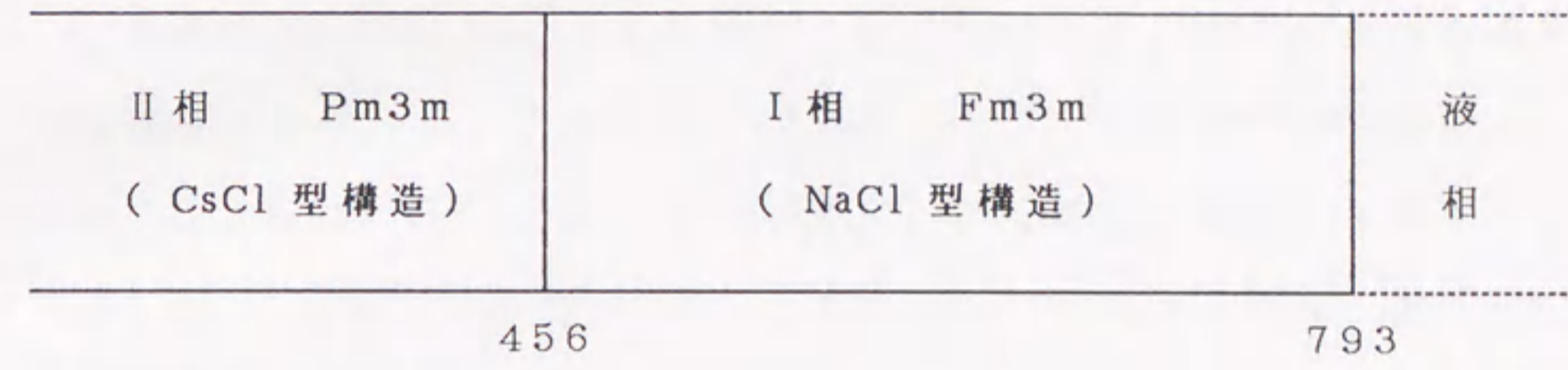


図2 室温以上における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の相転移

NH₄ Cl



NH₄ Br

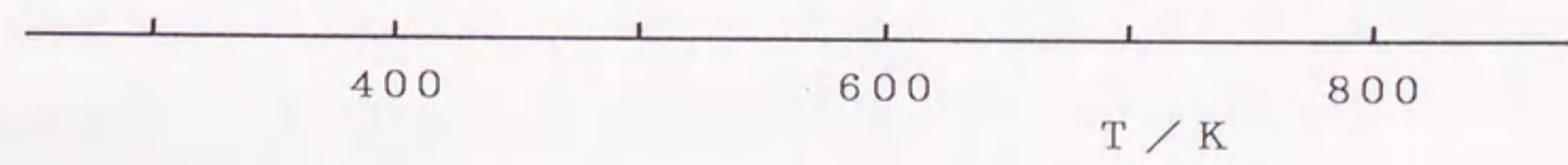
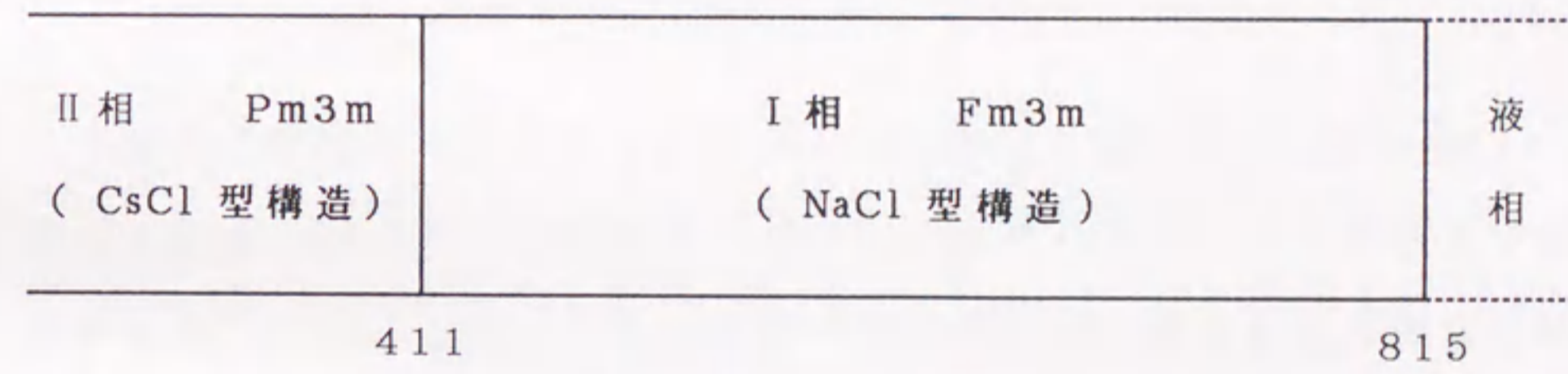


図3 室温以上における NH₄ X (X = Cl, Br) の相転移

2. 実験

2.1 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$

2.1.1 試料の調整

氷冷したメタノール（半井化学、試薬特級）に、攪拌しながら濃臭化水素酸（半井化学、試薬特級）を滴下して、1:1（体積比）溶液とし、これに、メチルアミンの約40%水溶液（半井化学、試薬）を滴下して中和した。中和後の溶液のpHは、約4であった。その後、図4に示したガラス容器に中和後の溶液を入れ、このガラス容器の側管を真空ラインにつなぎ、減圧下で溶媒を除去した。さらに溶媒を完全に除去するため、湯浴（ $\sim 60^\circ\text{C}$ ）で容器を温めながら長時間排気して、最終的に完全に脱水した。

試料の精製を行うため、図5のような装置を用いた。粗結晶のメタノールまたはエタノール溶液の液面に、乾燥した窒素ガスを吹きつけ、溶媒を徐々に蒸発させることにより再結晶を行い、無色正方形板状の結晶を得た。この操作は、二度繰り返して行った。精製した結晶は、吸湿性が高いため、窒素ガスで満たしたグローブボックス中で取り出し、五酸化リンを乾燥剤として用いたデシケーター中に保存した。

こうして得た試料について、後に述べる示差熱分析（DTA）（3.1.2に示す）および粉末法X線回折（3.1.4に示す）の測定を行った結果、合成試料が $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$ であることを確かめた。

2. 1. 2 融点測定

肉薄の外径約 2mm のガラス管に、粉末にした試料を数 mg つめ、真空ラインにつなぎ、減圧にして乾燥した。その後、約 0.3 気圧の Ar ガスをつめて、試料の体積の 2 ~ 3 倍(約 2cm)の体積を残して封じた(図 6)。

試料を封じ込んだガラス管は、試料の位置を温度計の水銀溜まりの位置と同じ高さになるように銅線で固定した。試料および温度計の下端は、100 ml フラスコに入れたシリコーンオイル(信越シリコーン KF 54 信越化学)のほぼ中央にくるように固定した。シリコーンオイルの加熱にはガスバーナーを用い、約 10 Kmin^{-1} の割合で加熱した。別々の試料について、同じ操作を 3 回繰り返して測定した。

2. 1. 3 示差熱分析 (DTA)

示差熱分析 (DTA) の測定には、本研究室で製作された装置 [38] を用いた (図6)。熱溜めとして、高さ約 70 mm・直径約 40 mm の円柱形の銅ブロックが用いてある。銅ブロックには、外径 8mm の試料管 (図7) が二本差込めるようになっている。片方の試料管には、基準物質として、高温で乾燥した微粉末の酸化アルミニウムを入れた。温度 (T) 測定用熱電対は、測定試料の入ったセルに差し込み、温度差 (ΔT) 測定用熱電対は、基準物質の入ったセルと、試料の入ったセルの両方に差し込んだ。熱電対には、直径 0.1mm の銅-コンスタンタンを用い、先端は銀ろうで接着した。

基準物質と試料との温度差によって生じた熱電対の熱起電力は、直流増幅器 (大倉電気 AM-3001) で増幅したのち、2ペンレコーダー (Graptac SERVOCORDER SR-6342) で記録した。蒸留水の氷で作った 0°C 規準接点と試料との温度差より生じた熱電対の熱起電力も、同時に2ペンレコーダーで記録した。

室温から 540K の温度領域で DTA の測定を行った。温度の上昇および下降の速度は、 $0.5 \sim 3 \text{ K min}^{-1}$ とした。銅ブロックの周囲の空気の対流を少なくするため、銅ブロックの外側は、図7のようにガラス壁で覆った。温度の上げ下げは、銅ブロックに巻きつけて固定したヒーターに流す電流を、スライダックで調整することにより行った。高温下で熱電対線の酸化および被覆のエナメル劣化を防ぐために、ガラス管内の空気は一気圧の窒素ガスで置換した。

試料は吸湿性があるので、試料中の痕跡量の水が、相転移に影響を及ぼすことがありえる [39]。それを防ぐために試料を窒素ガス中で

すり潰して試料管につめ、油浴(100 ~ 140°C)で暖めて、真空ラインで24時間以上排気し乾燥したのち、Arガスを0.5気圧になるまで入れて封じたものを用いた。試料はこの温度領域で、僅かに昇華した。

熱異常の立上がりの直線部分の延長線と、熱異常のベースラインの延長線の交点を転移温度に決めた(図9)。

2. 1. 4 示差走査カロリメトリー (DSC)

示差走査カロリメトリー (DSC) の測定は、Perkin - Elmer の DSC-1B Calorimeter で行った。試料は吸湿性があるため、デシケータ中で十分乾燥させた後、窒素ガス中で、アルミニウム製容器 (Perkin - Elmer sample pan kit ALUM KIT No.214-0041) に数 mg つめ、密封した。標準試料としては、金属インジウム (半井化学 試薬特級 99.9%) を用いた。インジウムの融解 (430K) 時のエンタルピー変化 ($\Delta H = 3.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) [40] と、温度昇温時の測定試料の相転移 もしくは融解のエンタルピー変化の大きさを比べることにより、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の転移および融解エンタルピー変化 (ΔH) を決定した。このときの温度の上昇速度は、 5 K min^{-1} であった。また、相転移や融解に伴う $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のエントロピー変化 (ΔS) の値は、DTA で決定した転移温度 (T_{tr}) を用いて、 $\Delta S = \Delta H / T_{tr}$ の関係式から計算した。

2. 1. 5 ^1H NMR の吸収線

^1H NMR の吸収線は、JEOL JMN-MW-40S 分光器を用い、連続波法により、共鳴周波数 40 MHz で測定した。吸収線は、その一次微分の形でチャートに記録させた。吸収線の検出には、周波数 280 Hz の変調磁場を用いた。変調による吸収線の歪みを避けるために、変調幅は、常に吸収線の半値幅の $1/3$ 以下になるようにした。

^1H NMR の吸収線の測定は、室温から 500K の温度範囲で行った。試料の温度制御は、温度を調整した圧縮空気を試料管 (図 10) に吹きつけることにより行った。温度の調節は、トランスファークューブ内のヒーターに流す電流を温度コントローラー (JEOL JES-VT-3A 型) を用いて、調節することにより行った。

温度測定は、直径 0.1 mm の銅-コンスタンタン熱電対を、前述の試料管に差込むことによって測定した。熱電対の先は、銀ろうで接着し、Cu-Ni 合金の管に通したものをを用いた。0°C の標準温度は、蒸留水から作った氷を用いて作り、較正は、液体窒素温度 (77K) を用いて行った。試料と 0°C の接点との温度差による熱起電力の値は、デジタルボルトメーター (タケダ理研 TR-6855 型) を用いて読み取った。

II 相から I 相への転移の開始温度 (483K) は、試料管中の熱電対の高さを試料の中央に置いた時より、下から $1/4$ の高さに置いた時の方が約 10K 高かったので、試料温度の確度は、かなり悪いと思われる。

試料温度の確度が悪いことの原因として、「試料の設定温度と室温の差が大きい」ことや、「試料の体積が大きい」ことと、「プローブの構造が、暖めた圧縮空気を試料管の真下からあてて上に出す構造になっ

ている（図11）ため、試料の上下の温度差が大きい」ことが挙げられる。これらのことから、500K 付近での試料の温度分布を、 ± 20 Kと見積もった。

試料は、DTA の場合と同じように、窒素ガスで満たしたグローブボックス中ですりつぶした後、外径 12mm の試料管に長さ約 2cm つめ（約 1g）、油浴中で 120 ~ 140°C に熱し、真空ラインで排気しながら 24 時間以上乾燥した後に、封じたものを使用した。

2. 1. 6 ^1H NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1) ,
回転系におけるスピン-格子緩和時間 ($T_{1\rho}$) ,
およびスピン-スピン緩和時間 (T_2)

^1H NMR の T_1 , $T_{1\rho}$ および T_2 の測定には、本研究室で製作された次の三種類の分光器を用いた。

- 1) 共鳴周波数 20 MHz の周波数固定パルス NMR 分光器
(電磁石は JEOL の JM-343型) [41] (T_1 および T_2 用)
- 2) Varian 社の V-73型電磁石に Matec 社の RF ゲート増幅器
(515a, 525型) と受信器 (254, 625型) を組合せた
周波数可変型パルス NMR 分光器 [42] (T_1 用)
- 3) Varian 社の V-73型電磁石に Electronic Navigation Industries
社の広帯域電力増幅器 (A150型)(RF ゲート増幅用) と
Textronix 社の差動増幅器 (AM-502型)(検波したシグナルの増幅用)
を組合せた
スピン-ロッキング R.F. 磁場 (H_1) 可変型
パルス NMR 分光器 [43] ($T_{1\rho}$ 用)

1) , 2) および 3) のブロックダイアグラムを、それぞれ、図 12 ,
図 13 および 図 14 に示す。

パルスプログラマーは、文献 [44, 45] に基づいて製作されたもので、パルス幅およびパルス間隔の設定のためのクロック周波数として、水晶発振器より得た 10 MHz を用いた。プローブは、Clark の単一コイル法 [46] を採用している。周波数固定分光器における RF ゲート回路と前置増幅器は文献 [47, 48] に、RF 増幅器は文献 [44, 45] に従って作られたものである。

T_1 測定のパルス系列は、 $180^\circ - \tau - 90^\circ$ パルス法 [34] を用いた(図15(a))。このパルス法は、回転座標系において、熱平衡状態におけるプロトン磁化を外磁場方向から 180° 反転させる高周波パルス(180° パルス)を試料コイルに加え、 τ 時間後に磁化が熱平衡状態にどれだけ回復したかを検出する方法である。磁化の回復は、 180° パルスの τ 時間後に、磁化を 90° 回転させる高周波パルス(90° パルス)を加えて、磁化の大きさに比例した自由誘導減衰(FID)を観測することにより、知ることができる。

$T_{1\rho}$ の測定には、スピン-ロッキング法 [49, 50] を用いた(図15(b))。これは、 z 軸の回りに回転する座標系の x 軸である x' 方向から 90° パルスを加えた後、回転系の y 軸である y' 方向から long パルスを τ 時間加え、 τ 時間後の FID の高さを観測する方法である。

T_2 の測定には、図15(c)に示す Hahn のスピン-エコー法 [51] を用いた。この方法は、 90° パルスを最初に加え、次いで τ 時間後に 180° パルスを加え、この 180° パルスの τ 時間後(合せて 2τ 時間後)に生ずる FID のエコーの高さを観測する方法である。

図15に示すパルス法で得られた、FID およびエコーの信号を、過渡現象記憶装置(KAWASAKI ELECTRONICA M-100E または MR-100E または TMR-80)に記憶させた後、その出力をオシロスコープに表示した。信号が弱い場合には、積算器(KAWASAKI ELEKTRONICA TMC-700)を用いて、数回積算し、吸収線の線幅が狭いときには、積算の代わりに時定数を大きくして S/N 比を向上させた。

T_1 , T_2 および $T_{1\rho}$ は、図15に示すパルス間隔または long パルスの照射時間 τ をそれぞれ変えて、FID またはエコーの高さを測定し

た。この FID およびエコーの高さの時間変化から T_1 , $T_1\rho$ 及び T_2 を求めた。FID およびエコーの高さの時間変化は、それぞれ、式(1)、式(2)および式(3)によって表わされる [34, 51]。

$$\ln [A(\infty) - A(\tau)] = \ln 2A - \tau / T_1 \quad \dots(1)$$

$A(\tau)$: 時刻 τ に加えられた 90° パルスによって生じる FID の大きさ

$A(\infty)$: 180° パルスと 90° パルスの間隔 τ を充分長く取った時の $A(\tau)$ の値

$$A(\tau) \propto \exp [- (\tau / T_1\rho)] \quad \dots(2)$$

$$A(2\tau) \propto \exp [- (2\tau / T_2)] \quad \dots(3)$$

$A(2\tau)$: 最初に加えられた 90° パルスの 2τ 後におけるエコーの高さ

測定温度領域は、 T_1 については室温から 500K、 $T_1\rho$ については II 相の存在する 約390K ~ 約480K、 T_2 については吸収線の先鋭化の観測される 483K から 500K の間であった。

試料の温度制御は、デュワー管中に設置したヒーターにより温度を調整した圧縮空気を試料管に吹きつけることにより行った。外径 8mm または 9mm のガラス管を用いて自作した試料管の概要を図 16 に示す。ヒーターに流す電流は、温度コントローラー (大倉電気 EC 61 型) によって制御して、試料の温度を一定に保った。

ヒーターは、化学科ガラス工作室製作のトランスファーチューブ (図 17) の中におさめることにより、熱効率を良くすると同時に、電磁石がヒーターにより加熱されるのを防いだ。トランスファーチューブが、室温 ~ 540K の温度範囲で使用が可能になるよう、デュワーの外管のペローズの数を低温測定用のものに比べ 1 ~ 2 個増し、5 ~ 6

個にした。また、ヒーターによる加熱によって、銀メッキがはがれてデュワー管内の真空度が落ちるのを防ぐため、ヒーターの部分には、銀メッキを施さなかった。

^1H NMR の吸収線の測定と同じく、試料は、窒素ガスで満たしたグローブボックス中ですり潰し、外径 8 または 9mm の試料管の底から約 2cm の高さまで詰め (300 ~ 500mg) たのち、油浴で 100 ~ 140°C に暖めながら、真空ラインを用いて 24 時間以上排気して乾燥した。その後、Ar ガスを 0.2 ~ 0.5 気圧つめて封じた。試料の高さを約 2cm としたのは、 H_1 磁場 (共鳴周波数のラジオ波によってコイル内に作られる交流磁場) 発生用コイルを、どの共鳴周波数においても、長さ 2cm になるように巻いたからである。(ただし、4.8 MHz での測定においてのみ、コイルの長さは、2.6cm であった。)

試料温度の測定は、緩和時間の測定の前後に熱電対を試料内に挿入することによって行った。熱電対は、先を銀ろうで接着し、Cu-Ni 合金の肉薄チューブに通したものを使用した。0°C 規準接点には、蒸留水より作った氷を用い、0°C 規準接点と試料の温度差を、熱電対の熱起電力より求めた。熱電対の先端の銀ろうづけは、ガスバーナーを用いて行ったが、その際、導線のエナメル炭化や、導線の酸化を防ぐため、2 秒以内でつけるようにした。それ以上時間を要したものは、先を切って捨て、銀ろうによる接着を最初からやり直した。熱電対の先の方のエナメルが炭化していないことを確認するため、熱電対を、液体窒素に深く差し込んだ時も、逆に先を 2mm 程度に浅く差し込んだ時も、液体窒素温度 (77K) に $\pm 1\text{K}$ 以内の誤差で一致することを確認した。

熱起電力は、DIGITAL MULTIMETER (タケダ理研 6846 型) を用いて読み取り、読み取り誤差の上下動が $\pm 10\mu\text{V}$ 以内になるよう、温度コ

ントロールをした。試料内の温度分布は、 ^1H NMR の吸収線の測定の場合に比べてかなり小さいと思われる。その理由として、次のようなことが考えられる。

- 1) 試料の体積が ^1H NMR の吸収線の測定に比べて半分以下である。
- 2) 暖めた圧縮空気は、いったん試料の横からプローブ全体を暖め、その後に、試料の下から吹きつけている (図 18, 図 19)。

実際に、試料の相転移温度が、DTA で求めた転移温度と $\pm 1\text{K}$ 以内で一致していた。そのため、試料の温度測定は、 $\pm 1\text{K}$ の確度をもってなされたと判断した。

2. 1. 7 粉末法 X 線回折の測定 (I 相)

500K 附近における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の粉末 X 線回折パターンは、理学電機のワイセンベルクカメラ (XP-1801) を用いて得た。線源には、Cu の $K\alpha$ 線を用い、点焦点で行った。また、 $K\alpha$ 線以外の X 線の入射をおさえるため、X 線を途中 Ni-フィルターに通した。その後、X 線を入射スリット (コリメータースリット) に通し、試料管にあてた (図 20)。フィルムは、富士写真フィルムの X-RAY FILM アーサー 400 を必要な大きさに切って使用した。

試料は吸湿性があるため、窒素ガスで満たしたグローブバッグ中でガラス製のキャピラリ (X 線写真用 0.5 mm ϕ 円筒形管) につめ、120°C に暖めながら真空ポンプで排気したのち、0.5 気圧の Ar ガスをつめて封じた。試料には、吸湿性の他に、強い昇華性があるので、次のような工夫をした (図 21)。

- 1) 試料の昇華をおさえるため、試料管をなるべく短く封じた。
- 2) その際に、試料の分解を防ぐため、液体窒素で十分冷やした後、すぐに封じた。
- 3) このままでは試料管が短すぎるので、他のガラスのキャピラリに差込み、耐熱性無機質接着剤 (スミセラム S-14C 住友化学工業) で固めた。

X 線管球に加えた電圧および電流は、45 kV-25 mA、写真の露出時間は約 5 時間で測定した。

500K 付近における試料温度の設定は、温度を調整した圧縮空気を試料管に吹きつけることにより行った (図 22)。圧縮空気の温度

の調節は、温度コントローラー（大倉電気 EC 61 型）の出力を用いて、ヒーターに流れる電流を制御することにより行った。ヒーターは、化学科ガラス工作室製作のトランスファーチューブ（図 23）の中におさめることにより、熱効率を良くした。

試料温度の測定は、直径 0.1mm の銅-コンスタンタン熱電対により行った。熱電対の先端は、試料管から 1mm 離してトランスファーチューブ側に固定した。熱電対は、先を銀ろうで接着した。0°C 規準接点には、蒸留水より作った氷を用い、0°C 規準接点と試料の温度差を、熱電対の熱起電力より求めた。

500K 付近では、温度のコントロールが悪く、設定温度は、±5 K の範囲で揺れ動いた。他の温度での粉末 X 線晶解析写真も取ったが、設定温度を、III 相から II 相への転移温度 390K（後に行った示差熱分析の測定により求められた値）の 10K 高温（400K）にした時、試料は、まだ III 相のままであった。これにより、さらに高温である 500 K 付近では、試料温度は、設定温度より 15 ~ 25K 近く低温であると思われる。以上のことから、設定温度に対する試料の温度確度の見積りは、-10 ~ -30K となる。したがって、温度確度の見積もりは、設定温度の 20K 低温を中心に ±10K とした。

2. 1. 8 電気伝導度の測定

電気伝導度の測定は、図 2 4 に示した装置を使って、交流二端子法により行った。試料のインピーダンスの測定には、1kHz の交流を用い、そのインピーダンスの直流成分を LCR メーター (Hewlett Packard 社 4261 型) で読み取った。

測定試料は、細かくすり潰した粉末を加圧成型器で、約 6000 kg cm^{-2} の圧力下で錠剤にしたものを用いた。錠剤の形状は、直径が 10.0 mm で、厚さが数 mm の円盤型であった。これらの値及び、インピーダンスの直流成分の値から、電気伝導度の値が計算された。錠剤状の試料に黒鉛のペースト (Acheson Electrodag 502) を電極として塗り、さらにそれを銅電極で挟んで、電極部分を構成した。

試料温度をより均一にするため、試料を銅製の容器内に納めた。温度の制御は、銅製の容器に巻きつけたヒーターに流す電流をスライダックで調整することにより行った。試料温度の測定は、電極をうめ込んだ熱伝導の良いボロンナイトライド (電気化学工業株式会社製) に開けた穴に、直径 0.1 mm の銅-コンスタンタン熱電対を差し込み、生じた熱起電力の値をデジタルボルトメーター (タケダ理研 TR-6855 型) を用いて読み取ることにより間接的に行った。測定は、II 相を中心に、約 350 ~ 480K の温度範囲で行った。

試料が吸湿性を示すため、銅製の容器内の空気を乾燥した窒素ガスで置換して測定した。

2.2 NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

2.2.1 試料の調整

試料は、塩化アンモニウム又は臭化アンモニウム（共に和光純薬工業，試薬特級）を、メタノール（ナカライテスク，試薬特級）から一度再結晶したものをを用いた。再結晶は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の場合と同様、図5に示した装置を用いてメタノール溶液の液面に乾燥した窒素ガスを吹きつけて、溶媒を徐々に蒸発させることにより行った。再結晶により精製した結晶は、五酸化リンを乾燥剤として用いた真空デシケーター内に保存した。

2. 2. 2 ^1H NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1) ,
回転系におけるスピン-格子緩和時間 ($T_{1\rho}$) ,
およびスピン-スピン緩和時間 (T_2)

^1H NMR の T_1 及び T_2 の測定には、2.1.6 で記述した 2) の分光器 (図 13) を用い、 $T_{1\rho}$ の測定には、同じく 2.1.6 で記述した 3) の分光器 (図 14) を用いた。

T_2 の測定においては、 90° パルス後の自由誘導減衰 (FID) が指数関数的に減衰すると仮定し、FID の高さが $1/e$ にまで減衰するのに要する時間を T_2 と近似した。

室温から約 540K の温度領域における T_1 、 $T_{1\rho}$ 、 T_2 の測定には、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と同じく、図 19 に示したプローブを用いた。このプローブ、及び、温度の制御に用いたトランスファーチューブ (図 17) は、高温での測定温度が最高約 540K に設計してあるため、より高温の約 540K ~ 約 800K における測定には、特に高温用に設計した別のプローブ (図 25) を用いた。また、この際に、図 26 に示したガラス製の試料管を用いた。

高温での測定においては、振動磁場 H_1 をつくるためのコイルには、銅線よりも酸化されにくい銀線 ($0.3\text{ mm}\phi$) を用いた。高温用プローブを用いた $T_{1\rho}$ の測定時、 H_1 の最高磁場は、3 ガウスであった。

高温用プローブを用いた場合の試料の加熱は、試料を収めたマシンナブルガラス (コーニング社製 マッコール) 製の管を収納してある石英管の周囲に固定したヒーターに電流を流すことにより行った。ヒーターに流した電流から発生する電磁波を測定用コイルが受信することにより、測定した信号に雑音 (ノイズ) が重なるのを防ぐため、ヒーターに

は直流電流を流した。さらに、ヒーターに対しコンデンサーを並列につなぎ、その マイナス(-)側 を接地することにより、ノイズの減少を図った。ヒーターが発生する大量の熱が外部に洩れるのを防ぐため、ヒーターは、断熱材(石綿製布)中に収め、さらに、それを収納したアルミニウム製ブロック中に水を流して冷却した。

温度の調節は、試料付近に設置したクロメル-アルメル熱電対の起電力を温度コントローラー(大倉電気 EC 61 型)に入力して、ヒーターに流れる電流を調整することにより行った。

試料温度の測定は、緩和時間の測定の前後に、被覆をしてあるクロメル-アルメル熱電対(助川興業 T35-SK-C-0.65-U-300-1-EXB に 0 °C 規準接点を新たにつけたもの)を試料管内に挿入することにより行った。温度測定および温度制御用に市販のクロメル-アルメル熱電対を用いた理由は、銅線を用いた熱電対にくらべ、酸化されにくく、被覆も熱に対して安定なためである。

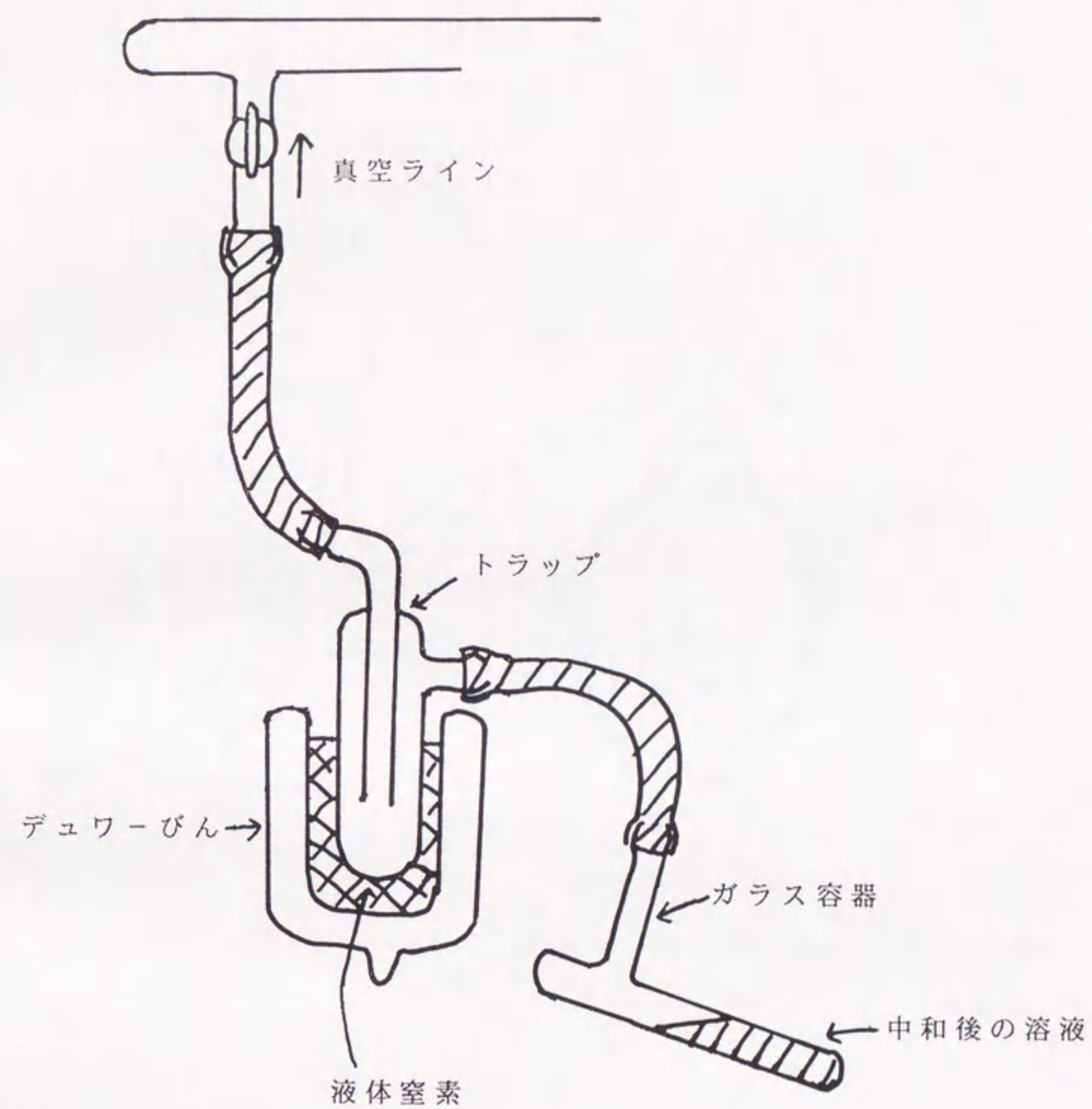


図4 中和後の $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$ 溶液の溶媒を
減圧下で強制的に蒸発させ、粗結晶を作る方法

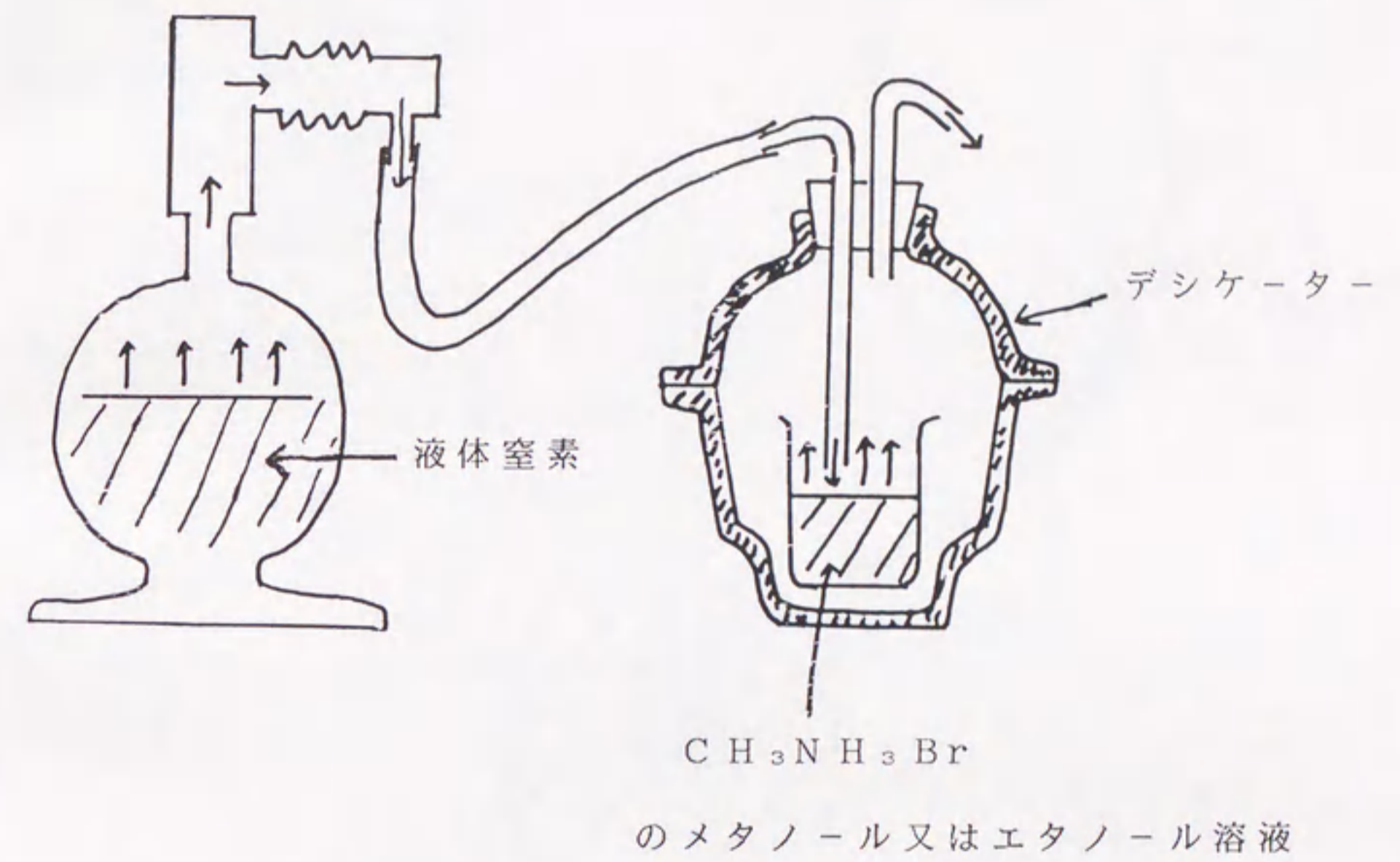


図5 再結晶

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のメタノールまたはエタノール飽和溶液に、乾燥した窒素ガスを吹きつけることにより、溶媒を徐々に蒸発させる再結晶法

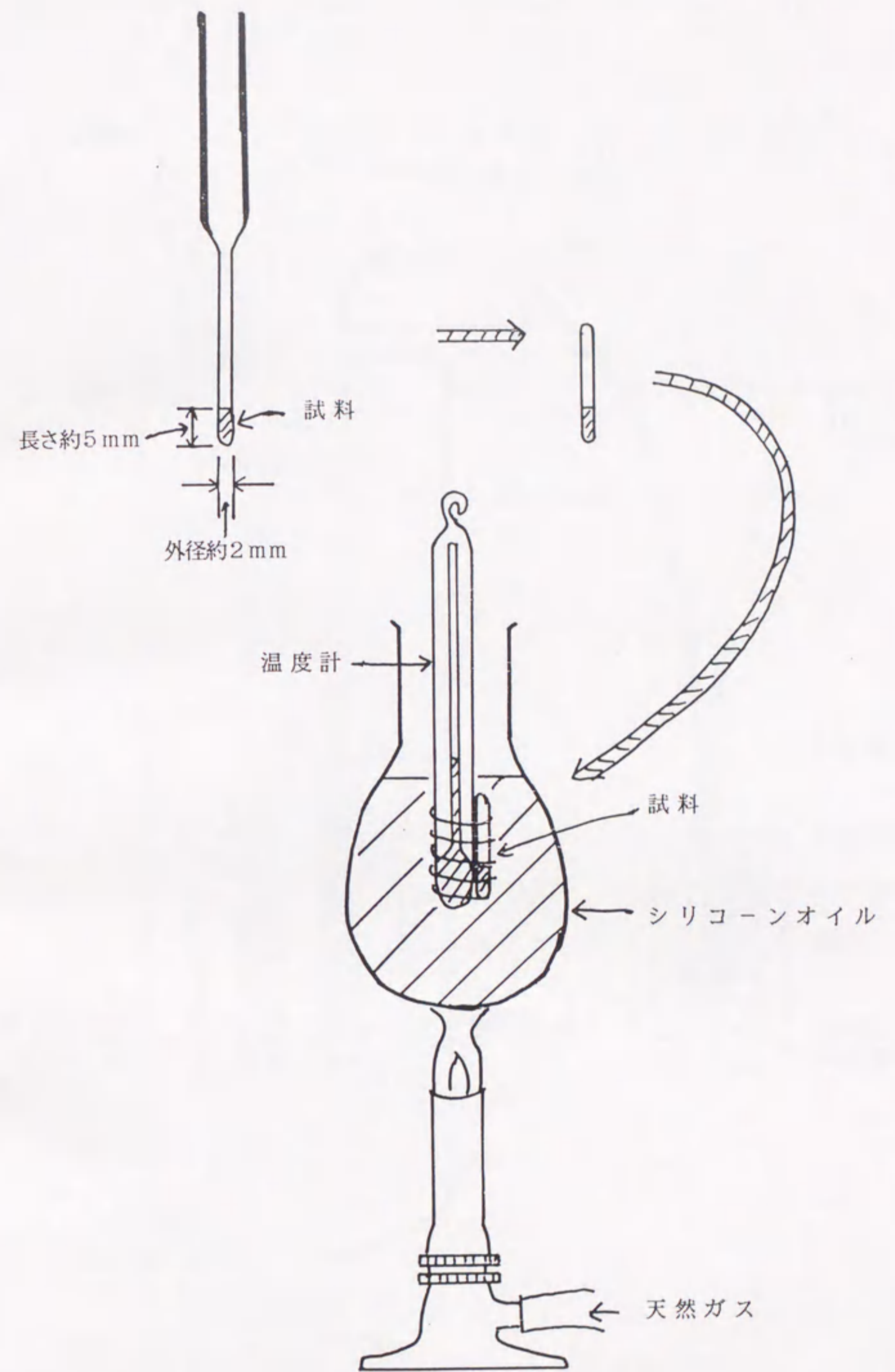


図6 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の融点測定法

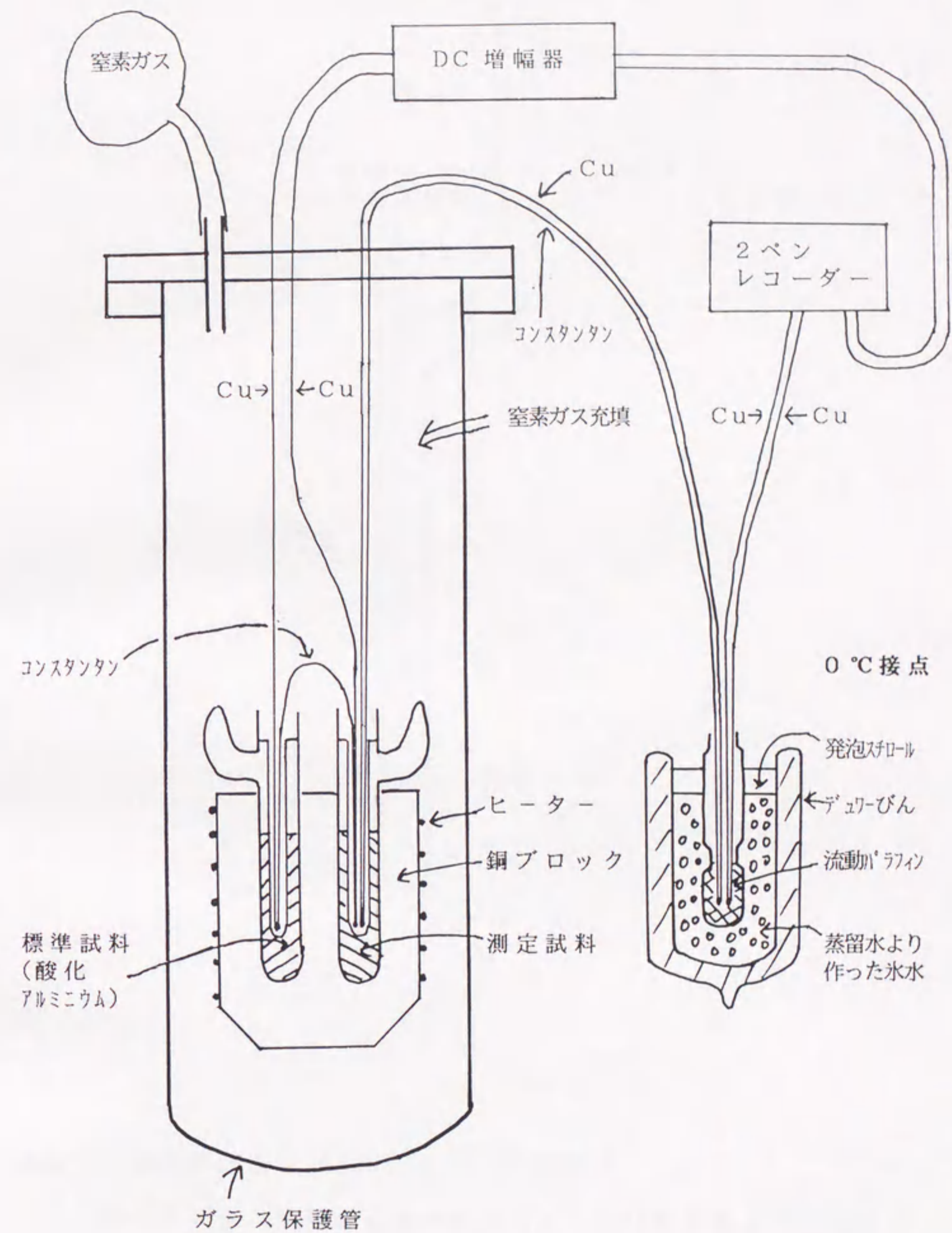


図7 示差熱分析 (DTA) 装置

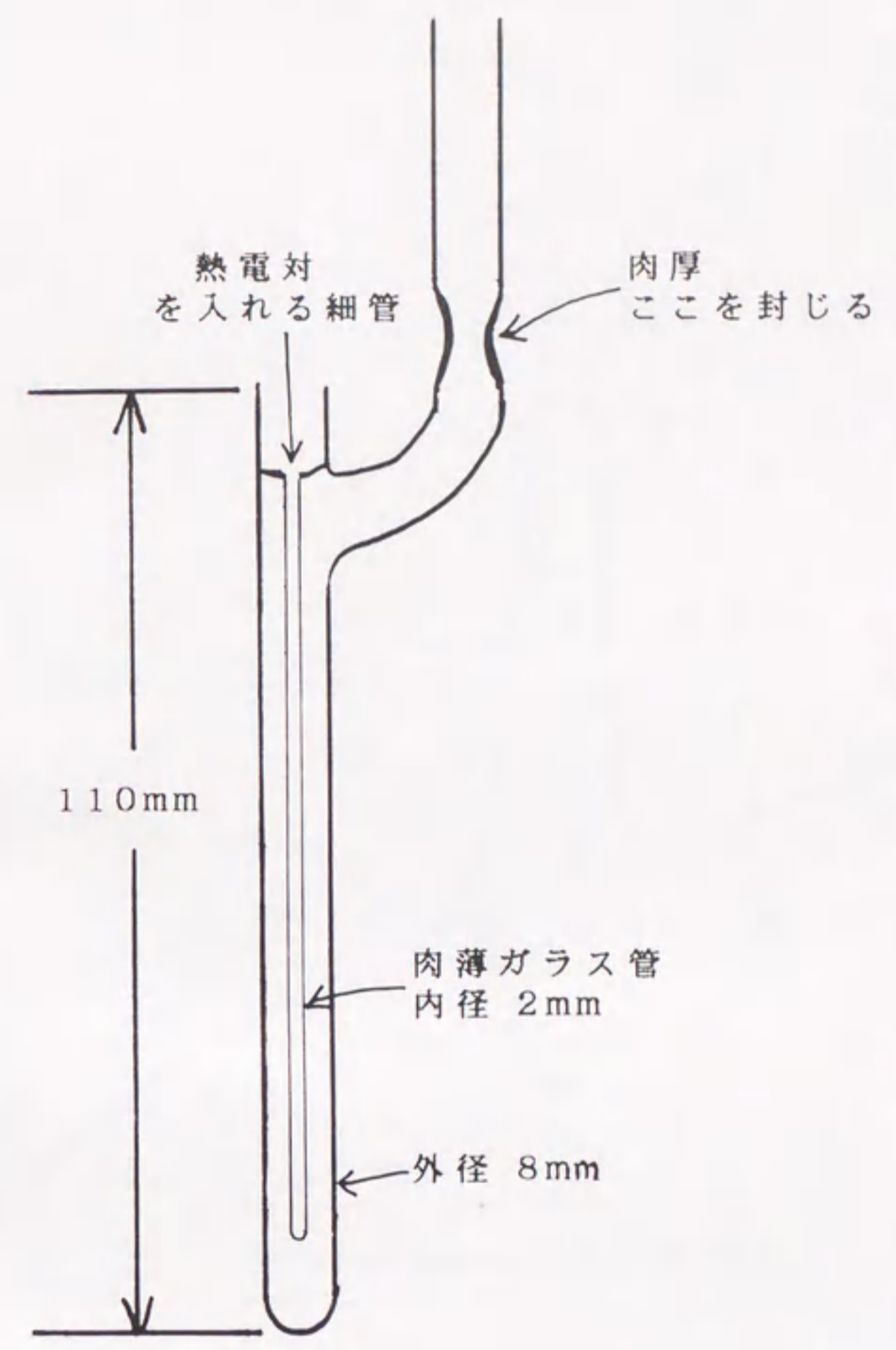


図8 示差熱分析 (DTA) に用いた試料管
 試料の量は、試料の上面が銅ブロック内に収まるようにした。
 標準試料 (酸化アルミニウム) と測定試料の体積が
 ほぼ同じになるようにつめた。

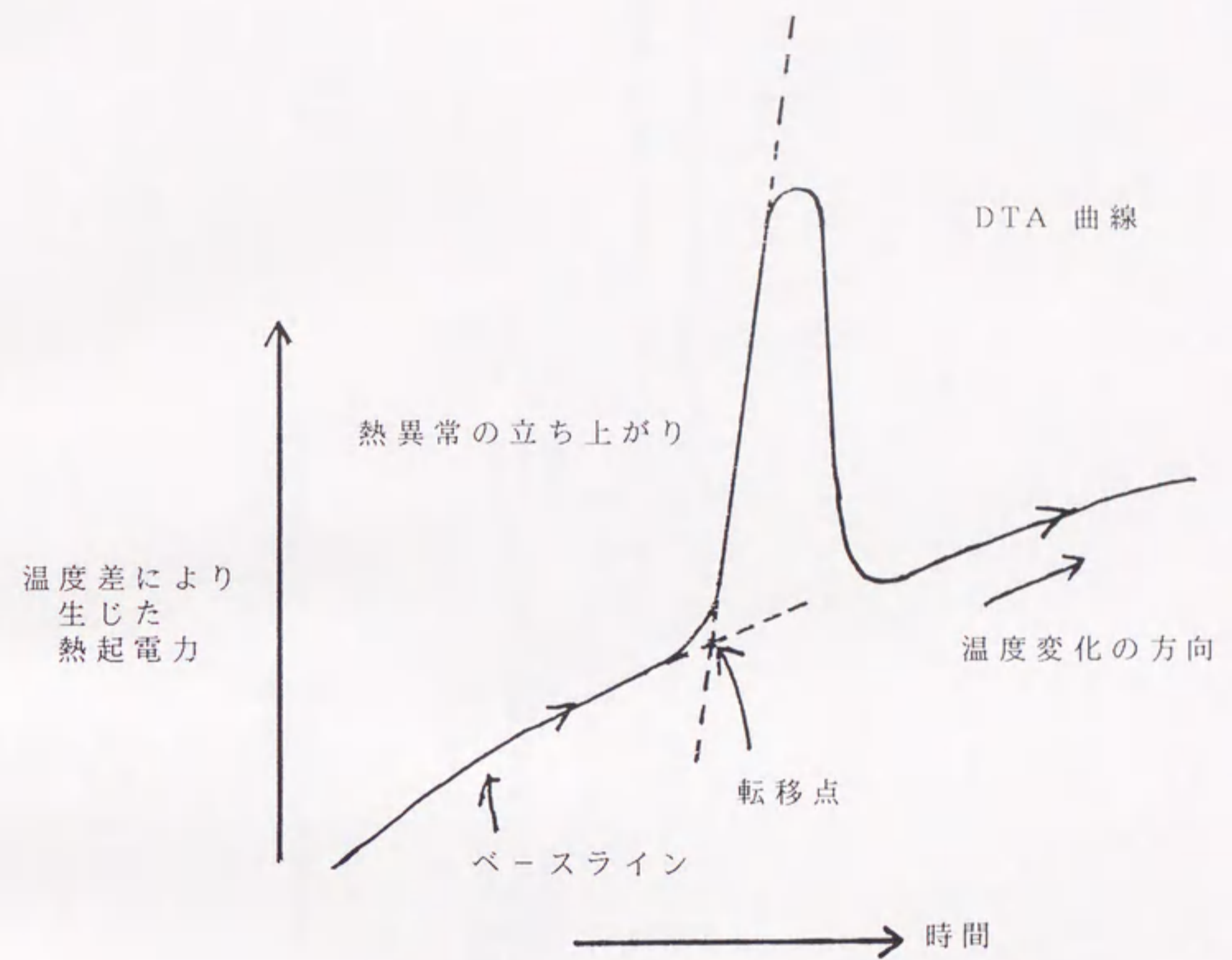


図9 示差熱分析(DTA)による転移温度の決定方法
熱異常前のベースラインの延長線と、熱異常の立ち上がりの直線部分の延長線の交点を転移温度(転移点)とした。

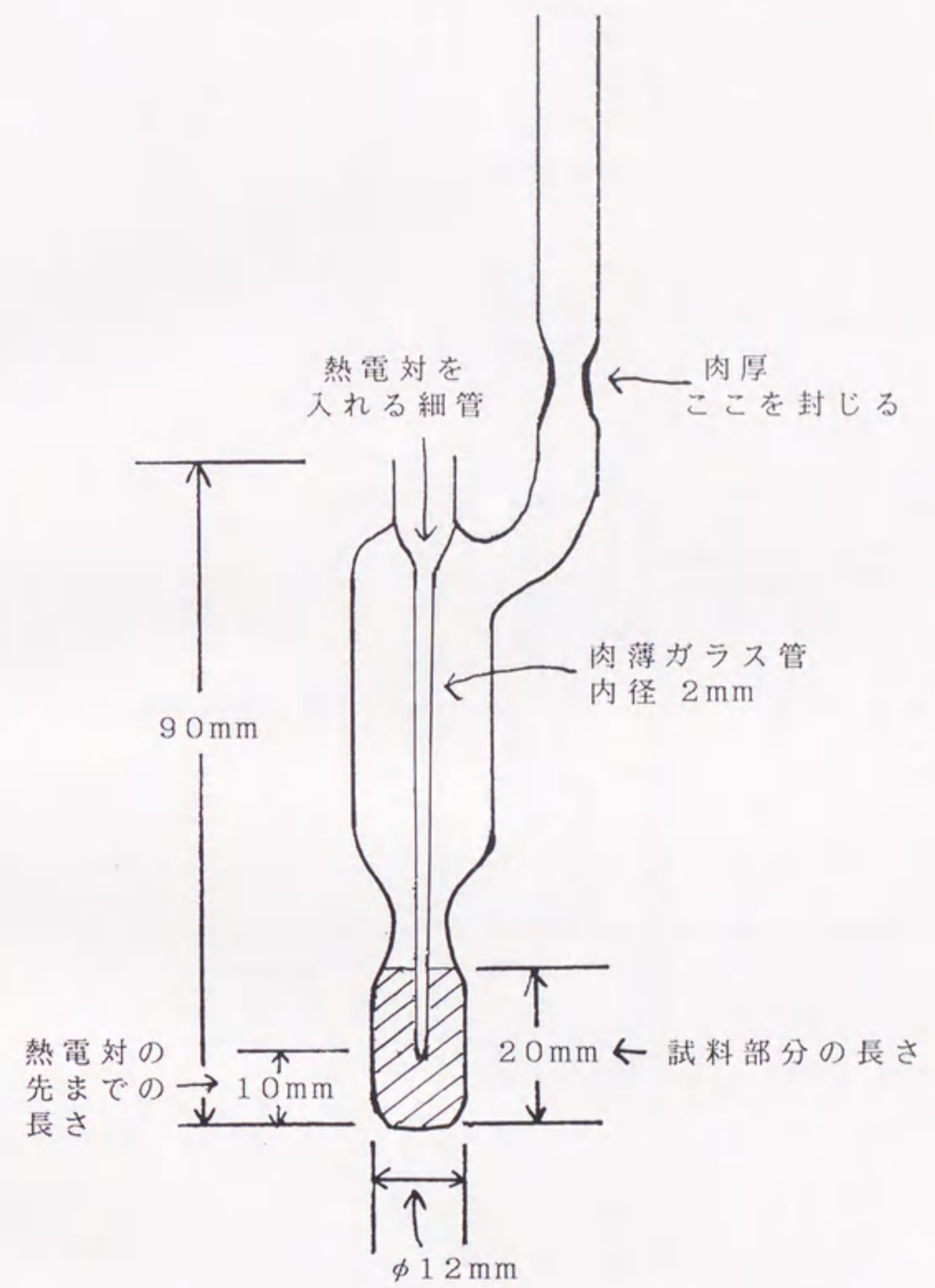


図10 ^1H NMR の吸収線の二次モーメントの測定に用いた試料管

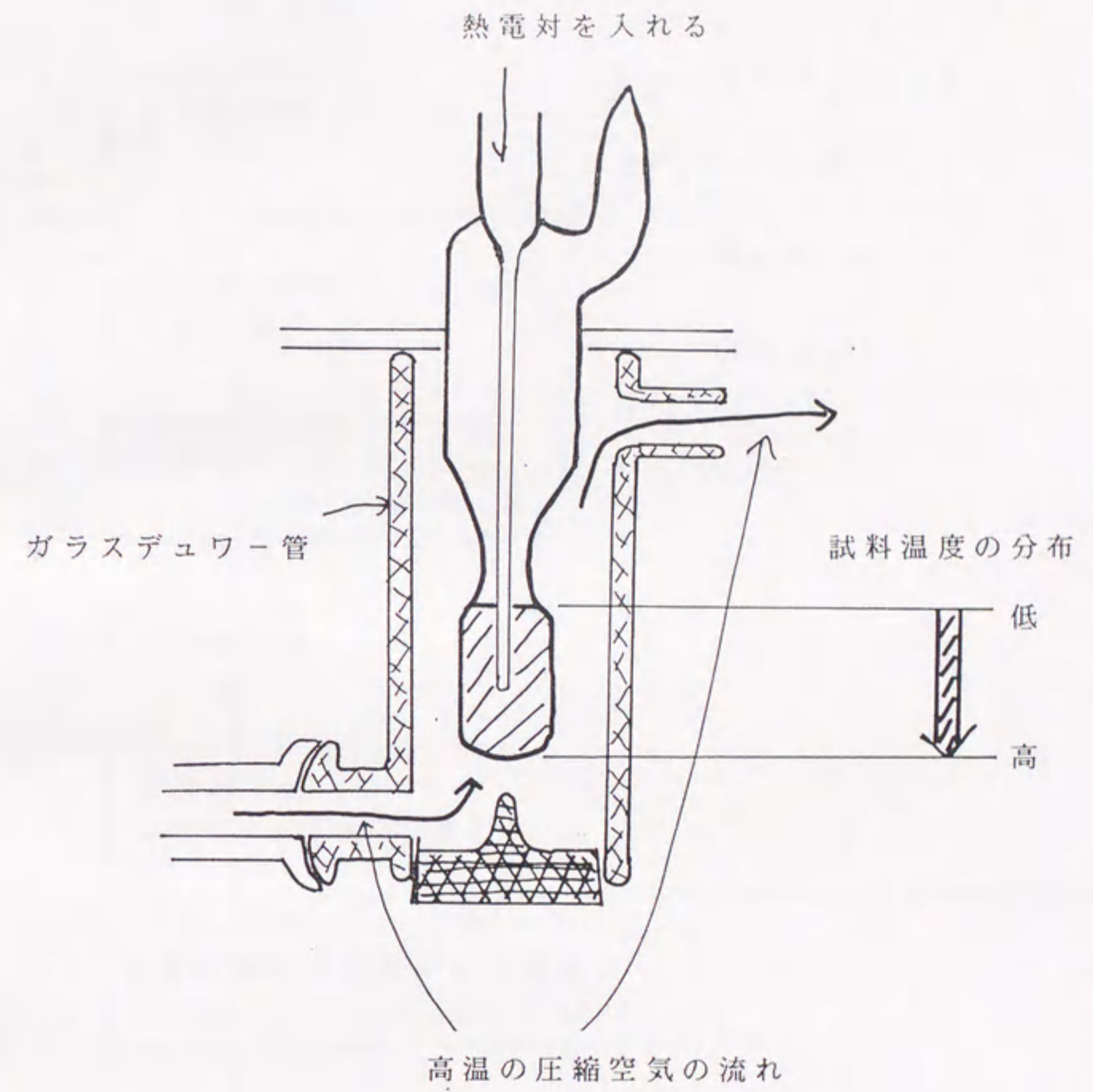


図 1 1 ^1H NMR の吸収線の二次モーメント測定における
試料管の熱しかた

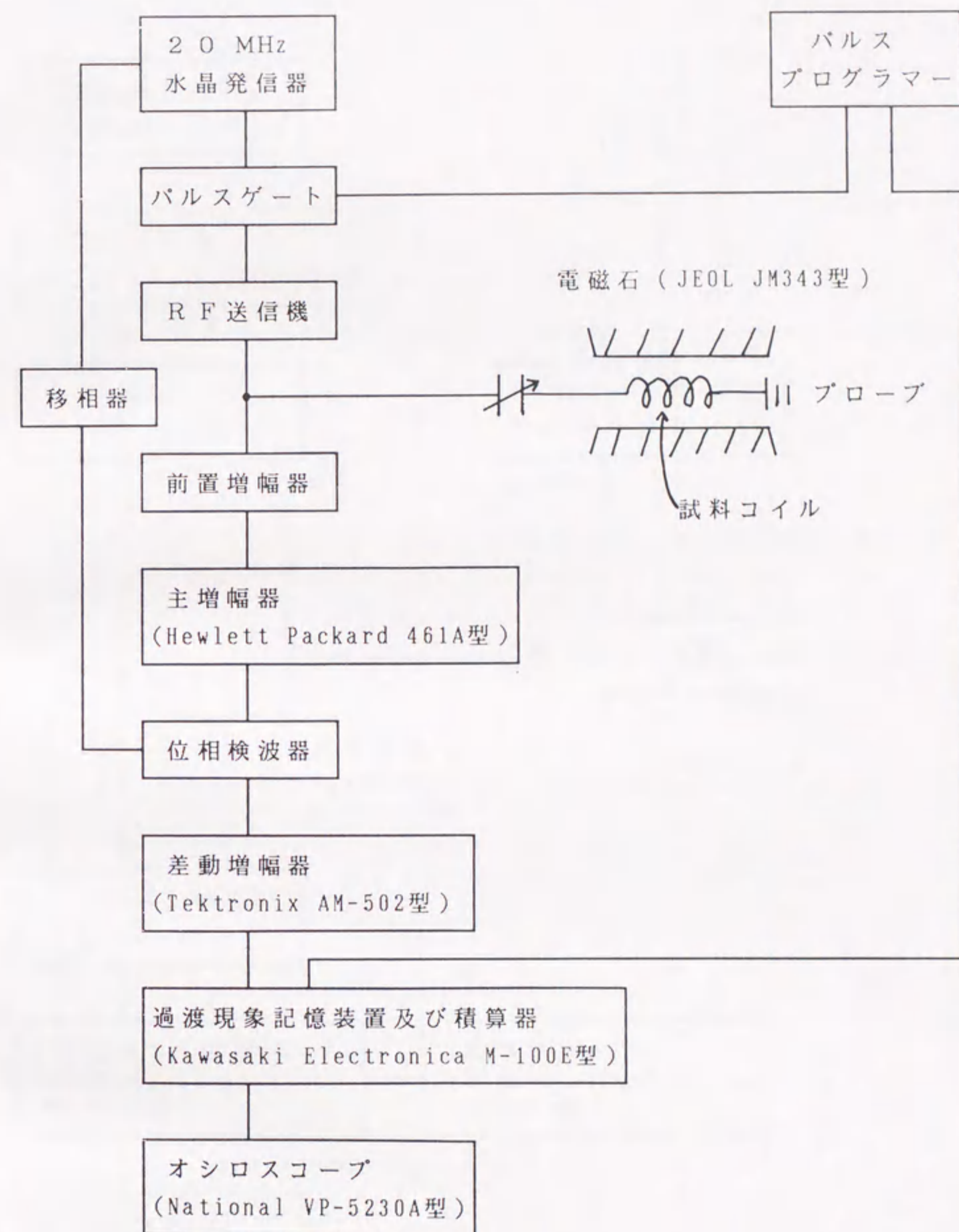


図 1 2 ^1H NMR の T_1 (20 MHz) 及び T_2 (20 MHz) の測定に用いた周波数固定型パルス NMR 分光器のブロックダイアグラム

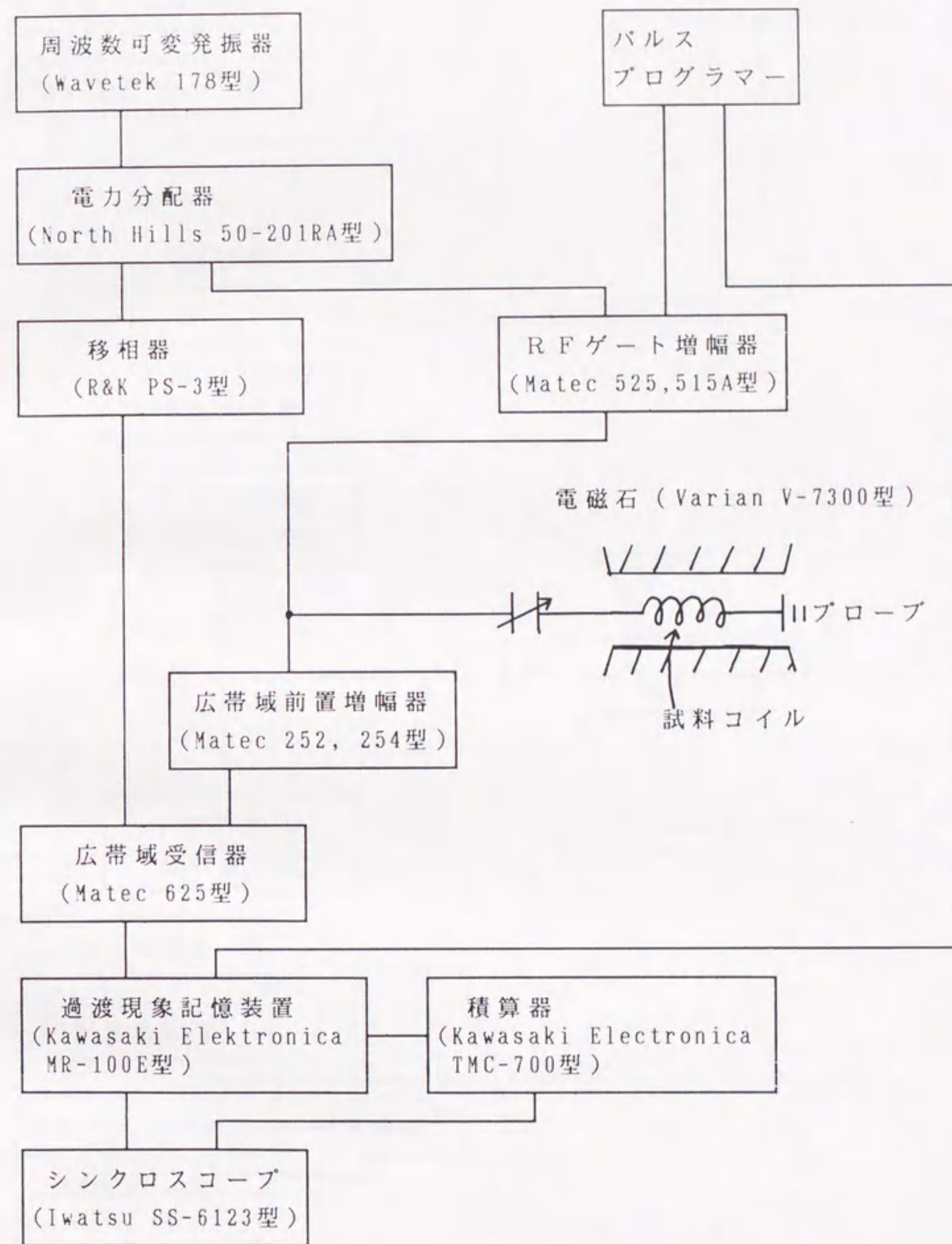


図13 ^1H NMR の T_1 の測定に用いた周波数可変型
パルス NMR 分光器のブロックダイアグラム

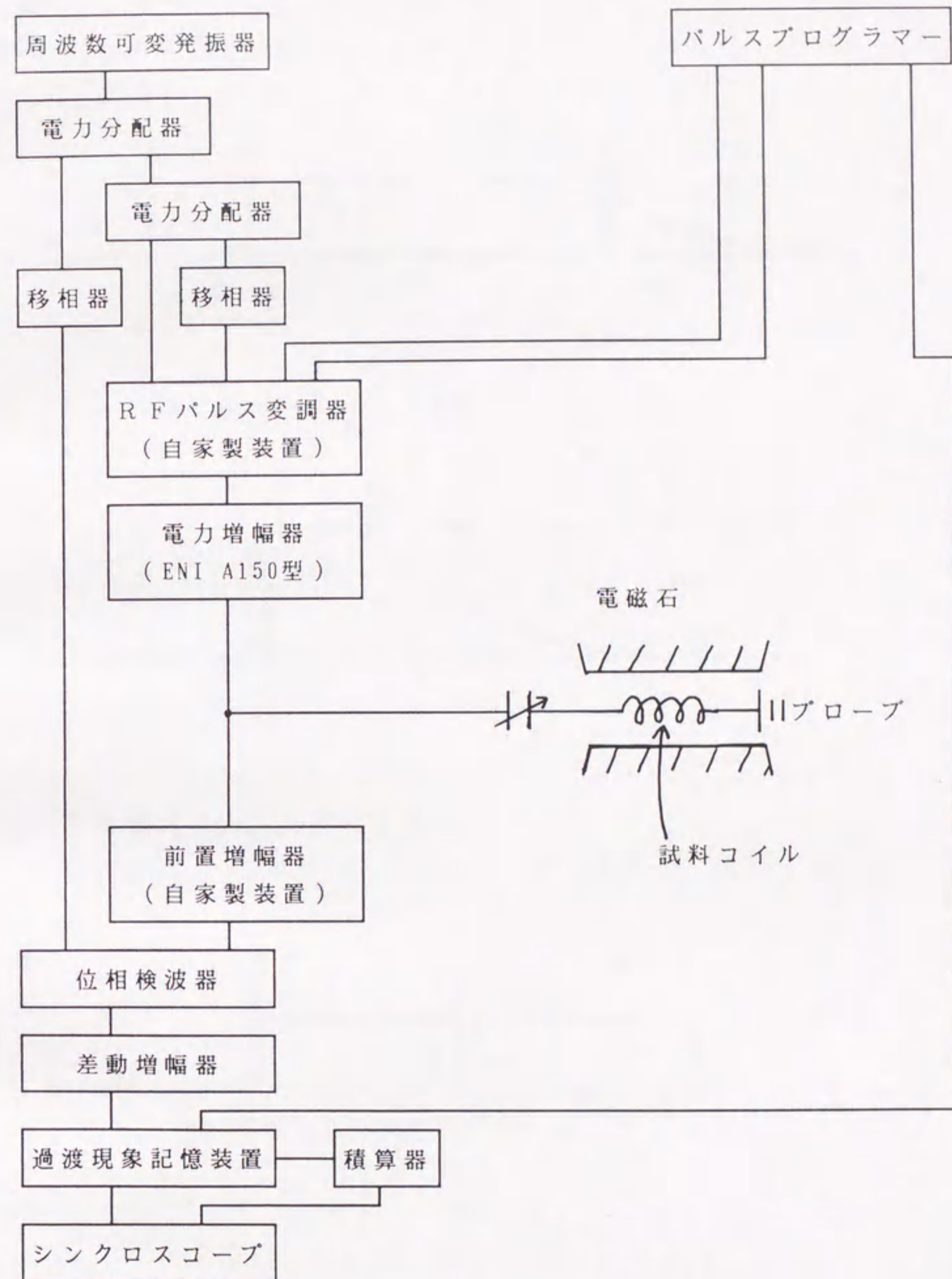
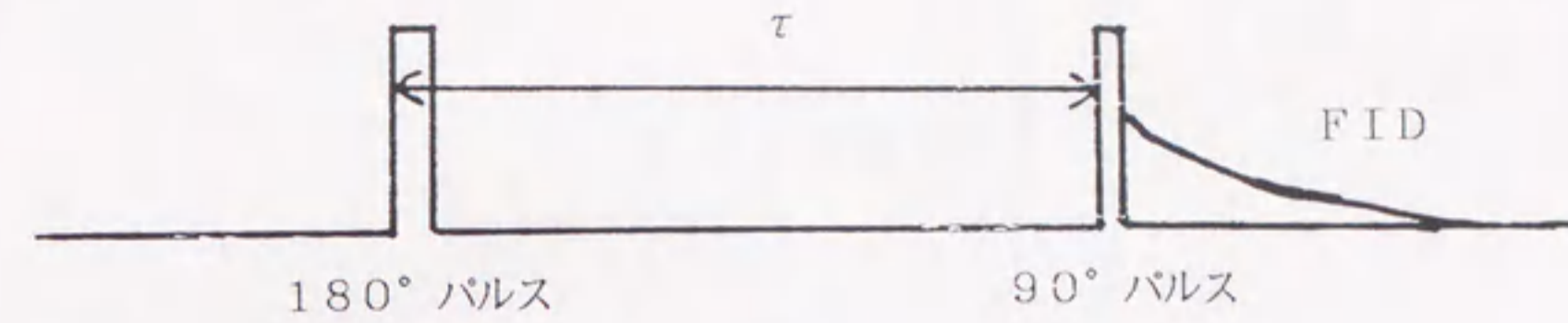
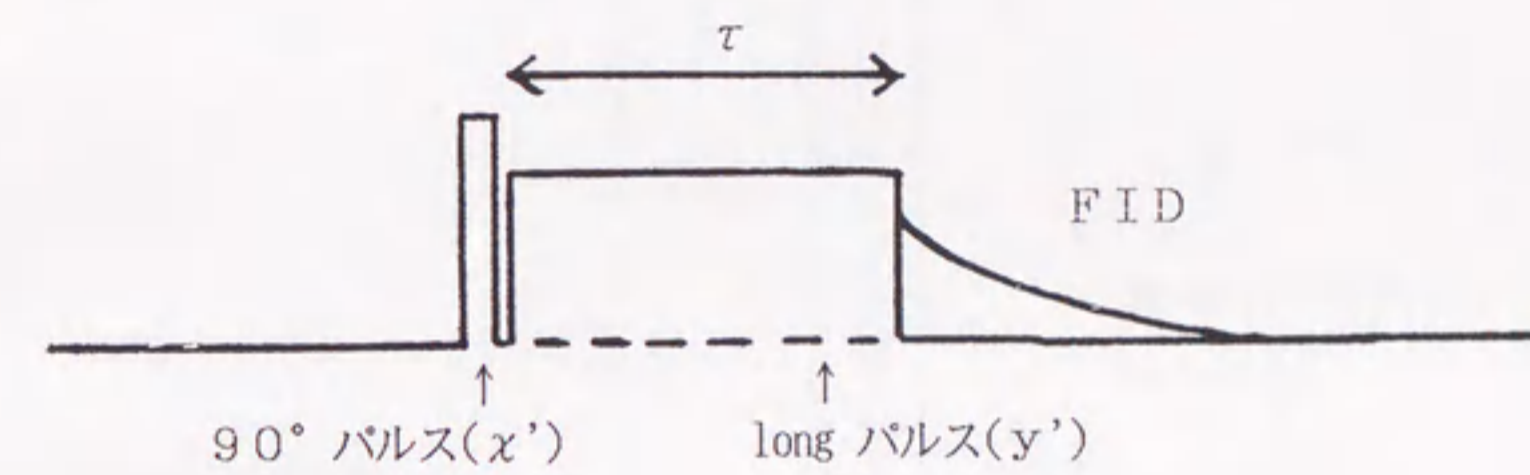


図14 ^1H NMR の $T_{1\rho}$ の測定に用いた
 スピン-ロッキング磁場可変型パルス NMR 分光器の
 ブロックダイアグラム

a) T_1 の測定に用いたパルス系列
 $180^\circ - \tau - 90^\circ$ 法



b) $T_{1\rho}$ の測定に用いたパルス系列
 スピン-ロッキング法



c) T_2 の測定に用いたパルス系列
 Hahn のスピン-エコー法 ($90^\circ - \tau - 180^\circ$ 法)

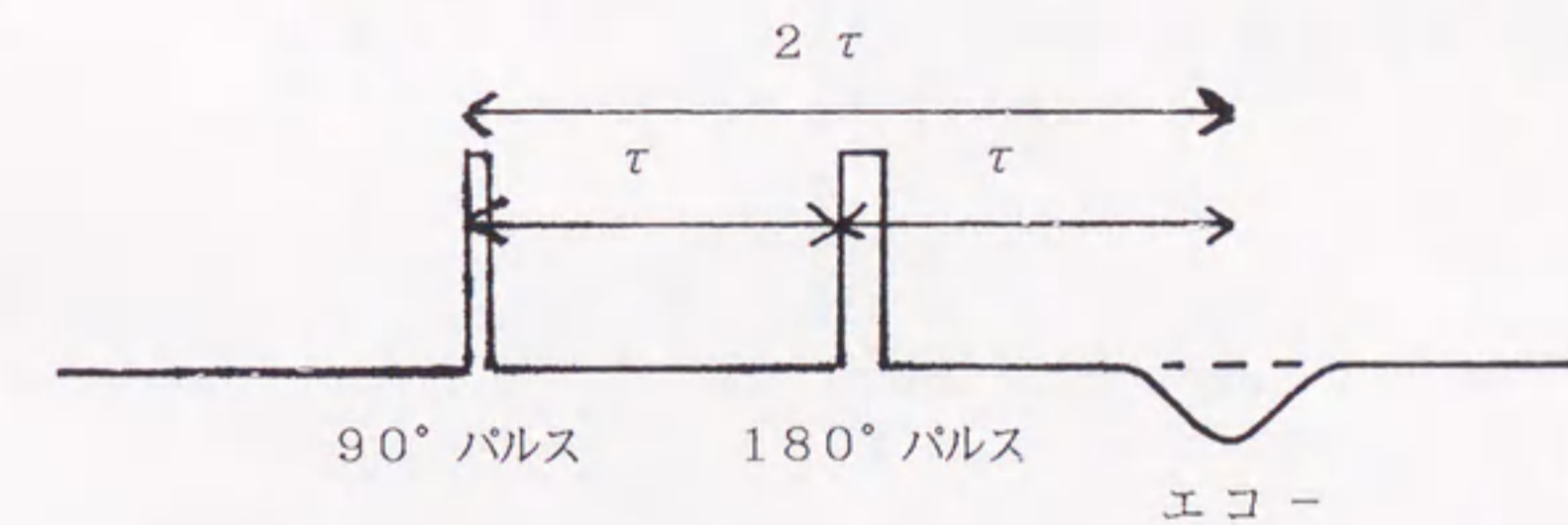


図 1 5 ^1H NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1) ,
 回転系におけるスピン-格子緩和時間 ($T_{1\rho}$)
 およびスピン-スピン緩和時間 (T_2) の測定に用いた
 パルス系列

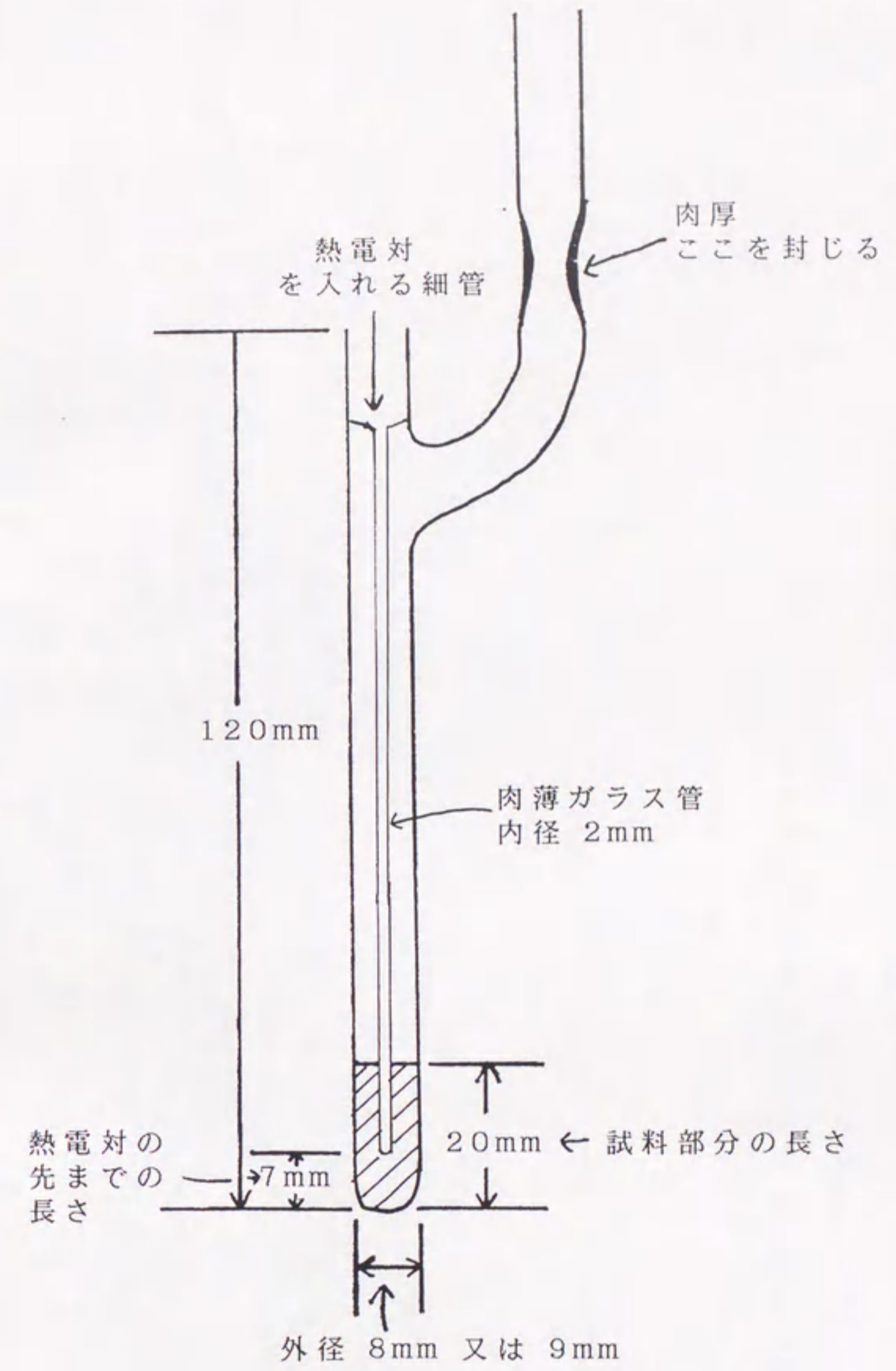


図 16 ^1H NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1) ,
 回転系におけるスピン-格子緩和時間 ($T_{1\rho}$)
 およびスピン-スピン緩和時間 (T_2) の測定に用いた
 試料管

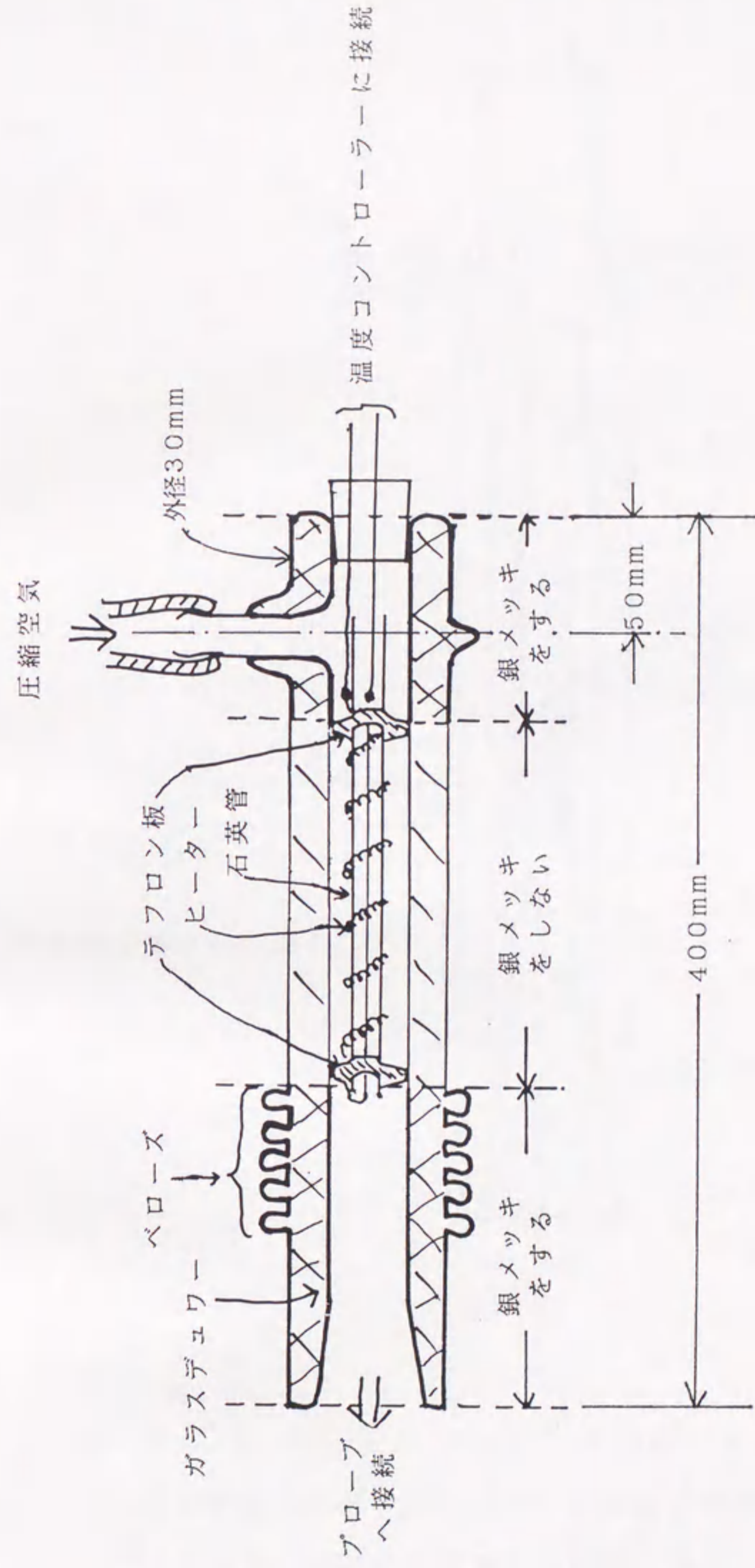


図17 温度制御した高温の圧縮空気を作るための
トランスファースタチュープ

温度コントロールローラーに接続することにより、温度変化を可能にし、コントロール後の高温圧縮空気をプローブへ送り込む。

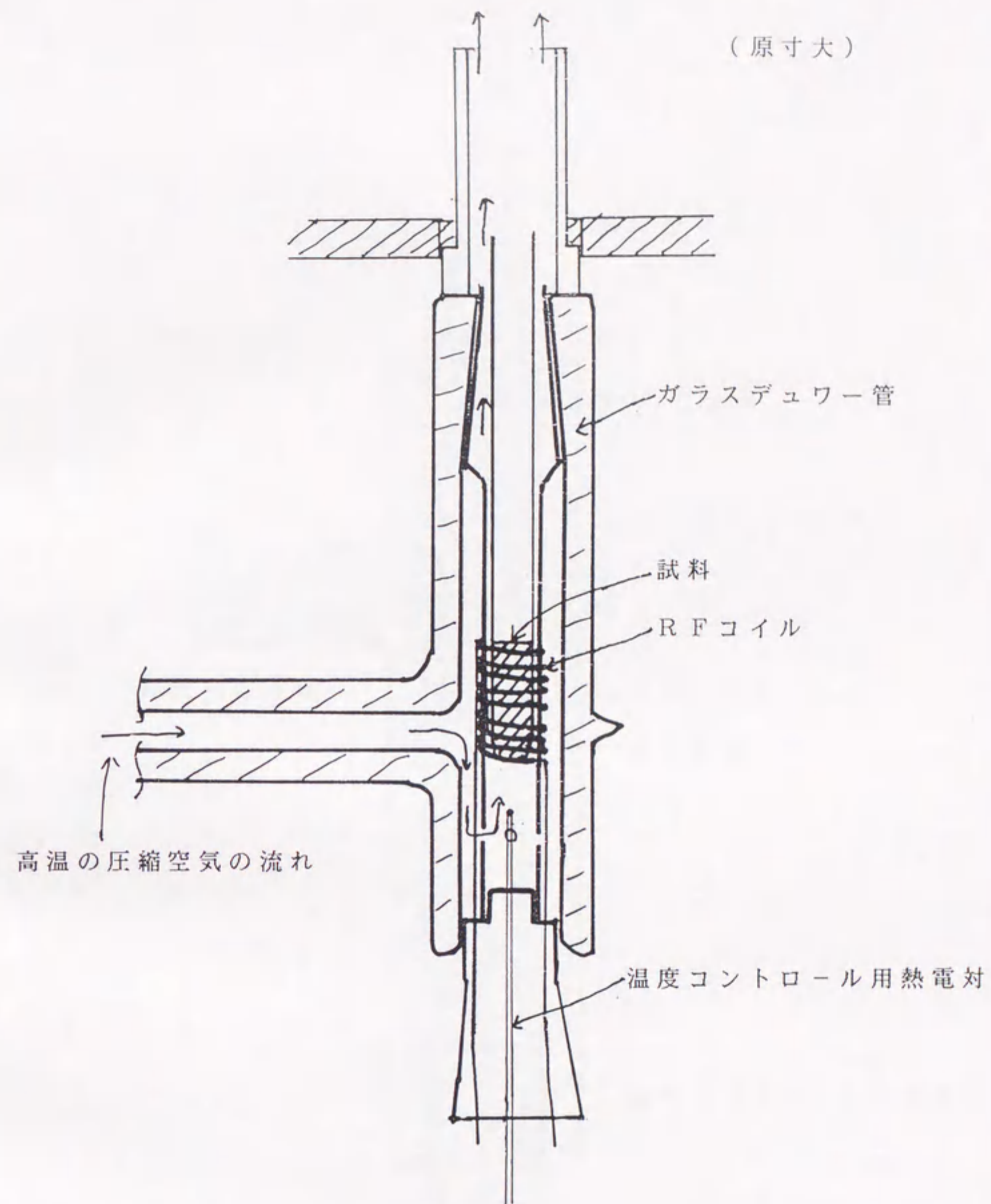


図 1 8 ^1H NMR の T_1 および T_2 の測定に用いた
周波数固定型パルス NMR 分光器のプロープの構造
ならびに高温の圧縮空気の吹きつけ方

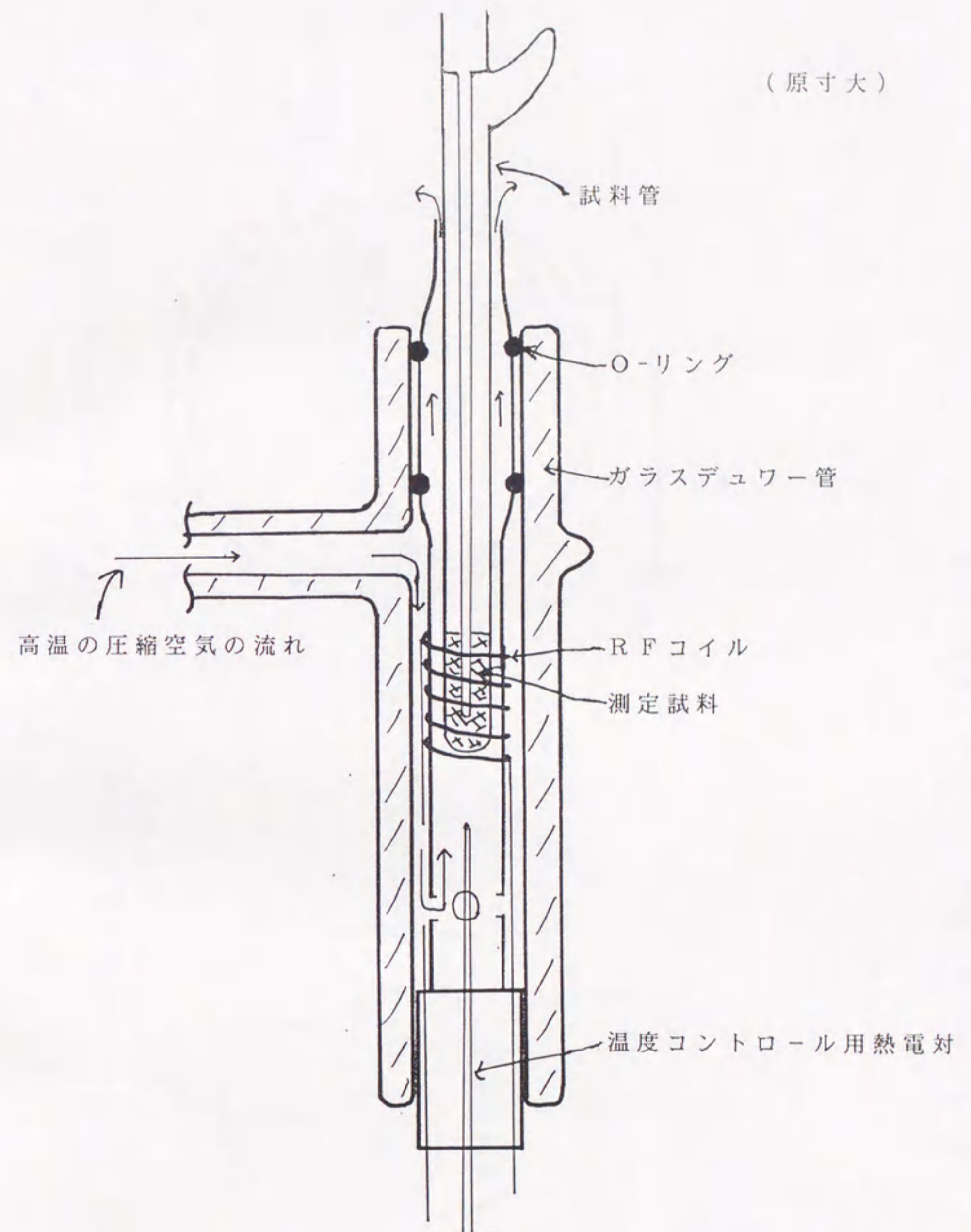


図19 ^1H NMR の T_1 および $T_1\rho$ の測定に用いた
周波数可変型パルス NMR 分光器のプロープの構造
ならびに高温の圧縮空気の吹きつけ方

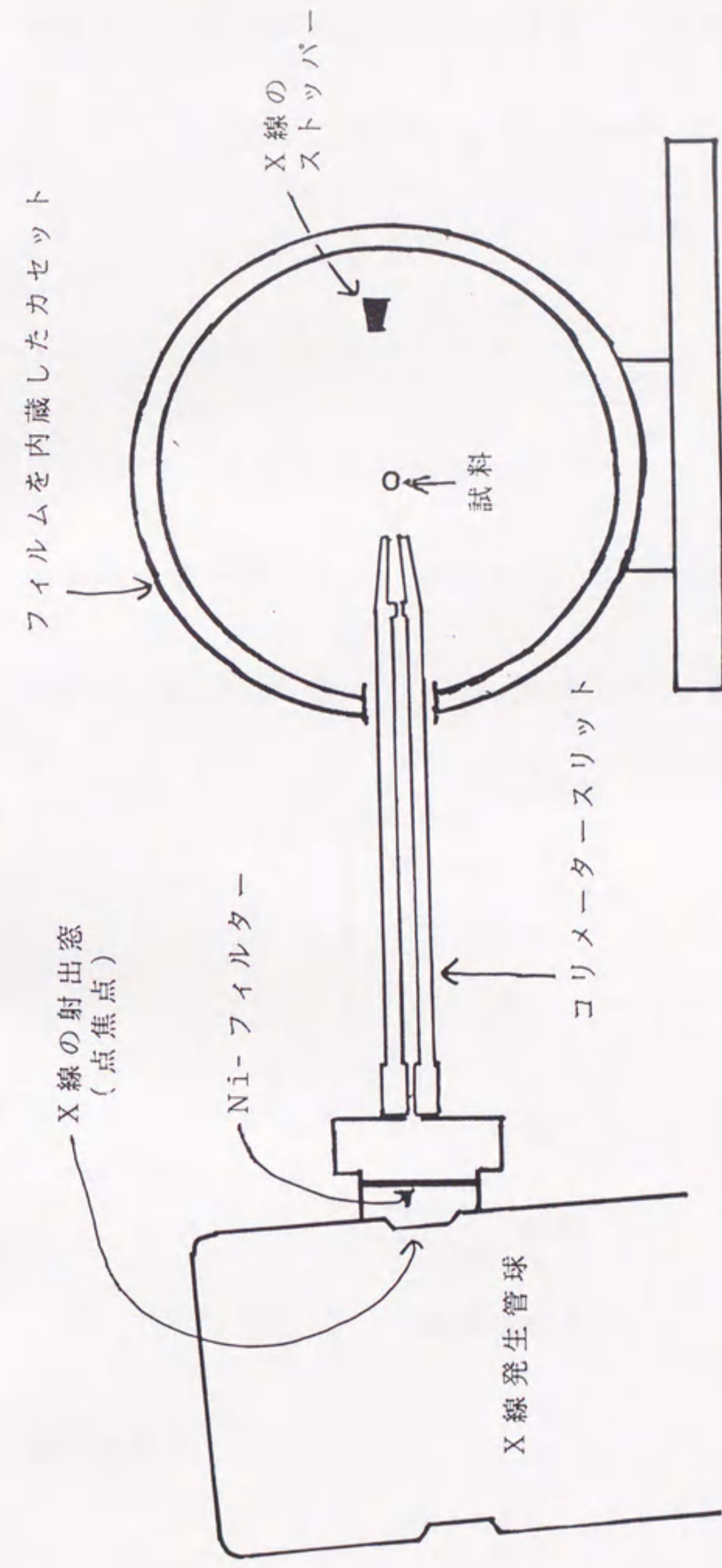
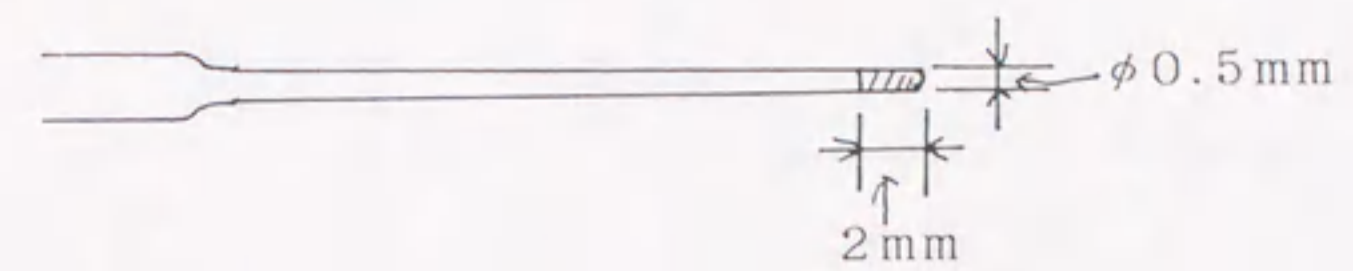


図20 粉末法X線回折におけるX線源と試料の配置図

1. 窒素ガスで満たしたグローブバッグ内で試料をキャピラリにつめる

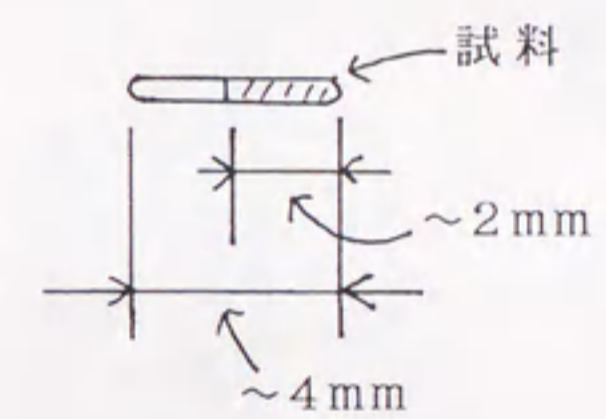


2. 120°C に保ち、真空ポンプでひく

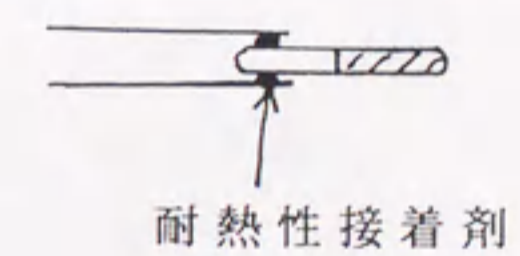
3. 約0.5気圧のArガスをつめる

4. 試料の分解を防ぐため、試料の入った先の部分を液体窒素で冷やす

5. 試料から約2mmのところを、なるべく短時間で封じる



6. 別のキャピラリに差し込んで接着する



7. 装置に固定

図21 粉末法X線回折で用いた試料入りガラス製キャピラリの封じ方

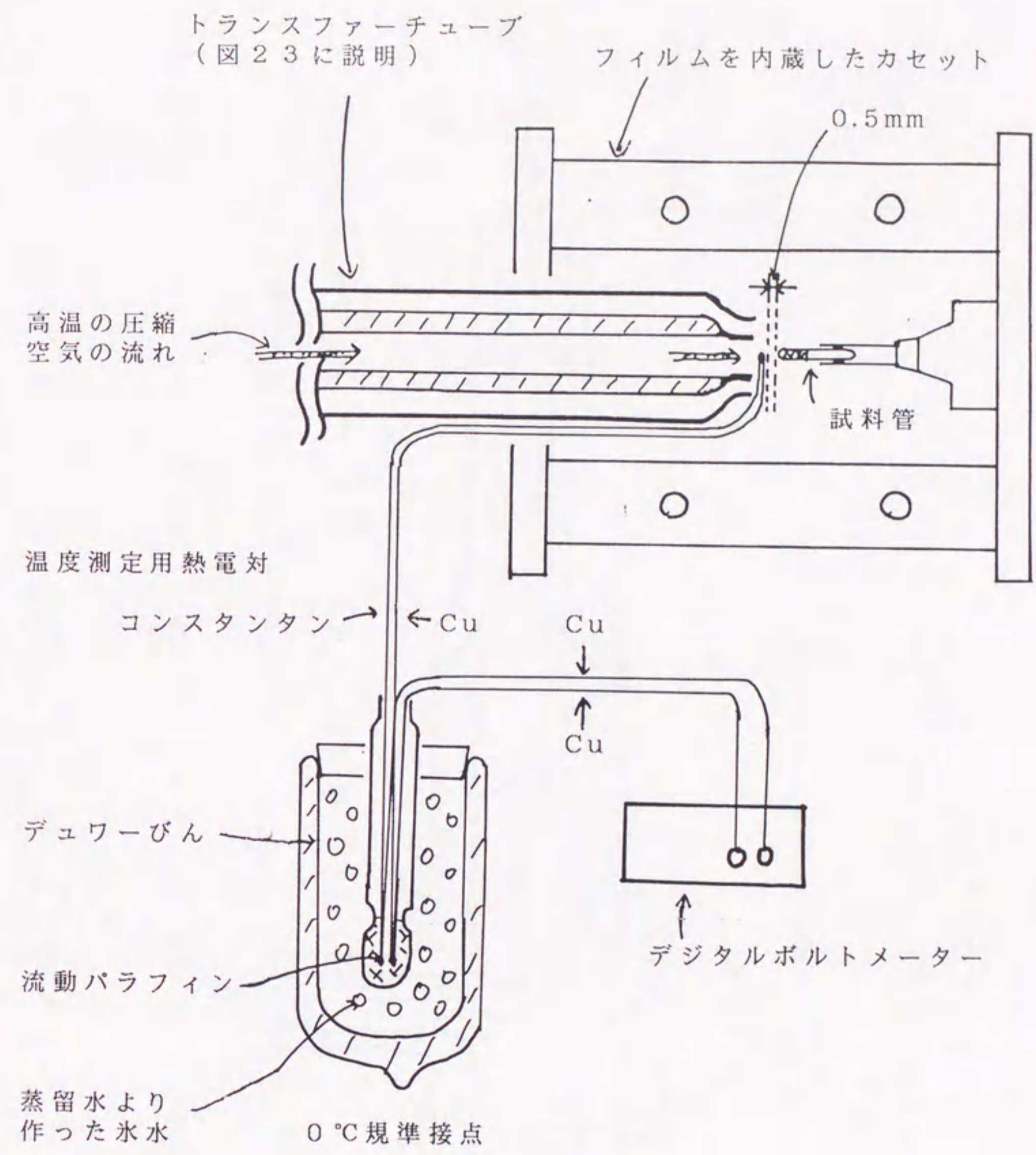


図22 粉末法X線回折の実験に用いた温度コントロール及び温度測定の方法

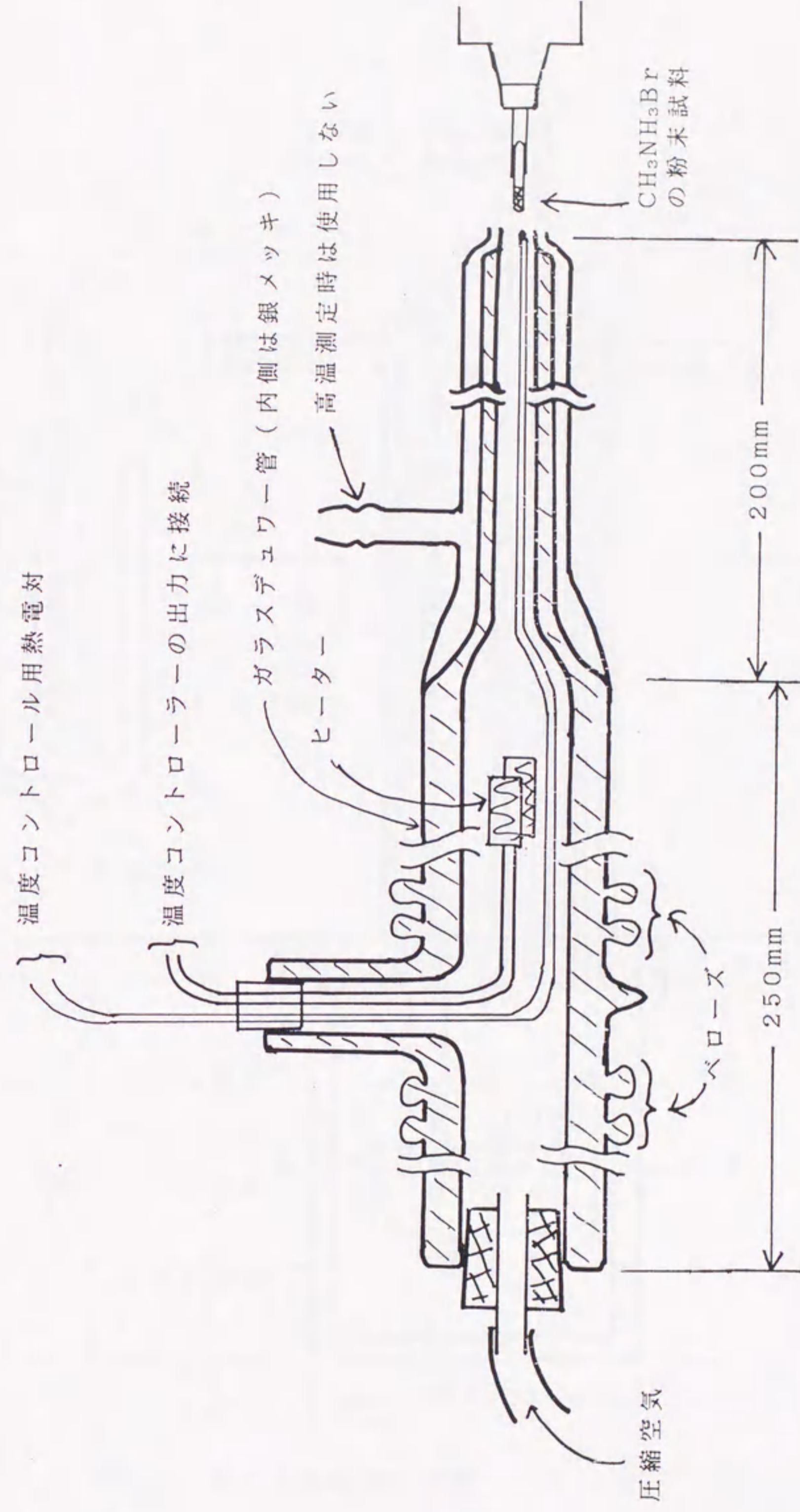


図23 粉末法X線回折の実験で温度コントロールに用いた
トランスファージャブ

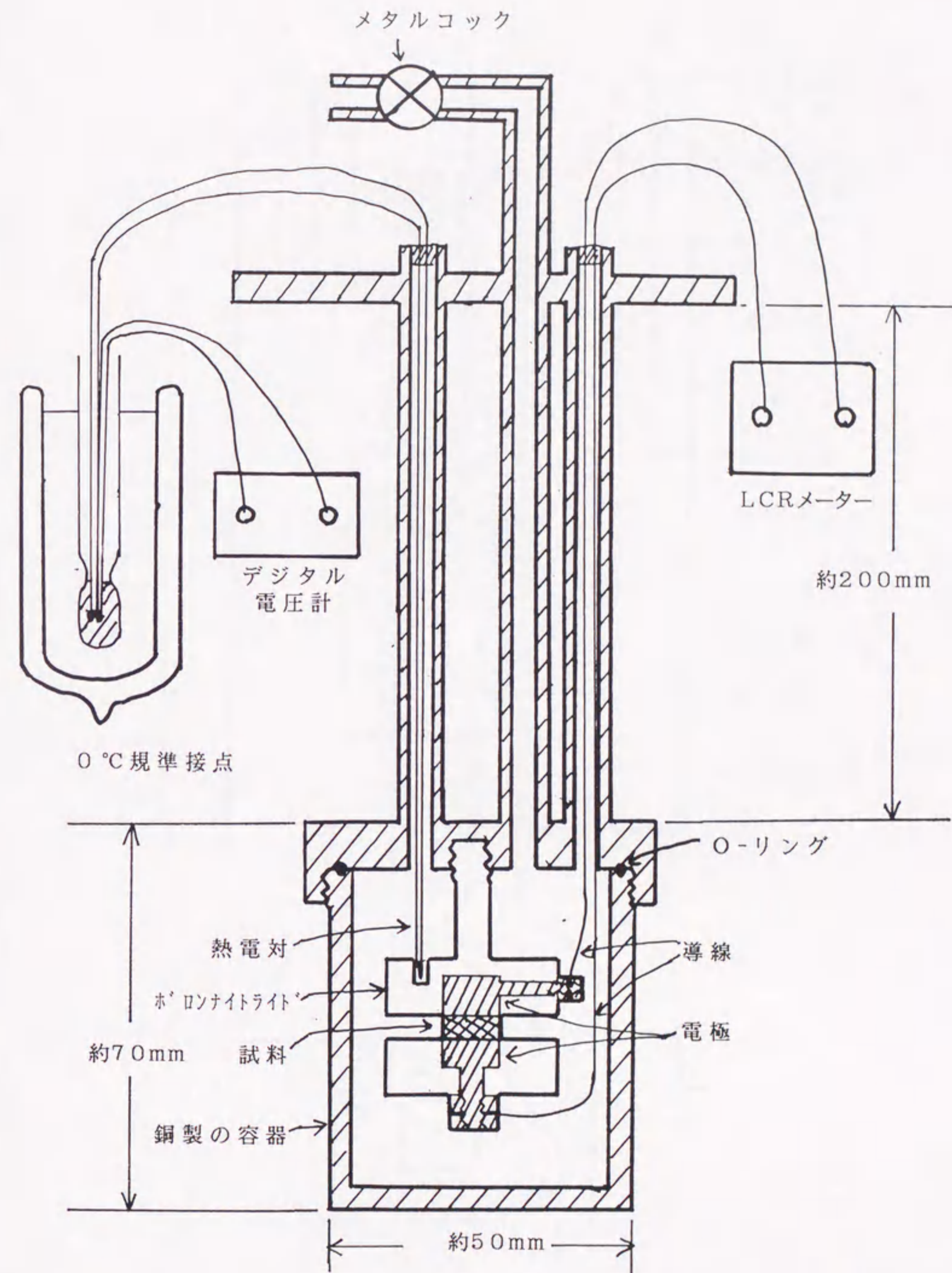


図 2 4 電気伝導度測定装置

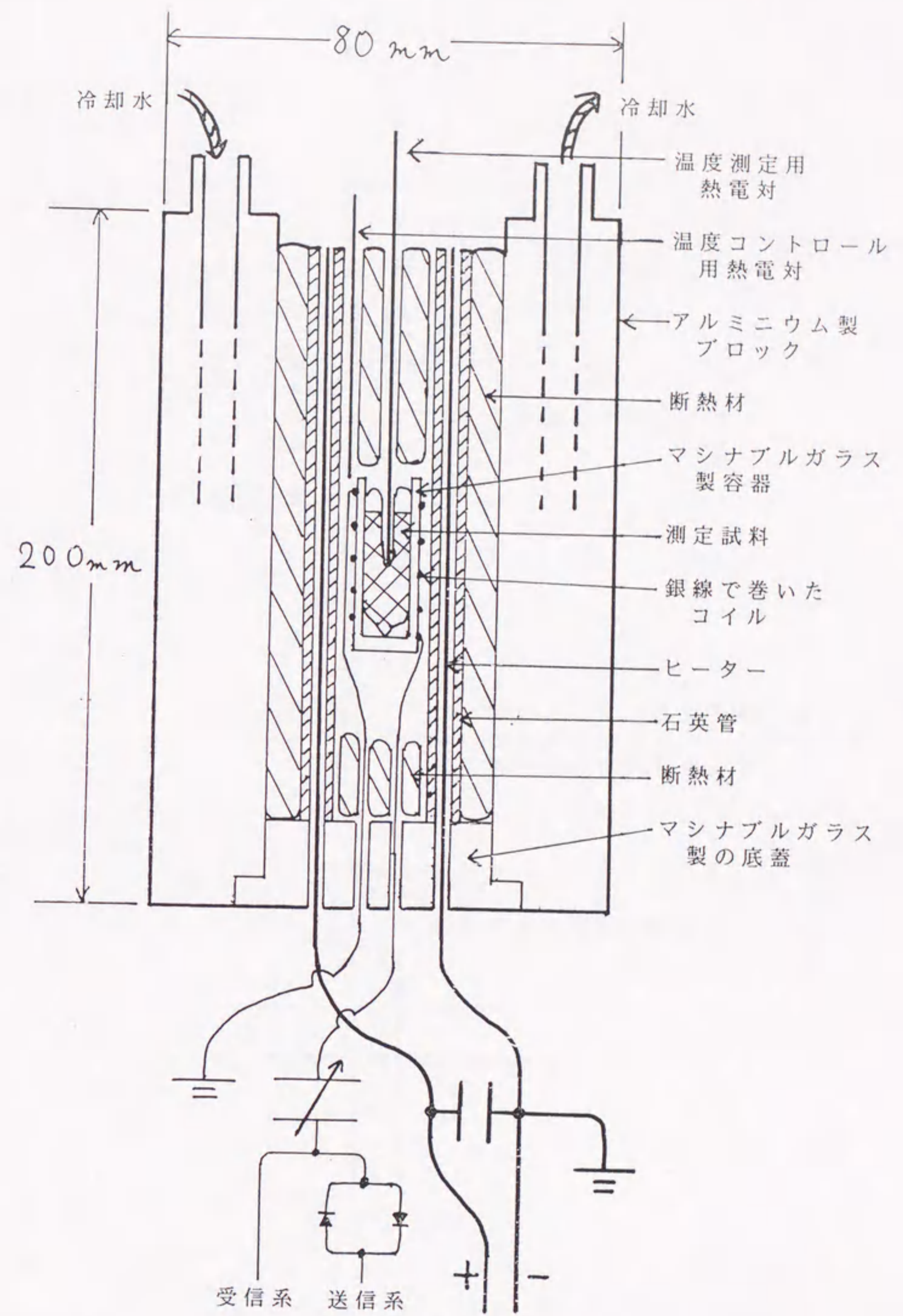


図 2 5 パルス NMR の測定に用いた高温用プローブ

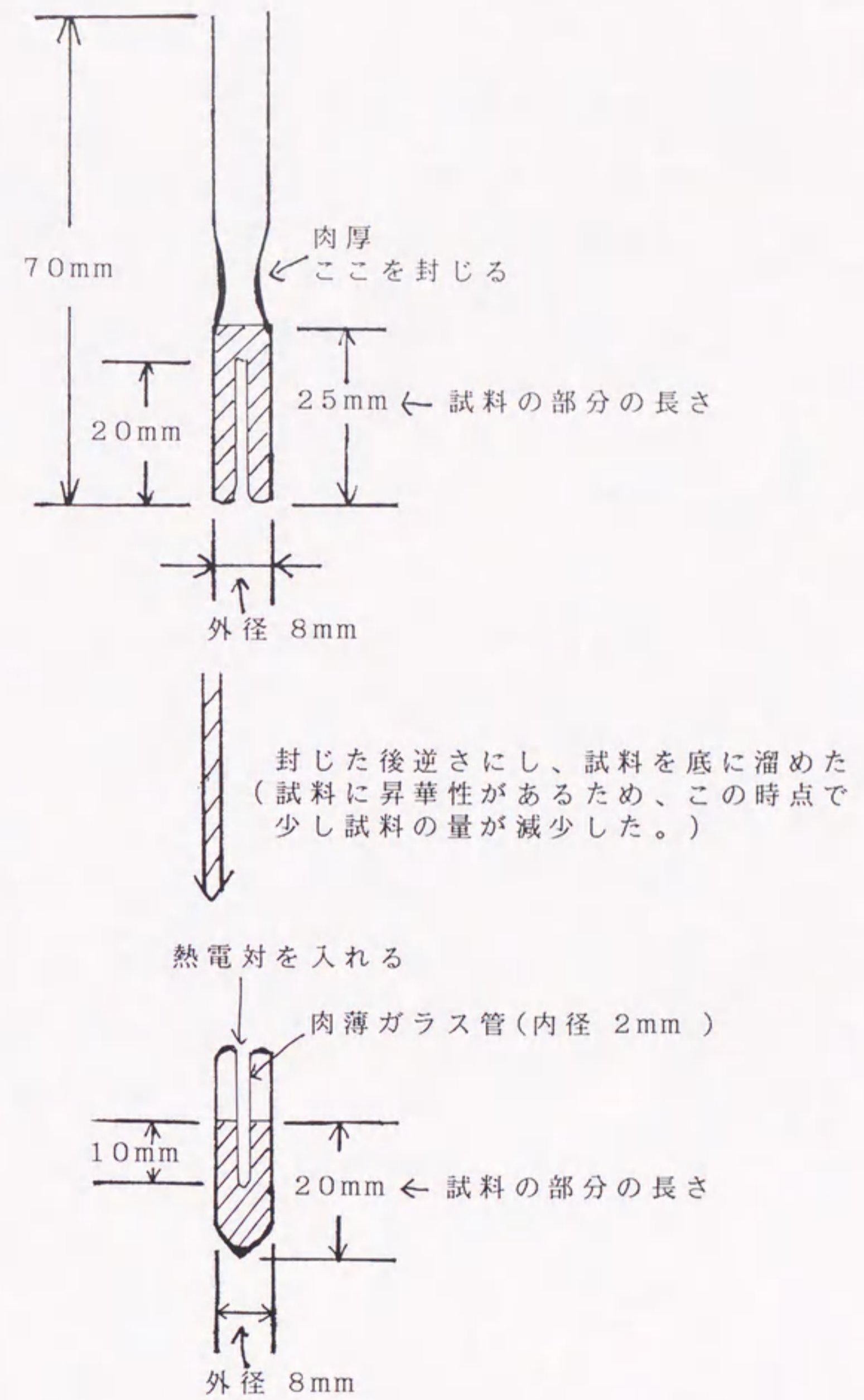


図 2 6 540K ~ 約800K におけるパルス NMR の測定
に用いた試料管

3 . 結果

3 . 1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$

3 . 1 . 1 融点測定

融点測定を3回行った結果、融点 $\sim 520\text{K}$ が得られた。

3. 1. 2 示差熱分析 (DTA)

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の示差熱分析 (DTA) の結果を図 27 に示す。

390K の吸熱の熱異常は、文献値と一致した [25, 52]。この熱異常は、温度の上昇および下降時共に出現する温度に幅があり、上昇時は、 $390 \pm 5 \text{ K}$ 、下降時は、 $350 \pm 5 \text{ K}$ の範囲に現れた。また、 $483 \pm 1 \text{ K}$ および $510 \pm 1 \text{ K}$ に新たな吸熱の熱異常を発見した。目視による融点が $\sim 520 \text{ K}$ であることから、DTA により求められる融点は、 $510 \pm 1 \text{ K}$ と決定した。(510K における吸熱の熱異常は、図 28 に示すような二段階の立上りを示し、二番目の立上がりから求められた融点は、 $515 \pm 2 \text{ K}$ である。) したがって、483K の熱異常は、II 相 ($390 \text{ K} \sim 483 \text{ K}$) から固体の最高温相 (I 相) への相転移であることが明らかになった。この転移は、温度下降時に 483 K より低温の 479K に観測されたので、一次転移と考えられる。

昇温過程で 483K の熱異常の現れた後、融点に達する前に試料の温度を下げたところ、468K 付近にも、新しく小さな熱異常が現れた (図 27)。483K 付近で、温度の上昇・下降を繰返したところ、昇温時に 468K に現れる熱異常は、次第に大きくなっていった (図 29 - 図 33)。その一方で、483K の熱異常は、逆に小さくなっていき、同時に、低温側へずれていった。さらに、温度の上昇・下降を続けると、最初に 483K に現れた熱異常は、約 468K の熱異常と重なって、ひとつの大きなピークとなり、両者の区別はつかなくなった (図 34)。温度の上昇・下降は、同一試料について数十回行った。II 相から I 相への転移温度 (483K) と融点 (510K) の温度差があまり大きくないので、昇温時、I 相への転移が終わってから一定時間後 (30 分以内) に

は、温度を下げるようにした。II相からI相への転移点付近での温度の上げ下げを、数回繰返すごとに、室温まで一旦温度を下げ、その後に、再び温度を上げた。このとき、室温から468Kの間には、数本の新たな熱異常が現われるようになり、これらの熱異常は、次第に大きくなっていった。このような熱履歴を加えた試料を高温に放置し、一年後に再測定を行ったが、熱異常の現われ方の変化はなかった。

3. 1. 3 示差走査カロリメトリー (DSC)

示差熱分析 (DTA) で見出された熱異常 (390K , 483K , 510K) について、示差走査カロリメトリー (DSC) の測定を行った。その結果得られた相転移および融解のエンタルピー変化 (ΔH) およびエントロピー変化 (ΔS) を表 1 に示す。表 1 に示した転移の開始温度は、DSC の測定によって得られた値である。(但し、2.1.4 で述べたように、エントロピー変化 (ΔS) の計算に用いた転移温度は、DTA で得られた温度である。)

3. 1. 4 粉末法 X 線回折の測定

固体の最高温相 (I 相) について、粉末法 X 線回折の測定を行った。比較のため、III 相 (室温相) と、その高温側の II 相についても写真法により、回折パターンを測定した。II 相および III 相の測定では、X 線管球にかける電圧および電流は、それぞれ、30 kV および 20 mA で、露出時間は 約 1 時間であった。

I 相の測定に際しては、電圧 45 kV, 電流 25 mA, 露出約 5 時間で行い、試料に照射した X 線の総量は、II 相および III 相の測定で照射した X 線の総量に比べて十倍程度多いにもかかわらず、写真乾板上の I 相の回折線の強度は、II 相や III 相の強度と同程度となった。従って、I 相で見られた回折線の強度は、II 相や III 相に比べてかなり弱いものと思われる。

I 相について 500 ± 10K で得られた X 線粉末パターンは、CsCl 型立方構造 ($a = 4.68 \pm 0.03 \text{ \AA}$) として帰属できた。得られた 6 本の回折線の強度は、ほぼ、同程度であった。I 相で測定された回折パターンを CsCl 型立方構造として指数づけした結果を表 2 に示す。また、II 相について帰属した結果を表 3 に示す。II 相の約 410K のパターンは、 $a = 6.36 \text{ \AA}$, $c = 5.18 \text{ \AA}$ の正方晶として帰属でき、約 403K で測定された文献 [25] 値 { $a = 6.36 \text{ \AA}$, $c = 5.17 \text{ \AA}$, 正方晶 } とよく一致した。

3. 1. 5 ^1H NMR の吸収線の二次モーメント (M_2) の測定

III相およびII相における ^1H NMRの吸収線は、 H_1 (共鳴周波数のR.F.磁場)を大きくすると、容易に飽和を起こした。吸収線の飽和を避ける目的で、 H_1 を小さくしたことが原因で、吸収線のS/N比が悪くなり、得られた二次モーメント (M_2) の値 (図35) のばらつきが大きくなった。

III相における二次モーメント (M_2) の値は、文献 [25] と一致して、 $8 \pm 2 \text{ G}^2$ の範囲内に入り、温度に依存せず、ほぼ一定となった。

しかし、II相においては、温度上昇と共に、吸収線の微分曲線の極小から極大までの幅が狭まり、二次モーメントの値も、幾分か小さいものとなった ($6 \pm 1 \text{ G}^2$)。測定値のばらつきは、全体的に大きかったので、II相の高温部において、平坦部が存在するかどうかは、明らかではない。

I相では、二次モーメントの測定値は、 0.003 G^2 となり、III相やII相に比べて、著しく小さくなった。ただし、吸収線の線幅が狭い時、線幅は、使用した電磁石の磁場の不均一性の影響により広がるので、I相での $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$ の二次モーメントの値は、実際には 0.003 G^2 より小さな値であると予想される。

II相の高温部では試料内の温度の勾配が大きく、転移点 (483K) より10数K低い温度で、線幅の狭い成分 (おそらくI相である) が共存し始めた。

3. 1. 6 ^1H NMR の T_1 , $T_{1\rho}$ および T_2 の測定結果

図36に、III相、II相およびI相における ^1H NMRのスピンの格子緩和時間 (T_1) および、I相でのスピン-スピン緩和時間 (T_2) の温度変化を示す。III相およびII相における測定に用いた、プロトンの共鳴周波数は、45.5, 20.0, 10.5 MHzであった。

III相において測定した20.0 MHzでの T_1 の温度変化の結果は、文献[23]と一致した。しかし、周波数を45.5 MHzに変えて測定したところ、室温付近で、 $T_1 = 55\text{s}$ になった。この値は、20.0 または10.5 MHzで測定された $T_1 = 43\text{s}$ より、明らかに大きな値である。

II相における20.0 MHzでの T_1 の温度変化の測定結果は、文献[25]において報告のされている最高約435Kまでの温度領域における測定結果と一致した。しかし、約435Kから483K (II相からI相への転移温度) まで、 T_1 の測定を試みたところ、 $\log T_1$ の $1/T$ に対する勾配は、435K以下と比べて、435K以上での値の方が、急になった。II相において、プロトンの共鳴周波数を変化させて T_1 を測定したところ、 T_1 の周波数依存が顕著に見られた。また、II相において、 $T_{1\rho}$ (共鳴周波数32.0 MHz, $H_1 = 5.5$ ガウス) を測定したところ、温度上昇と共に、 $T_{1\rho}$ の直線的な減少が観測された(図37)。II相からI相への相転移点直下での $T_{1\rho}$ の値は、約2msとなった。

I相における ^1H NMRの T_1 および T_2 の温度変化を図38に示す。ここで、横軸の目盛は、図36にくらべて、拡大してある。 T_1 の温度変化は、45.5, 32.0, 20.0, 15.5, 10.5, 8.0, 4.8 MHzで測定した。 T_2 は、20.0 MHzでのみ測定した。

T_1 の値は、II相からI相への転移点で不連続な変化をし、転移点の高温側で大きく減少した。I相で、 T_1 の温度変化は、顕著な周波数依存を示した。温度を上昇させたとき、483Kの転移点から約498Kまでの約15Kの間は、 T_1 の値は、各周波数で直線的に変化した。

しかし、それより温度を上げると、 T_1 の長い成分が共存するようになった。この時点で、試料の状態を見ると、試料が全体的に縮んで、見かけの体積が減っていた。また、試料の温度が498Kから高温になるにつれて、180°パルス および 90°パルス の幅が少しずつ短くなっていった。

I相を経験していない別の試料を用意し、485K以上の温度にならないように注意して温度を上げて、 483 ± 1 Kに長時間保ったところ、融点(510K)に達していないにも拘らず、試料は、30数時間後には、ほとんど融解してしまった(図39)。

上の二点から、499K以上の温度で試料の体積が縮み始めたのは、試料のごく一部が融解し始めたことが原因であると考えられる。そのため、499K以上の温度におけるI相の T_1 の測定値は、融解物の影響を受けるため不正確と判断し、図38から省略した。

3. 1. 7 電気伝導度 (σ) の測定

錠剤状にした $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の粉末試料について電気伝導度 σ の温度変化の測定を、数回行った。それらのうち、代表的な測定結果を図 40 に示す。

III 相から II 相への相転移点で、 σ は不連続に増加した。II 相において、 σ は、温度上昇と共に直線的に増加し、II 相から I 相への転移点 (483K) 直下では、 σ は、約 $3 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ となった。

3.2 NH₄X (X = Cl, Br)

3.2.1 NH₄Cl の ¹H NMR の T₁, T_{1ρ} および T₂ の測定

図41にNH₄ClのII相およびI相における¹H NMRのT₁, T_{1ρ} および T₂の温度変化を示す。T₁およびT₂の測定に用いた共鳴周波数は、32.0, 18.0, 10.5 MHzであった。また、T_{1ρ}の測定に用いた共鳴周波数は、32.0 MHzであり、スピン-ロッキング R.F. 磁場(H₁)は、3 Gaussであった。

II相において、各周波数で測定したT₁は、温度上昇と共に増加し、周波数による違いは見られなかった。T_{1ρ}は、約400Kまでは、温度上昇と共にT₁に近い割合で増加したものの、それ以上高温では、逆に、急な減少を示し、相転移点(456K)直下では~15msとなった。T₂は、室温から456Kにかけて温度や周波数に依らず、ほぼ一定で、~14μsとなった。

相転移点(456K)において、T₁は6sから約30s、T_{1ρ}は約15msから約300msへと不連続的に増加した。T₂は、顕著な不連続を示さなかった。

I相において、約600K以下の温度では、T₁は、どの周波数においてもほぼ同じ値となり、温度上昇と共に緩やかなT₁の減少が見られた。約600Kより高温では、温度上昇に対するT₁の減少の割合は急になり、また、次第に周波数依存が顕著になっていった。T_{1ρ}は、相転移直上の約300msから、温度上昇と共に、連続的にかつ急激に減少し、約650Kで最小値240μsを示した後増加に転じ、融点(793K)[53]付近では~2msとなった。T₂は、約550K以下では温度や周波数に依らず~18μsと一定であるが、それより高温

になるにつれて連続的に急激に増加し、750K 付近では、約 1ms と
なった。

3. 2. 2 NH₄Br の ¹H NMR の T₁, T_{1ρ} および T₂ の測定

図 4.2 に NH₄Br の II 相および I 相における ¹H NMR の T₁, T_{1ρ} および T₂ の温度変化を示す。T₁ および T₂ の測定に際して NH₄Cl の場合と同じ共鳴周波数を用いた。また、T_{1ρ} の測定において、共鳴周波数は、32.0 MHz で、スピニング R.F. 磁場 (H₁) は 3 ガウスであったが、II 相に関しては、H₁ = 6 および 10 ガウスも用いた。

II 相において、各周波数での T₁ は、NH₄Cl と同様に、温度上昇と共に増加し、周波数による違いは見られなかった。T_{1ρ} は、室温から相転移点 (411K) に至るまで温度上昇と共に、T₁ に近い割合で単調に増加した。NH₄Cl の場合と異なり、II 相において、各 H₁ における T_{1ρ} は T₁ より著しく短い値をとった。また、T_{1ρ} は、顕著な H₁ 依存性を示した。T₂ は、室温から 456K にかけて温度や周波数に依らず、ほぼ一定で、~15 μs となった。

相転移点 (411K) において、T₁ は 6s から約 30s、T_{1ρ} (H₁ = 3 ガウス) は約 16ms から約 500ms へと不連続的に増加した。T₂ は、顕著な不連続を示さなかった。

約 600K 以下の I 相において、T₁ は NH₄Cl の場合と同様に、どの周波数においてもほぼ同じ値となり、温度上昇と共に緩やかな T₁ の減少が見られた。約 600K より高温では、温度上昇に対する T₁ の減少の度合いは急になり、また、次第に周波数依存が顕著になっていった。T_{1ρ} (H₁ = 3 ガウス) は、相転移直上では約 500ms となり、

500K 付近から温度上昇と共に連続的にかつ急激に減少し、約 650K で最小値 300 μs を示したのち増加に転じ、融点 (815K) [53]

付近では、 $\sim 2\text{ms}$ となった。 T_2 は、約 600K 以下では、温度や周波数に依らず $\sim 20\mu\text{s}$ と一定であるが、それより高温になるにつれて連続的に急激に増加し、 750K 付近では、約 1ms となった。

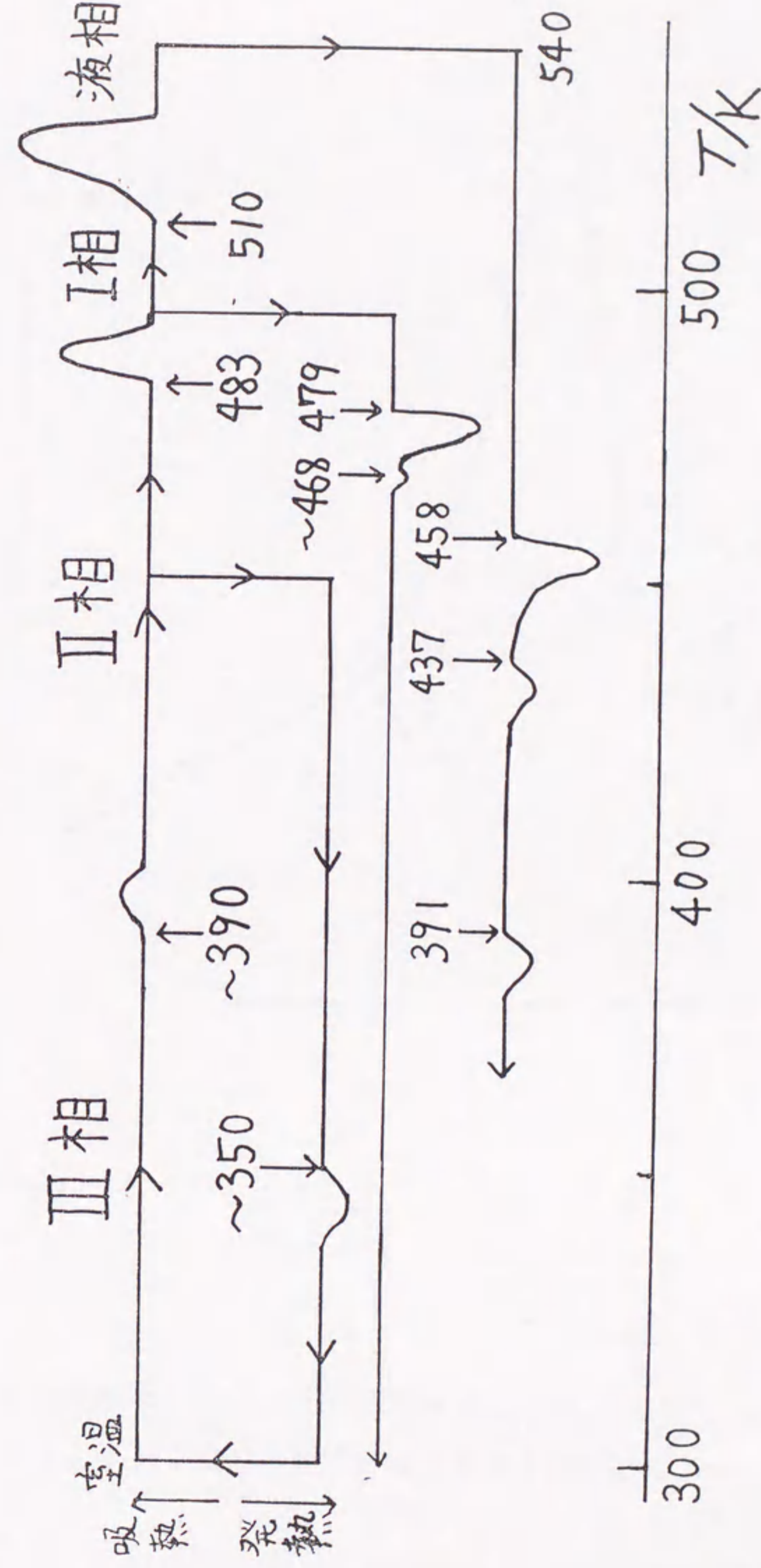


図 2 7 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の示差熱分析 (DTA)
 $0.5 \sim 3 \text{ Kmin}^{-1}$ の温度掃引で測定した。

温度差により生じた
熱電対の熱起電力

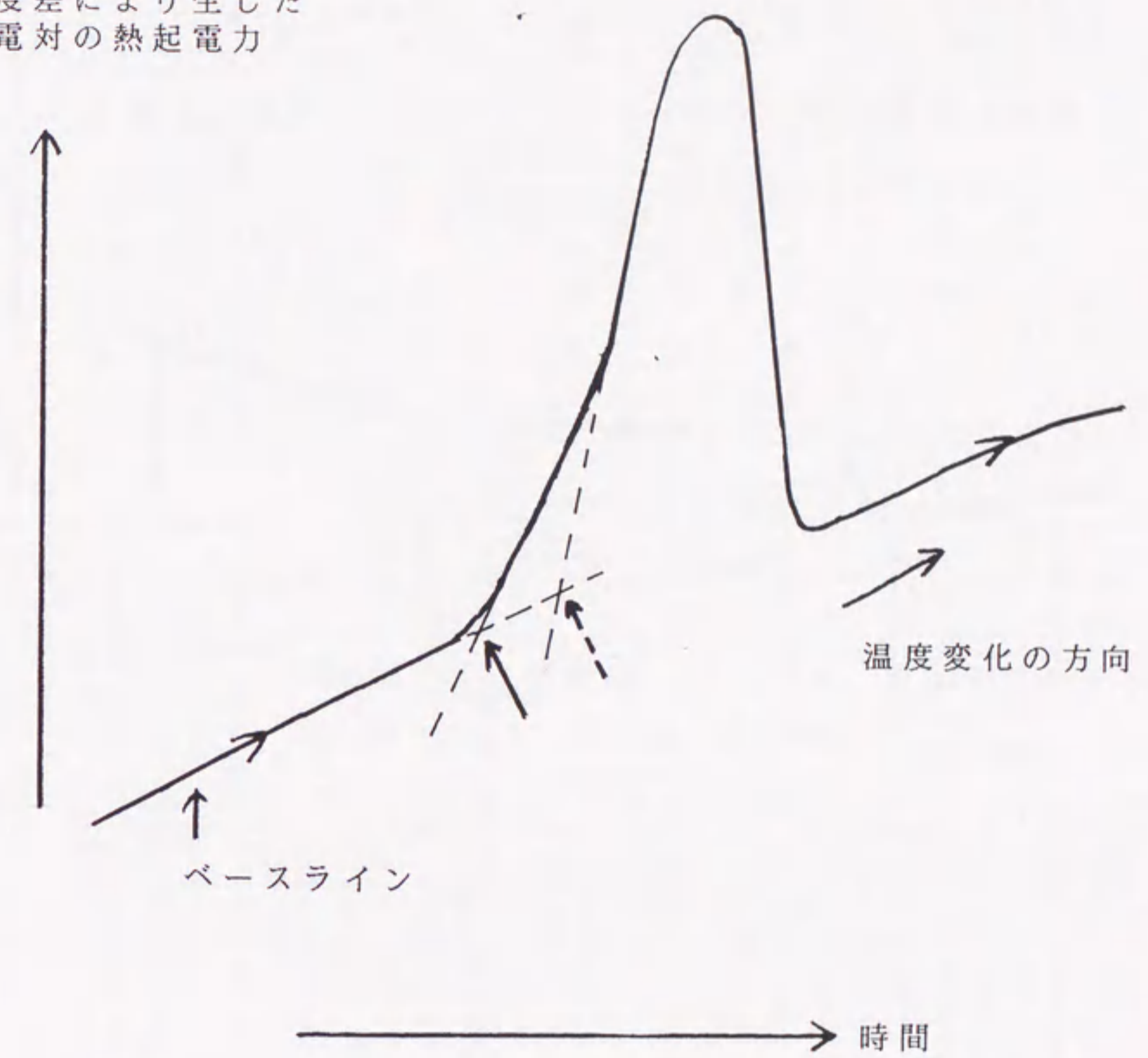


図 2 8 示差熱分析 (DTA) における融点の決定方法

↑と↑の2点のうち、前者の温度を融点とした。

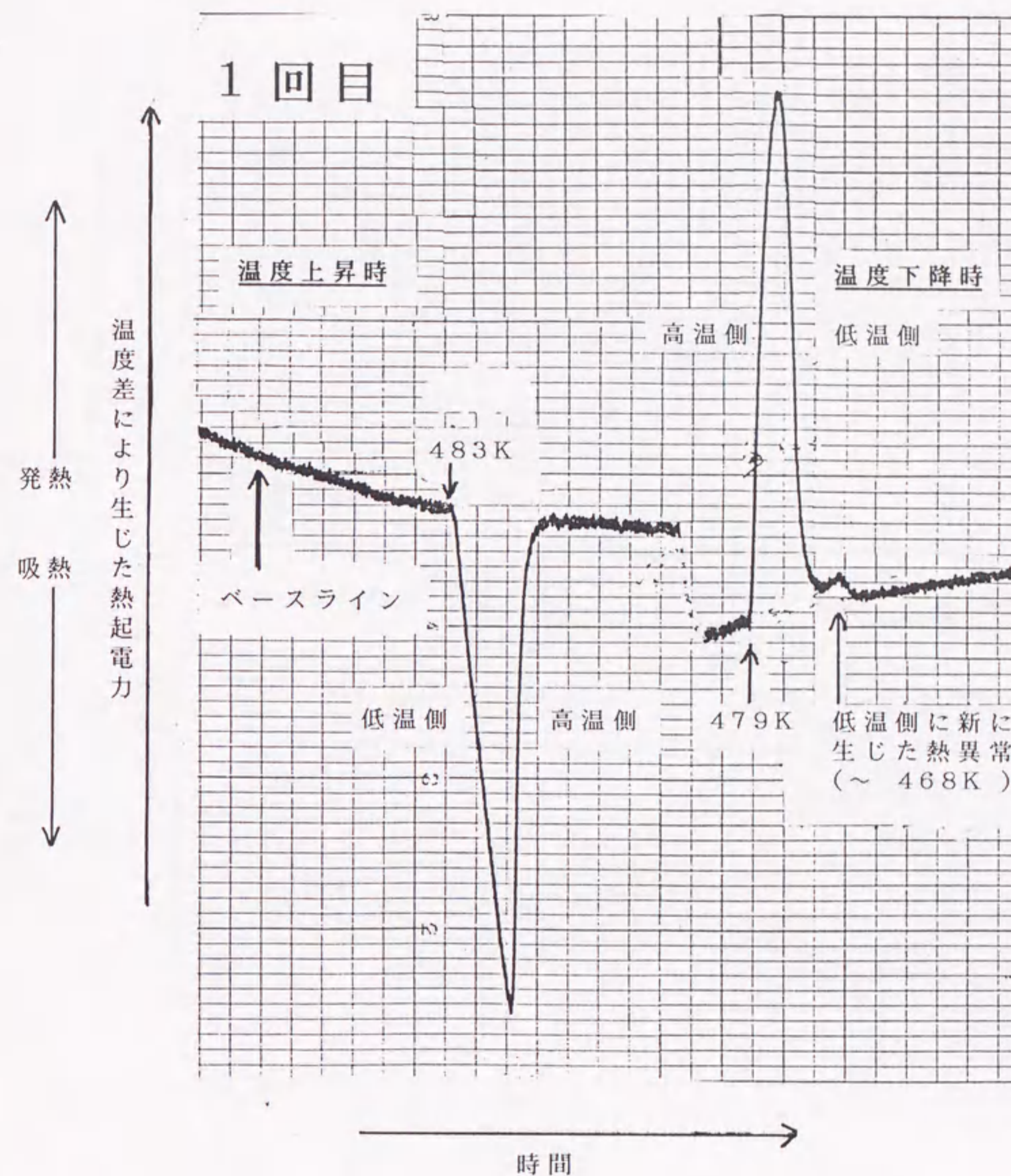
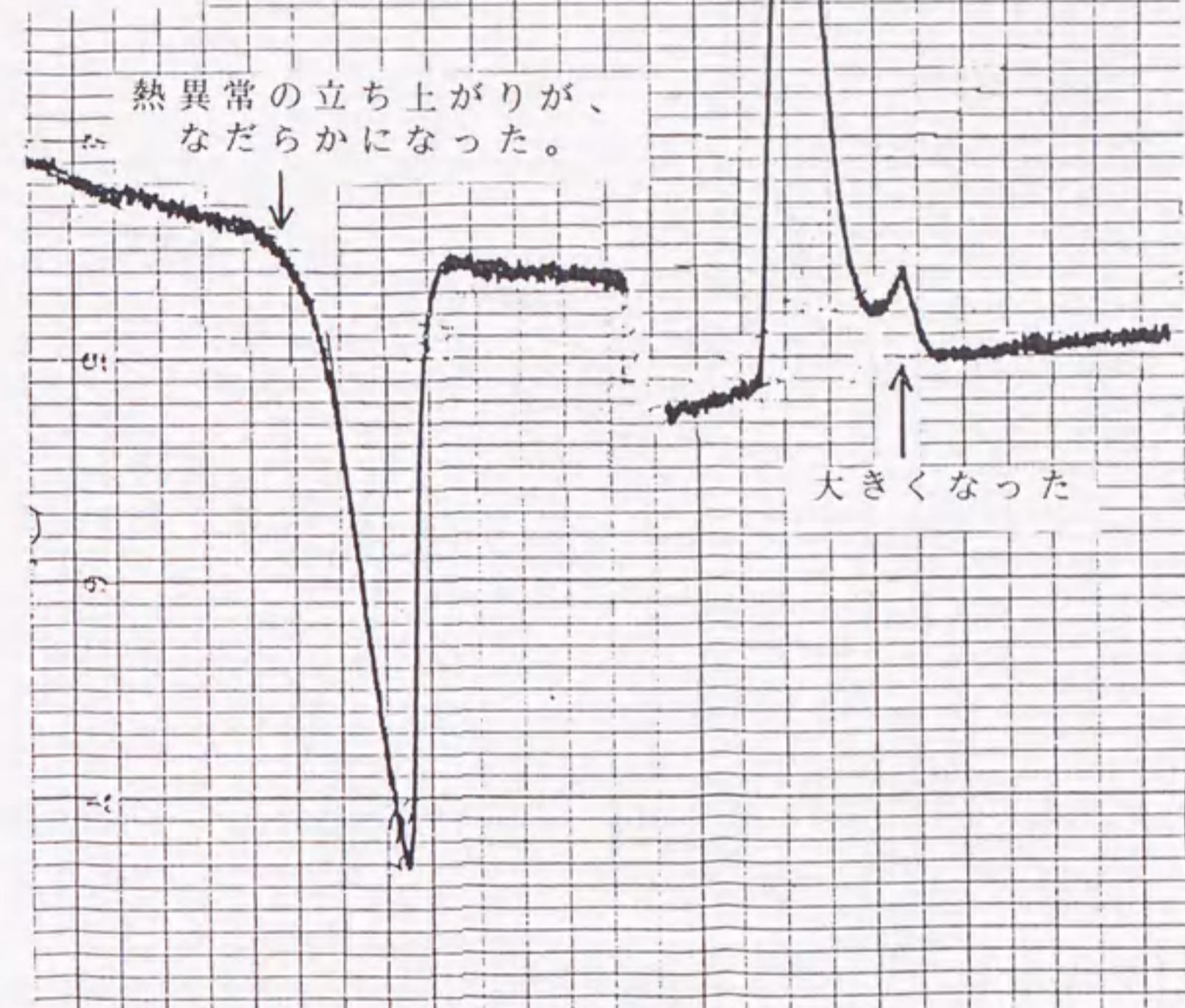


図 29 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$ の示差熱分析 (DTA)

483K 付近において $0.5 \sim 3 \text{ Kmin}^{-1}$ で温度の上昇下降を繰返した。

以下、図 3 4 まで、縦軸及び横軸の取り方は同様であり、左側に温度上昇時の熱異常を示し、右側に温度下降時の熱異常を示した。

2回目



4回目

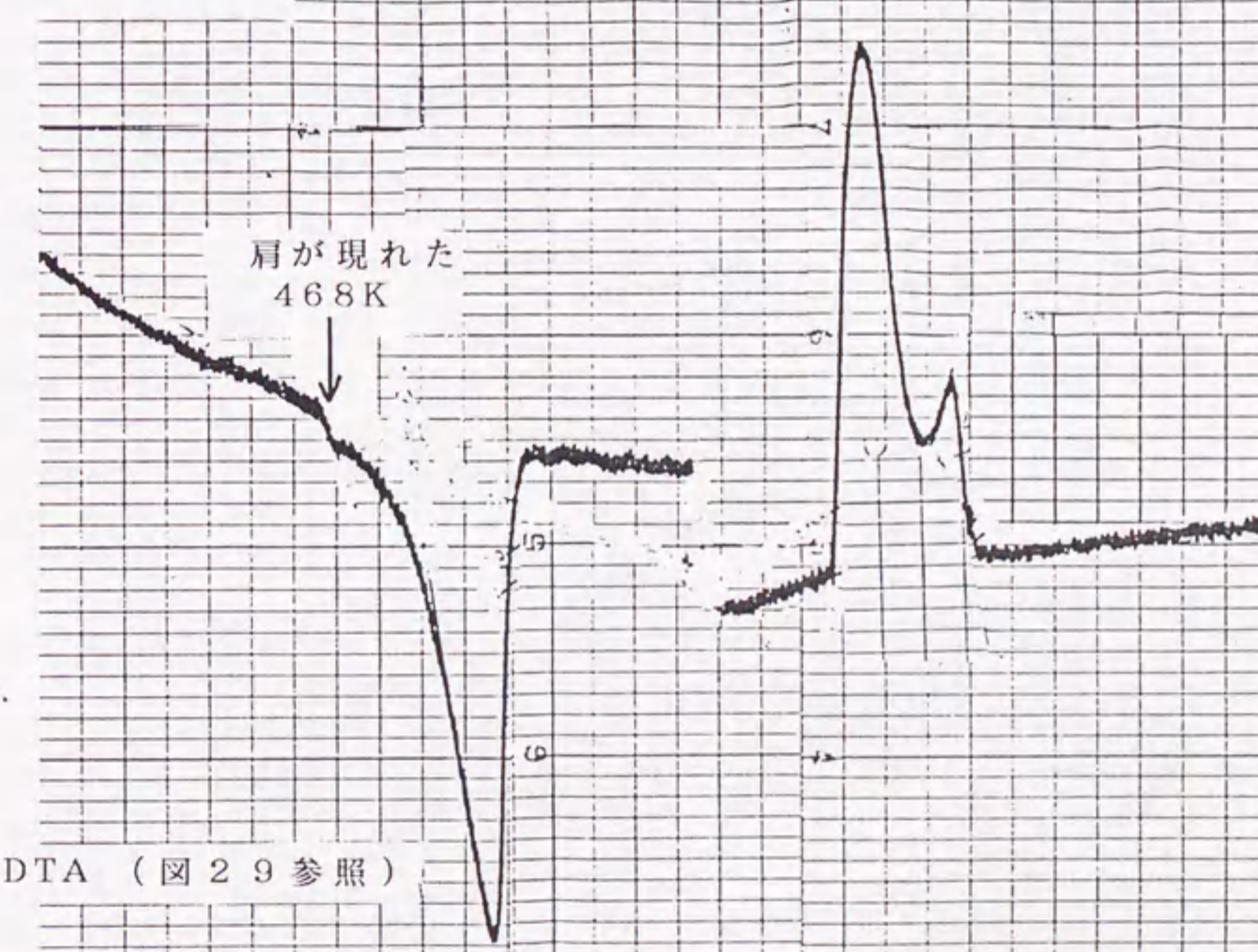


図30 DTA (図29参照)

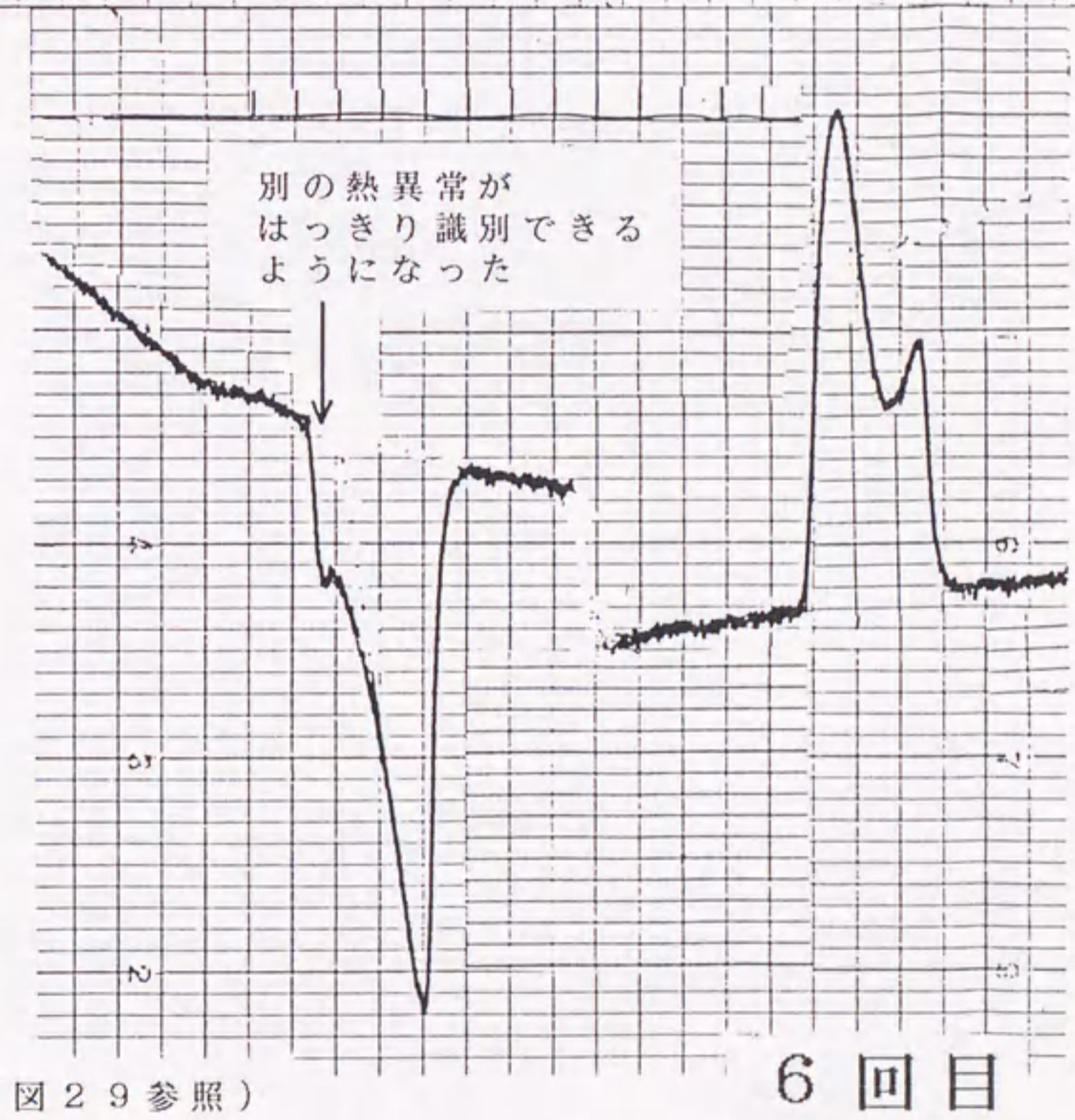
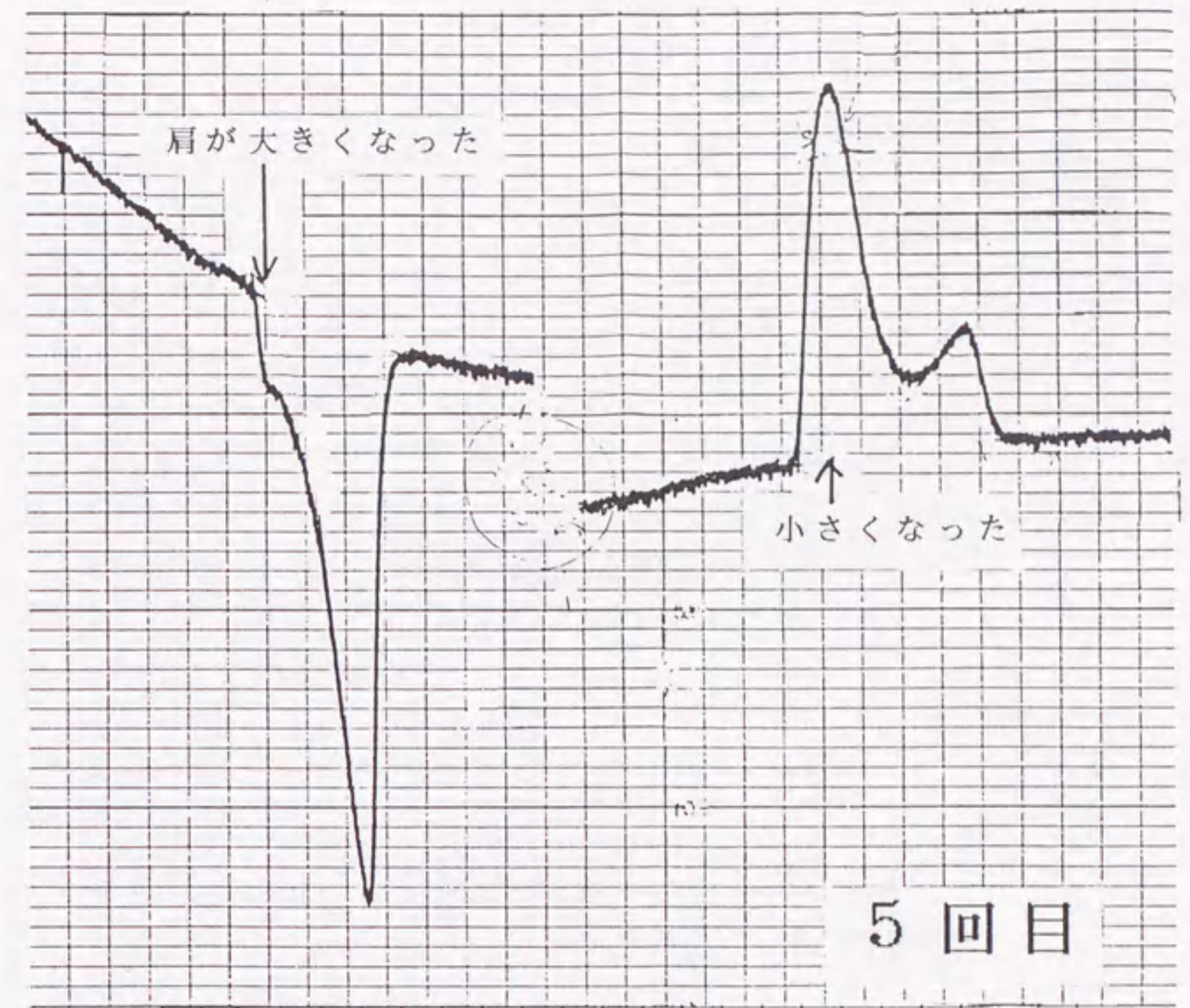
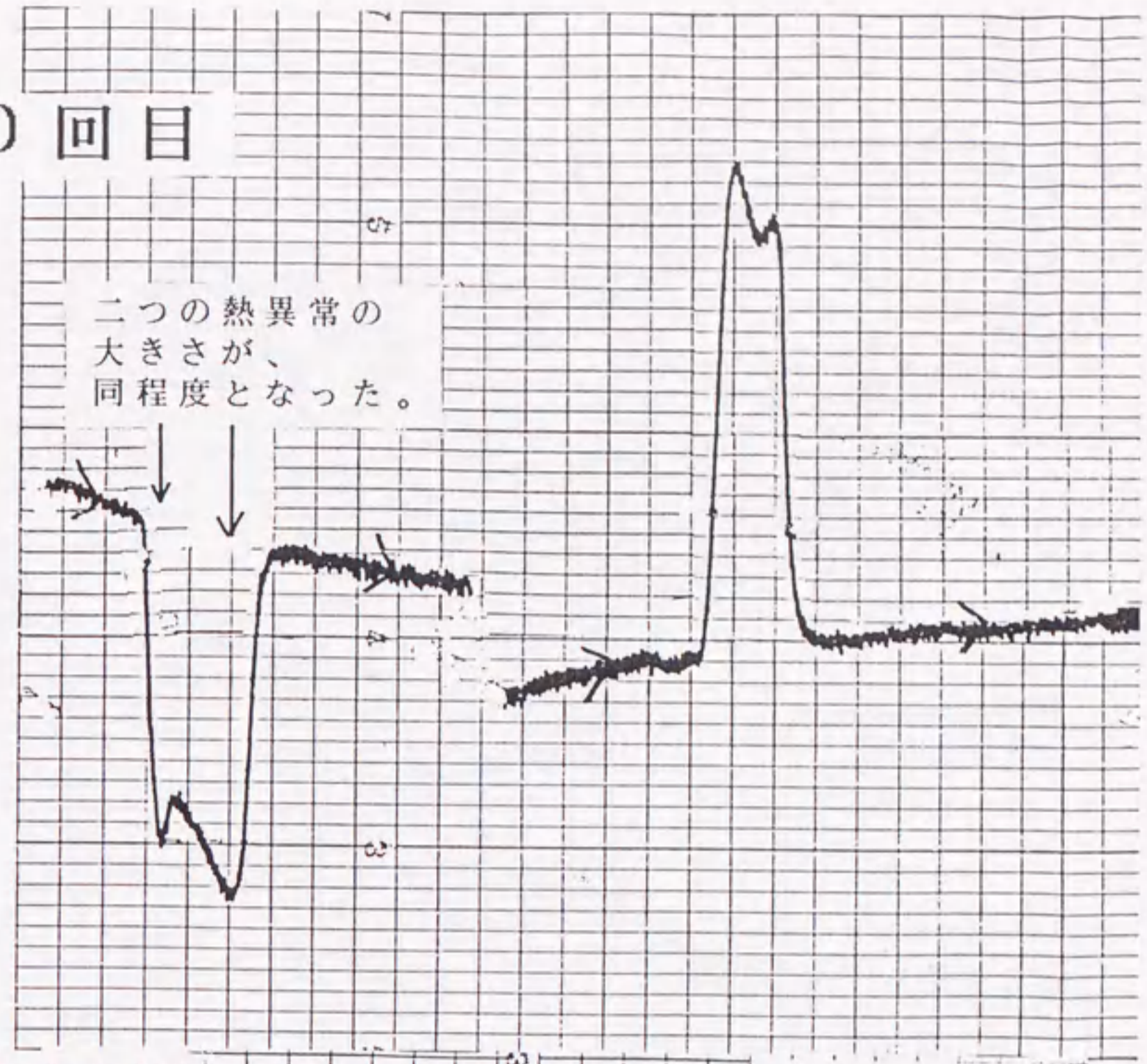


図31 DTA (図29参照)

10回目



12回目

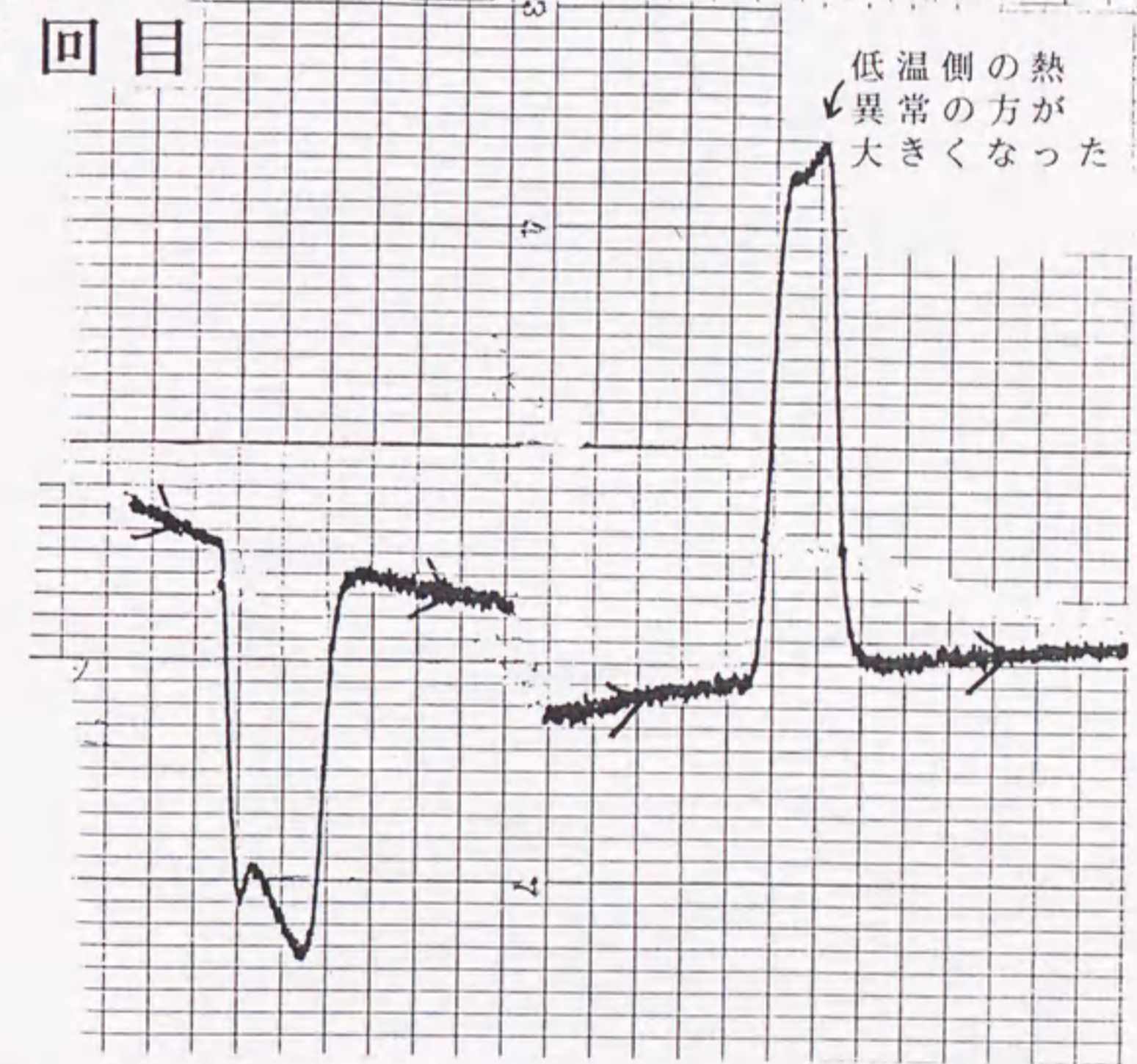
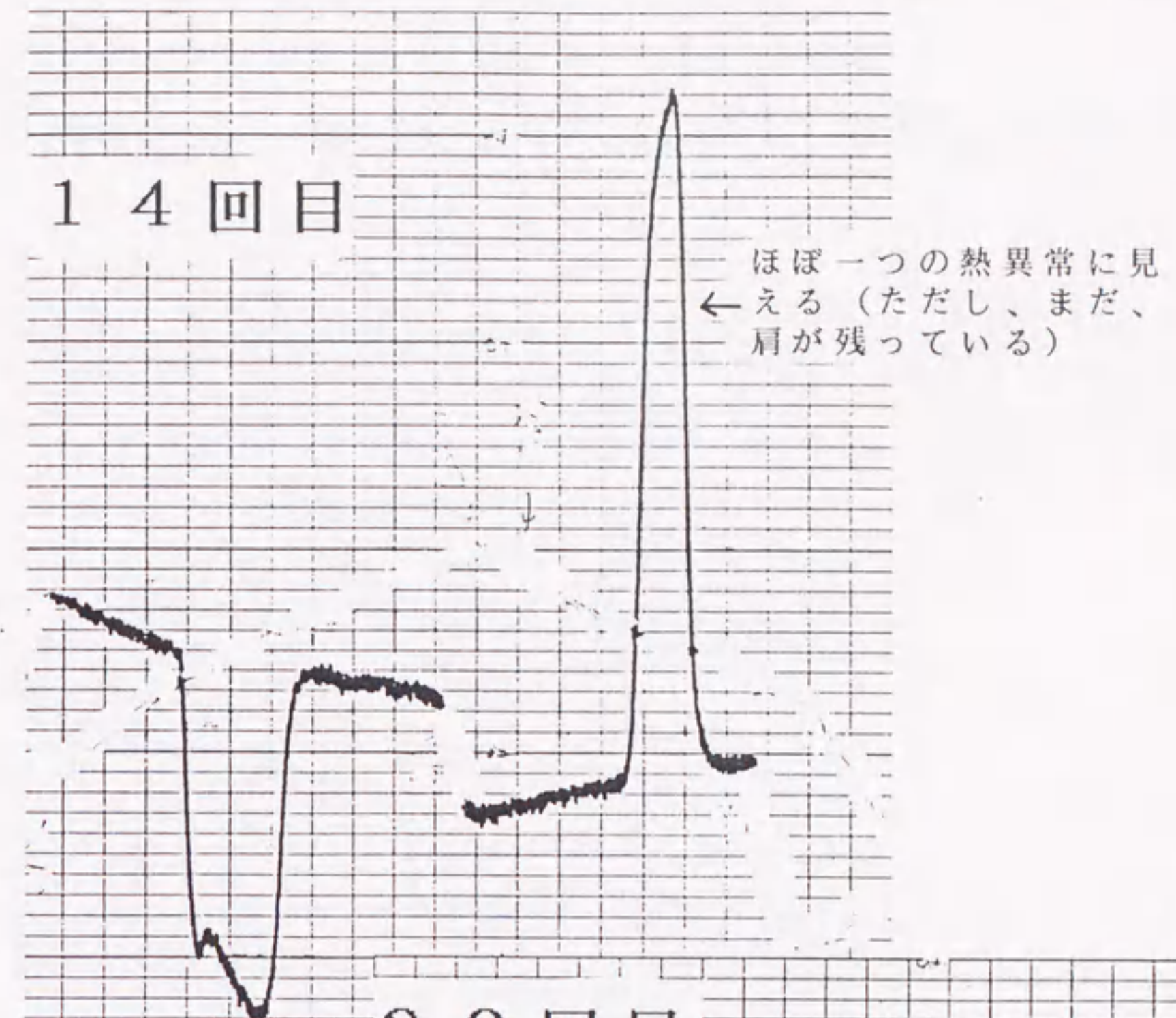


図32 DTA (図29参照)

14回目



20回目

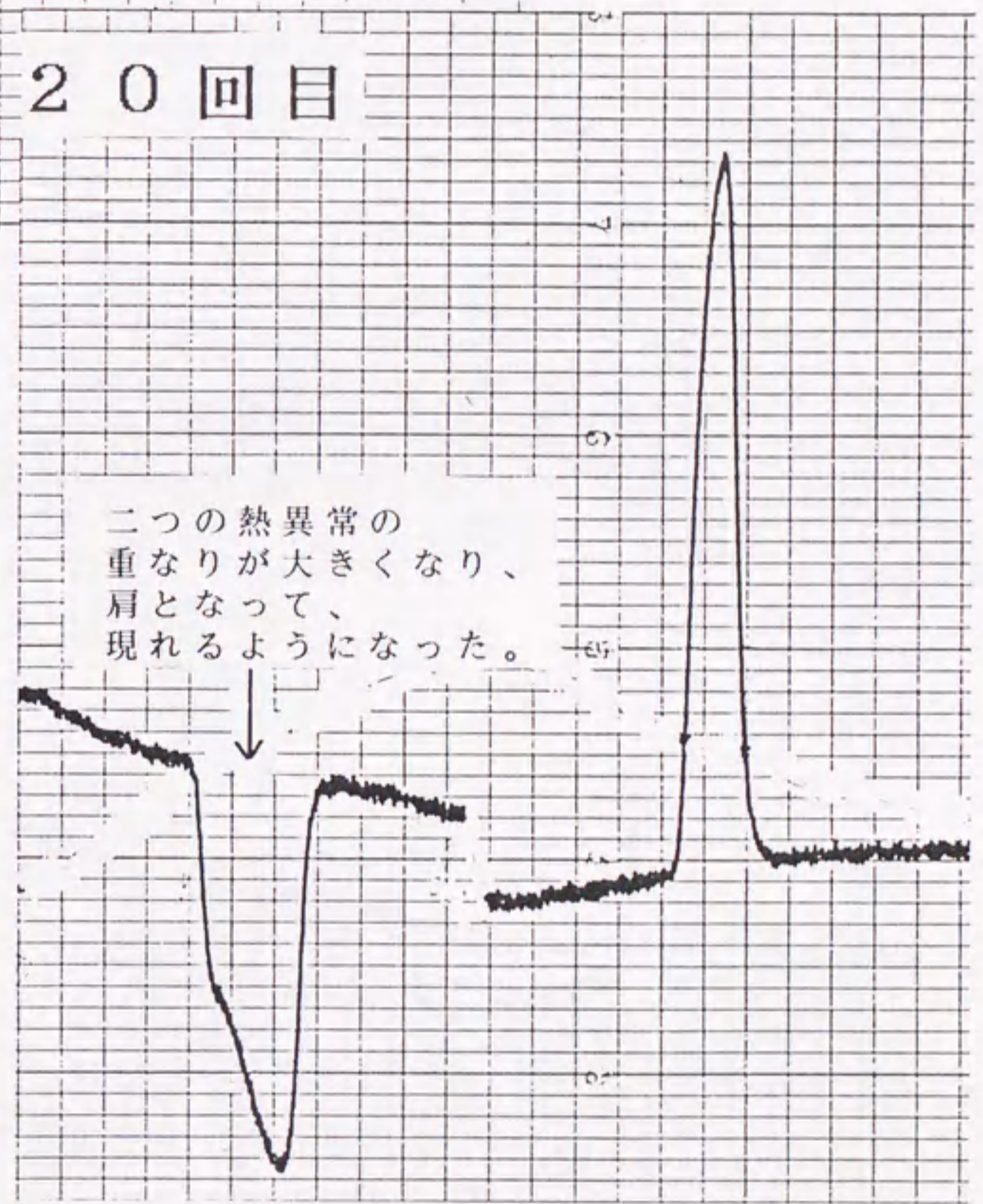


図33 DTA (図29参照)

30回目

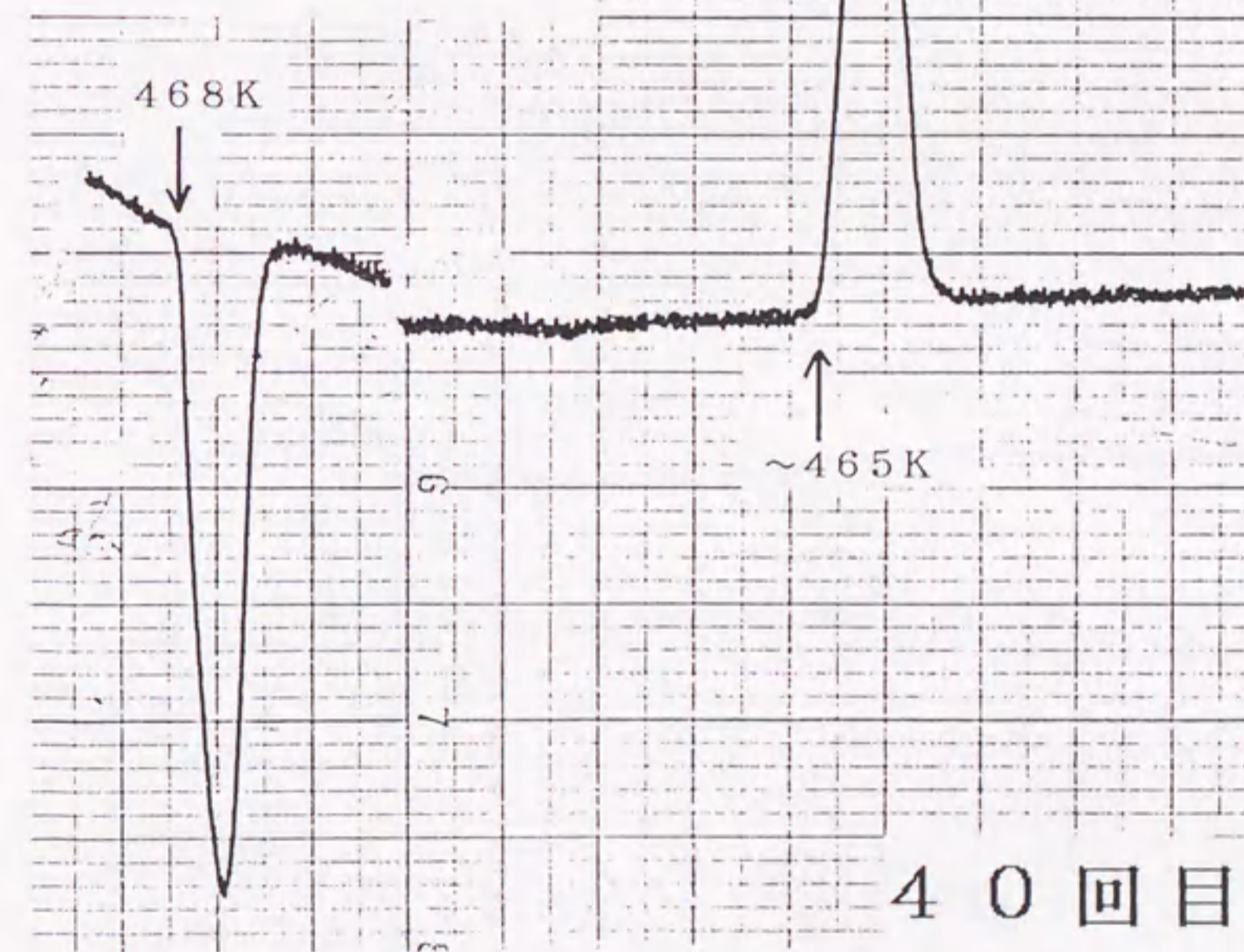
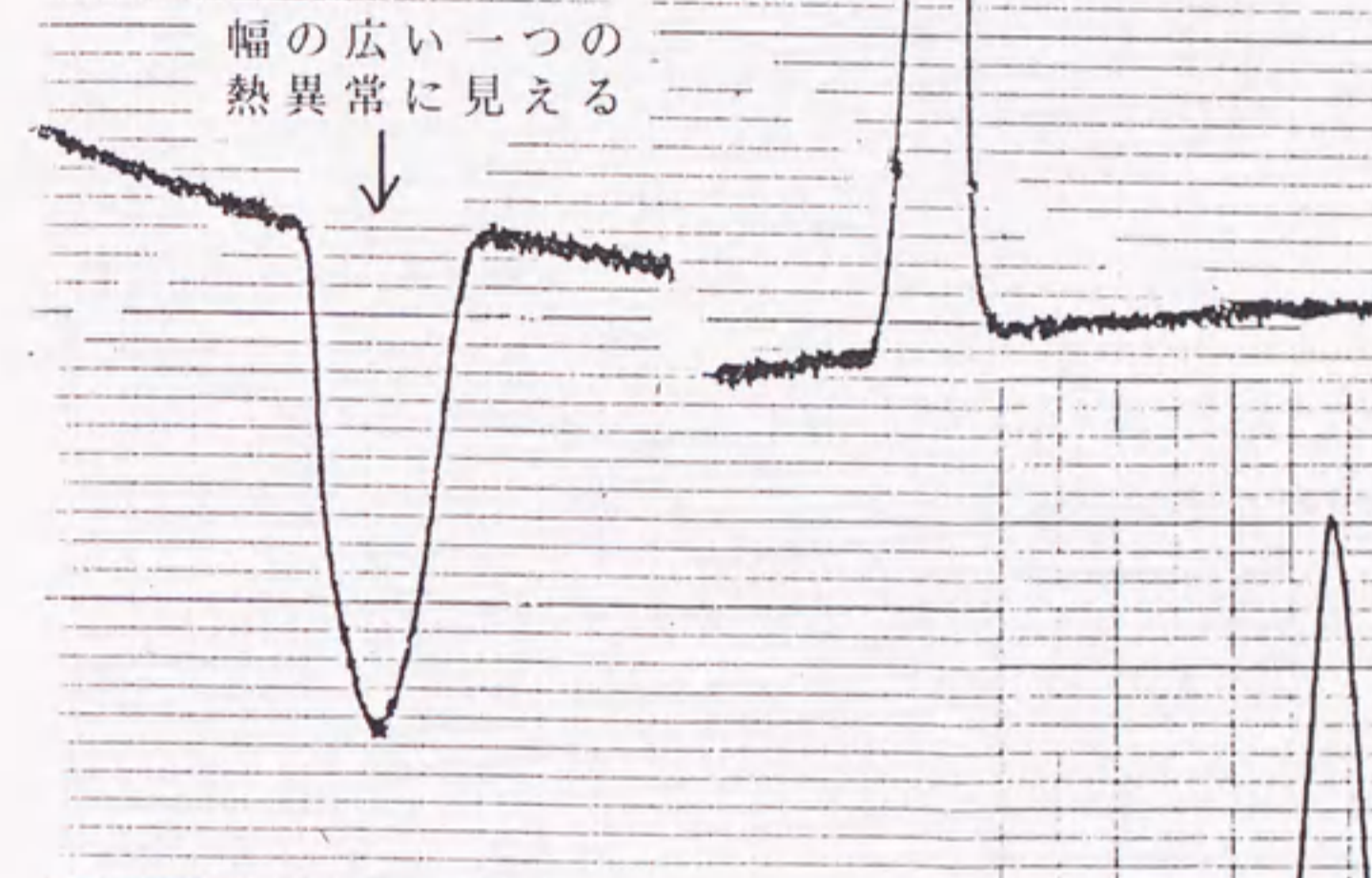


図34 DTA (図29参照)

T / K	転移の種類	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
390	III \rightarrow II	1.2	3.1
479	II \rightarrow I	3.5	7.2
513	I \rightarrow 液相	7.8	15

表1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の示差走査カロリメトリー (DSC) の測定によって得られた相転移のエンタルピー変化 (ΔH) およびエントロピー変化 (ΔS) 。 温度の上昇速度は、 5 K min^{-1} 。

指数 h k l	2θ / deg	
	実測値	計算値
1 0 0	18.9	19.0
1 1 0	26.9	26.9
1 1 1	33.0	33.2
2 0 0	38.5	38.5
2 1 0	43.4	43.2
2 1 1	47.5	47.6

線源 Cu - K α

試料温度 500 \pm 10K

表2 CH₃NH₃Br の I 相において測定した粉末法 X 線回折角 2θ と
それらの帰属 (a = 4.68 Å の CsCl 型立方晶として計算)

指数 h k l	2θ / deg	
	実測値	計算値
0 0 1	17.15	17.12
1 1 0	19.67	19.74
1 0 1	22.15	22.13
1 1 1	26.23	26.24
2 0 0	28.03	28.06
2 0 1	33.05	33.05
0 0 2	34.68	34.63
2 2 0	40.06	40.10
2 2 1	43.90	43.89
2 2 2	45.15	45.15
3 1 1	48.54	48.56
2 0 2	54.10	54.00
3 1 2	58.08	58.06
4 0 1	60.92	60.95

試料温度 410 ± 10 K

表3 CH₃NH₃Br のII相において測定した粉末法X線回折角2θとそれらの帰属 (a = 6.36Å , c = 5.18Å 正方晶として計算)

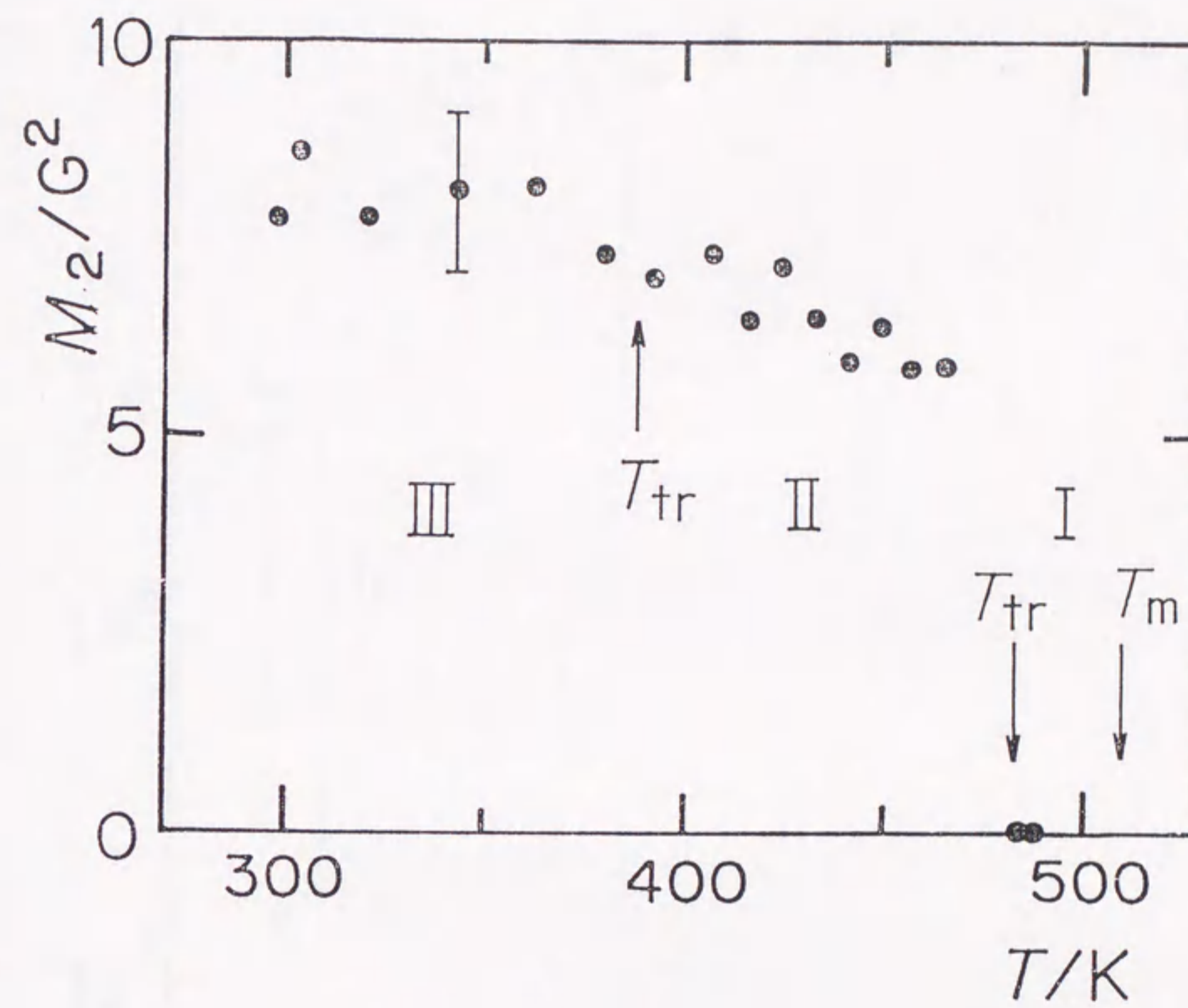


図 3 5 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の ^1H NMR の吸収線の 2 次モーメント (M_2) の温度変化

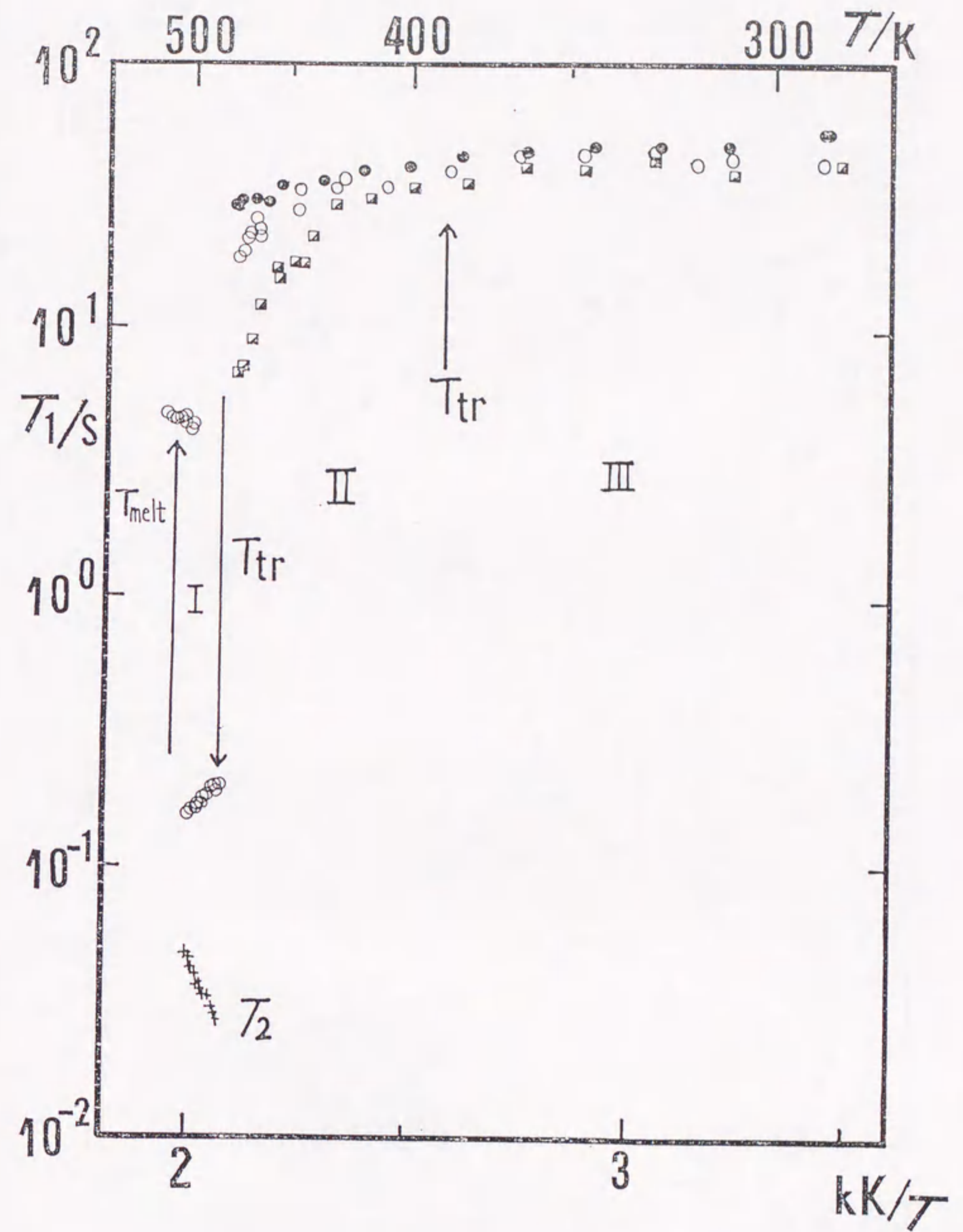


図 3 6 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の ^1H NMR の
 T_1 (● 45.5, ○ 20.0, ■ 10.5 MHz)
 および T_2 (+ 20.0 MHz) の温度変化
 (全体図)

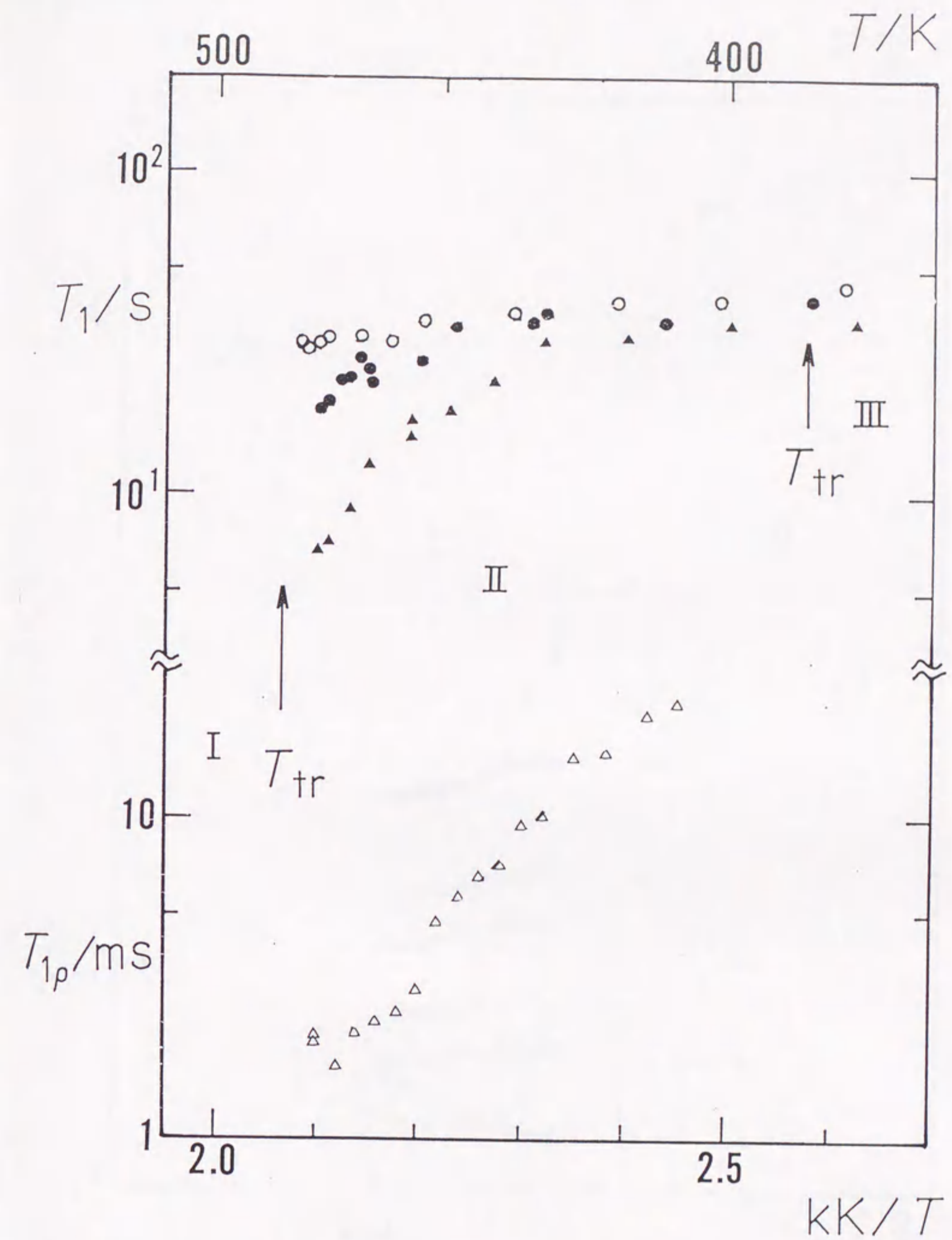


図37 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の ^1H NMR の
 T_1 (○45.5, ●20.0, ▲10.5 MHz)
 および $T_{1\rho}$ ($\Delta H_1 = 5.5$ ガウス(32.0 MHz)) の温度変化
 (主にII相)

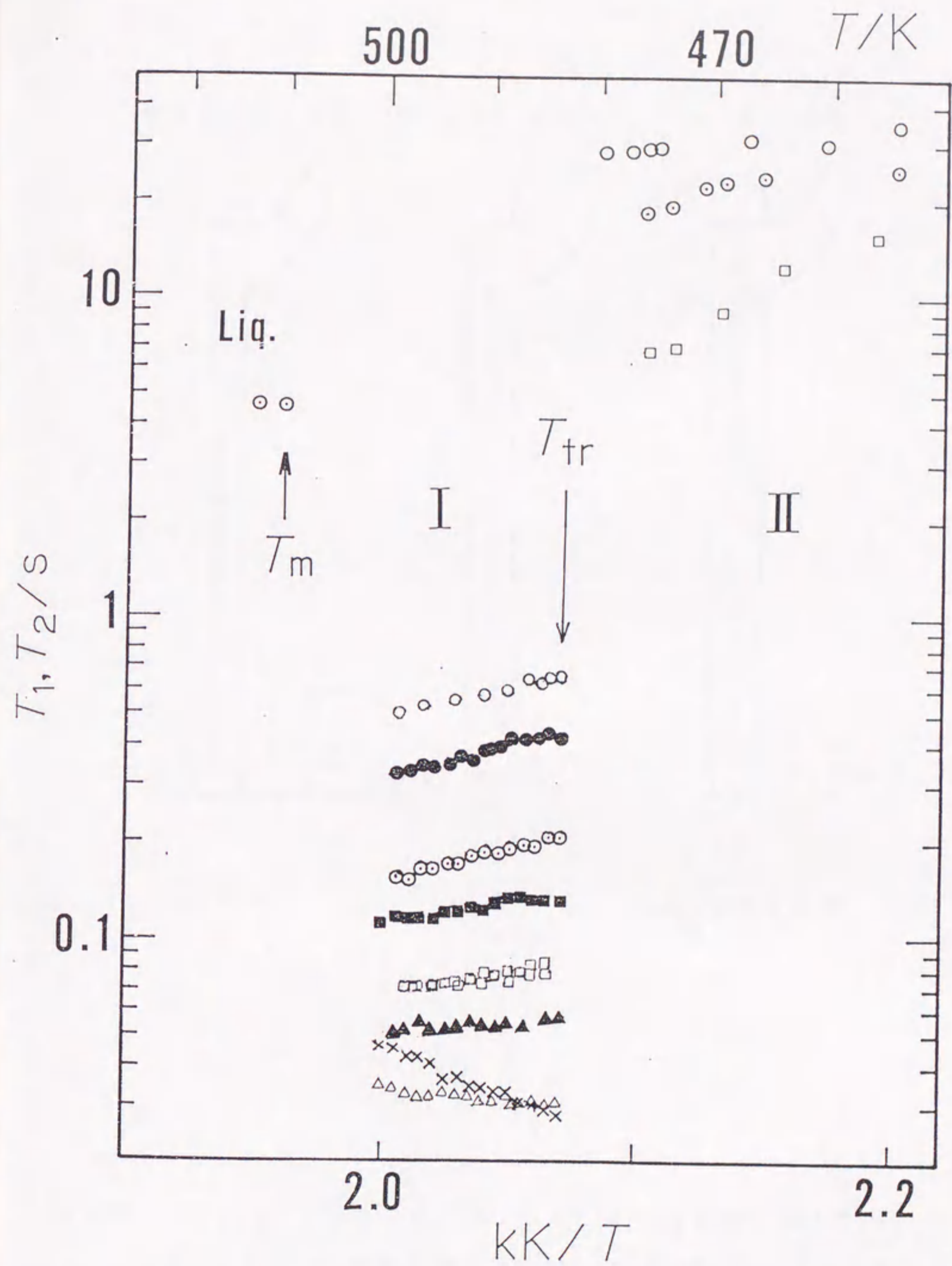


図 3 8 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$ の ^1H NMR の T_1 (○ 45.5, ● 32.0, ⊙ 20.0, ■ 15.5, □ 10.5, ▲ 8.0, △ 4.8 MHz) および T_2 (× 20.0 MHz) の温度変化 (主に I 相)

熱履歴を加える前

約 10 時間後

約 30 時間後

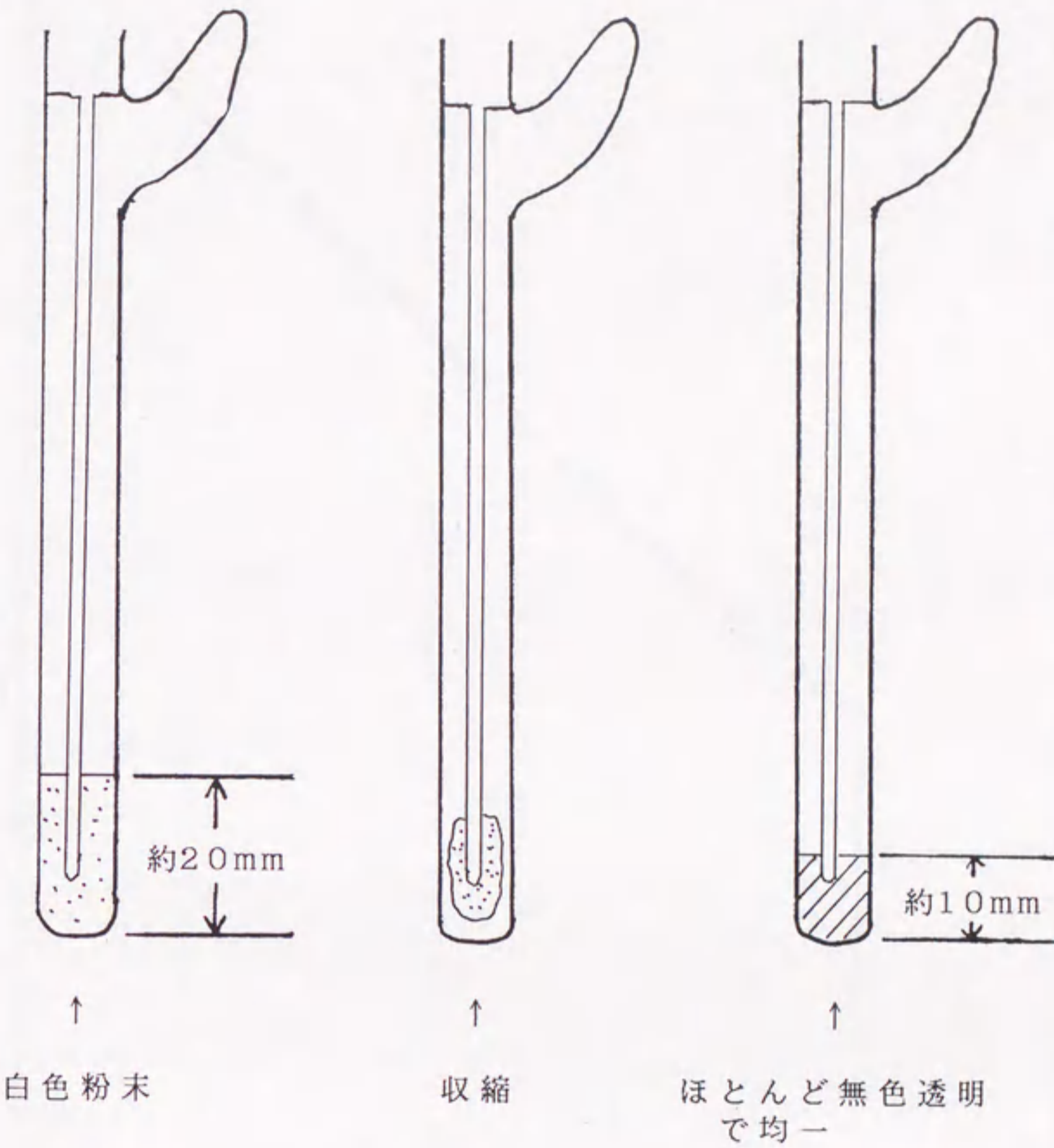


図 3 9 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の ^1H NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1) の測定において、試料温度を長時間 483K で一定に保った時の、試料の状態の温度変化

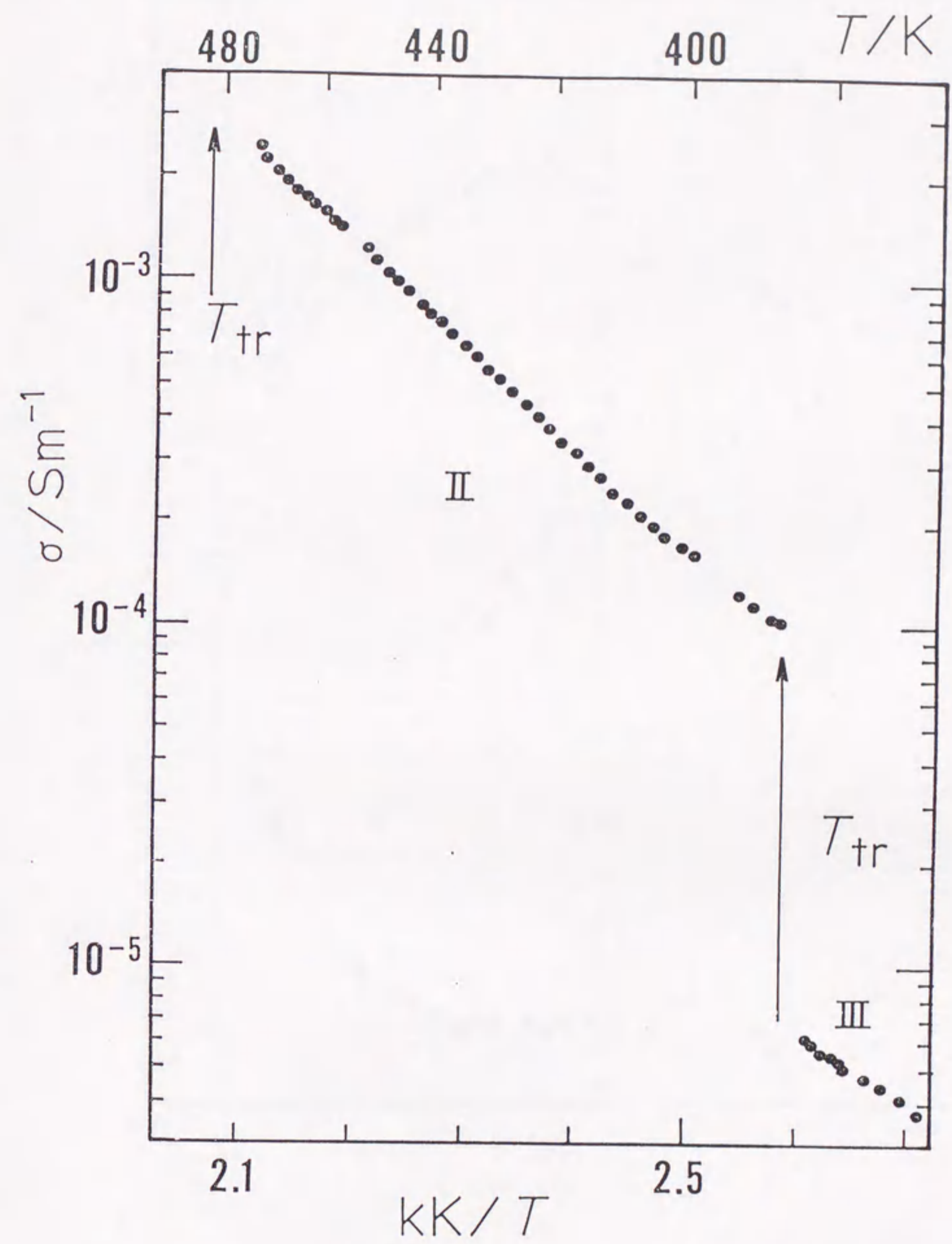


図40 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の電気伝導度 (σ) の温度変化

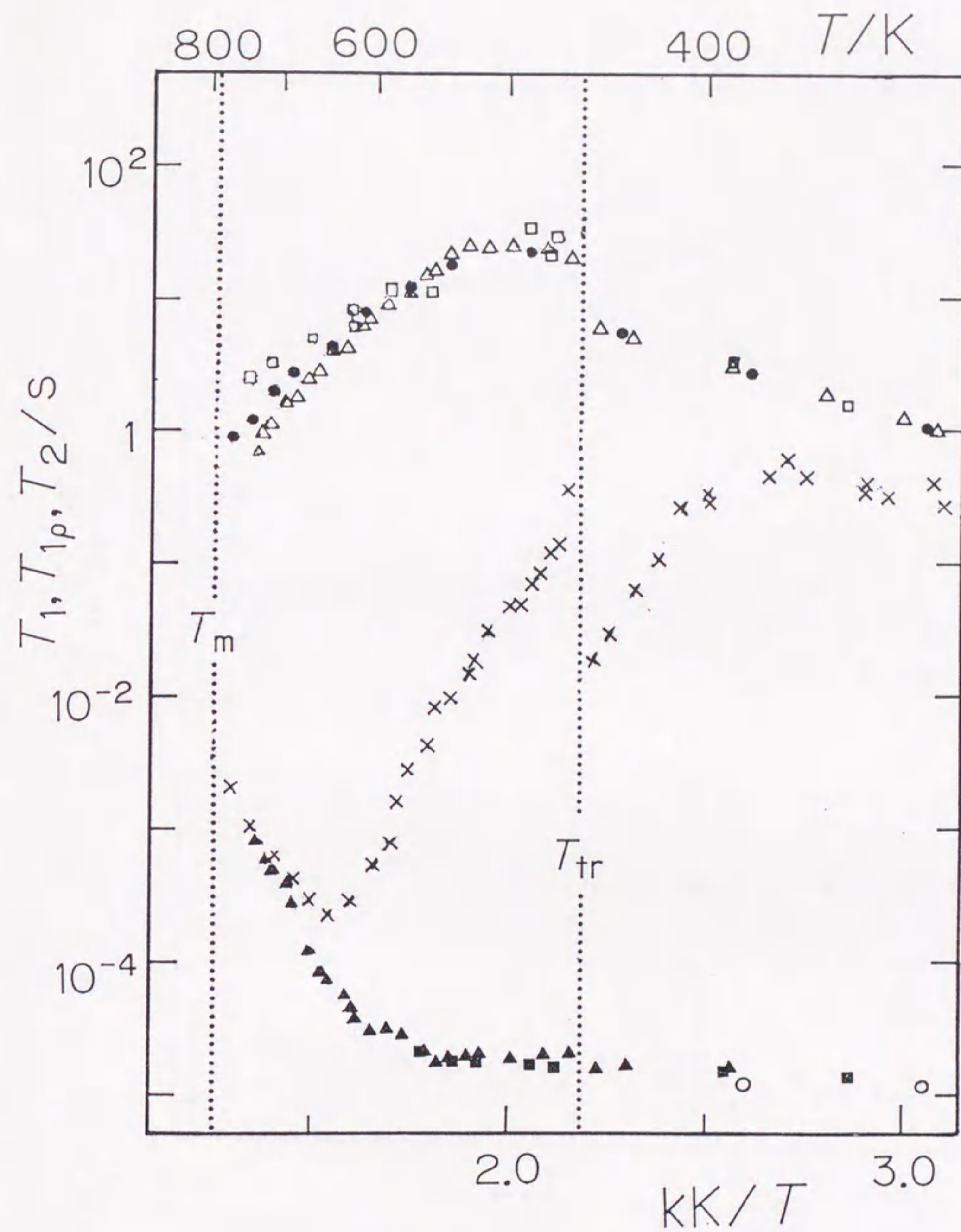


図 4 1 NH_4Cl の ^1H NMR の T_1 , $T_{1\rho}$ および T_2 の温度変化
 T_1 (□ 32.0, ● 18.0, △ 10.5 MHz),
 $T_{1\rho}$ (× $H_1 = 3$ ガウス (32 MHz)),
 T_2 (■ 32.0, ○ 18.0, ▲ 10.5 MHz)

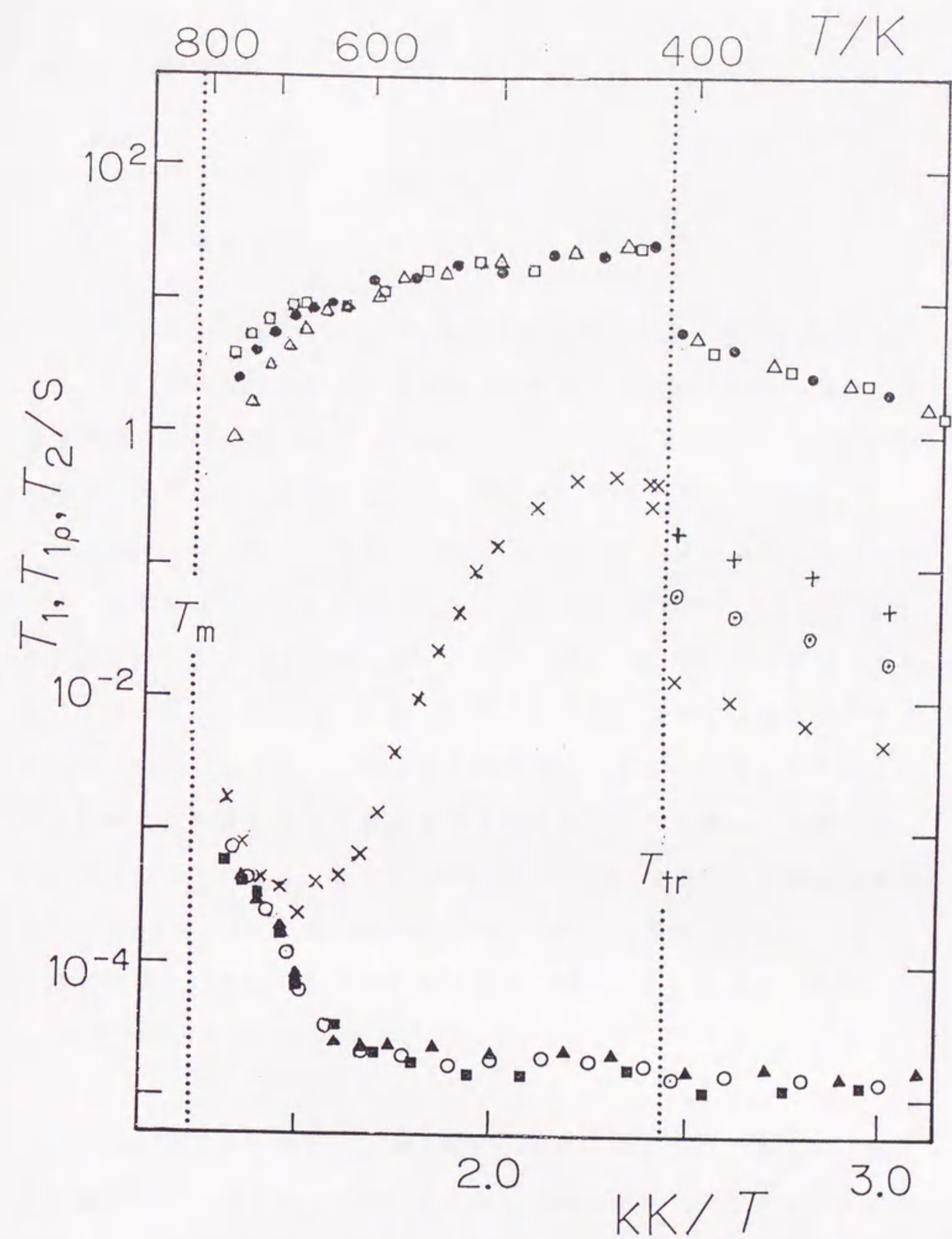


図 4 2 NH_4Br の ^1H NMR の T_1 , $T_{1\rho}$ および T_2 の温度変化
 T_1 (□ 32.0, ● 18.0, △ 10.5 MHz),
 $T_{1\rho}$ (+, ⊙, × 順に $H_1 = 10, 6, 3$ ガウス (32 MHz)),
 T_2 (■ 32.0, ○ 18.0, ▲ 10.5 MHz)