

核四重極二重共鳴法による PyHCl₄ 結晶中の陽イオン 再配向ポテンシャルの温度依存性の評価

(¹海技研・²日大文理・³J. Stefan 研) 近内亜紀子¹・浅地哲夫²・J. Seliger³・V. Žagar³

テトラクロロヨウ素(III)酸ピリジニウム結晶 (Fig. 1) は $T_c = 217$ K において反強誘電相 常誘電相間の相転移を起こすことが知られている。両相における結晶構造は単結晶 X 線構造解析にて調べられており[1], 反強誘電相 (低温相) では ICl_4^- イオンの変形が著しく ³⁵Cl-NQR 周波数は大きく分裂することが確認されている[2]。また, この相転移はピリジニウムイオン PyH^+ の配向についての動的な秩序 無秩序とも関係している。本研究では各結晶相における PyH^+ の再配向運動を, PyH^+ の窒素核四重極共鳴 (¹⁴N-NQR) 周波数の温度変化から評価することを目的とした。

¹⁴N (核スピン $I = 1$) の状態は静磁場の無い環境において, 電場勾配 (EFG) テンソルとの四極子相互作用により一般的に縮退しない3つの準位に分裂する。これらの準位のエネルギー差に対応する NQR 周波数 $\nu_+ > \nu_- > \nu_0$ は, 核四重極結合定数 e^2Qq/h と電場勾配の非対称定数 η を用いて次のように表わされる。

$$\nu_+ = \frac{e^2Qq}{4h}(3+\eta), \quad \nu_- = \frac{e^2Qq}{4h}(3-\eta)$$

$$\nu_0 = \nu_+ - \nu_- = \frac{e^2Qq}{2h}\eta$$

¹⁴N-NQR 周波数は J. Stefan 研究所において, ¹H-¹⁴N 核四重極二重共鳴法により測定された。電場勾配は静電ポテンシャル V の位置座標についての二階微分であるテンソル量であり, 3つの主値 V_{XX}, V_{YY}, V_{ZZ} ; $|V_{XX}| \leq |V_{YY}| \leq |V_{ZZ}|$ を持つ。 $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$, $e^2Qq = eQV_{ZZ}$ と定義し, $eQV_{XX} = -(1-\eta)$

$eQV_{ZZ}/2$, $eQV_{YY} = -(1+\eta)eQV_{ZZ}/2$, eQV_{ZZ} を求めた。各成分の温度変化を Fig. 2 に示す。ここで結合定数の符号は理論的考察[3]を基にした。低温相の eQV_{YY}/h と高温相の eQV_{ZZ}/h がほぼ同じ値でほとんど温度変化せず, -400 kHz であった。この相転移が PyH^+ の擬6回軸周りの再配向運動と関係することを考慮すると, 低温相では EFG の Y

軸が, 高温相では Z 軸が分子平面と垂直であると予想される。分子に固定された座標系 xyz を, z 軸を分子平面と垂直に, x 軸を NH 結合と垂直にとると (Fig. 3), 電場勾配

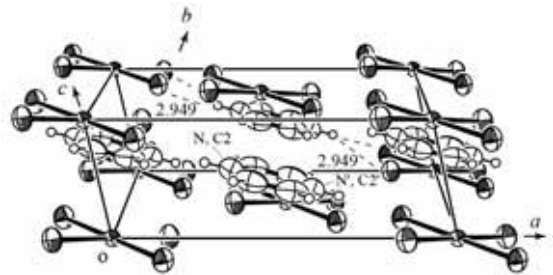


Fig. 1. 高温相におけるテトラクロロヨウ素(III)酸ピリジニウム結晶構造

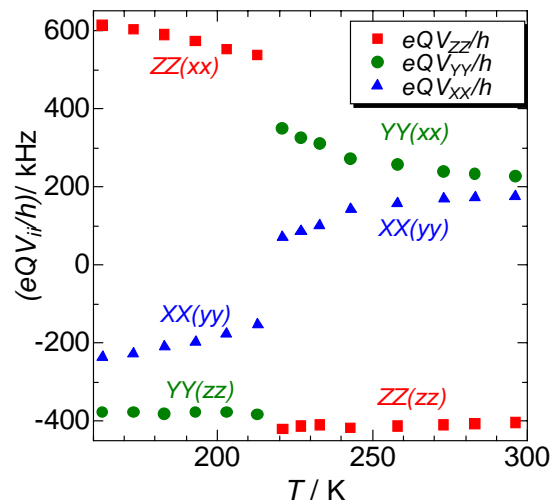


Fig. 2. 核四重極結合テンソルの温度変化

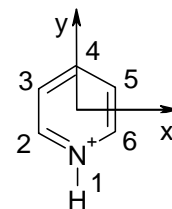


Fig. 3. ピリジニウムイオン

の主軸系 XYZ との関係は、理論的考察[3]の結果も踏まえて、低温相では Z, X, Y 軸が高温相では Y, X, Z 軸がそれぞれ x, y, z 軸に対応すると予想される (Fig. 2)。PyH⁺の窒素原子がそれぞれの位置にある確率を p_i とすると、高温相においては $p_1 = p_4, p_2 = p_3 = p_5 = p_6$ 、低温相においては $p_3 = p_5 \approx p_4 \approx 0, p_1 > p_2 = p_6$ と仮定できる。Fig. 3 の配向位置 1 における窒素の核四重極結合テンソルを下記のように定義する。

$$eQV_{\underline{1}}/h = \begin{pmatrix} eQV_{xx1}/h & 0 & 0 \\ 0 & eQV_{yy1}/h & 0 \\ 0 & 0 & eQV_{zz1}/h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

他の配向位置に対する xyz 座標系における核四重極結合テンソルも a, b を用いて表すことができる。PyH⁺の再配向運動が NQR 周波数よりも十分に速ければ、NQR 周波数は核四重極結合テンソルの時間平均を反映したものとなると考えられ、高温相においては次式が得られる。

$$eQ\langle V_{\underline{1}} \rangle_{HT}/h = eQ \sum_i p_i V_{\underline{1}_i}/h = \begin{pmatrix} (2p_1 + p_2)a + 3p_2b & 0 & 0 \\ 0 & (2p_1 + p_2)b + 3p_2a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

これより、以下の式が得られる。

$$eQ\langle V_{xx} \rangle_{HT}/h - eQ\langle V_{yy} \rangle_{HT}/h = 2(p_1 - p_2)(a - b)$$

低温相においても同様の手順で次式が得られる。

$$eQ\langle V_{xx} \rangle_{LT}/h - eQ\langle V_{yy} \rangle_{LT}/h = (p_1 - p_2)(a - b)$$

十分に低温においては $p_1 \approx 1$ の近似が成り立つと考えられるので、Fig. 2 に示した実験値より $(a - b) = 850$ kHz を得た。さらに占有確率 p_i の規格化条件 $\sum_i p_i = 1$ を使って p_1, p_2 を求めた。占有確率 p_1, p_2 の温度変化を Fig. 4 に示す。配向位置 1, 2 間のエネルギー差 ΔE を、ボルツマン分布 $p_2/p_1 = \exp(-\Delta E/k_B T)$ を仮定して求めた結果を Fig. 5 に示す。高温相においても配向間のエネルギー差は温度と伴に変化することが明らかにされた。また、 $S = -R \sum_i p_i \ln p_i$ として転移点前

後における占有確率の変化から転移エントロピー ΔS を見積もった。今回の実験結果から求めた転移エントロピーは約 10 J K^{-1} であり、[1]の研究において熱測定で得られた実験値 11.3 J K^{-1} とよい一致が得られた。

[1] T. Asaji *et al.*, *J. Mol. Structure* **826** (2007) 24-28.
 [2] A. Ishikawa *et al.*, *Z. Naturforsch* **44a** (1989) 1226-1230.
 [3] G. V. Rubenacker, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 392-398.

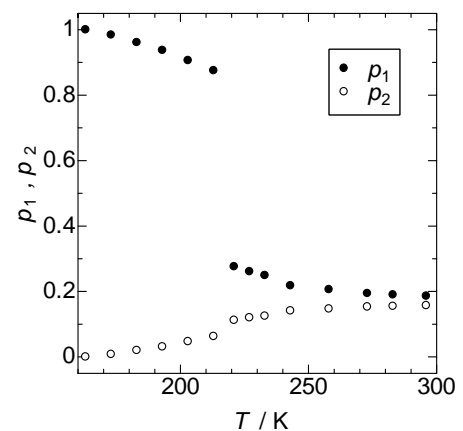


Fig. 4. PyH⁺の占有確率の温度変化

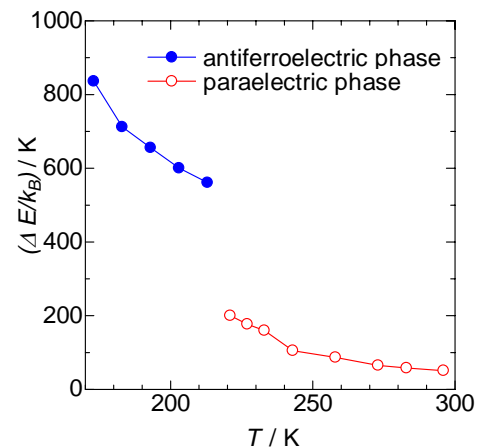


Fig. 5. エネルギー差 ΔE の温度変化