

# 固体水素の核磁気縦緩和

阪大基工 浜 重 一 朗

1 固体水素の orientation dependent な分子間相互作用の dominant part は electric quadrupole-quadrupole (EQQ) 相互作用である。最近の水素分子の理論によると、プロトンの零点運動の効果を考慮すると、水素分子の quadrupole moment  $Q$  は従来固体水素の研究に用いられてきた Harrick-Ramsey の値より 24% 大きくなる。<sup>1)</sup> このため EQQ 相互作用の coupling constant  $\Gamma = 6 e^2 Q^2 / 25 a^5$  ( $a$  は n. n. distance) は 54% 大きくなる。一方実験より求められる  $\Gamma$  は上述の修正された free molecule の  $Q$  を用いた rigid lattice での値  $\Gamma_0$  より約 20% 小さくなる。<sup>2)</sup> そこで、固体水素の first principle からの consistent な像を求めるため、さらに詳しい分子間相互作用の研究とともに、固体中の effective  $\Gamma$  ( $\Gamma_{\text{eff}}$ ) を求めることが盛になってきている。核磁気緩和もその一つである。ここでは、hcp disordered 相での  $o\text{-H}_2$  ( $p\text{-D}_2$ ) の核磁気縦緩和時間  $T_1$  を  $o\text{-H}_2$  ( $p\text{-D}_2$ ) の濃度  $x_o$  ( $x_p$ ) が比較的低濃度まで consistent に理解することを目的としている。

2 話を  $o\text{-H}_2$  に限ると、温度が  $10^\circ\text{K}$  以下になると self-diffusion の影響が無視でき、分子間相互作用により modulate された intramolecular nuclear dipole-dipole 及び nuclear spin-rotation 相互作用が緩和の主要なメカニズムとなり、分子間相互作用のよい情報が得られる。緩和時間  $T_1$  はスペクトル密度  $J^{(k)}$  ( $\omega$ ) で表わすと、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left[ \frac{2}{3} c^2 J^{(1)}(0) + \frac{15}{2} d^2 J^{(2)}(0) \right] \quad (1)$$

となる。スペクトル密度の巾に比べて Zeeman 周波数が十分小さいので、 $\omega = 0$  とおいた。

$c$  及び  $d$  は夫々 intramolecular nuclear dipole-dipole 及び nuclear spin-rotation 相互作用の coupling constant である。

(これらは molecular beam の方法で詳しく求められている。)

3 スペクトル密度を Gaussian 近似すると高温極限での緩和時間  $T_{1\infty}$  は,

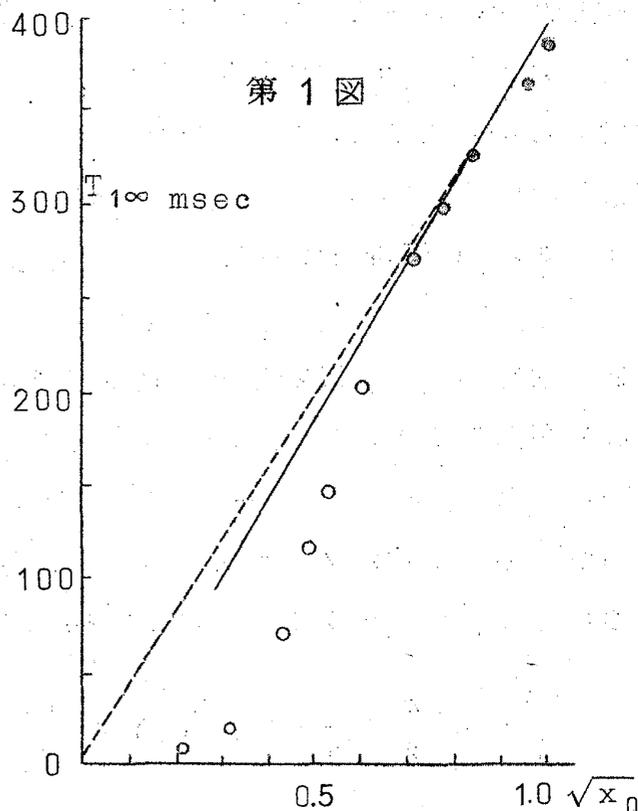
$$T_{1\infty} = 0.780 x_0^{1/2} \Gamma(\text{cm}^{-1}) \text{ sec} \quad (2)$$

となる。 $\Gamma_{\text{eff}}/\Gamma_0 = 0.71$  で比熱 (0.80),  $(\partial P/\partial T)_V$  (0.82) 及び  $\text{o-H}_2$  pair の NMR スペクトル (0.82) 等より求められた値に比べて約 10% 小さい。(EQQ 以外の相互作用は 1% 程度の寄与をするにすぎない。)

Hama-Nakamura はスペクトル密度の Gaussian からのずれを 4 次モーメントをとり入れることにより correction してやると

$$T_{1\infty} = 0.718 \frac{x_0^{1/2}}{1+0.024/x_0} \Gamma(\text{cm}^{-1}) \text{ sec} \quad (3)$$

となり, 上述の  $\Gamma_{\text{eff}}/\Gamma_0$  と consistent な値 0.81 が得られることを示した。<sup>3)</sup> 第 1 図に示したように (3) 式は  $x_0 > 0.5$  で実験とよく合う。○ は Amstutz et al. の実験値, ○ は Hardy-Gaines の少量の  $\text{o-H}_2$  を含む HD のプロトン共鳴より求めた  $\text{o-H}_2$  の値である。



4  $x_0 < 0.4$  になると  $T_1$  は急に短くなる。Sung 及び

Harris は Margenau-Anderson の statistical theory を用いて,  $T_1$  が  $x_0^{5/3}$  に比例することを示した。<sup>4), 5)</sup> この近似は pairwise interaction のみが重要な濃度においては正しいが,  $x_0$  が 0.1 ~ 0.4 程度では正

しいとはいえない。また最近の dielectric medium 中の effective EQQ 相互作用の理論によると, p-H<sub>2</sub> による dielectric screening は  $((2\epsilon+3)/5)^2/\epsilon$  で, 従来の  $1/\epsilon$  より 26% 小さい。<sup>6)</sup> このことを考慮すると  $\Gamma_{\text{eff}}/\Gamma_0 = 0.44$  になり約 2 倍異なる。以下で我々は文献 (3) の理論を用いて比較的 low concentration での T<sub>1</sub> を議論する。

5 o-H<sub>2</sub> の濃度が小さくなると緩和時間の分布が問題となってくる。個々の o-H<sub>2</sub> の T<sub>1</sub> はそのまわりにどのような o-H<sub>2</sub> の configuration をもつかで定まる。観測される  $(1/T_1)_{\text{obs}}$  は  $1/T_1$  を configuration で平均したものと考えられる。今話しを簡単にするため Gaussian 近似で考えると, スペクトル密度は

$$J^{(k)}(0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle \omega^2 \rangle^{(k)}}}$$

となる。2 次のモーメント  $\langle \omega^2 \rangle^{(k)}$  は

$$\langle \omega^2 \rangle^{(k)} = \frac{3}{2k+1} \cdot \frac{3}{25} \sum_j C_{ij}^2$$

$$C_{ij} = \frac{5}{3} \sqrt{70} \left( \frac{a}{R_{ij}} \right)^5 \Gamma$$

である。o-H<sub>2</sub> が hcp の各格子点に等確率  $x_0$  で分布しているとする。例えば 2nd n.n. まで考えると

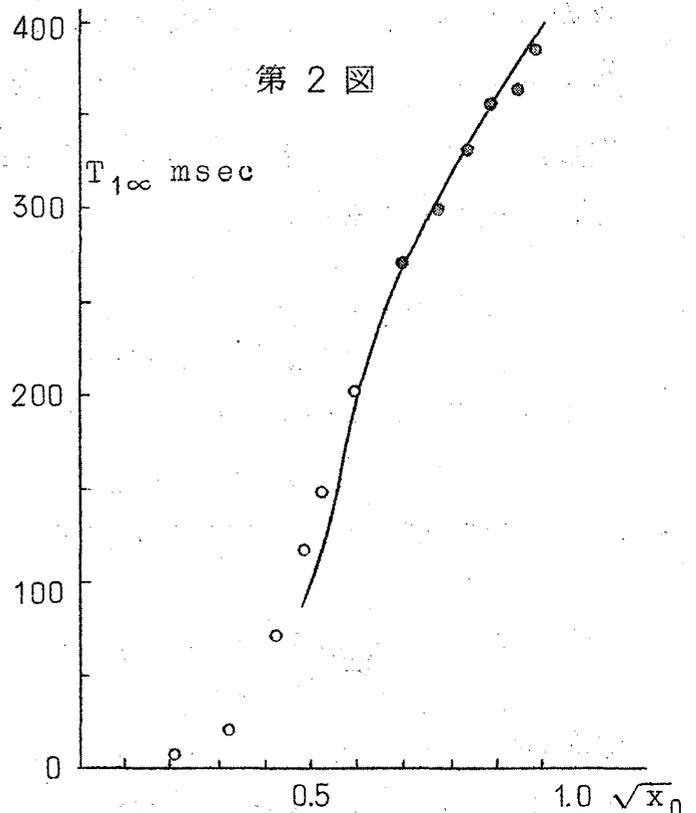
$$\begin{aligned} \langle J^{(k)}(0) \rangle_{\text{conf. av.}} &= \frac{3n}{5\sqrt{70}\Gamma} \left( \frac{2k+1}{3} \right)^{1/2} \\ &\times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n_1, n_2} \left[ n_1 + \left( \frac{1}{2} \right)^5 n_2 \right]^{-1/2} \binom{12}{n_1} \binom{6}{n_2} \\ &\times x_0^{n_1+n_2} (1-x_0)^{18-n_1-n_2} \quad (n_1 + n_2 \neq 0) \end{aligned}$$

6 Gaussian 近似で T<sub>1∞</sub> の x<sub>0</sub> 依存性のだいたいの傾向を知ることが出来る。しかし例えば, 2nd n.n. にはじめて o-H<sub>2</sub> をもち, その o-H<sub>2</sub>

が 1st n.n. をもっているような configuration をもつ  $o-H_2$  のスペクトル密度は Gaussian から大きくずれている。このような  $o-H_2$  は 1st n.n. に  $o-H_2$  がいない確率  $(1-x_0)^{12}$  がかかるので、 $x_0$  が小さくなると大きく寄与し、 $T_{1obs}$  を短かくする。そこで  $o-H_2$  を 2つの場合に分けて考える。 i)  $\langle \omega^4 \rangle / 3 \langle \omega^2 \rangle^2 \sim 1$  ii)  $\langle \omega^4 \rangle / 3 \langle \omega^2 \rangle^2 \gg 1$

i) には 4次モーメントによる補正をした Gaussian 近似で; ii) には、Anderson の motional narrowing の理論を用いる。<sup>7)</sup> (2次及び 4次モーメントの計算は文献 (3) を参照)

3rd n.n. までとった結果が第 2 図に示されている。 $x_0 > 0.5$  では (3) 式がよく再現されている。低濃度では実験より短い  $T_1$  を与える。(例えば  $x_0 = 0.3$  で 17% 短い) さらに詳しい計算は現在進行中である。



7 最後に、 $p-D_2$  の場合は緩和のメカニズムにさらに nuclear quadrupole-quadrupole 相互作用が加わるが、計算は

$o-H_2$  と parallel に行く。

$I=2, J=0$  の  $o-D_2$  も NMR

に参与するが、 $o-D_2$  の  $T_1$  は十分長いとみなせるので  $D_2$  の  $T_1$  より  $p-D_2$  の  $T_1$  は  $T_1(p-D_2) = 2x_p / (5-3x_p) \times T_1(D_2)$  で求められる。高濃度での  $\Gamma_{eff} / \Gamma_0$  は 0.74 で比熱 (0.83)  $(\partial P / \partial T)_V$  (0.79) に比べて小さい値を与え、 $o-H_2$  ほどの一致は得られない。低濃度では上述の  $\Gamma_{eff}$  を用いると  $o-H_2$  と事情は変わらない。<sup>8)</sup>

### 参 考 文 献

- 1) G. Karl and J. D. Poll, J. Chem. Phys. 46 (1967), 2944

- 2) 種々の実験より求められた  $\Gamma_{\text{eff}}$  については, 例えば, A.J. Berlinsky, A.B. Harris and C.F. Coll, Solid State Commun. 7 (1969), 1491 を参照
- 3) J. Hama and T. Nukamura, Prog. Theor. Phys. 44 (1970), 1
- 4) C.C. Sung, Phys. Rev. 167 (1968), 271
- 5) A.B. Harris, to be published in Phys. Rev.
- 6) N.E. Kamenogradskii and Yu.V. Konobeev, Sov. Phys. — Solid State, 11 (1970), 1900
- 7) P.W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan 9 (1954), 316
- 8) F. Weinhaus, S.M. Myers, B. Maraviglia and H. Meyer, to be published

## 配向融解と格子の融解

東大物性研 小林謙二

分子性結晶は温度を上げてゆくと最初に配向秩序が融け, その後, 格子が融けるものと, その順序が反対なものに大別される。前者に属するものとしてはメタンや固体水素, ハロゲン化水素などがあり, 後者に属するものは可成りの部分の有機結晶 — いわゆる液晶と呼ばれているものがある。これらは分子間力の中で中心間力の寄与が配向力のそれよりも大きいか否かにかかっている。これらを統一的に扱う理論は合金の Bragg-Williams 理論を位置の自由度 (これはいわゆる Lennard-Jones-Devonshire の融解理論と呼ばれているもの) ばかりでなく, 配向の自由度にも適用した有名な Pople-Karasz の理論<sup>1)</sup> (1961) がある。これは位置の自由度に関しては  $\alpha$  格子と  $\beta$  格子を考え, 配向の自由度としては上向きと下向きの2つを考えて分配関数を計算して自由エネルギーを求め, それから状態方程式をつくって種々の熱力学的量を計算してゆくものである。しかしながら, このような order-disorder