

参 考 文 献

- 1) T. B. Reed and W. N. Lipscomb, Acta Cryst. 6, 45 (1953); W. N. Lipscomb and F. E. Wang, *ibid* 14, 1100 (1961)
- 2) M. E. Milberg and W. N. Lipscomb, Acta Cryst. 4, 369 (1951)

リチウムハライド 1 水和物における乱れと転移

阪大・理 曾 田 元

リチウムハライドの 1 水和物は弗化物を除いて一定の温度・蒸気圧のもとで作成できる。¹⁾ $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Br 塩) は 306 K で斜方晶系 ($\text{Pmma}-D_{2h}^5$) から立方晶系へ、²⁾ $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cl 塩) は 366 K で正方晶系 ($\text{P}4_2/\text{nmc}-D_{4h}^{15}$) から立方晶系へ転移する。^{2), 3)} $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I 塩) は 20 K 以上で転移点は確認されてなく立方晶系である。^{4), 5)} Br, Cl 塩の高温相および I 塩の構造は図 1 に示した cubic perovskite 構造 ($\text{Pm}3\text{m}-O_h^1$) で Li_i^+ は面心に $\frac{1}{3}$ の確率で分布し, H_2O は体心で無秩序な方位をとる。Br 塩の低温相は Br^- と一部の Li_i^+ が約 0.2 \AA c 軸方向にずれて単位胞が 2 倍になり, 図 2 のようになる。Cl 塩では単位胞は 8 倍になる。この disorder は Li_i^+ の自己拡散, H_2O の体心における random reorientation が担い, 低温側ではこれらの運動が凍結すると期待される。この disorder の性格と相転移の関連性 (とくに I 塩では 20 K 以上で転移が見出されていない) を検討するため, 広巾およびパルス法 NMR を用い ^1H , ^7Li 共鳴の吸収線型, およびスピナー格子緩和時間 (T_1) の温度変化を測定し, Li_i^+ および H_2O の運動状態を調べた。 ^1H , ^7Li 共鳴線型の二次モーメント $\langle \Delta H^2 \rangle$ と T_1 の温度変化を図 3 ~ 6 に示す。I 塩の $T < 220 \text{ K}$, Br, Cl 塩の低温相における $\langle \Delta H^2 \rangle$ の値は結晶水および Li_i^+ の運動が充分おそい^{*} (あるいは全く凍結している) 事を示す。I 塩の $T > 300 \text{ K}$, Br, Cl 塩の高温相でみられる ^1H 共鳴の $\langle \Delta H^2 \rangle \sim 2 \text{ G}^2$, ^7Li 共鳴の $\langle \Delta H^2 \rangle \sim$

0 G^2 は各々この温度領域で H_2O の random reorientation, L_i^+ の自己拡散が充分早い^{*}ことを示す。I, Br 塩の高温側にみられる鋭い T_1 極小はこれらの運動によるものである。u 塩の L_i^+ および H_2O 各々低温相ですでおそい^{*}自己拡散 random reorientation を起しており, これらの運動が転移とともに加速されると考えられる。運動の相関時間 τ_c にアーレニウス型 $\tau_c = \tau_0 \exp(V_0/RT)$ を仮定すると活性化エネルギー V_0 は表1のようになる。ハロゲンイオンのイオン半径が大きくなるとともに H_2O の運動の V_0 は下がり, L_i^+ の自己拡散の V_0 は大きくなる。Br 塩の低温相で 230 K 附近の T_1 極小は結晶水の 2 回軸周りの flipping motion によるものである ($V_0=3.2\text{Kcal/mole}$)。

リチウムハライド 1 水和物における乱れと転移の研究は格子の不安定性という点で興味深い問題であるが, 研究もはじまったばかりである。我々の測定結果でも, Br 塩の転移点直上における T_1 の異常, I 塩の $T < 270\text{K}$ における緩和過程などが解析を進めねばならない点で, これがまた手掛りを与えてくれるものと思う。しかし, Li, H の運動が焦点になるので, 一方で重水素化物の中性子回折の実験がとくに期待されます。以上, 研究の現状を簡単に紹介しました。

*) “はやい”, “おそい” という時, その基準は運動の相関時間 τ_c が NMR の narrowing 条件 $\tau_c \sqrt{\langle \Delta H^2 \rangle} \ll 1$ をみたすか否かにとる。

参 考 文 献

- 1) L. Gmelin “Handbuch der Anorganischen Chemie “Vol 20 (1960) p. 336 (Cl 塩), p. 416 (Br 塩), p. 450 (I 塩).
- 2) E. Weiss, H. Hensel & H. Kühr, Chem. Ber. 102 632 (1969)
- 3) Jean-Jacques Karris, Bull. Soc. Chim. France 32 48 (1965)
- 4) E. Weirs, Z. anorg. allg. Chem. 341 203 (1965)
- 5) H. Chihara, T. Kawakami, & G. Soda, J. mag. res. 1 75 (1968)

表 1

	転移点	高温相 の格子 定数	ハロゲン のイオン 半径	V_0	
				H_2O (random reorientation)	Li^+ (自己拡散)
$LiCl \cdot H_2O$	306K	3.85^*\AA	1.81\AA	11.5 Kcal/mole	9.5Kcal/mole
$LiBr \cdot H_2O$	366	4.027	1.95	9.9	10.2
$LiI \cdot H_2O$	—	4.296	2.16	8.1	12.0

*) 低温相の格子定数から推算したもの。

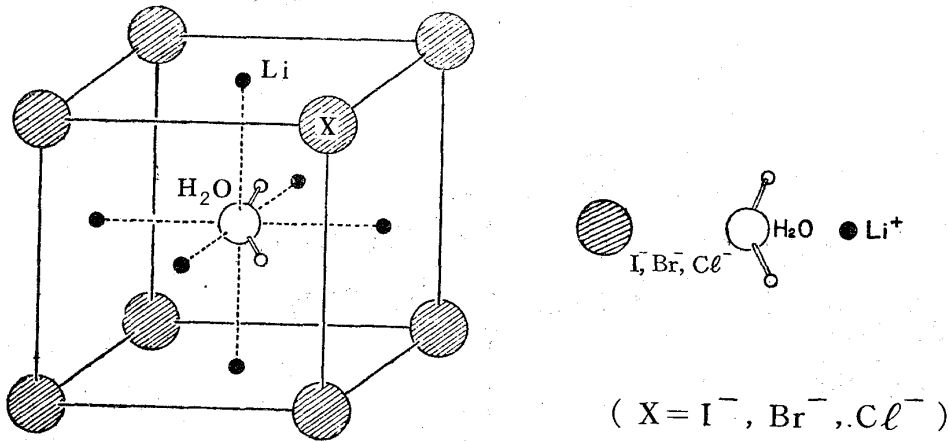


図1. $LiBr \cdot H_2O$, $LiCl \cdot H_2O$ の高温相, および $LiI \cdot H_2O$ の構造, Li^+ は面心に $\frac{1}{3}$ の統計的確率で分布する。

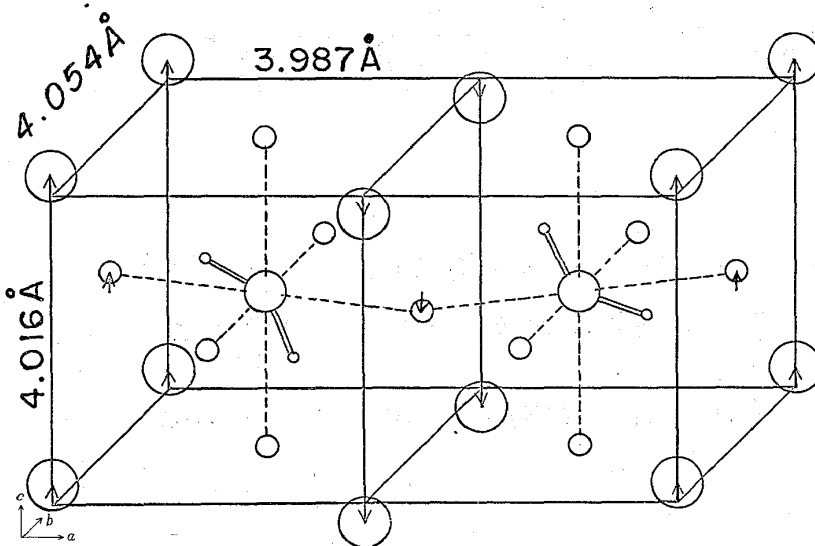


図2. $LiBr \cdot H_2O$ の低温相の構造

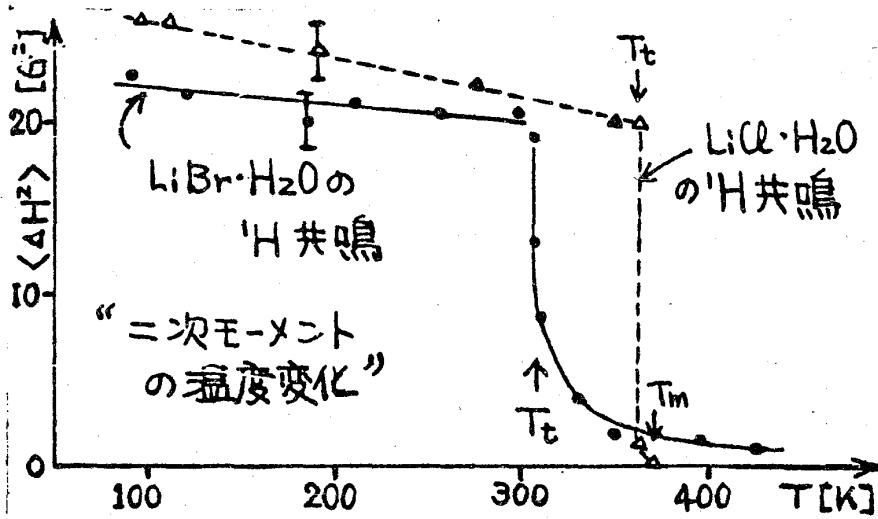


図 3 (a)

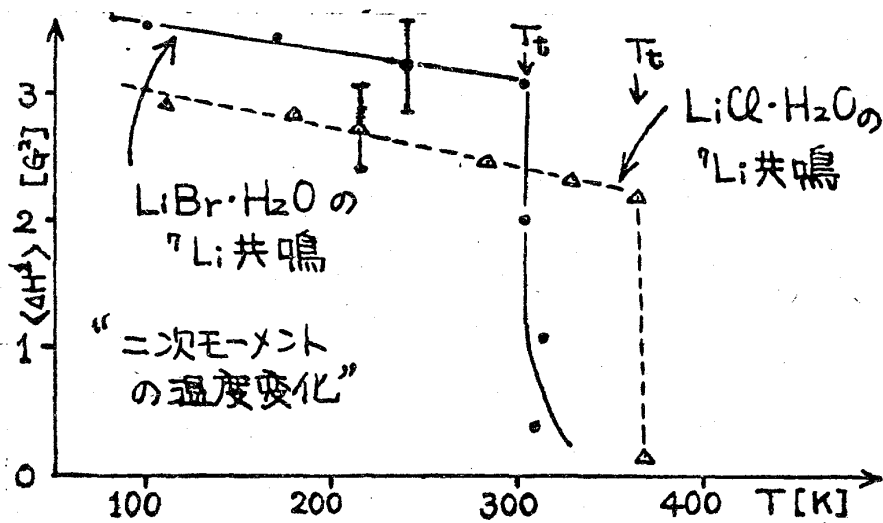


図 3 (b)

図 3. $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ における
吸収線型の二次モーメントの温度変化

(a) ^1H - 共鳴 (b) ^7Li - 共鳴

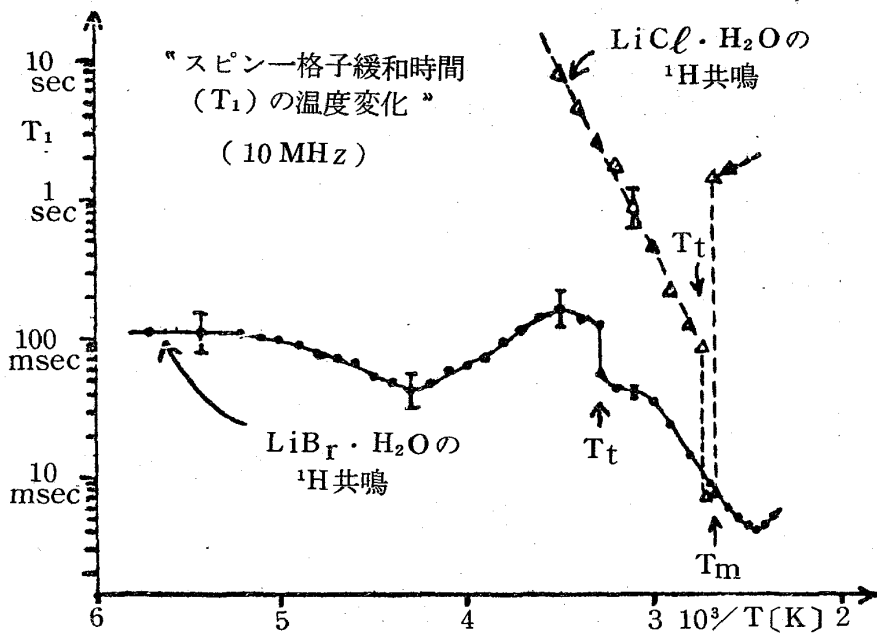


図 4 (a)

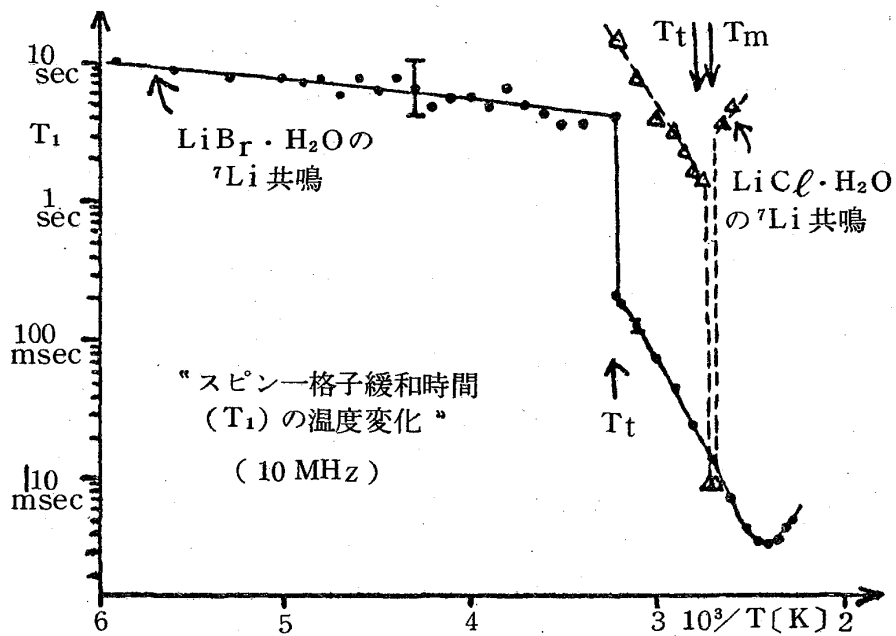


図 4 (b)

図 4. $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ におけるスピン-格子緩和時間の温度変化
 (a) ^1H -共鳴 (b) ^7Li -共鳴 (共に 10 MHz)

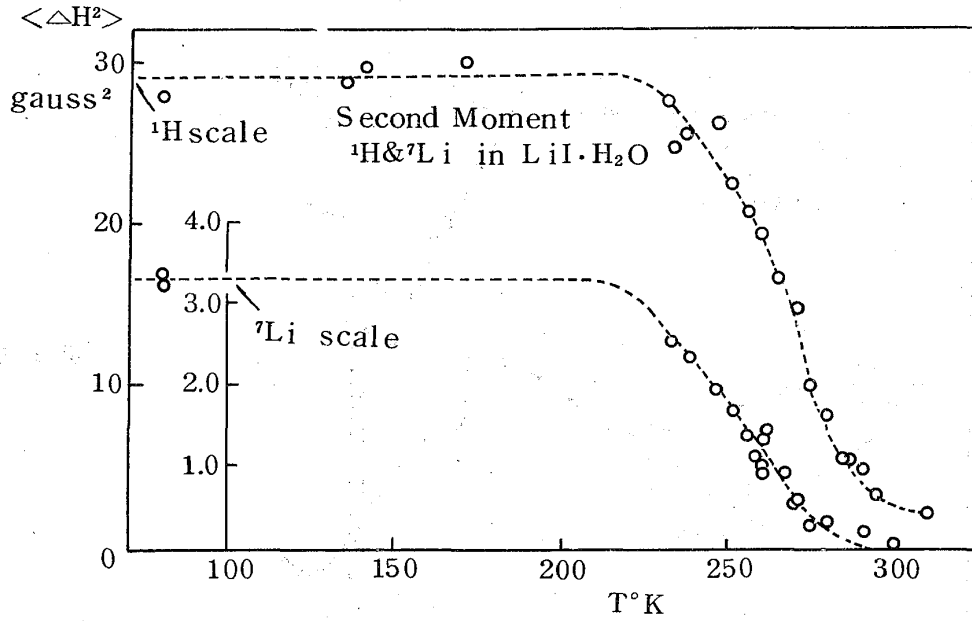


図5. $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ における吸収線型の二次モーメントの温度変化

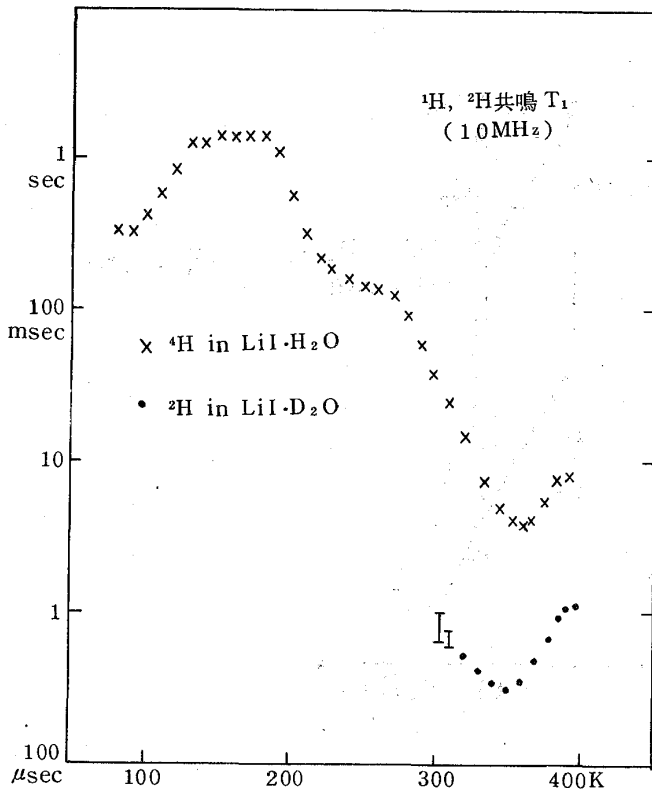


図6 (a)

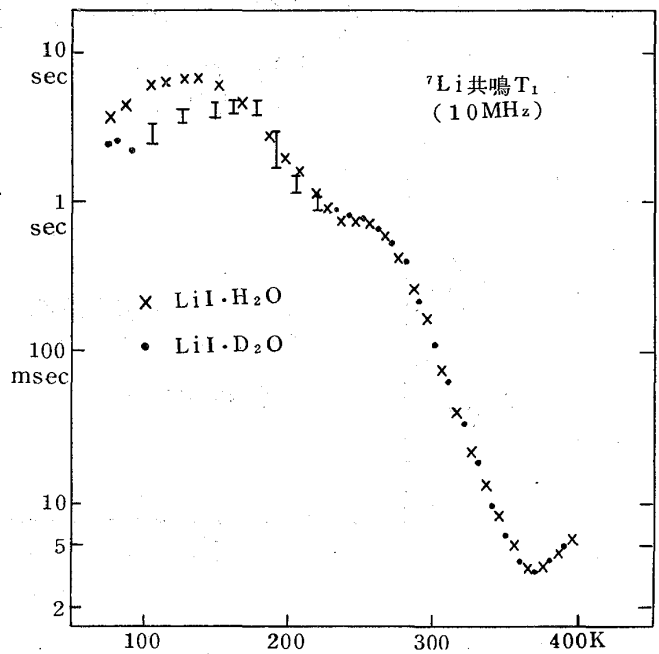


図6 (b)

図6. $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ におけるスピン-格子緩和時間の温度変化

(a) ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{D}$ -共鳴 (b) ${}^7\text{Li}$ -共鳴 (いずれも 10 MHz)