

金属-アンモニア (アミン) 溶液の性質

北大・理 中村 義男

アルカリ金属は液体アンモニアあるいはアミン類に良く溶けて、電子伝導性のある特異な溶液を作ることが知られている⁽¹⁾。金属の濃度が低いときには、金属から放出された電子はいわゆる”溶媒和電子”として局在し、金属イオンと共存して電解質溶液に似た性質を示す。これに対し高金属濃度の溶液は”ほぼ自由な電子”を含む液体金属の性質を示す。この中間の金属濃度で”金属-非金属 (MNM) 転移”が起こるが、中間領域の電子の状態、溶液の構造については未だ不明の点が多い。非金属領域の溶液の磁化率から電子スピンの対になった反磁性的な化学種の形成が示唆されている⁽²⁾。また以前より、この溶液の異常に高い電気伝導度 (超伝導性?) がしばしば報告されている^(3~5)。ここでは、われわれの研究室で最近得られた結果の中から、1) ナトリウム-アンモニア系のスイッチング現象と、2) リチウム-メチルアミン系の低磁場 ESR の二つの話題について報告する。

(1) ナトリウム-アンモニア系のスイッチング現象⁽⁶⁾

金属-アンモニア溶液の異常に高い伝導性の測定の際に、電場に誘起された高伝導状態、すなわち”スイッチング現象”が出現することが液体状態あるいはガラス状態の試料について観測されている⁽⁷⁾。この状態は溶液が金属化する直前の金属濃度である 3 モル% (以下 MPM で表す) 付近の比較的狭い濃度範囲で出現するとされている。われわれはこの現象を確認するために以下の実験を行った。

測定用セルはハリオガラス製で電極としてタングステン線 ($\phi: 0.6\text{mm}$) 4 本 (2 対) を封入した。外側の電極対に電流を流し、内側の電極対間 (距離: 1mm) の電圧降下を測定する。得られた結果の一部として、図 1 にスイッチング現象が見られた約 3 MPM 溶液の電流-電圧曲線を示す。最初、2 アンペア (A) までの電流を数十回流すと (図には示していない)、その後大電流が流れる ON 状態が出現する。この状態で電圧の上昇下降を数十回繰り返すことができる。グラフにはそのうちの一回を示した。このときの実験では最大電流 17A を流したとき、セルが破損した。これはジュール熱によって電極が過熱し、溶液が沸騰状態なるためと思われる。図 2 と 3 に金属濃度が 3 MPM より低い場合と高い場合の結果をそれぞれ示した。いずれの場合も ON 状態 (矢印) は余り明確に現われない。図 1 に示したように 3 MPM 溶液の挙動は Dmitrenko ら⁽⁷⁾ によって報告されている結果に近い。臨界電圧の値も約 1000 V/m でほぼ一致している。

Arendt は、この高い伝導状態は溶液が分解する過程で形成されるとして、伝導パスの顕微鏡による観測⁽⁸⁾を行っている。本実験においても電極の間に極めて伝導性の高い析出物が形成されることが示唆される。Dmitrenko ら⁽⁷⁾ は液体を急冷試料についてもスイッチング現象が見られることを報告している。本研究では急冷条件が不十分のため固化試料に偏析が起こり、固相でのスイッチング現象の追試確認はできなかった。類似のスイッチング現象はカルコゲナイド非晶質半導体において良く知られている⁽⁹⁾。その機構としては、結晶化モデルと電子的遷移モデルがある。この金属-アンモニア系のスイッチング現象の機構の解明は今後の課題である。

(2) リチウム-メチルアミン系の低磁場ESR⁽¹⁰⁾

通常のマイクロ波領域のESRでは、いわゆる表皮効果のために電気伝導度の高い試料中には電磁波が十分に浸透しないという問題がある。これを避けるためわれわれは、200MHzおよび15MHzのラジオ波領域で測定のできるESR装置を自作した。装置のブロックダイヤグラムを図4に示す。図5に200MHzで測定したスペクトルの積分強度Sの温度変化を示した。低い金属濃度ではSの値は温度の上昇と共に増加した。高金属濃度では、Sの値は極めて小さく、温度によらない。図6に同じ200MHzにおけるスペクトルの線幅から求めた見かけの横緩和時間 T_2^* を示した。この系の金属-非金属転移の起こる組成(約15MPM)よりも低い濃度で極大が観測された。X-バンドでの極大値⁽¹¹⁾はやや高濃度側にずれている。さらに15MHzに観測周波数を下げて測定した T_2^* の値は200MHzでの値とほぼ一致した。

メチルアミン中の過剰電子の横緩和時間は超微細相互作用とスピン-軌道相互作用の寄与の和で表される⁽¹⁰⁾。

$$1/T_2 = (1/T_2)_h + (1/T_2)_{so} = A\tau_h + B/\tau_{so}$$

ここでA、Bは定数、 τ_h 、 τ_{so} はそれぞれの相互作用の相関時間である。相関時間は金属濃度の増加とともに短くなるので、低金属濃度では第1項が、高金属濃度は第2項が支配的になる。 T_2^* の極大値の付近で両者の寄与が等しくなる。高金属濃度($C > 12$ MPM)での実測値を第2項、すなわちスピン-軌道相互作用のみであるとして、第1項の超微細相互作用の横緩和速度に対する寄与を取り出し、 ^{14}N 核との超微細相互作用が支配的であるとして ^{14}N のNMRの測定結果より定数Aを計算して τ_h の値を求めた⁽¹⁰⁾。金属濃度1.6から5.7MPMの間でこの相関時間 τ_h の値は24psから11psに減少している。これは溶媒和電子の移動度がしだいに増加することに対応している。過剰電子が溶媒和状態から溶媒和した金属イオンのまわりに捕捉された状態(中性金属モノマー状態)へと変化するにつれて、スピン-軌道相互作用の寄与が増大すると考えられる。このことは系のバルクの金属化に先だて起こっており、このモノマーの増加と凝集によって金属化するという描像⁽²⁾が支持される。

文献

- 1) J. C. Thompson, *Electrons in Liquid Ammonia*, Clarendon, Oxford, 1976.
- 2) Y. Nakamura, *J. Physique IV*, C5, 61 (1991).
- 3) R. Oggs, *Phys. Rev.*, **69**, 93, 243, 544 (1946).
- 4) I. M. Dmitrenko and I. S. Shchetkin, *ZhETF.*, Pis. **18**, 497 (1973).
- 5) P. Arendt, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, **263**, 689 (1982).
- 6) 田中正幸、卒業論文(1992)。
- 7) I. M. Dmitrenko, A. A. Moshenskii and B. L. Revvo, *Sov. J. Low Temp. Phys.*, **10**, 449 (1984), *ibid.*, **11**, 119 (1985).
- 8) P. Arendt, *Solid State Comm.*, **70**, 1001 (1989).
- 9) 菊地誠、田中一宣編、アモルファス半導体の基礎、オーム社(1972)。
- 10) H. Matsui, E. Yamada, S. Shimokawa and Y. Nakamura, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4284 (1993)
- 11) J. R. Buntaine, M. J. Sienko and P. P. Edwards, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1230 (1980).

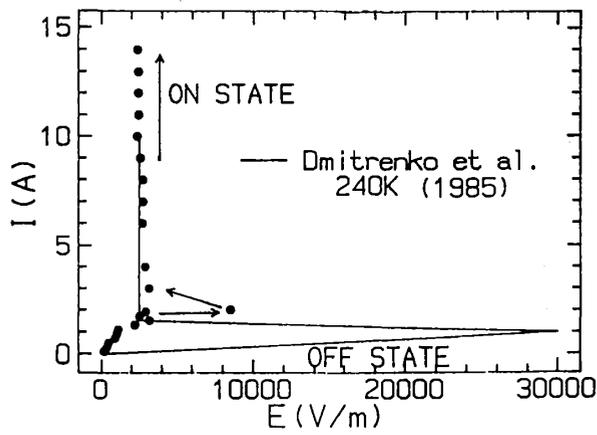


図1 Na-NH₃系の電流-電圧曲線
3 MPM

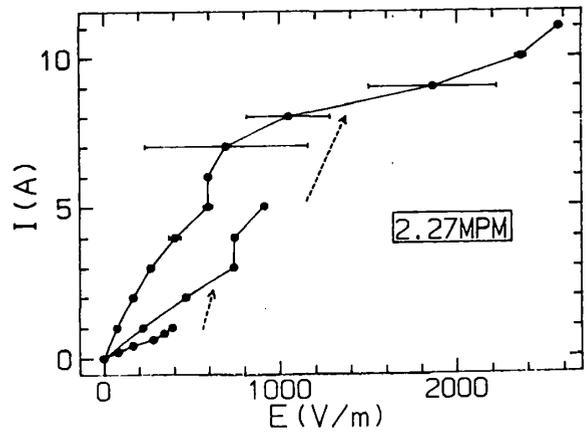


図2 Na-NH₃系の電流-電圧曲線
2.27 MPM

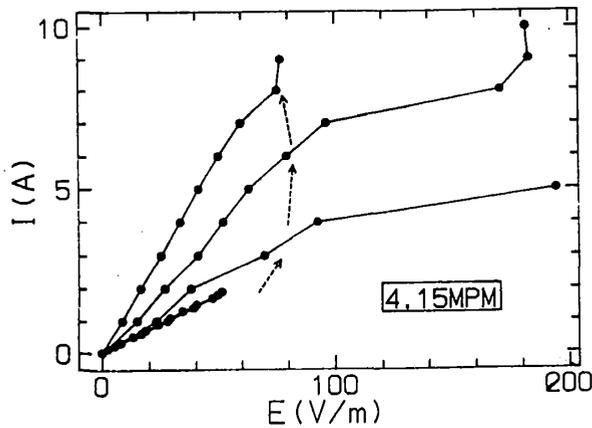


図3 Na-NH₃系の電流-電圧曲線
4.15 MPM

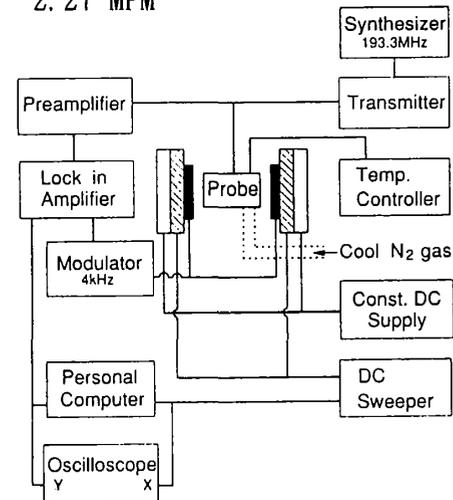


図4 低磁場ESR装置ブロックダイアグラム

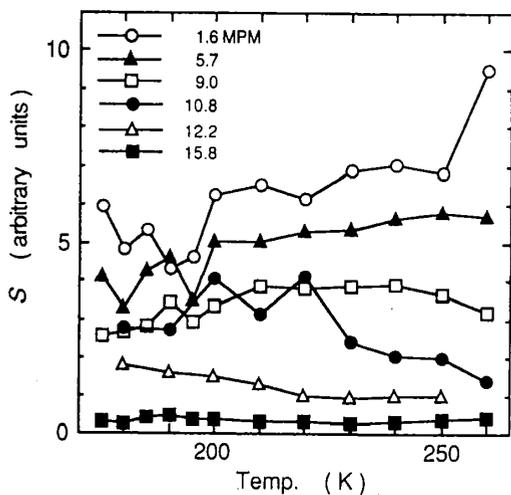


図5 Li-CH₃NH₂系のスペクトルの
積分強度

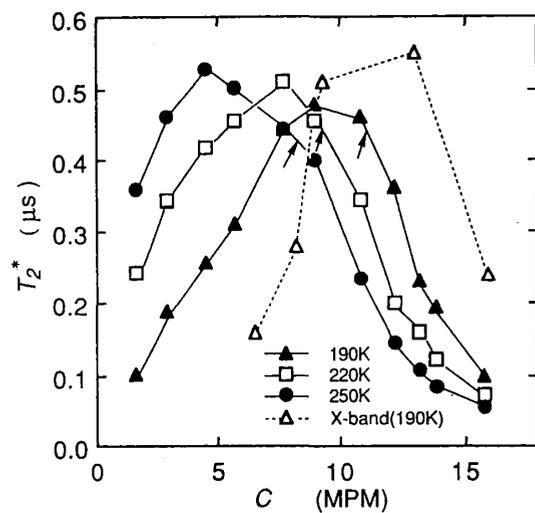


図6 Li-CH₃NH₂系のスペクトルの
線幅より求めた横緩和時間