

金属-アンモニア溶液

北大理 中村 義男

1. はじめに

アルカリ金属は液体アンモニアに極めて良く溶解し、特異な電子伝導性の溶液をつくる。金属濃度の低い領域では、金属から放出された価電子は溶媒和電子として局在し、溶液は電解質溶液として振舞う。一方、高金属濃度領域では価電子は非局在化し、溶液は液体金属としての性質を示す。この中間の濃度で金属-非金属(MNM)転移が起るのであるが、過剰電子がどのような状態で存在するのか、溶解した金属はどのような化学種として存在するのか、また溶液の組成と共にその電子物性はどのように変化するのか等といった問題が、様々の手法で調べられている[1]。ここではわれわれが行ったNMRによる研究の結果を中心にいくつかの課題について報告する。

2. 金属-アンモニア溶液の電気的性質とMNM転移

図1, 2にわれわれが測定したLi-NH₃の電気伝導度と熱電能の結果を示す[2]。Liの濃度が4 mol % (MPM) 附近で電気伝導度の値は大きく増加し、一方熱電能は数μV/Kの金属的な値を示す。この電気的性質はアルカリ金属の種類にはほとんど依存しない。8 MPM以上では、ほとんど自由な電子を含む系と見なされる。このことはHall係数、光学的性質から裏づけられている[1]。溶液が $\sim 200 \Omega \cdot \text{cm}$ の電気伝導度を示す4.5 MPMで溶液のバルクの金属化が起り、5~8 MPMの間では強い散乱の機構が適用される金属と見なすことが出来る。金属化の臨界電子濃度 n_c (10^{21} cm^{-3}) と、局在電子のオービタルの半径 a_H^* ($2.8 \text{ \AA}$) との関係はMottの基準

$$n_c^{1/3} a_H^* \simeq 0.25$$

を満足している。この関係は、不純物系半導体、金属-非金属混合系、超臨界アルカリ金属液体などのMNM転移と共通に見出されている[3]。このことは金属-アンモニア溶液をマトリックスに捕えられた不純物原子を含む系として共通に眺められることを示すものである。

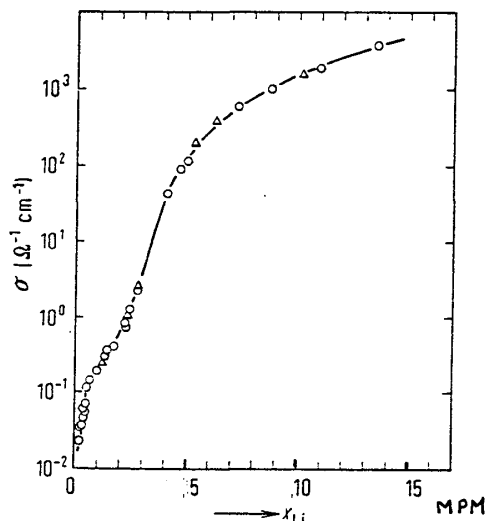


図1. Li-NH₃の電気伝導度(213K)

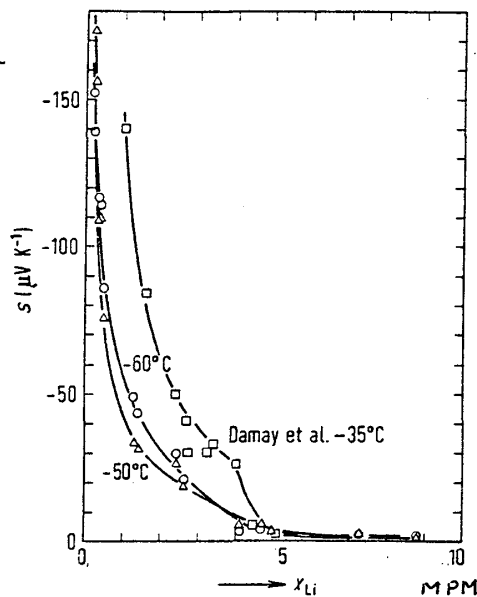


図2. Li-NH₃の熱電能

3. NMRから見た金属-アンモニウム溶液

金属から放出された過剰電子のスピンの核に強い相互作用を及ぼすことから、金属-アンモニウム溶液中の種々の核のNMRが、溶液中の過剰電子の状態について重要な知見をもたらすことが期待できる。この観点からわれわれは、 Li-NH_3 , Na-NH_3 , $\text{Li-CH}_3\text{NH}_2$ 中の金属核 (^7Li , ^{23}Na) のNMRシフトとスピン-格子緩和時間の測定を、MNM転移を超える高い金属濃度まで行なった[4, 5]。 $\text{Li-CH}_3\text{NH}_2$ (メチルアミン) は溶媒アンモニウム以外に塩基として比較するため選んだ。

NMRの測定にはBmker JXP 4-100 パルス分光器を用いた。発振周波数は ^7Li は34.98 MHz, ^{23}Na は23.81 MHz、シフトの基準には同一溶媒中の塩溶液を用いた。スピン-格子緩和時間の測定には、通常の180°- τ -90°法を用いた。NMRシフトは、ナイトシフト $K(M)$ として取扱った。すなわち

$$K(M) = (\nu - \nu_{\text{ref}}) / \nu_{\text{ref}} \quad (2)$$

シフトが電子スピンと核スピンの接触相互作用によるものと12. $K(M)$ の結果を次式で表わす。

$$K(M) = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \frac{\chi_m^p}{N_A} P(M) \quad (3)$$

ここで $P(M)$ は不対電子1個当たりの核スピンの密度である。 N_A はAvogadro数、 χ_m^p は溶解した金属1モル当たりの溶液の常磁性電子磁化率である。 χ_m^p に実験値を用いると $K(M)$ の測定結果から $P(M)$ の値が求まる。 Li-NH_3 と $\text{Li-CH}_3\text{NH}_2$ に対する結果を図3に示す。 Li-NH_3 ではこの値は $\sim 2 \text{ MPM}$ まで増加し、その後ほぼ一定の値となる。同様の結果が Na-NH_3 に対して得られている(図4)。一方 $\text{Li-CH}_3\text{NH}_2$ ではこの溶液のMNM転移濃度 $\sim 15 \text{ MPM}$ を超えるまで増加し、その後一定となる。

非金属領域の金属核のシフトが金属核と結合した電子スピンのよるものとする

$$P(M) = f |4\langle\sigma\rangle|^2_M \quad (4)$$

が得られる。ここで f は不対電子のうち、金属イオンと結合しているもの(これをエーマーと呼ぶこともある)の割合、 $|4\langle\sigma\rangle|^2_M$ は

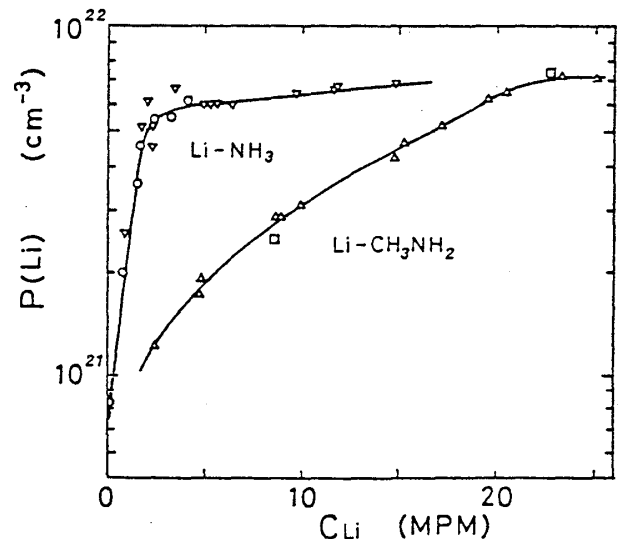


図3 Li-NH_3 (218K) と $\text{Li-CH}_3\text{NH}_2$ (208K) の $P(\text{Li})$

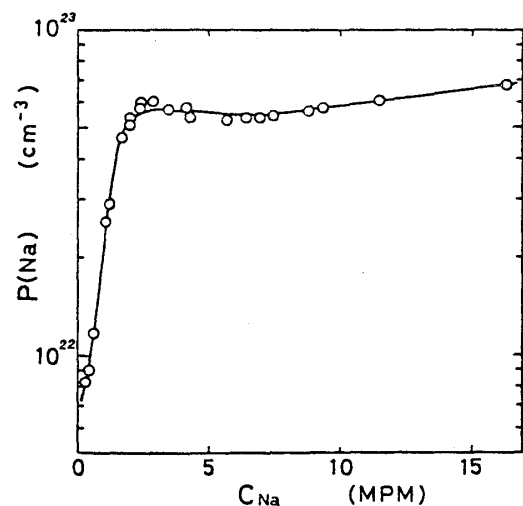


図4 Na-NH_3 の $P(\text{Na})$ (233K)

元/マーの金属核上での不対電子スピン密度である。金属の低い濃度で $P(M)$ の値が減少していくのは、元/マーが溶媒化した金属イオンと溶媒和電子に解離するためである。金属領域では不対電子の数と金属核の数が等しいことから

$$P(M) = \langle |4\psi|^2 \rangle_F \quad (5)$$

となる。ここで右辺は Fermi 準位での電子状態について平均化した金属核上の s 電子のスピン密度である。図 3, 4 に示す通りこの値は金属領域では一定となっている。この値は金属の金属原子について得られている値の約 $1/100$ である。このことは金属の価電子のオービタルが溶媒和している溶媒分子の存在によって大きく広がっていることを示している。

次にスピン-格子緩和時間の結果について述べる。ただし、 ^{23}Na は $I=3/2$ の核で、緩和に対する核多重相互作用の寄りを無視することはできない。この寄りを溶媒和についての緩和の測定から実験的に見限り、実験の緩和速度 ($1/T_1$) から不対電子との接触相互作用による寄りを ($1/T_1$)_e を取り出すことができる。

非金属領域ではこの寄りは次式で表わされる。

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_e \cong \frac{1}{2} A^2 X_0 \tau_c \quad (6)$$

$$A = \left(\frac{8\pi}{3}\right) \gamma_e \gamma_n \hbar |4\psi|^2_M \quad (7)$$

ここで X_0 は先に述べた元/マーの全金属原子に対する割合である。2MPM で $f=1$ と仮定すると種々の組成での X_0 の値が求まり、(6)(7) 式を用いて ($1/T_1$)_e の実験値から元/マーとの価電子の滞在時間 τ_c を計算できる。Na-NH₃ に対する結果を図 5 に示す。電子の非局在化の傾向に従って τ_c が急に短くなって行くのが解る。濃度 N_e の不対電子 (元/マー + 溶媒和電子) に対する random flight によって電気伝導度 σ に寄与しているものと1次式を得る。

$$\sigma = e^2 \langle r^2 \rangle_{\text{eff}} N_e / 620 k_B T \quad (8)$$

$\langle r^2 \rangle_{\text{eff}} = 7.8 \text{ \AA}^2$ と12 の実験値から flight の頻度 $1/\tau_c$ を求めることができる。図 5 に示すように τ_c の値は NMR から求めた τ_c の値と良く一致している。このことは先のふりついで仮定が妥当であることを示すものである。

金属的溶媒では ($1/T_1$)_e に対し、自由電子に対する Korringa の表式が適用できる。Warren [6] は サイト 2 フトから Korringa の式で計算される緩和速度 ($1/T_1$)_{Kor} に対する実験の ($1/T_1$)_e の比

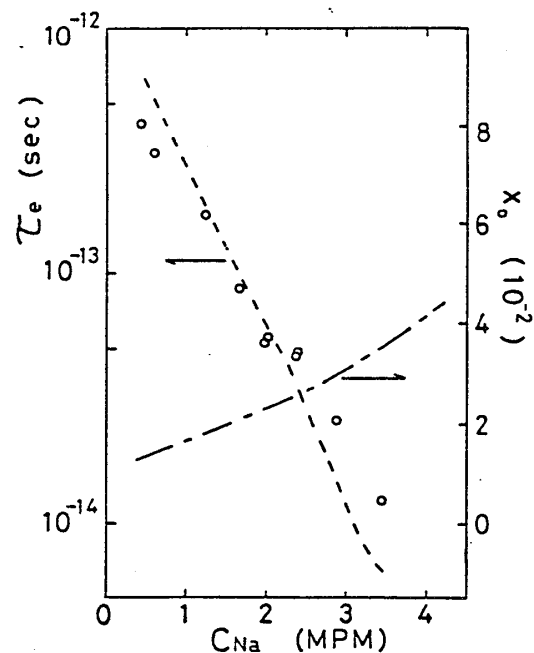


図 5 Na-NH₃ 中の元/マー電子の τ_c (o) と τ_c (---)

$$H \equiv \frac{(1/T_1)_e}{(1/T_1)_{kor}} = \frac{\tau_{NMR}}{h N(E_F)} \quad (9)$$

を電子の非局在の程度を示すパラメータとして提案している。ここで $N(E_F)$ はフェルミレベルでの状態密度、 τ_{NMR} はある核上での電子の滞在時間である。この H の値を $Li-NH_3$, $Na-NH_3$ および $Li-CH_3NH_2$ の三つの系について求め、図6に示した。横軸は溶液の電気伝導度である。 $Li-CH_3NH_2$ では最小金属電気伝導度 $\sim 200 \Omega^{-1}cm^{-1}$ に達すると H は増大し、電子の局在化の傾向が著しくなる。これに対して

図6 $Li-NH_3$ (218K), $Na-NH_3$ (253K) $Li-CH_3NH_2$ (208K) の H , Ga_2Te_3 [6]
 $Li-NH_3$, $Na-NH_3$ では H の増加は電気伝導がより低い領域で起っている。言いかえると NMR から見た金属化の傾向は、バルクの金属化に先立って起っている。われわれはこれを先マーカーがクワスター化し、電子の非局在化が溶液中で部分的に起っているためと考えている。 $Na-NH_3$ でこの傾向が著しいのはこの系の大きな濃度ゆえからと考えられる。 $Li-CH_3NH_2$ ではクワスター化が起こり、高温の臨融平衡系 Ga_2Te_3 と同程度の物質を液体となっていることが解る。 $Li-NH_3$, $Na-NH_3$ の局所的金属化は ESR の g-シフト、線巾などから観測されている[7]。

4. 金属-アンモニア溶液の二相分離と熱力学的性質

金属-アンモニア溶液の特徴の一つは、溶液の二相分離を示すことである(図7[3])。その臨界組成 X_c はアルカリ金属では約 4 MPM で金属の種類にはほとんどよらないが、臨界温度 T_c は金属によって異なる。 C_s は例外的に二相分離を示さない。二相分離の臨界指数

$$|X - X_c| \propto (T_c - T)^\beta \quad (10)$$

は T_c のごく近傍を除き、 $\beta = 0.50$ であることが知られている[1]。溶液の金属-非金属転移の組成はこの X_c に極めて近い。このことから臨界点で最大となる溶液の不均質性に起因して、浸透理論によつて系の MNM 転移を説明しようとする試みが Jantner と Cohen [8] によつて行われている。濃度ゆえむか小さい温度、あるいは系の MNM 転移をこの取扱いで説明するこ

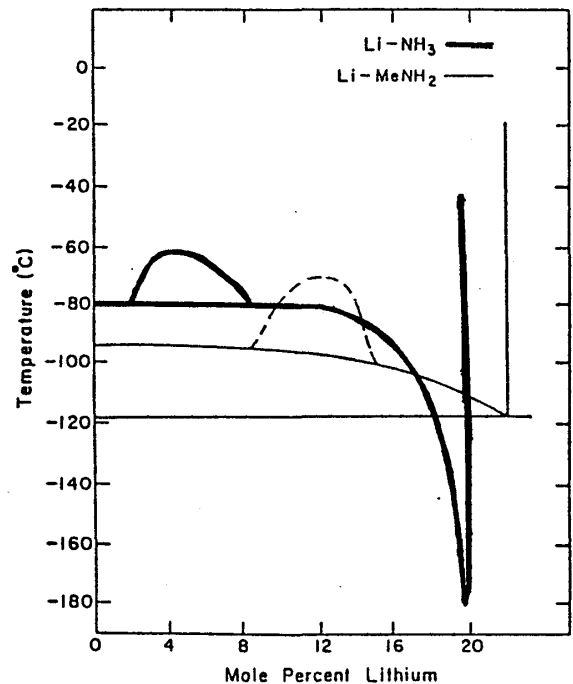
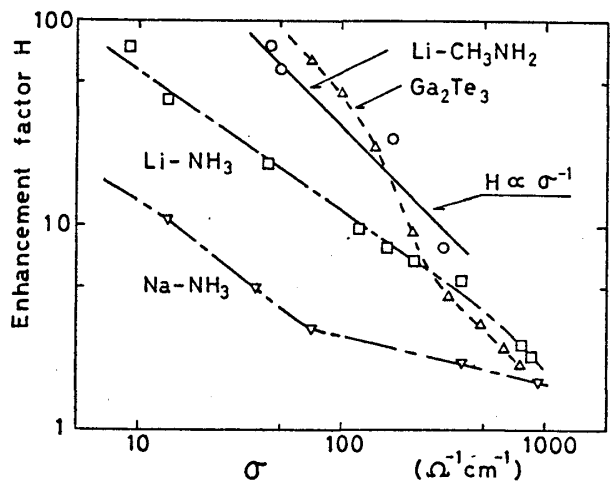


図7 $Li-NH_3$, $Li-CH_3NH_2$ の相図

とはできない。二相分離を含む溶液の熱力学的性質を記述するためにわれわれは次のような単純なモデルを適用してみた。すなわち、NMRの結果と対応させて、金属-非金属転移点後の溶液はモノマー（溶媒知した金属）と残りの自由なアンモニア分子から成ると見なす。アンモニアと金属の混合のモル自由エネルギー変化 ΔG_m は、溶媒知金属の生成と、混合の部分に分けられる。

$$\Delta G_m = \Delta G_s^\circ + \Delta G(\text{mix.}) \quad (11)$$

混合の部分 $\Delta G(\text{mix.})$ に与えらるる分子の溶液に対する Hildebrand の取扱いを採用する。

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{mix.}) = & (x_1 V_1 + x_2 V_2) A_{12} \phi_1 \phi_2 \\ & + RT(x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2) \end{aligned} \quad (12)$$

ここで添字 1 は自由なアンモニア、2 はモノマーを表わす。 V_i , x_i , ϕ_i はそれぞれの成分のモル体積、モル分率、体積分率である。二相分離の臨界点では次式が成立する。

$$(x_2/x_1)_c = (V_1/V_2)^{3/2}, \quad T_c = (2A_{12}/R) \cdot V_1 V_2 / (V_1^{1/2} + V_2^{1/2})^2 \quad (13)$$

ここで V_1 に対して純粋アンモニアのモル体積 V_0 を用い、 V_2 は次式で表わされる。

$$V_2 = V_M + n V_1^\circ \quad (n: \text{溶媒知数}, V_M: \text{金属の見かけのモル体積}) \quad (14)$$

臨界組成と臨界温度から相互作用のパラメータ A_{12} と溶媒知数 n が求まる。Li-NH₃ に適用すると $A_{12} = 16.8 \text{ Kcal/cm}^3 \text{ mol}$, $n = 4.3$ を得る。この値を用いてアンモニアの溶量係数 ϕ_2 を求め、実測値 [9] と比較した結果を図 8 に示す。ほぼ実測値の傾向が表わされている。一方 Li-CH₃NH₂ には二相分離領域があるか否かが論議的となっている。ESR の測定から推測された相図 [3] を図 7 に示した。しかしその後の熱的測定 [10], 電気伝導度の測定 [11] から二相分離は認められていない。われわれは NMR の吸収ピークの分岐からこの問題を調べた。193 K までの温度で液-液二相共存の領域を確認することはできなかった。均一溶液の蒸気圧のデータ [12] から上記の熱力学的取扱いにより $A_{12} = 10.4 \text{ Kcal/cm}^3 \text{ mol}$, $n = 4$ を得た。この値を用いて T_c , x_c を推算すると $T_c = 177 \text{ K}$, $x_c = 7.0$ となった。この取扱いの近似の粗さから見て、二相分離に対する最終的結論とするには至らない。溶媒知数 n については Na-NH₃ 中の ¹H と ¹⁴N の NMR の測定 [13] から $n \approx 5 \sim 7$ の値を得ている。Li-NH₃ と Li-ND₃ の T_c に大きな差があることから [14], A_{12} 中には溶媒の水素結合の寄与が大きいことが示唆される。

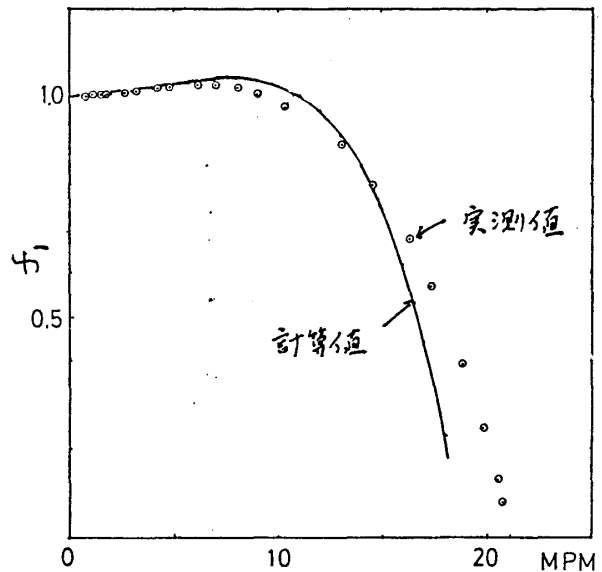


図 8 Li-NH₃ 中の NH₃ の溶量係数 (238 K)

5 まとめ

金属-アンモニア溶液中の化学種と電子物性の相成による変化は以下のようにまとめることが出来る。しかし他にも種々提出されている化学種の直接的検出などによりこれらの間の化学平衡の定量的取り扱いなど、多くの問題が未解決に残されている。

金属濃度 (MPM)	$< 10^{-3}$	$10^{-2} \sim 2$	$10^{-1} \sim 2$	$2 \sim 4$	$8 <$
化学種	M_s^+, e_s^- 金属イオン+ 溶媒和電子	$(M_s^+ e_s^-)$ ↓ M_s モノマー	$M_s^+ (e_s^- M_s^+ e_s^-)$ ↓ $M_s^+ M_s^-$ スピン対形成種	$(M_s)_n$ クラスター	M_s^+, e^- 金属イオン+ 自由電子
主な実験 手段	光学吸収スペクトル ESR 体積変化	NMR	当量伝導度 磁化率	NMR ESR	電気伝導度 Hall係数
物性	電解質溶液	固体単晶液体		MNM転移→ (相分離)	液体金属

参考文献

- [1] J.C.Thompson, "Electrons in Liquid Ammonia", Clarendon Press, Oxford (1976).
- [2] M.Hirasawa, Y.Nakamura and M.Shimoji, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 82, 815 (1978).
- [3] P.P.Edwards and M.J.Sienko, J. Am. Chem. Soc. 103, 2967 (1981).
- [4] Y.Nakamura, M.Niibe and M.Shimoji, J. Phys. Chem. 88, 3755 (1984).
- [5] M.Niibe, Y.Nakamura and M.Shimoji, J. Phys. Chem. 88, 5608 (1984).
- [6] W.W.Warren Jr., Phys. Rev. B 3, 3708 (1971).
- [7] P.Damay, F.Leclercq and P.Devonder, J. Phys. Chem. 88, 3760 (1984).
- [8] J.Jortner and M.H.Cohen, J. Chem. Phys. 58, 5170 (1973).
- [9] P.R.Marshall, J.Chem. Eng. Data, 7, 399 (1962).
- [10] R.Hagedorn and J.P.Lelieur, J. Phys. Chem. 84, 3652 (1980).
- [11] R.Hagedorn and M.J.Sienko, J. Phys. Chem., 86, 2094 (1982).
- [12] Y.Nakamura, Y.Horie and M.Shimoji, J. Chem. Soc. FTI, 70, 1376 (1974).
- [13] M.Niibe and Y.Nakamura, J. Phys. Chem., 88, 5608 (1984).
- [14] M.Katsumoto and P.Damay, J. Phys. Chem., 79, 2928 (1975).