

CH₃NH₃X 結晶の相関係と CH₃NH₃⁺ イオンの再配向運動

CH₃NH₃X (X: Cl, Br, I) 結晶は室温で α あるいは α' 相として分類される正方晶構造を取り、図 1 に示したように、CH₃NH₃⁺ 陽イオンはその C-N 軸を結晶の 4 回対称軸と一致するように位置しています。CH₃NH₃⁺ 自身も C-N 軸回りの回転に関する対称性は 3 回ですので、例えば α 相で一本の N-H 結合を考えて、その H 原子が隣り合った X 原子を向いた方向を最安定位置と仮定しますと、その時他の 2 本の N-H 結合は最安定な X 原子の方向を向くことができません。その結果、CH₃NH₃⁺ はそ

の C-N 軸回りの配向に関しては実効的には 12 回対称のポテンシャル場に置かれ、少なくとも 4 つの異なった安定な配向を持って無秩序な状態にあると考えられます。このような、イオンを取り巻く結晶場の対称性とイオン自身の対称性が異なる場合、その冷却過程でいかなる相転移現象が現われるか？ という問題は相転移の一つの型を与えるものであり、秩序・無秩序型の相転移の理解を進めるうえに興味深いものです。

今日までに既に多くの相が常圧下で見出されていますが、全体としてのその相関係、個々の相転移の機構についてはほとんど解明されていません。我々はまず全体の相関係を明らかにするために、本レポートの No. 1 に記載した高圧示差熱分析装置を用いた実験を行いました。図 2 には得られた相転移温度を $P-T$ 面上にプロットしています。沃化物の ϵ 相は立方晶であり、この相では C-N 軸自身が無秩序に配向しています。点線（塩化物の $\delta'-\alpha$ 相転移、臭化物の $\delta-\alpha'$ 相転移、沃化物の $\delta-\alpha'$ 相転移）

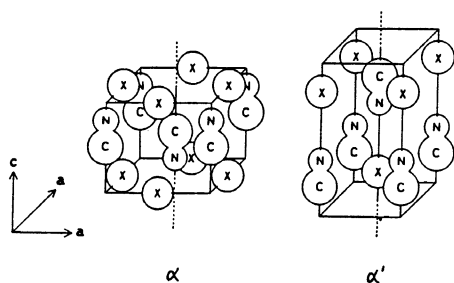


Fig. 1 Crystal structure surrounding CH₃NH₃⁺ ion of CH₃NH₃X in the tetragonal α or α' phases.

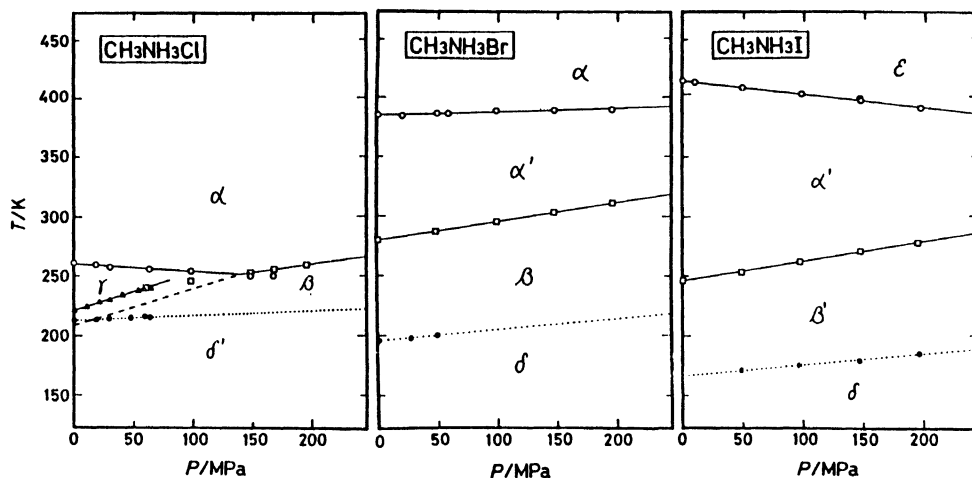


Fig. 2 Phase diagrams of CH₃NH₃X crystals. Dotted lines represent phase transition lines between metastable δ' and α phases in the chloride and between metastable δ and α' phases in the bromide and the iodide.

は準安定状態として観測されることを示しています。この点線で示した相転移のみが高次相転移であり、他の実線で示した相転移は一次相転移です。今回新たに塩化物の δ' - α および沃化物の β' - α' 相転移が見い出されましたが、この発見により $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 結晶の低温における相関係は共通に理解することができます。室温正方晶構造をもつ結晶は α 相であれ、 α' 相であれ、低温になるに従い二つの異なった相転移を経て別の状態に移ります。一つは一次相転移を経て、すなわち、状態としては不連続的に β あるいは β' 相に移る変化であり、他の一つは高次相転移を経て、すなわち連続的に δ あるいは δ' 相に移る変化です。前者の場合、イオンの再配置とともに CH_3NH_3^+ の配向の秩序化を伴うものと考えられます。例えば、 CH_3NH_3^+ のアンモニウムイオンを3本の強い水素結合で固定し、安定化するという状況は低温では十分に予想されます。後者の場合、 CH_3NH_3^+ が正方晶構造で安定な四つの配向のうちの一つを最安定な状態としてとり、その配向をより安定にするようにイオンも対応して変位すると想像されます。

この2種類の相転移をより詳細に明らかにするために、我々は常圧下および既に記載した高圧下断熱型熱量計を用いて熱容量および体積の

温度変化を測定しました。試料には準安定相の比較的容易に得られる沃化物を採用しました。図3には常圧下熱測定により得た熱容量の結果を示します。白丸は δ 相および α' 相、黒丸は β' 相に対応します。 β' - α' 相転移温度は垂直な線で示される220 Kですが、それ以上の温度に黒丸が続いていますように、この相転移には必ず過熱現象が現われます。この相転移に伴うエントロピー変化は $13.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、 α' 相で存在する配向の無秩序によるエントロピーの目安 $R \ln 4$ より大きく、 β' 相では CH_3NH_3^+ の配向は一義的に定まっていると理解されます。この β' 相の絶対零度でのエントロピーを零として準安定 δ 相の絶対零度でのエントロピーを算出してみますと、実験誤差内で零となり、この結果は δ - α' 相転移の機構に関する上記議論を裏付けるものです。

配向の秩序・無秩序化過程が温度とともにどのように進行するかという点から、 δ - α' 相転移は興味を呼びます。 δ および α' 相の熱容量の温度依存性を Mathieu 関数を用いて解析したところ、 CH_3NH_3^+ の C-N 軸回りの運動は α' 相ではポテンシャル障壁よりも高いエネルギー状態にまでかなり励起されており、回転的となっていることが解りました。すなわち、対称性の考察からは正方晶 α' 相で配向の無秩序

に基づく $R \ln 4$ のエントロピーが予想されますが、実際には再配向の自由度と振動回転の自由度を単純に分離することは困難であり、配向のエントロピーも $R \ln 4$ より多少とも小さいということになります。この側面が相転移温度などにもどのように反映するかという点において興味深い内容を含んでおり、今後、理論的にもさらに解明すべき系であると考えています。

参考文献

- 山室修, 小國正晴, 松尾隆祐, 菅宏, 第18回熱測定討論会(仙台), 3213 B (1982).
 山室修, 小國正晴, 松尾隆祐, 菅宏, 第19回熱測定討論会(東京), 1115 A (1983).

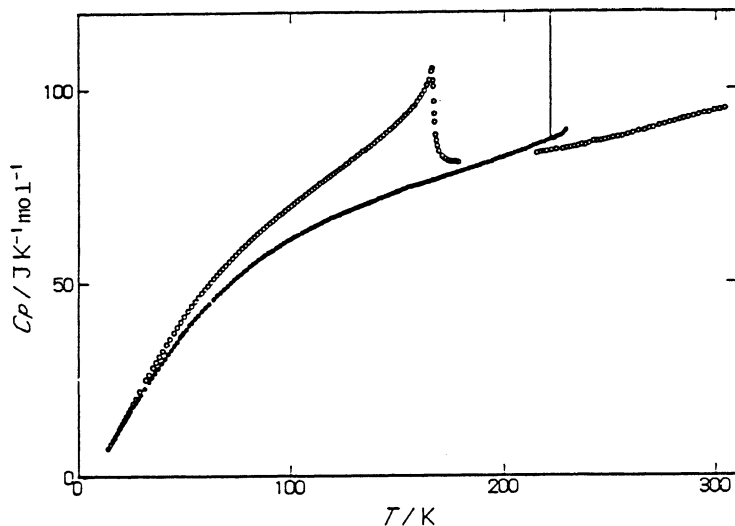


Fig. 3 Molar heat capacity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ crystal. Solid circles represent the data in the β' phase and open circles in the δ and α' phases.