

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{TeX}_6]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) のおりなす 2 種類の相転移

一般式 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{M X}_6]$ (M は 4 価の金属、及び半金属、 X はハロゲン) で表わされる化合物は非常に興味深い物質です。約 10 種類の化合物について、これらが共通に室温で歪んだ K_2PtCl_6 型の菱面体晶系 (空間群 $\text{R}\bar{3}\text{m}$) の構造をとり、100~160 K の温度領域で「同形転移」と呼ばれる、相転移温度の上下で空間群の変化の認められない転移を起す事が報告されました (本レポート No. 1 参照)。この化合物群の中で、標題の $\text{M}=\text{Te}$ の化合物は異質な存在です。臭化物と沃化物は、共に室温で図 1 に示す K_2PtCl_6 型の立方晶系 (空間群 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) の構造をとります。 CH_3NH_3^+ イオン (以後 MA イオンと表わす) 自身の対称性が C_{3v} と低く、大きな極性をもつ事を考慮すると、立方晶系の高い対称性の構造自体が注目に値します。また、前者は 164 K と 289 K に、後者は 116 K に 1 次相転移を起します。塩化物の室温構造はこれらと異なり、 CdI_2 型の三方晶系です。この化合物は非常に複雑な履歴現象を示しますが、137 K に高次相転移を起し、その低温相は $\text{R}\bar{3}\text{m}$ の構造をとる事が知られていました。図 2 に臭化物と沃化物の熱容量の結果を示します (塩化物の熱容量は研究紹介 14 参照)。1 次転移に加え、前者は 129 K、後者は 66 K に各々高次相転移を起します。

図 1 に示すように、 K_2PtCl_6 型構造で MA イオンは八面体錯イオンのつくる正四面体の中央に位置します。室温構造が $\text{R}\bar{3}\text{m}$ の $(\text{MA})_2[\text{SnCl}_6]$ の X 線解析から (図 1 の矢印 (体対角線) 方向に伸長した構造に相当)、 MA イオンの CN 軸は結晶の 3 回軸に一致し、メチル基側が錯イオン方向を向いている事が判明しています。立方晶系では 4 つの錯イオンは等価なので、 MA イオンは 4 方向に無秩序に配向している

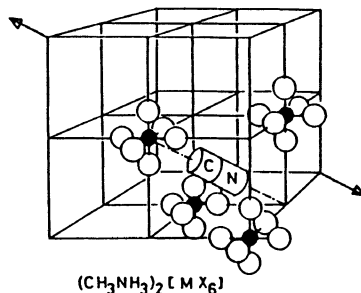


Fig. 1 Schematic representation of the crystal structure surrounding CH_3NH_3^+ ion of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{MX}_6]$.
 ● = M, ○ = X, C N = CH_3NH_3^+ .

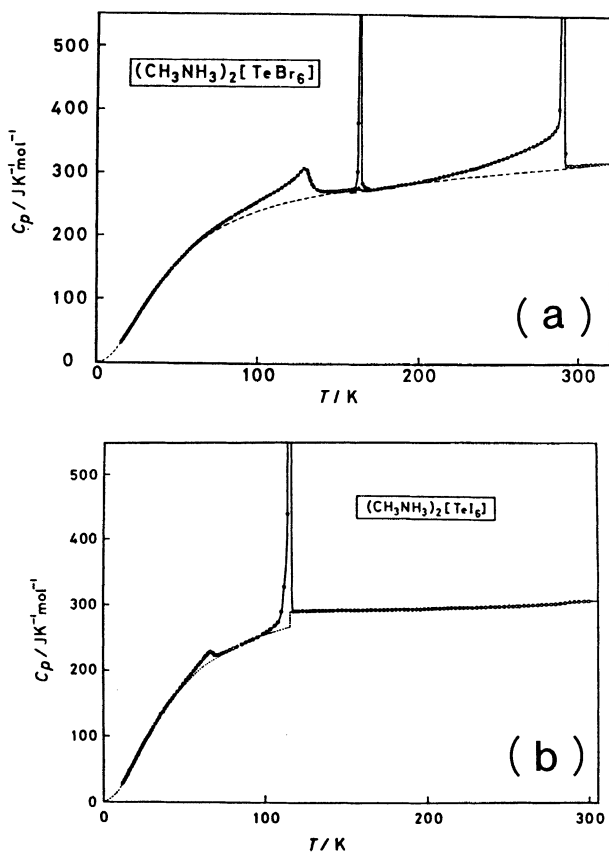


Fig. 2 Heat capacities of (a) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{TeBr}_6]$ and (b) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{TeI}_6]$.

と考えられます。この配向のエントロピーはMAイオン1モル当り $R \ln 4$ です。化合物1モルはMAイオンを2モル含むので、1モル当りに換算すると、熱容量測定から得た1次転移の転移エントロピーは、沃化物が $R \ln 3.8$ 、臭化物が $R \ln 3.6$ です(但し、後者は2つある1次転移についての和です)。両者ともに期待された値 $R \ln 4$ に近い値であり、上述の議論を裏付けてます。更に我々は、塩化物が439 Kで1次転移を起し、その高温相が立方晶系である事を見出しました。また塩化物は、上述の1次転移と高次転移以外に、73 K、155 K、226 Kに相転移を起しますが、この高次転移を除く転移のエントロピーの和はMAイオン1モル当り $R \ln 3.5$ に相当し、やはり $R \ln 4$ とよく一致します。

図3にTe化合物の高次転移に伴う熱容量異常部分を $(MA)_2[SnCl_6]$ 、 $(MA)_2[SnBr_6]$ と共に示します。但し、横軸は、温度を転移温度で割った換算温度です。塩化物の異常熱容量は $(MA)_2[SnCl_6]$ 、 $(MA)_2[SnBr_6]$ とよく一致し、低温相が $R\bar{3}m$ 構造である事を考え合わせると、この転移が同形転移である事が推論されます。臭化物と沃化物の異常熱容量は他者に比べ明らかに小さく、ピークも鈍化しています。MAイオンの赤外スペクトルの分裂の様子から、両者の中間相の構造は $R\bar{3}m$ と異なる事が判明しており、異常熱容量の違いは結晶構造の違いに依ると考えられます。しかし細かい点を除けば、 $(MA)_2[MX_6]$ 化合物は類似の高次転移を起すと言えます。これらの転移エントロピー ($R \ln 2 \sim R \ln 6$) は、秩序・無秩序型の機構を支持します。 $R\bar{3}m$ 構造では、MAイオンのCN軸の配向が決っていることから、CN軸まわりの配向の無秩序によると推察されます。

このように、3種のTe化合物は立方晶系に

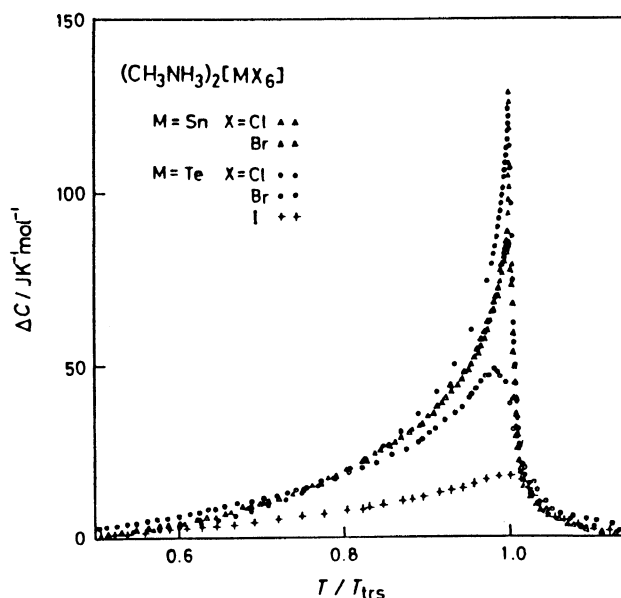


Fig. 3 Temperature dependence of the excess heat capacity of the higher-order phase transition on the reduced temperature scale in $(MA)_2[SnX_6]$ ($X=Cl, Br$) and $(MA)_2[TeX_6]$ ($X=Cl, Br, I$).

転移する1次転移と、 $(MA)_2[MX_6]$ 化合物の特徴とも言える高次転移を示し、前者はMAイオンのCN軸自身の配向の無秩序、後者はCN軸まわりの配向の無秩序に基づく事が結論されました。しかしながら冒頭に述べたTe化合物のみが立方晶をなす事について、その理由は理解されていません。 Te^{4+} は Sn^{4+} や Pt^{4+} と違って最外殻に $(5s)^2$ 電子があります。この5s電子が結晶化学的に特異な効果をもつという考え方があり、今後の興味ある問題の一つです。

参考文献

- N. Onoda, T. Matsuo and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 211(1986).
- N. Onoda, T. Matsuo and H. Suga, submitted to *Phil. Mag. B*.
- 小野田憲子, 松尾隆祐, 菅 宏, 第20回熱測定討論会(大阪), Pa-05(1984).