

ヘキサクロロ白金酸メチルアンモニウムの相転移とメチルアンモニウムの分子運動

八面体錯イオンを含む結晶には構造的にも相転移の面からも興味深い化合物が数多くあります。理想的な $K_2[PtCl_6]$ 型からのわずかのずれをとまなう相転移は回転的ソフトモードの関係する転移のひとつの典型であり、また、氷晶石型やElpasolite型の名で知られる結晶も八面体イオンを含む結晶として様々の特異な物性を有します。ここでとりあげる $(CH_3NH_3)_2[PtCl_6]$ は $K_2[PtCl_6]$ 型結晶の変形のひとつであり、垂鈴状の $CH_3NH_3^+$ イオンが K^+ イオンを置換しています。その結果、空間群は $Fm\bar{3}m$ から $R\bar{3}m$ に変わり、1軸性となりますが、イオンの配置は基本的に同じです。この構造で興味深いのは面心立方格子の $\bar{3}$ 軸が菱面体格子に引きつがれており、その軸上に $CH_3NH_3^+$ の3回転軸があるという点です。

中心金属をPtから他の4価金属（および半金属）に変え、ハロゲンを塩素から臭素と沃素に変えることによって数多くの同形結晶が得られますが、久米らはPt, Pb, Sn, Pb, Seを含む同形列についてハロゲンの核四極子共鳴の実験を行い、それらすべてについて100Kから170Kの間に相転移が起ることを見出しました。（久米, 池田,

中村, *J. Magn. Reson.*, **33**, 331(1979)), その転移温度は例えばPt化合物について塩化物126K, 臭化物120K, 沃化物133Kと互いに極めて近い値にあります。また、四極子共鳴の振動数の温度依存性も転移点で弱い特異性をもつのみであり、共鳴線の分裂等が起らないという点で共通性があります。四極子共鳴は核の置かれた環境の変化に極めて敏感な実験法ですから、それに微弱な変化が見られるのみであるとすれば構造上も大きい変化は生じないと考えられます。事実、Sn化合物の構造解析によると、高温相と低温相は同一の空間群 $R\bar{3}m$ に属するとされています（北浜, 桐山, 馬場, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 324(1979)）。以上のようにこの相転移はかなり一般的な現象であり、かつ奇妙な性質をもちますので、熱測定の間からも研究を行いました。本レポートNo. 1で $(CH_3NH_3)_2[SnCl_6]$ について述べましたが、本稿ではそれ以後の展開

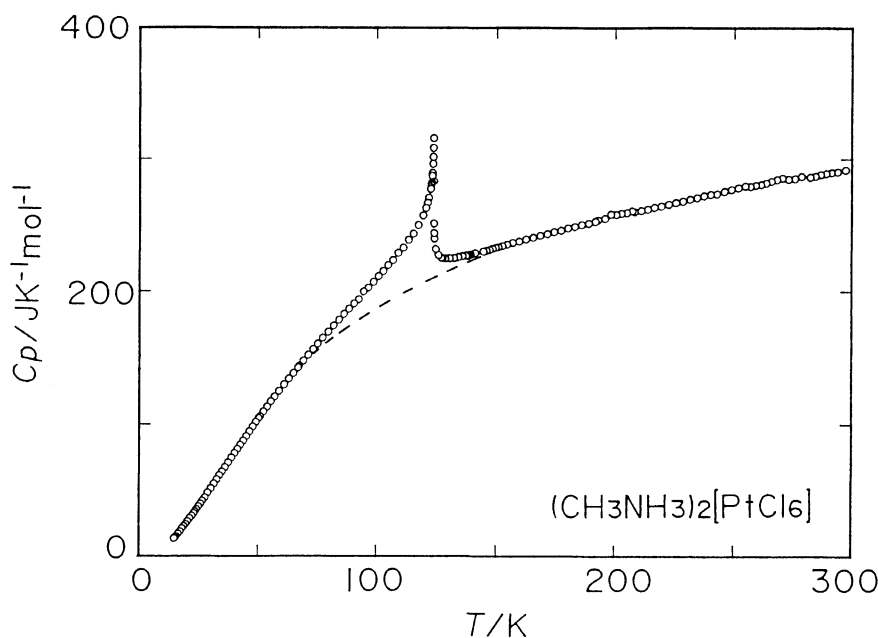


Fig. 1 Molar heat capacity of methylammonium hexachloro-platinate.

としてPt化合物に関する研究を紹介します。

この研究では熱容量, 誘電率および赤外線吸収スペクトルの温度依存性の測定を行いました。図1に熱容量測定の結果を示します。相転移によるピークが123.7Kに生じました。この部分

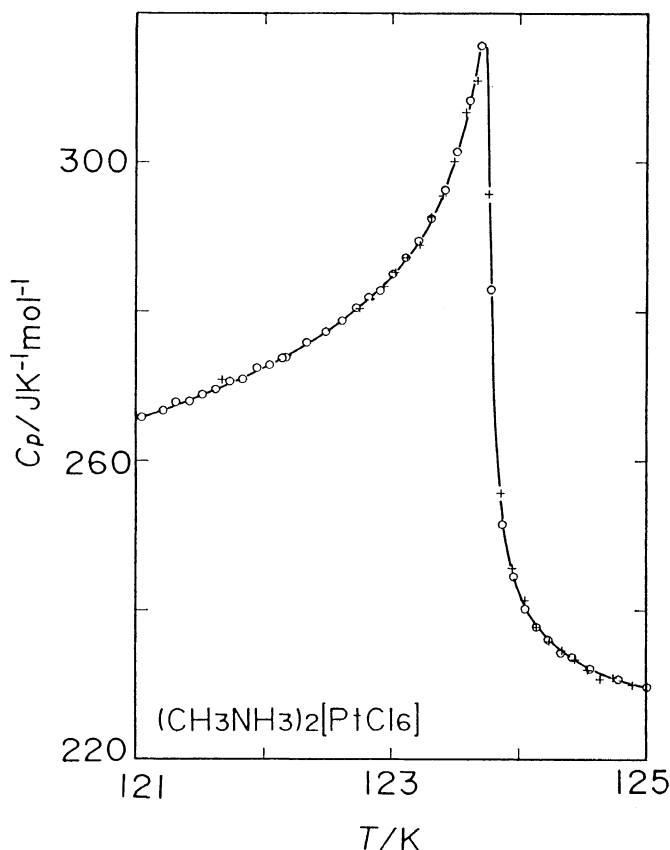


Fig. 2 Molar heat capacity of methylammonium hexachloro-platinate in the transition region.

の拡大図(図2)に見られるように典型的なラムダ転移です。熱測定データと構造変化の比較は転移エントロピーを通じて行われます。上に述べたように、この型の結晶では結晶の $\bar{3}$ 軸と CH_3NH_3^+ の3回軸が一致しており、その点で原子位置に乱れがあるという必然性はないと思われます。また八面体イオンに関しても同様に無秩序性を導入する積極的な理由は見当りません。従って転移エントロピーの実験値とその構造上の起源は大変興味があります。しかしこの量を実験値から導き出すためには、相転移に直接関係のないエントロピーを除いて計算することが

必要であり、図1に見られるように異常熱容量がかなり広い温度にわたる場合には入念な考察が求められます。ここでは赤外線吸収とラマン分光で決定される分子内振動の振動数と核磁気共鳴の緩和時間から得られる分子回転の束縛ポテンシャルを用いて振動熱容量の大部分を算出し、残部を熱容量実験値との比較で非線型最小二乗法によって決定するという方法により

しました。そうして得られた転移エントロピーは $14.5\text{J/K}^{\circ}\text{mol}^{-1}$ 、転移エンタルピーは 1.49kJ/mol^{-1} です。また鋭く増大する熱容量から臨界指数 α , α' が0.37および0.17と決定されました。

次に誘電率は図3に示すように転移点で温度依存性に異常が生じました。しかし変化分は非常に小さく、強誘電体などとは異なる相転移によるものであることがわかります。また測定周波数に対する依存性もないことから、極性の CH_3NH_3^+ が結晶中で再配向する等の大規模な分子運動が生じないことも推察されます。なおこのデータは粉末試料について1kHzで測定したものです。

これに対して CH_3NH_3^+ の分子軸まわりの運動は極めて速であることが赤外線吸収から示されました。振動スペクトルの線幅の原因として分子再配向の寿命があり

ます。分子が結晶軸に対して固定しているなら再配向の寿命は無限であり、線幅はゼロですが、寿命が短いとその逆数に比例する幅が生じます。これは分子内振動のエネルギー量子に再配向運動のエネルギー(このエネルギーは振動数にして寿命の逆数程度の幅に分布しています)を位相関係に応じて加算もしくは減算しただけの振動数の赤外線が吸収されることによるものです。線幅と運動モード、振動モードの関係は $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{SnCl}_6]$ について対称性の面から論じられています(趙, 小林, 田所, *J.Chem. Phys.*, 84, 4643(1986))。

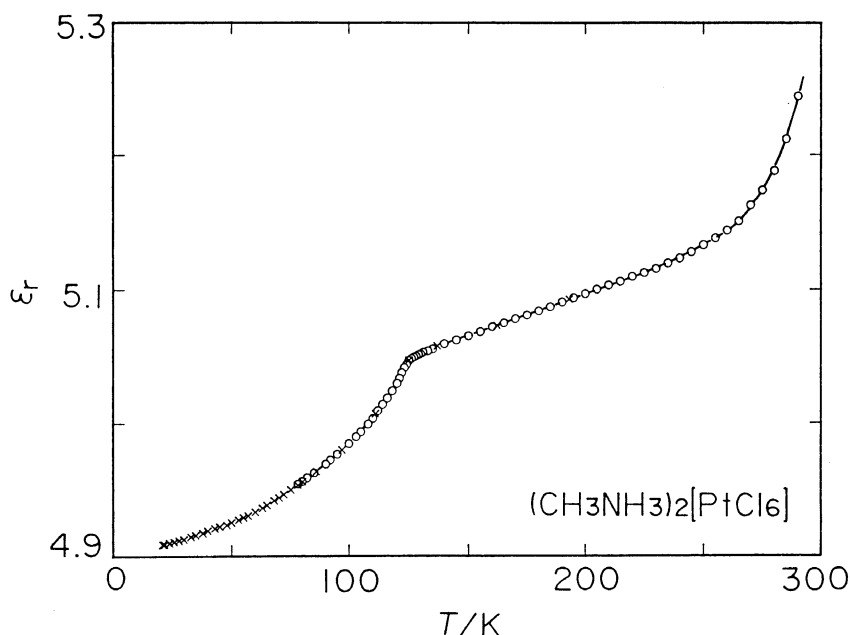


Fig. 3 Dielectric constant of methylammonium hexachloro-platinate measured at 1 kHz on a powder sample.

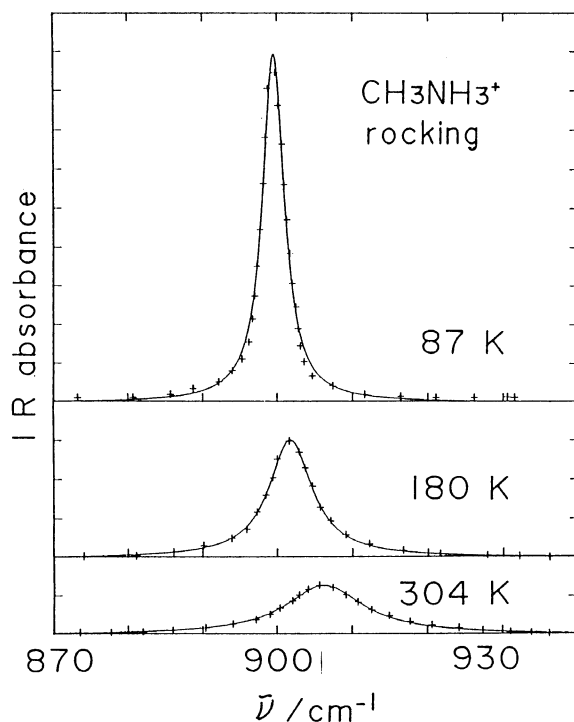


Fig. 4 Infrared absorbance of the rocking vibration of methylammonium ion in methylammonium hexachloro-platinate. The curves are the best-fit Lorentzians.

図4に見られるように CH_3NH_3^+ の分子内振動の線幅は著しく温度に依存し、また300Kにおける幅から決めた相関時間は1 ps程度です。

転移エントロピー $-14.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ はこの転移が秩序-無秩序型であることを示します。しかし、X線、NQR、赤外は

秩序-無秩序型にあるべき対称性の変化を見出すことに成功していません。すでに $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{SnCl}_6]$ について述べたようにこの相転移が同形転移である可能性も残されています。極く最近になって高温相における無秩序性の本性が明らかにされました。イギリスのラザフォード・アプルトン研究所との共同研究による中性子回折実験にもとづいてやがて転移エントロピーの内容が明確なと思われる。

この研究は麻布大学との共同研究によるものです。

参考文献

久米祥夫, 松尾隆祐, 菅 宏,
第17回熱測定討論会(静岡), 2209B
(1981).