

ヨウ化メチルアンモニウムの相転移 ——熱容量と中性子回折で見た水素原子配置の秩序化過程——

ヨウ化メチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) は C_{3v} の対称を持つ CH_3NH_3^+ イオンと球形の I^- イオンからなるイオン性結晶を形成します。図1にX線回折実験から決定された室温相 α' の結晶構造を示しました。空間群 $\text{P}4/\text{mmm}$ に属する正方晶で、 CH_3NH_3^+ イオンと I^- イオンは NaCl 型に配列しています。この構造で注目になることは、 CH_3NH_3^+ イオンの3回対称軸 (C-N軸) が結晶場の4回対称軸と一致していることです。水素原子の位置は、X線回折からはわかっていませんが、対称性の要請からこれらの軸回りに無秩序化を起こしているはず

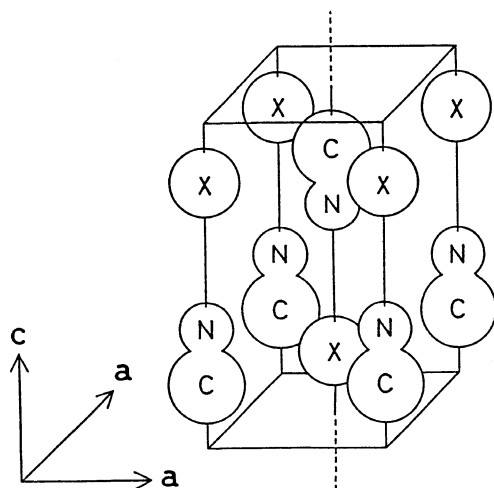


Fig. 1 Unit cell structure of the α' phase of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ crystal.

私たちは数年前この物質の熱容量測定を行い、水素原子が166Kの λ 型相転移 (低温相は δ 相と呼ばれています) を経て秩序化することを明らかにしました。今回、相転移の前後で水素原子配置がどのように変化するかを明らかにするため、イギリスのラザフォード・アップルトン研究所と共同で、重水素化した試料 $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{I}$

の中性子回折実験を行いました。水素のような散乱能の小さい原子の配置を決めることはX線では難しいのですが、重水素に中性子線を当てれば非常に精度よく決めることができます。また、重水素効果を調べるため、中性子回折実験に先駆けて同試料の熱容量測定も行いました。

図2に、断熱法によって測定した $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{I}$ (○) の熱容量を、以前に測定した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (●) の熱容量と共に示します。H試料で166.1Kに観測されたのと同様の λ 型相転移が、D試料では164.0Kに観測されました。一般にD化すると転移温度が上昇することが多いので、ヨウ化メチルアンモニウムは珍しい系といえるでしょう。

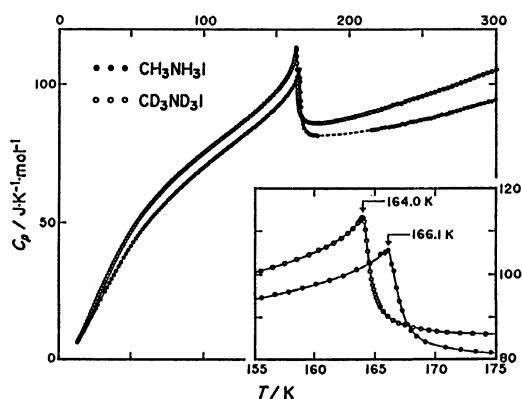


Fig. 2 Molar heat capacities of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (○) and $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{I}$ (●) crystals.

振動の正常熱容量 (ベースライン) をデバイ関数、アインシュタイン関数、マシュー関数などを用いて見積り、相転移の過剰熱容量を計算した結果が図3です。横軸には各々の転移温度で換算した温度 T/T_{trs} をとってあります。両者の過剰熱容量は広い温度範囲でほぼ完全に一致しました。この過剰熱容量を積分して得られる転移エントロピーも、H化合物で 9.1 J K^{-1}

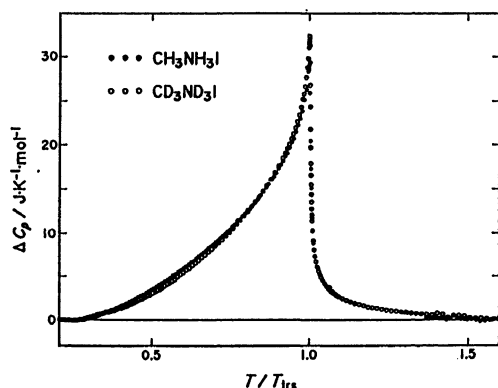


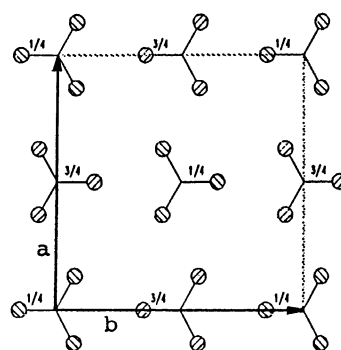
Fig. 3 Excess heat capacities of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (○) and $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{I}$ (●) crystals.

mol^{-1} , D化合物で $8.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とほぼ同じ値になりました。

以上のように、H化合物とD化合物では、 δ - α' 転移の温度、過剰熱容量、エントロピーのすべてが良く似ていました。このことから、 δ - α' 相転移のメカニズムはD化によってほとんど変わらないと結論できるでしょう。

図4はラザフォード・アップルトン研究所の高分解能粉末中性子回折計 (HRPD) による構造解析の結果です。この装置は粉末試料用としては、現在世界最高の分解能を持っています。図はc軸方向の投影図で、丸はメチル基についている3個のD原子を表しています。下側は室温の α' 相の構造ですが、空間群はX線の結果と同じ $P4/nmm$ でした。図中の矢印は図1のa軸に対応しています。図に示されるように、D原子はC-N軸回りにほとんど自由回転に近い高度な乱れを持っていることがわかりました。一方、上側の δ 相 (5 K) は空間群 $Pbma$ に属する斜方晶で、a軸とb軸が α' 相の約 $\sqrt{2}$ 倍になっています。D原子はこの新しいb軸に沿って一列ずつ反平行に並ぶ様式の秩序構造をもっています。

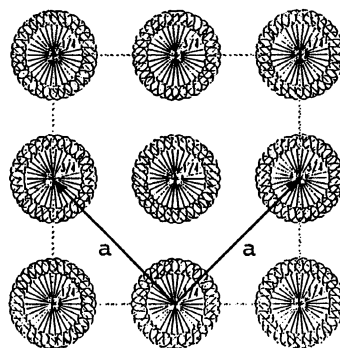
このように、ヨウ化メチルアンモニウムの λ 型相転移は、高温でほとんど自由回転していた水素原子が図4の上側の図のように徐々に秩序化していく過程であることがわかりました。熱容量測定は相転移の有無や熱力学的性質を調べ



5 K (δ phase)

$Pbma$

$a = 7.1654 \text{ \AA}$
 $b = 7.0909 \text{ \AA}$
 $c = 8.8250 \text{ \AA}$



R. T. (α' phase)

$P4/nmm$

$a = 5.09 \text{ \AA}$
 $c = 8.75 \text{ \AA}$

Fig. 4 Projection of D atoms of CD_3 groups along the c axis in the α' and δ phases of $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{I}$.

るのに大変有効な手段ですが、構造の変化についてはわかりません。今後も可能な限り熱容量測定と中性子回折を併用して相転移の研究を行いたいと考えています。

参考文献

山室 修, 松尾隆祐, 菅 宏, W. I. F. David, R. M. Ibberson, A. J. Leadbetter, 分子構造総合討論会 (札幌), 3C04 (1989).