

CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) の相転移

メチルアンモニウムイオン CH₃NH₃⁺ (以下 MA と略します) を含む結晶には興味深い化合物が数多くあります。MA イオンの対称性 (C_{3v}) が低く、極性を持つにもかかわらず、多くの化合物の高温相が立方晶構造をとります。MA イオンは無秩序な配向をとることによって立方晶相のサイトの対称性を満たしています。MA イオンの無秩序な配向は低温で相転移を経て秩序化することが期待されます。MA イオンには二種類の配向無秩序が考えられます。一方は C-N 軸の方向に関する無秩序で、他方は C-N 軸回りの回転に関する無秩序です。近年、幾つかの化合物について相転移のメカニズムが明らかになりました。

標題の化合物はペロブスカイト型構造をとり、複雑な相関係を示します。表 1 に Poglitsch らが決定した相系列を示します (A. Poglitsch and D. Weber, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6373 (1987))。いずれも立方晶高温相から正方晶中間相を経て、斜方晶低温相に転移します。臭化物にのみ二つの正方相が存在し、一方はヨウ化物の、他方は塩化物の正方相に相当します。我々は、これらの化合物の相転移の性質とメカニズムを熱力学的観点から明らかにするために熱容量測定を行いました。

図 1 に臭化物の熱容量を示します。148.8 K, 154.0 K および 236.3 K にそれぞれ一次転移が観

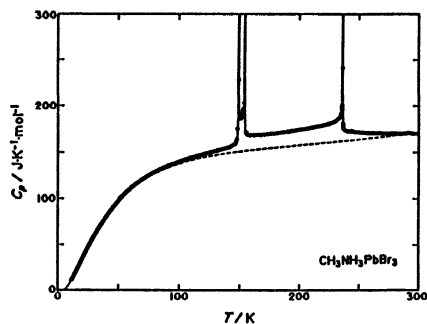


Fig. 1 Heat capacity of CH₃NH₃PbBr₃

測されました。図中の破線は転移エントロピーを求めるため決定した熱容量ベースラインです。転移エントロピーはそれぞれ 11.6 J K⁻¹ mol⁻¹ (R ln 4.1), 4.1 J K⁻¹ mol⁻¹ (R ln 1.6), 8.1 J K⁻¹ mol⁻¹ (R ln 2.7) となりました。236.3 K の相転移は広い温度範囲にわたって熱異常を示し、さらに転移エントロピーのとりも小さいことから、高次転移に近い一次転移であることがわかりました。塩化物は 171.5 K と 177.2 K に、ヨウ化物は 161.4 K と 330.4 K にそれぞれ一次転移が観測されました。転移エントロピーは低温側から、塩化物が 14.2 J K⁻¹ mol⁻¹ (R ln 5.5), 9.9 J K⁻¹ mol⁻¹ (R ln 3.3), ヨウ化物が 18.9 J K⁻¹ mol⁻¹ (R ln 9.7), 9.8 J K⁻¹ mol⁻¹ (R ln 3.3) となりました。ヨウ化物の 330.4 K の相転移は臭化物の 236.3 K の相転移と同様に高次転移の様相を示

Table 1 Phase sequence of CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I)

CH ₃ NH ₃ PbCl ₃	orthorhombic P22 ₁	172.9 K	tetragonal P4/mmm	178.8 K	cubic Pm3m
CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	orthorhombic Pna2 ₁	144.5 K 149.5 K	tetragonal P4/mmm	155.1 K	tetragonal I4/mcm
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	orthorhombic Pna2 ₁	162.2 K	tetragonal I4/mcm	327.4 K	cubic Pm3m

します。

図2に転移エントロピーのグラフを示します。各化合物の転移エントロピーの合計がおおよそ等しいことから、いずれの化合物の立方晶相も同程度に無秩序であることがわかります。結晶構造から期待されたように、臭化物の高温の転移エントロピーおよび残り二つの転移エントロピーの和は、それぞれヨウ化物の高温の転移エントロピーおよび低温の低温エントロピーによく一致しています。同様に塩化物についても二つの転移のエントロピーは、それぞれ臭化物の高温側二つの転移エントロピーの和と残りの転移のエントロピーに対応することが期待されますが、よい対応関係は得られていません。

図3にMA イオンの可能な配向を模式的に示します。MA イオンのC-N軸の向きを矢印で表します。立方相でMA イオンが(A)面心方向(4回軸方向)、(B)面对角線方向(2回軸方向)、(C)体対角線方向(3回軸方向)を向いているとすると、等価な配向の数はそれぞれ(A)6通り、(B)12通り、(C)8通りです。3回対称のC-N軸が(A)では4回軸、(B)では2回軸と一致しているので、(A)では4通り、(B)では2通りの軸回りの無秩序があります。(C)では軸回りに無秩序である必要性はありませんが、3通りの無秩序

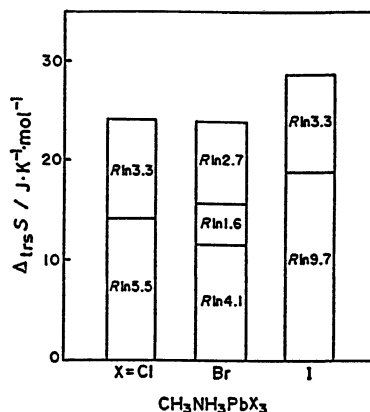


Fig. 2 Transition entropy of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Cl, Br, I)

を仮定します。すると、(A), (B), (C)の全てに $6 \times 4 = 12 \times 2 = 8 \times 3 = 24$ 通りの無秩序が存在します。斜方晶相が完全秩序相であるとすればこの秩序化のエントロピーは $R \ln 24 = 26.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、実測値とよく一致します。臭化物の転移エントロピーを基に、高温側から $R \ln 3$, $R \ln 2$, $R \ln 4$ のエントロピー変化をもたらす秩序化の過程を考察し、それを図示しました(詳細な説明は略します)。

今回、これらの化合物の相転移がMA イオンの配向の秩序化によって起こり、MA イオンの持つC-N軸方向とC-N軸回りの二種類の無秩序が、共に秩序化することが明らかになりました。しかしながらMA イオンは立方晶相でどのように再配向しているのか、さらにどのような過程を経て秩序化するのか、今のところ断定することはできません。今後、分子間相互作用を計算し、エネルギー的な側面から一層理解を深める予定です。

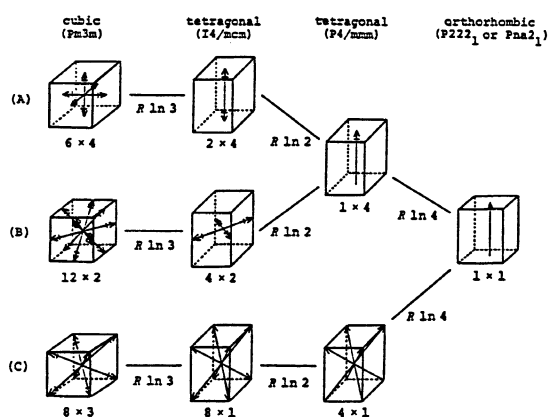


Fig. 3 Possible orientations and ordering process of a CH_3NH_3^+ ion. Arrows indicate possible orientations of a C-N axis.

↑ : disordered around the C-N axis.
↑ : ordered around the C-N axis.

参考文献

小野田憲子, 松尾隆祐, 菅 宏, 第24回熱測定討論会(東京), 1212 A (1988).