

CH₃NH₃PbX₃ (X=Cl, Br, I) の高圧相挙動

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おり、この配向無秩序が低温においてどの様に秩序化するかに興味深いところです。

標題の化合物はペロブスカイト型構造をとり、複雑な相関係を示すことが知られています。いずれの化合物も、立方晶高温相から正方晶中温相を経て斜方晶低温相に転移します。興味深いのは臭化物にのみ二つの正方相が存在し、一方は塩化物の、他方はヨウ化物の正方相に対応することです。我々は昨年、熱容量測定の結果から、相転移はすべて秩序-無秩序型の一次転移であり、転移エントロピーの総和が同程度 (24 ~ 29 JK⁻¹ mol⁻¹) であることを報告しました (本レポート No.10 参照)。

今回これらの化合物の高圧における相挙動に注目し、高圧 DTA 測定を行いました。圧力下での実験は、*P-T* 相図を決定し、相転移温度の圧力依存性から相転移機構に関する情報をもたらします。また、高圧下で新しい相が見い出される可能性もあります。

図 1 (A) に臭化物の低温側の実測 DTA 曲線 (昇温方向) を示します。転移温度はピークの立ち上がり部分の延長と基線の交点としました。常圧において 148.8 K と 154.4 K に見られる吸熱ピークは、圧力をあげると次第に近づき、43.3 MPa では一つのピークとして観測されました。同様の現象は塩化物についても見い出され、両化合物に三重点が存在することが明らかになりました。

図 1 (B) にヨウ化物の低温領域の実測 DTA 曲線を示します。常圧において 161.4 K に見られた吸熱ピークは圧力の上昇に伴い高温側へシフトし、さらに高圧では二つのピークが観測されました。従って、ヨウ化物においても三重点が

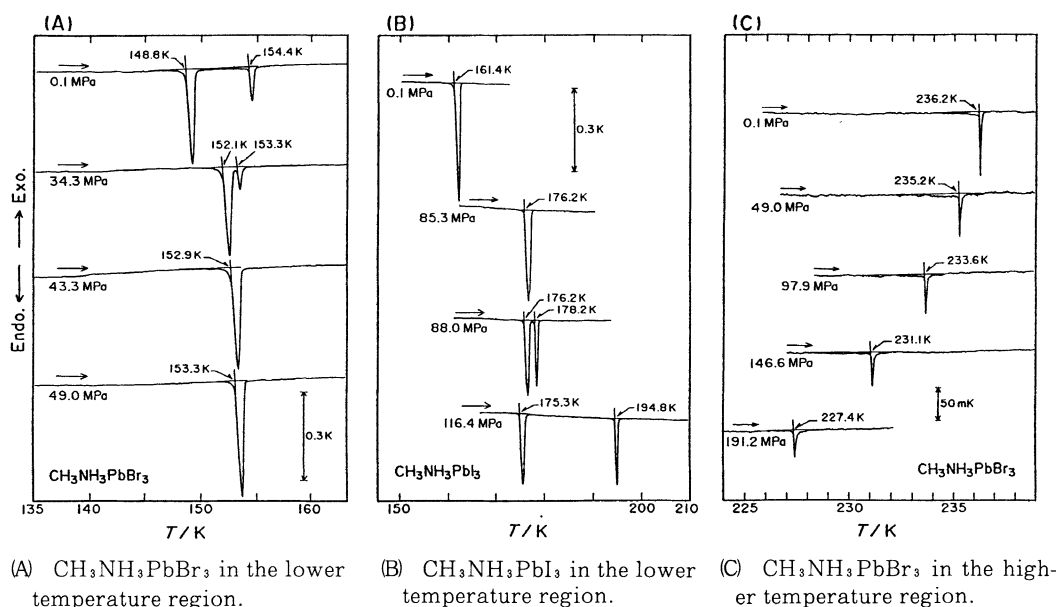


Fig. 1 DTA curves on heating.

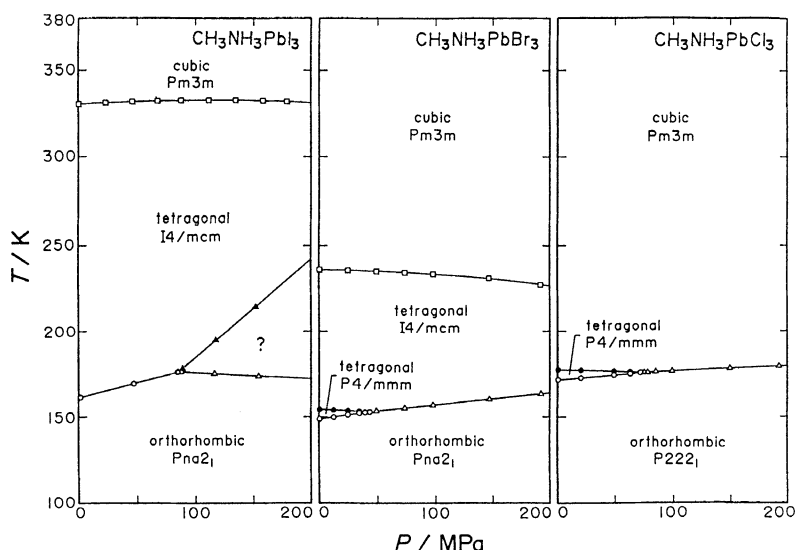


Fig. 2 Phase diagram of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

存在し、しかも高压相が存在することが明らかになりました。

図1(C)に臭化物の高温側の結果を示します。常圧において236.3Kに見られる吸熱ピークは圧力の上昇に伴い低温側にシフトしています。また、ピークの大きさは図1の低温側の転移に比べ非常に小さいことが判ります(矢印で表示感度のスケールに注意)。このことは、この転移が低温側の転移と同程度のエントロピー変化をもたらす一次転移でありながら、高次転移の性格が強く、一次成分が小さいという熱容量測定の結果に対応しています。ヨウ化物の正方相→立方相転移のピークも同様に小さなものでした。

図2に全化合物の P - T 相図を示します。各相の構造はPoglitschら(A. Poglitsch and D. Weber, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6373 (1987))によって報告されたものです。補外によって求めた三重点は、塩化物では71.5MPa, 175.7K, 臭化物では43.2MPa, 152.9K, ヨウ化物では84.8MPa, 176.2Kです。ヨウ化物の高压相は臭化物との類推から $P4/mmm$ 相である可能性が高いのですが、構造決定が望まれます。また、この高压相→ $I4/mcm$ 相間の転移線は、他の相転移に比べ極端に大きな圧力依存性を示し、その傾きは 0.58KMPa^{-1} でした。

先に述べた臭化物の正方相→立方相転移をは

じめとし、多くの転移線が負の傾きを示しました。従って、Clausius-Clapeyronの式 $dP/dT = \Delta H / T \Delta V$ から相転移点において体積が減少することが判ります。相転移により無秩序化が進行するにもかかわらず、体積が減少するのは興味深い現象です。また、三つの化合物の正方相→立方相間の転移線はすべて上に凸の曲線になっています。特にヨウ化物では低压領域で正、高压領域で負の傾きを示しました。これは相転移点での体積変化がある圧力で逆転することを示しており、非常に興味深い現象です。

以上のように、三化合物の全てが100MPa以下の低い圧力で三重点を持つ、複雑な P - T 相図を示すことが明らかになりました。多くのイオン性結晶の相境界が単調で正の傾きを持つのに比べて、本化合物の相図は特異的と言えるでしょう。この原因はMAイオンの配向無秩序に関連があると考えられますが、各相におけるMAイオンの配向の様式はまだわかっておらず、今後興味はつきません。

参考文献

N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, in press.

山室憲子, 山室 修, 松尾隆祐, 菅 宏, 第25回熱測定討論会(大阪), 3204A(1989).