

塩化メチルアンモニウム結晶の相転移 ——熱容量と中性子回析で見た水素原子の配向無秩序——

塩化メチルアンモニウム結晶 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) (以下MACと略) は、メチルアンモニウムイオン (CH_3NH_3^+) (以下MAイオンと略) と塩化物イオン (Cl^-) からなるイオン性結晶で、高温側から α , γ , β の3つの多形があることが知られています。図1に、X線回析で決められた室温相 α の結晶構造を示します (水素原子位置は未知)。空間群 $P4/nmm$ の正方晶で C_4 軸がMAイオンのC-N軸と一致しています。MAイオンの対称は最高 C_{3v} ですから、水素原子はサイトの対称性を満足するために無秩序状態にあるはずで、相転移はこの水素原子の秩序化に関係すると思われますが、 α 相の水素原子位置と共に低温相の構造は決まっています。これは、X線では無秩序状態にある水素はほとんど見えないことや、相転移で単結晶が壊れてしまうことによります。今回、私たちは、各相の水素原子を含めた結晶構造を決定する目的で、MAC-d₆ ($\text{CD}_3\text{ND}_3\text{Cl}$) の粉末中性子回析実験を行いました。また、相転移に及ぼす重水素効果を調べるため、中性子の実験に先駆けて、同試料の熱容量測定を行いました。

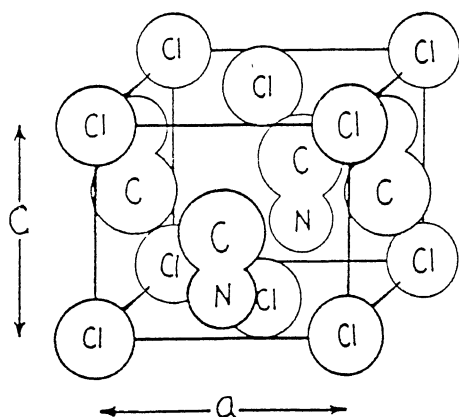


Fig.1 Structure of α phase of methylammonium chloride determined by X-ray diffraction. The positions of hydrogen atoms are unknown.

中性子回析実験には、高エネルギー物理学研究所のパルス中性子源を用いた高分解能粉末回析装置 (HRP) を使用しました。この装置は飛行時間 (TOF) 型で、測定 d 領域は50~400 pm, 分解能は0.3%です。295 K (α 相), 245 K (γ 相), 20 K (β 相) の3点で測定を行いました。今回は、無秩序相である α 相に話を限りたいと思います。熱容量測定は研究室既設の断熱型熱量計を用いて、13~300 K の温度範囲で行いました。

図2に熱容量測定の結果を示します。 β , γ , α の各相の熱容量をそれぞれ○, △, □で表しました。 β - γ と γ - α の相転移では、共に大きな過熱・過冷却が観測されました。相転移点 (図中の縦線) の前後に両相の測定値があるのはそのためです。 β - γ と γ - α の転移温度とエントロピーはそれぞれ (222 K, 9.23 JK⁻¹mol⁻¹) と (257 K, 11.35 JK⁻¹mol⁻¹) でした。過去に熱容量が測定されているMAC-h₆ の値はそれぞれ (220 K, 8.07 JK⁻¹mol⁻¹) と (265 K, 10.66 JK⁻¹mol⁻¹) です。転移エントロピーが重水素置換によって少し大きくなっていますが、あまり重水素効果はないと考えてよさそうです。

図3に α 相の粉末回析パターンを示します (+印)。図1の構造を出発点にとり、水素原子の座標をパラメーターにしてRietveld解析を行いました ($R_{wp}=3.70\%$, $R_E=2.43\%$, $\chi^2=2.32$)。図1で、実線が計算値、 Δy_i が実測値と計算値との残差、縦線がピーク位置を表します。無秩序相の解析としてはかなりうまくいっています。この解析の結果、窒素原子回りの3つの水素原子のうちの1つが塩素原子の方向を向くことが判りました。この配向には、結晶学的に4つの等価な配向があります。図4はこれらの重水素原子を含む xy 面のフーリエ合成図 ($z=0.88$) です。等高線の高いところが重水素位置に対応しており、●, ▲, ■, ×で示した4通りの配向の重ね合わせで表せることがよく判ります (この図で塩素原子は正方形の頂点)。

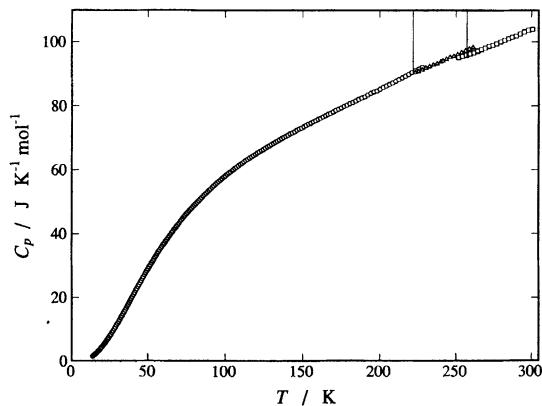


Fig.2 Heat capacity of $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{Cl}$ crystal. Vertical lines show the transition temperatures.

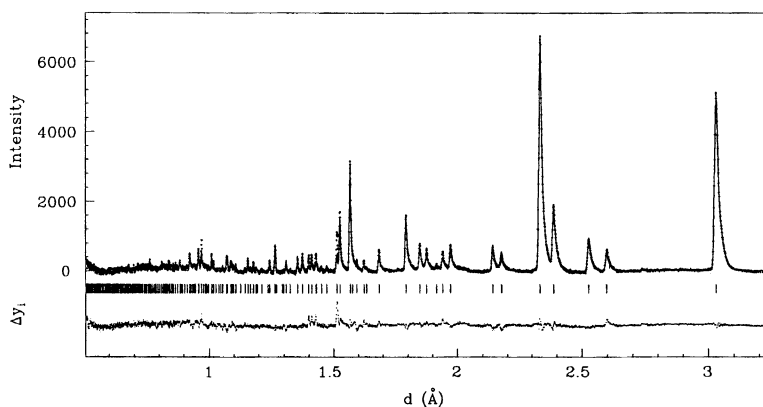


Fig.3 Neutron powder diffraction pattern of $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{Cl}$ crystal and results of Rietveld analysis.

ボルツマン則から単純に計算すると α 相のエントロピーは $R \ln 4$ ($=11.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) になります。このことは、熱容量測定から得られている γ - α の相転移エントロピーが $10.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($= R \ln 3.6$) であることに矛盾しません。また、この結果は、赤外吸収スペクトルからも予想されている N-H-Cl の弱い水素結合が存在することを示唆するものです。

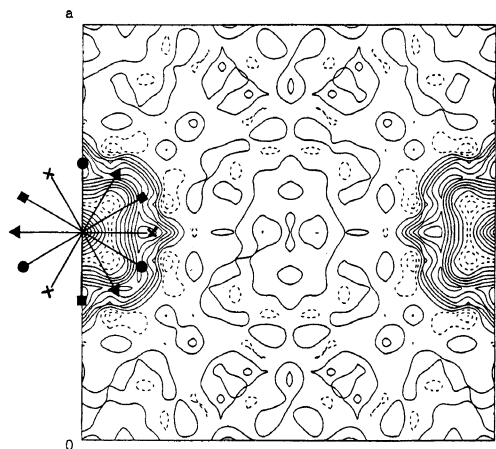


Fig.4 Fourier contour map of $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{Cl}$ crystal (xy plane at $z=0.880$).