

メチルアンモニウム 4 フッ化ホウ素酸塩の相転移 — 高度に配向の乱れたイオン性結晶 —

メチルアンモニウムイオン (CH_3NH_3^+ : 以下 MA イオンと略) には, C-N 軸自身, および H 原子の C-N 軸回りに関する 2 種類の回転自由度があります。MA イオンは結晶中ではこれらの自由度に関してしばしば無秩序な状態にあり, 低温で相転移を経て秩序化します。今回取り上げる MABF_4 では BF_4^- イオンにも回転自由度があり, F 原子の配向無秩序が期待されます。そこで, MA イオンと BF_4^- イオンはどのような無秩序配向をしているのか? それらにはどのような相関があるのか? さらに, 低温でどのように秩序化するのか? これらを明らかにする目的で, 熱容量測定, 単結晶 X 線回折, 粉末中性子回折を行いました。

熱容量は研究室既設の断熱型熱量計を用いて, 5-300 K の温度範囲で測定しました。X 線回折は, 4 軸型回折計 (理学 AFC-5R) を用い, 室温で行いました。中性子回折は, 高エネルギー物理学研究所の高分解能粉末回折装置 (HRP) を用いて, 30 K と室温で行いました。なお, 熱容量は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BF}_4$ (以下 H 試料と略) と $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{BF}_4$ (D 試料) の両方について, X 線回折は H 試料, 中性子回折は D 試料について測定しました。

図 1 に両化合物の熱容量を示します。H 試料 (○), D 試料 (●) とともに, ほぼ同じ温度 (251

K) に 1 次相転移が観測されました。転移エントロピーも両化合物で一致し, $20.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (約 $R \ln 12$) と非常に大きな値になりました。この結果から, 転移が秩序・無秩序型であること, 重水素置換効果はほとんど無く, 高温相の配向状態が両試料で同じであることが判りました。

H 化合物の X 線構造解析から, 室温相は正方晶 (空間群 $P4/nmm$, $a = 5.3 \text{ \AA}$, $c = 9.22 \text{ \AA}$, $Z = 2$) であることが判りました。図 2 の ORTEP 図に単位胞の構造を示します (エリブソイド確率は 30% で, H 原子は描かれていません)。MA イオンの C-N 軸と BF_4^- イオンの B 原子が結晶の 4 回軸上に位置しています。 BF_4^- イオンについては, その 3 回軸が結晶の 4 回軸と重なる配向 (A 配向) と 2 回軸が重なる配向 (B 配向) が混じっていることが判りました (占有率を精密化したところ, A : 29%, B : 71% になりました)。A は 4 通り, B は 2 通りの等価

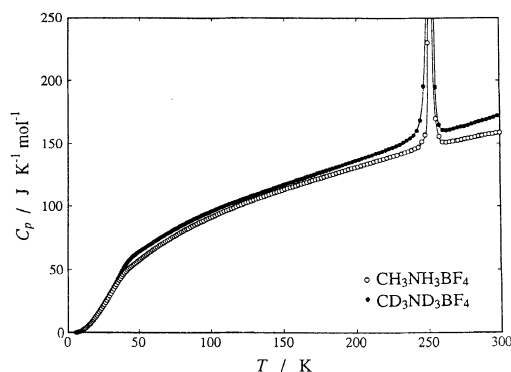


Fig.1 Heat capacities of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BF}_4$ (○) and $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{BF}_4$ (●) crystals.

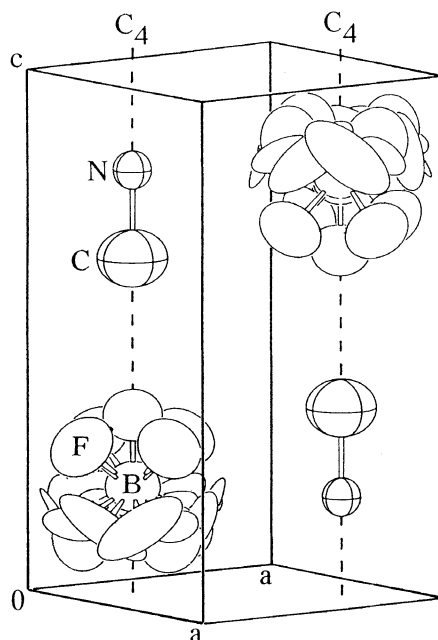


Fig.2 Unit cell structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BF}_4$ crystal (ORTEP Johnson 1976).

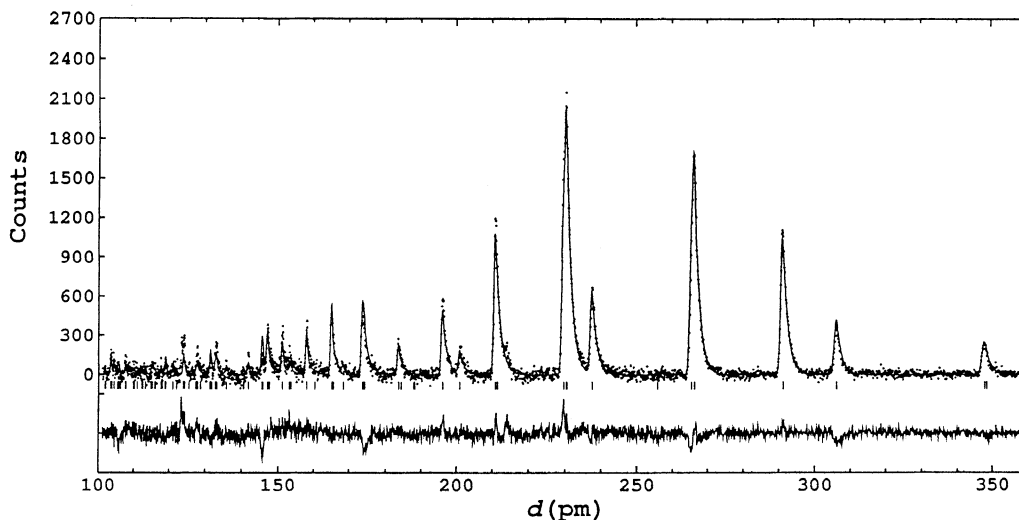


Fig.3 Neutron diffraction pattern of $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{BF}_4$ crystal.

配向があることから、図からも明らかのように、 BF_4^- イオンは球対称に近い配向無秩序状態にあることが明らかになりました。

室温相の水素原子位置を決めるために行った、D試料の中性子回折の結果を図3に示します。縦軸は中性子のカウント数（実測値は・），横軸は面間隔です。図2の構造を出発点にとり、水素原子に関するパラメーターに加え、Rietveld法によるプロファイルフィッティングを行いました（ $R_{\text{wp}}=2.56\%$ ）。実線はベストフィットの構造からの計算値，下は計算値と実測値の偏差のプロットです。図4にN側のD原子を含む面で切ったフーリエ図を示します。等高線の間隔を非常に狭くとしているにもかかわらず，D原子は極めて薄くしか見えていません（中央の黒い部分はこの面上にないN原子）。温度因子も大きく，D原子はC-N軸回りに高度な配向無秩序状態にあることが判りました。

最後に，転移エントロピーと室温相の構造の関係を検討します。 BF_4^- イオンについては，A配向とB配向の占有率を考慮したエントロピー寄与は $R \ln 2.5$ です。MA イオンの配向の数は実験的には決まりませんが，D原子を一般等価位置（8個）に置くとすると，エントロピー寄与は $R \ln 8$ になります。これらの和は $R \ln 20 = 24.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で，実測の $20.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ をほぼ再現しているといえるでしょう。

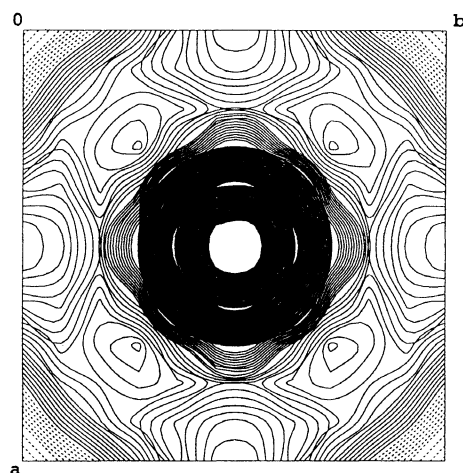


Fig.4 Fourier contour map (F_{obs}) of $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{BF}_4$ crystal (xy plane, $z = 0.846$).

MABF_4 は正方晶のイオン性結晶でありながら，両イオンの配向が高度に乱れていることがわかりました。イオン拡散が起きている可能性もあり，柔粘性イオン結晶の仲間に入るのかもしれませんが。今後，NMRなどで動的な側面を調べてみる必要がありそうです。

（山室憲子）

参考文献

山室憲子，山室 修，菅 宏，第28回熱測定討論会（東京），2206A（1992）。