

琉球大学学術リポジトリ

直鎖アルキルアンモニウムと四面体アニオンを持つ イオン性結晶の構造相転移

メタデータ	言語: 出版者: 堀内敬三 公開日: 2009-03-23 キーワード (Ja): 構造相転移, イオン性結晶 キーワード (En): structural phase, transition, Ionic crystal 作成者: 堀内, 敬三 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/9367

直鎖アルキルアンモニウムと四面体アニオンを 持つイオン性結晶の構造相転移

(研究課題番号 06640450)

平成7年度科学研究費補助金(一般研究(C))

研究成果報告書

平成8年3月

研究代表者 堀内敬三(琉球大学教養部)

§1. はじめに

本報告書は、平成6、7年度に行った文部省科学研究費補助金(一般研究(C))「直鎖アルキルアンモニウムと四面体アニオンを持つイオン性結晶の構造相転移」(研究課題番号 06640450)の研究成果をまとめたものである。研究組織及び研究経費は以下に記載するとうりである。

研究組織

研究代表者：堀内敬三(琉球大学教養部講師)

研究経費

平成6年度	1,400 千円
平成7年度	700 千円
計	2,100 千円

§2. 研究発表

(1) 学会誌等

1. K. Horiuchi,

Structural Phase Transitions in $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2^-$ and $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{ZnBr}_4$,

J. Phys. Soc. Jpn., **63**, 363 - 364 (1994).

2. K. Horiuchi,

^{35}Cl NQR Spin-Lattice Relaxation Mechanism in $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ and $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ Crystals,

Z. Naturforsch., **49a**, 286 - 290 (1994).

3. K. Horiuchi, T. Asaji, and R. Ikeda,

NQR and NMR Studies on the Electron-Spin Correlation Time in Paramagnetic Insulators,

Phys. Rev., **B50**, 6169 - 6173 (1994).

4. K. Horiuchi,

Quadrupole-Nuclear Relaxation Induced by Dynamic Disorders,

J. Phys. Soc. Jpn., **63**, 3860 - 3869 (1994).

5. K. Horiuchi, H. Iwafune, T. Asaji, and D. Nakamura,

Lattice Stability in A_2MCl_6 Ionic Crystals ($\text{A} \equiv \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$ or $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}$; $\text{M} \equiv \text{Sn}$ or Te),

J. Phys.: Condens. Matter, **6**, 9075 - 9078 (1994).

6. K. Horiuchi,
 ^{35}Cl NQR Spin-Spin Relaxation Mechanism in $\text{Mg}(\text{D}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ and $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$
Crystals,
phys. stat. sol.(b), **186**, 519 - 526 (1994).

7. K. Horiuchi and Al. Weiss,
A ^{81}Br NQR Study on Structural Phase Transitions in $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{ZnBr}_4$ Crystals
($n = 1 - 4$),
J. Mol. Struct., **345**, 97 - 104 (1995).

8. T. Fukami, K. Horiuchi, K. Nakasone, and K. Furukawa,
Crystal Structure of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ in Phase I,
Jpn. J. Appl. Phys., accepted.

9. K. Horiuchi and T. Fukami,
X-Ray Diffraction and ^{35}Cl NQR Studies of Bis-2-Picolinium Hexachlorostannate,
submitted.

10. Y. Sakiyama, K. Horiuchi, and R. Ikeda,
DSC Studies on Structural Phase Transitions in $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{ZnX}_4$ Crystals ($n =$
1 - 5, X = Br or Cl),
submitted.

11. H. Ishihara, K. Horiuchi, K. Yamada, T. Okuda, V. G. Krishnan, and Al. Weiss,
NQR, NMR, and DSC Study of $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{CdBr}_4$
submitted.

(2) 口頭発表

1. K. Horiuchi, T. Asaji, and T. Chiba,
 ^{35}Cl NQR and ^1H NMR Studies on Lattice Dynamics and Molecular Motions in 2-Picolinium Hexachlorostannate(IV),
XIIIth International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, Providence, USA
July 23 - 28, 1995.
2. A. Koshio, K. Horiuchi, S. Ishimaru, and R. Ikeda,
Electron-Spin Correlation Time in Paramagnetic $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ and $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$
Crystals,
XIIIth International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, Providence, USA,
July 23 - 28, 1995.
3. R. Takesue, S. Ishimaru, R. Ikeda, and K. Horiuchi,
A ^{35}Cl Nuclear Quadrupole Relaxation Study on the Phase Transition in Crystalline
 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{SnCl}_6$,
XIIIth International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, Providence, USA,
July 23 - 28, 1995.
4. H. Ishihara, S. Dou, K. Horiuchi, H. Paulus, and Al. Weiss,
Isolated versus Condensed Anion Structure; The Influence of the Cation Size and
Hydrogen Bond on Structure and Phase Transition in MX_4^{2-} Complex Salts.
2, 2-Dimethyl-1, 3-diammoniumpropyl Tetrabromocadmiate Monohydrate and
Dimethylammonium Tetrabromozincate,
XIIIth International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, Providence, USA,
July 23 - 28, 1995.

5. 石原秀太, 寺尾博允, 堀内敬三, 山田康治, V. G. Krishnan,
カドミウム臭化物・ヨウ化物錯塩のNQRと相転移,
日本化学会第70春季年会 2F116 (東京, 1996年3月発表予定).

6. 吉田尚弘, 池田龍一, 石丸臣一, 堀内敬三,
 ^2H -NMRによる $\text{Mg}(\text{D}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ 結晶中の分子運動の研究,
日本化学会第70春季年会 2F136 (東京, 1996年3月発表予定).

§3. 研究成果

1. はじめに

一般式 A_2BO_4 、 A_2BX_4 で表される酸化物、ハロゲン化物の一群の化合物については、現在までも非常に多くの研究がなされているが、今後も引き続き注目を集めるものと思われる。これらの化合物群はその代表的な研究領域に基づいて次のように大別できるであろう。

- 1) K_2NiF_4 に代表される 2 次元正方格子磁性体のモデル化合物、¹
- 2) La_2CuO_4 に代表される酸化物高温超伝導体の母体化合物、²
- 3) K_2SeO_4 、 Rb_2ZnCl_4 に代表される逐次構造相転移、インコメンシュレート相を示す化合物。³

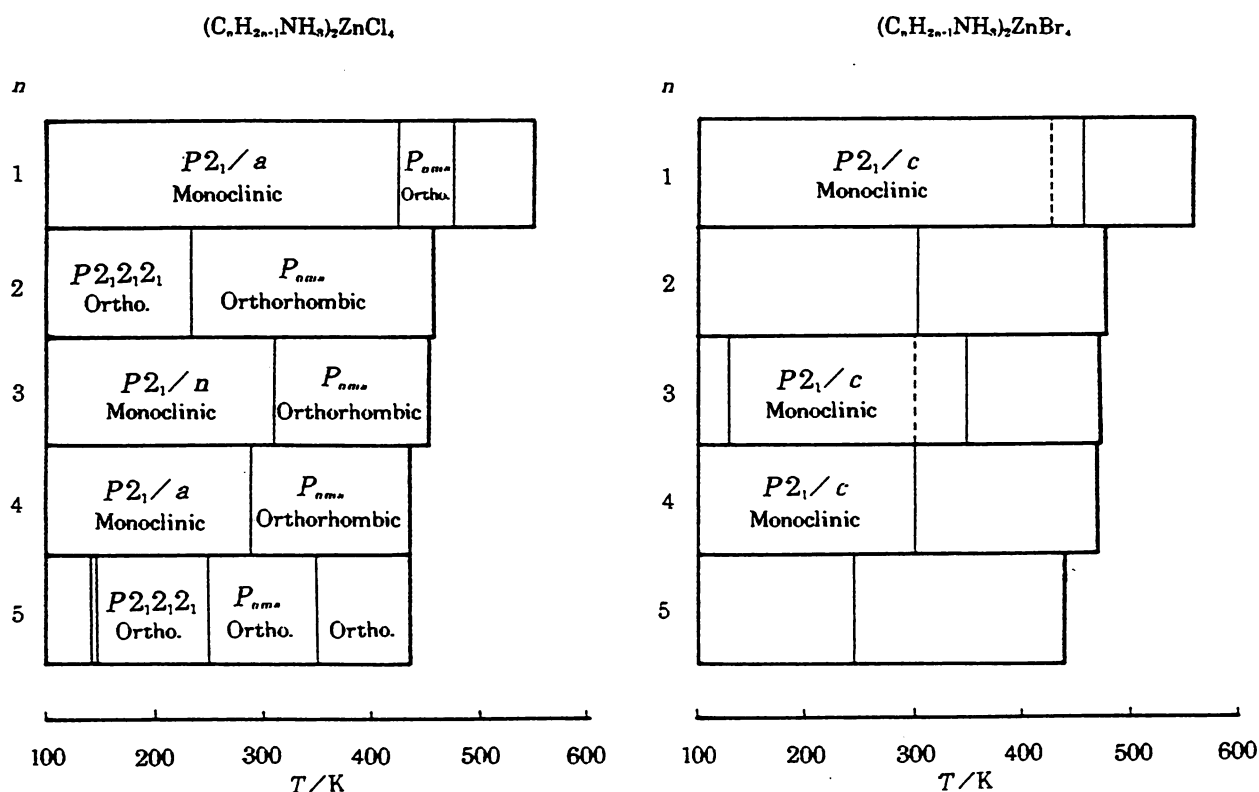
これらの化合物群は、結晶構造の観点からは大きく二つに大別できる。一つは K_2NiF_4 型構造 (正方晶系、空間群 $I4/mmm$) で、もう一つは β - K_2SO_4 型構造 (斜方晶系、空間群 $Pnma$) である。前述の化合物群 1)、2) は前者の、3) は後者の構造をとる。 K_2NiF_4 型構造では、金属イオン B に 6 個の酸素 O、あるいはハロゲン X が配位し、四辺形型の歪みを受けた八面体を形成している。6 個のうち 4 個の酸素、あるいはハロゲンは同時に隣接する同一平面内の 4 個の B イオンにもそれぞれ配位している。つまり、金属イオン B は酸素、あるいはハロゲンを介して 2 次元の正方格子を形成している。このように陰イオンが凝集してできた層と層の間に陽イオンが存在する。一方、 β - K_2SO_4 型構造では、陰イオンは独立した BX_4^{2-} として存在しており、その分子構造は四面体である。

ところで、一般式 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2BX_4$ で表される化合物は、B イオンによってその結晶が K_2NiF_4 型構造をとったり β - K_2SO_4 型構造をとったりする事が知られている。一般的には、 $B = Mn, Fe, Cu, Cd$ は K_2NiF_4 型構造をとり、 $B = Zn, Hg$ は β - K_2SO_4 型構造をとる。前者の化合物群はその磁氣的性質や、構造相転移について比較的よく研究がなされているが、後者についてはあまり研究が進められてはいない。本研究では、この後者の化合物群について、その構造相転移あるいはイオンの運動状態を調べることを目的としている。

2. $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2ZnX_4$

X = Cl については n が 1 から 20 前後の化合物についてまで、X 線回折、Raman 散乱、核磁気共鳴 (NMR)、熱測定等により相転移についての研究がひととおり行われており、 n が 10 以上になると、液晶相に近い相を融点直下に持つことが知られている。しかし、Br、I 化合物についてはほとんど実験は行われていない。本研究では $n = 1 - 5$ の Cl、Br 化合物について示差走査熱量測定 (DSC) 等を行い、各結晶の構造相転移、イオンの運動状態を調べた。

$n = 1 - 5$ の Cl 化合物は M. J. Tello のグループによって、それらの相転移や各結晶相の構造について比較的詳しく調べられている。⁴⁻⁹ それらを下図に示す。全ての Cl 化合物が $Pnma$ 相を持っている事が分かる。約 100 K 以下の低温領域についてはよく分かっていないが、同様に β - K_2SO_4 型構造を持つ Rb_2ZnCl_4 等とは違って、逐次相転移は起こさず ($n = 5$ は除く)、またインコメンシユレート相もないようである。今回の我々の Cl 化合物に対する測定結果は M. J. Tello らの結果とよく一致していた。 n が 1 と 5 の Cl 化合物については NMR の測定も行われている。^{10,11}



Br 化合物 ($n = 1 - 4$) については、臭素核四極共鳴の温度変化を測定したが、DSC の結果とほぼ一致した。 n が 1 と 2 の Br 化合物については NMR の測定も行われている。^{12,13} Br 化合物については情報が少ないので断定はできないが、 n が同じ Br 化合物と Cl 化合物はよく似た相構造、相変化を示すようである。したがって、Br 化合物がインコメンシユレート相を示す事はあまり期待できないと思われる。結晶構造、相転移の性質、イオンの運動状態について、X 線構造解析、電子スピン共鳴 (ESR), NMR 等の測定によりさらに詳しく調べる予定である。

3. $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MX_4$ ($M = Co$ or Hg)

Co 化合物については、 n が 10 以上のものについては報告例が少しはあるが、今回我々が合成した n が 5 以下の結晶はこれまでほとんど研究されていない。¹⁴ 我々の合成した結晶は青色をしていたので、これらの化合物では Zn 化合物と同様に、陰イオンは独立して存在しており、四面体構造をしているものと思われる。詳しくは、単結晶 X 線構造解析を行うことにより明らかにしたい。 $n = 1$ を除いては同時にピンク色の結晶も析出していたが、これは $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ であると思われる。

DSC の測定は $(CH_3NH_3)_2CoCl_4$ についてのみ行った。その他の化合物についても今後測定を行う予定である。融点近くで大きなピークが観測された。これは陰イオンが四面体構造をしている $(CH_3NH_3)_2BX_4$ 型化合物に共通した相転移であると思われる。これは陽イオンの無秩序化に伴う相転移であり、転移点以上では陽イオンの配向秩序は完全に失われている。比較のために今回我々が測定した $(CH_3NH_3)_2BX_4$ 型化合物の転移温度 T_c 、転移エンタルピー ΔH 、転移エントロピー ΔS を表に示す。

Compound	T_c / K	$\Delta H / kJmol^{-1}$	$\Delta S / Jk^{-1}mol^{-1}$
$(CH_3NH_3)_2CoCl_4$	457	9.9	21
$(CH_3NH_3)_2ZnCl_4$	478	8.8	18
$(CH_3NH_3)_2ZnBr_4$	457	9.1	20
$(CH_3NH_3)_2CdBr_4$	481	7.2	15

Hg 化合物も Zn や Co 化合物と同じグループに属するものと思われるが、これまでにあまり研究例がないようである。 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{HgBr}_4$ と $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{HgI}_4$ は、X 線回折、DSC、NQR によって調べられているが、陰イオンは独立した四面体構造をしている。^{15,16} 両化合物とも 77 K から 393 K まで相転移を示さないことが確認されているが、さらに高温に $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CoCl}_4$ 等で観測された秩序無秩序型の相転移が存在する可能性があると思われる。

参考文献

1. L. J. de Jongh and A. R. Miedema, *Adv. Phys.*, **23**, 1 (1974).
2. 津田惟雄、那須圭一郎、藤森敦、白鳥紀一共著、「電気伝導性酸化物」(裳華房, 1993).
3. R. Blinc and A. P. Levanyuk eds. *Incommensurate phase and dielectrics* (North-Holland, Amsterdam 1986).
4. J. M. Perez-Mato, J. L. Manes, J. Fernandez, J. Zuniga, M. J. Tello, C. Socias, and M. A. Arriandiaga, *phys.stat.sol.(a)*, **68**, 29 (1981).
5. M. J. Tello, A. Lopez-Echarri, J. Zubillaga, I. Ruiz-Larrea, F. J. Zuniga, G. Madariaga, and A. Gomez-Cuevas, *J. Phys.:Condens.Matter*, **6**, 6751 (1994).
6. F. J. Zuniga, M. J. Tello, J. M. Perez-Mato, M. A. Perez-Jubindo, and G. Chapuis, *J.Chem.Phys.*, **76**, 2610 (1982).
7. A. Lopez-Echarri, J. Zubillaga, and M. J. Tello, *Solid State Commun.*, **68**, 185 (1988).
8. A. Gomez-Cuevas, J. M. Perez-Mato, M. J. Tello, G. Madariaga, J. Fernandez, A. Lopez-Echarri, F. J. Zuniga, and G. Chapuis, *Phys.Rev.*, **B29**, 2655 (1984).
9. A. Gomez-Cuevas, M. J. Tello, and A. Lopez-Echarri, *J.Phys.Chem.Solids*, **45**, 1175 (1984).
10. H. Ishida, T. Iwachido, N. Hayama, R. Ikeda, M. Terashima, and D. Nakamura, *Z. Naturforsch.*, **44a**, 741 (1989).
11. 高山日実子、筑波大学修士論文、1995.

12. H. Ishida, K. Takagi, T. Iwano, M. Terashima, D. Nakamura, and R. Ikeda, *Z. Naturforsch.*, **45a**, 923 (1990).
13. 飯島千栄子、筑波大学卒業論文、1995.
14. Y. Kimishima and K. Koga (*(CH₃NH₃)₂CoCl₄と(CH₃)₂CoBr₄の単結晶 ESR の測定*) *J. State Commun.*, **74**, 697 (1990).
15. M. Koerfer, H. Fuess, and J. Bats, *Z. anorg. allg. Chem.*, **543**, 104 (1986).
16. H. Terao, T. Okuda, A. Mirumachi, T. Matsumoto, and Y. Takeda, *Z. Naturforsch.*, **47a**, 99 (1992).

4. 発表論文

本研究による研究成果として、以下の論文を以下に掲載する。

1. K. Horiuchi and T. Fukami, X-Ray Diffraction and ³⁵Cl NMR Studies of Bis-2-Picolinium Hexachlorostannate, submitted.
2. Y. Sakiyama, K. Horiuchi, and Y. Takeda, DSC Studies on Structural Phase Transitions in (C_nH_{2n+1}NH₃)₂ZnX₄ Crystals (n = 1 - 5, X = Br or Cl), submitted.