

4. 考察

4.1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$

4.1.1 相転移

封管した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の粉末試料に関して融点測定を行ったところ、520K 付近で粉末状試料が一様に均一な状態となり、試料の体積は半分ぐらいに減った。このことから、DTA による $510 \pm 1\text{K}$ の吸熱の熱異常は、試料の融解によるものであると考えられる。

Tsau と Gilson によって、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の固体最高温相は、 α 相であることが報告されていた [52]。しかし、試料管に封じた試料の示差熱分析 (DTA) を高温で測定したところ、510K の融解による熱異常のほか、 $483 \pm 1\text{K}$ に、新たな熱異常が現れた (図 27) ので、 α 相より高温に、さらに、別の固体高温相が存在すると考えられる。したがって、従来、固体最高温相とみなされていた α 相は、実際には、固体最高温相ではなく、新たに 483 ~ 510K に発見した固体高温相が、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の真の固体最高温相であると考えられる。そこで、本論文では、この新たな固体最高温相を I 相と呼び、順番に α 相を II 相、 α' 相を III 相と呼ぶことにする。

DTA の測定に際して、450 ~ 500K のあたりで温度の上げ下げを繰返すと、483K の転移点の少し低温側に新たに現れたピークが次第に大きくなっていき、逆に、483K の熱異常は、次第に小さくなっていった (図 29 - 図 33)。温度の上げ下げを 40 回行った後に、試料の様子を観察したところ、試料が、試料管の熱電対挿入用のガラス

細管のまわりに付着して、全体的に縮んでいた(図43)。そして、上の操作を80回繰返した後には、試料の一部が、試料管の底に固化してたまっていた。このことから、一度I相に転移した試料は、転移後温度を下げても、完全に元の状態に戻らず、また、温度を再び上げても、完全なI相にはならないと考えられる。

この現象を説明する糸口は、次のような $^1\text{H NMR}$ のスピン-格子緩和時間(T_1)の測定によって見いだされた。試料温度を483Kに固定して、長時間保ったところ、次のような現象が観察された。483Kにおける、I相の T_1 は、20.0 MHzで約200msであったが、数時間たつと、 T_1 のより長い成分が混在するようになり(図44, 図45)、これと同時に粉末試料全体の収縮が見られた。20時間後には、約200msの T_1 の成分は、半分程度となり、約3sの T_1 の成分が現れた。測定は、32時間後まで行った。この段階で、試料の状態を観察したところ、試料は、ほとんど無色透明かつ均一な状態となり、ほぼ液化していた。

そこで、この現象を次のように解釈した。

「固体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の最高温相(I相)は、準安定相であり、アニールすると、安定相である液相へと転移する。」

これにより、510Kにおける $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の融解は、準安定相(I相)の融解であり、通常の熱平衡状態間での融解と異なり、非平衡状態での融解であると考えられる。I相を540Kまで熱して完全に融解させた時、冷却時の凝固点が、融点(510K)より約50K低温の458Kに現われ(図27)、通常観測される融点と凝固点の温度差より大きかったことも、I相が準安定相であることを示唆する実験結果と

考えられる。また、融解の熱異常の立ち上がりが二段階になったことも、この融解が、通常の融解と異なることを示唆している。

比較的乾燥が十分でない試料について、I相の温度を 483K で一定に保った時、十分乾燥を行った試料にくらべ、融解が早く起きる傾向が見られた。このことから、試料中の微量の水分が、準安定相を安定相に変えるのに、大きな役割を果たしている可能性も考えられる [39]。

4. 1. 2 I相における結晶の融解速度

昇温時、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ が I 相に完全に転移した直後 (483K) の T_1 (20.0 MHz) は、200ms であった (図 38)。このまま、483K に試料温度を保つと、数時間後に 200ms より長い T_1 の成分 (T_{11}) が共存して観測されるようになり、約 32 時間後には、 T_{11} の成分が、大部分を占めるようになった (図 44, 図 45)。I 相へ転移してから 32 時間後の、磁化の回復の時間変化の測定から、 $T_{11} = 3.2 \pm 0.2\text{s}$ と求められた。I 相を長時間高温に保つと、試料の融解が起きることから、 T_{11} は、液相の値に対応すると考えられる。

I 相への転移直後から、32 時間後までの間、試料のプロトン磁化が、常に、I 相に対応する短い T_1 成分: T_{1s} (= 200ms) と、長い成分: T_{1l} (= 3.2s) の 2 成分のみから成ると仮定し、転移後 30 分経過してから 1 時間ごとに磁化の回復の速度を測定し、 T_{1s} を与える磁化の全磁化に対する割合を実験的に求めた。その結果を、図 46 に示す。

この観測結果は次のような特徴を持つ。I 相への転移後約 7 時間は、融解がほとんど起きていないのに対し、転移後約 10 時間で、融解物の混合が次第に速くなり、20 時間後には、さらに速くなる。これにより、試料の一部が融解すると、なんらかの理由で、他の部分の融解を誘発することが推定される。483K において、試料の半量が融解するのに要した時間は約 20 時間であった。

490K においても同様の測定を試みたところ、I 相への転移後、 T_{11} の混在の観測されなかったのは、最初の約 4 時間のみであり、試料が半分融解するのに必要とする時間は 13 時間、融解が完結するのに要する時間は 21 時間となり (図 46)、483K の場合にくらべ、融解

に要する時間は半分程度となった。

従って、I相について ^1H NMR の T_1 の温度変化の測定を行うとき(3.1.6 参照)、 T_{11} を与える成分の混在を無視できる T_{1s} のみの測定値を得るために、転移後、1~2時間以内に T_1 の測定を終える必要があると考えられる。実際に、転移後数時間で T_{1s} の見かけ上の値が急に大きくなり始めたことにより、 T_{11} の混在が検出されたので、そのような T_1 の測定値は、図36, 図38から省いた。

4. 1. 3 II相における結晶の融解速度

前章で述べたようにII相からI相への転移点直上(483K)において、I相は、準安定相であることが明らかになった。そのため、I相は、その存在する全ての温度領域において準安定相であることが明らかになった。この結果から予想されるI相とII相の転移点近傍におけるGibbs自由エネルギーの温度変化を図示すると、図47のようになる。図のように相転移点(483K)においても、I相のGibbs自由エネルギーは、液相の値より大きいと考えられる。483K以下でI相とII相のそれぞれのGibbs自由エネルギーが等しくなり、熱平衡状態において転移が起きると考えると、この図から、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ は、I相においてだけでなく、II相の高温領域においても同様に準安定状態にあり、熱的により安定な液相への転移が起りうることが予想される。このことを確かめるために、次のような実験を行った。

温度を一定に保った電気炉(Yamato Scientific社の DRYING OVEN DZ-54型)の中に、温度を均一にするためにシリコンオイル(信越化学工業 信越シリコン KF-54型)約400mlをビーカーに入れ、その中に、DTAおよび ^1H NMRの T_1 測定と同様な試料管(2.1.3および2.1.6参照)中に封入した粉末試料(約100mg)を入れて、試料の状態の時間変化を、電気炉の二重のガラス窓を通して目視観察した。試料温度は、試料管(図16)の細管に挿入した銅-コンスタンタン熱電対の熱起電力をレコーダー(WATANABE XY Recorder WX 4421)で記録することにより行った。450~483Kの温度範囲において、誤差 $\pm 2\text{K}$ の範囲内で、一定温度に保った。設定温度を変えるごとに、新しい試料を用いた。

試料温度を 475K (相転移点より 8K 低温側) で一定に保った試料の状態を観察したところ、一定に保ってから約 30 時間後に、粉末状の試料が、粉末結晶の粒子が互にくっつき合い試料全体が収縮する (半融状態) のが観測できた。その試料は、やがて、収縮するだけでなく、一部が透明な液体として底に溜まり始め、約 140 時間後には、試料全体が、完全に透明の液体となった。

より低温での同様の観測でもやはり、試料が最終的に完全に液化した。完全な融解に必要な時間は、温度が低くなる程長くなり (図 48)、457K では、 2950 ± 20 時間 (約 4 ヶ月) となった。このことから、次のことが明らかになった。

「II 相の高温領域は、I 相と同じく準安定状態にあり、
同じ温度領域における安定相は、液相である。」

したがって、図 47 に示した II 相, I 相, 液相の Gibbs 自由エネルギーの関係図は、実験結果をよく説明していると考えられる。図 47 中において、真の融点 T_m 。(すなわち、熱平衡状態での融解温度) は、II 相と液相の Gibbs 自由エネルギーの交点によって与えられ、457K 以下の温度であると考えられる。(しかしながらここで、II 相および液相の二曲線が、II 相の存在温度領域である 390 ~ 483K において交点を持たず、390K よりさらに低温で交わる可能性も否定できない。)

図 48 (4.1.2 の結果も同時に示す) において、逆数温度と II 相の融解完結時間の対数の関係が直線的となったことから、両者の間には、Arrhenius 型の相関があると考えられる。直線の傾きから、II 相の融解の活性化エネルギーは、 320 kJ mol^{-1} (I 相については、 180 kJ mol^{-1}) と求められた。

4. 1. 4 II相における CH_3NH_3^+ イオンの運動

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の III相(室温相)および II相において、 CH_3NH_3^+ イオン中の CH_3 基と NH_3^+ 基の C-N 結合軸まわりの再配向運動が激しく起きていることが、石田らにより報告されている [25]。石田らは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の ^1H NMR の T_1 の測定を 20.0 MHz において、435K 付近(この温度では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ は、II相(α 相)である。)まで行い、 CH_3NH_3^+ イオンの C-N 結合軸回りの回転が非常に速く起きていることによって生じるスピン回転緩和 [54-56] が II相における T_1 を決定していると報告した。本研究において、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の III相および II相について、500K 付近まで、 T_1 を測定したところ、室温から 435K までの温度範囲における 20.0 MHz における T_1 は、石田らによる測定結果とほぼ一致した。しかし、435K 以上 (II相) における T_1 の温度変化は、共鳴周波数によって顕著に変化し (図36, 図37)、周波数が低くなる時ほど、 T_1 は短くなることが明らかになった。

^1H NMR の吸収線の二次モーメント (M_2) の測定を III相および II相について行ったところ、435K 以下では、 $8 \pm 2 \text{ G}^2$ となり、文献値 [25] と一致した。それに対し、II相における 435K 以上の温度領域では、 M_2 の測定値は、温度上昇と共に緩やかに減少し、相転移点 (483K) 直下では、 $6 \pm 1 \text{ G}^2$ となった。

以上の実験事実から、 CH_3NH_3^+ イオンは、II相の高温領域において、C-N 結合軸回りの再配向運動に加え、さらに別の運動を起していると考えられる。可能な運動モードとして、 CH_3NH_3^+ イオンの 180° フリップ [57]、結晶 (空間群 $P4/nmm$, $Z=2$) の 4 回

対称軸回りの歳差運動 [58]、並進的自己拡散 [59, 60] が考えられる。

電気伝導度の測定 (図 40) において、相転移点 (483K) 直下で II 相の電気伝導度が、 $\sigma = 10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ となったこと及び、II 相の高温領域における自発的な融解が生じたことから、II 相において、陽イオンまたは陰イオンの並進的自己拡散が激しく起きていることが予想される。このため、435K 以上の温度における M_2 の減少には、陽イオンの自己拡散が寄与していると思われる。

ここで、II 相における陽イオンおよび陰イオンの 3 次元的な配列は、CsCl 型のイオン配列となっており、粉末 X 線回折により求めた I 相におけるイオンの配列 (CsCl 型立方晶) に非常に近いため、II 相における陽イオン間の双極子-双極子相互作用の大きさ $M_{2 \text{ inter. (II)}}$ は、I 相のイオン配列におけるイオン間の双極子-双極子相互作用 $M_{2 \text{ inter. (I)}}$ によって近似され、

$$M_{2 \text{ inter. (II)}} \cong M_{2 \text{ inter. (I)}} \quad \dots (4)$$

となる。ここで、 CH_3NH_3^+ イオン中のプロトンの数が 6 であることから、

$$M_{2 \text{ inter. (I)}} = 6 \times 358.1 \times \sum_k r_k^{-6} \quad (r_k: \text{\AA} \text{ 単位}) \quad \dots (5)$$

が成り立ち [61]、I 相が $a = 4.68 \text{ \AA}$ の CsCl 型立方晶 であることから、計算により、

$$M_{2 \text{ inter. (I)}} = 1.67 \text{ G}^2 \quad \dots (6)$$

となる。従って、II 相におけるイオン間の双極子-双極子相互作用は、

$$M_{2 \text{ inter. (II)}} \cong 1.7 \text{ G}^2 \quad \dots (7)$$

と近似できる。

この値は、III 相から II 相の高温領域にかけての 2 次モーメントの減

少量 $8 - 6 = 2 G^2$ によく一致し、このことから、II相の高温領域において、陽イオンの3次元的な並進的自己拡散が起きていると考えられる。

II相においてプロトンの T_1 に対し、 CH_3NH_3^+ イオンの C-N 結合軸まわりの再配向が激しくなったことによって生ずるスピン回転緩和も寄与していると考えられる [25] ことから、II相におけるスピン-格子緩和速度 $(T_1)^{-1}$ は、C-N 結合軸まわりのスピン回転緩和による緩和速度 $(T_{1sr})^{-1}$ と、 CH_3NH_3^+ イオンの自己拡散運動による緩和速度 $(T_{1dd})^{-1}$ の和で表される (式(4)) と仮定し、

$$(T_1)^{-1} = (T_{1sr})^{-1} + (T_{1dd})^{-1} \quad \dots (8)$$

$(T_{1sr})^{-1}$: スピン回転緩和による緩和速度

$(T_{1dd})^{-1}$: 並進的自己拡散による緩和速度

式(8)に従って、実測の T_1 を T_{1sr} と T_{1dd} に分離することを試みた。

測定核の周囲の原子・分子の無秩序な運動により、核の受ける局所磁場は、ランダムな揺らぎを受けるとき、BPP の熱緩和の理論 [62] が成立つ。このとき、スピン-格子緩和時間 T_1 は、式(9)により表される。

$$\frac{1}{T_1} = C \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} \right) \quad \dots (9)$$

C: 運動モードによって決まる定数

τ_c : 核の運動の相関時間

ω_0 : 共鳴角周波数

ここで、運動の相関時間 τ_c が、Arrhenius 型の温度依存をすると仮定すると、 τ_c は、式(10)により表される。

$$\tau_c = \tau_0 \exp (E_a / R T) \quad \dots (10)$$

τ_0 : 温度無限大における τ_c の値

E_a : 運動の活性化エネルギー

R : 気体定数

T : 絶対温度

これらの式を用いると、BPP 理論曲線の温度依存は、図 49 のようになる。 T_1 の測定値が顕著な周波数依存を示したことから、II 相の T_1 を分離して得られる T_{1dd} は、BPP 曲線における T_1 の極小値の現れる温度の低温側にあることが予想される。

核の運動について slow motion 近似 ($\omega_0 \tau_c \gg 1$) が成立つとき、BPP の理論式 (式(9)) は、式(11)で近似され、

$$\frac{1}{T_1} = C \times \frac{2}{\omega_0^2 \tau_c} \quad \dots (11)$$

T_1 は、 ω_0^2 に比例する。この様な T_1 は、極小値の低温側に対応する。従って、式(8)の $(T_{1dd})^{-1}$ は、式(7)で近似され、式(8)は、式(12)で表される。

$$\frac{1}{T_1} = (T_{1sr})^{-1} + C \times \frac{2}{\omega_0^2 \tau_c} \quad \dots (12)$$

ここで、 T_{1sr} は、Arrhenius 型の温度依存 (式(13)) を示し、

$$T_{1sr} = C_{sr} \exp (E_{ar} / R T) \quad \dots (13)$$

C_{sr} : スピン回転相互作用 によって決まる項を含む定数

E_{ar} : 回転の活性化エネルギー

これにより、図 49 中で、式(12)が正の傾きを持った直線で表されると仮定すると、実測の T_1 は、式(8)を使って分離できた (図 50)。その結果、 CH_3NH_3^+ イオンの C-N 結合軸まわりのスピン回転緩和、

および、並進的自己拡散運動の活性化エネルギー E_a は、それぞれ $3.0 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $90 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求められた。

他方、図 50 において、 ^1H NMR の $T_{1\rho}$ ($H_1 = 5.5$ ガウス) の傾きから直接求めた、運動の活性化エネルギーは、 $70 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、 $90 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ にほぼ一致したので、II 相における $T_{1\rho}$ は、 CH_3NH_3^+ イオンの並進的自己拡散によって決まっていると考えられる。

4. 1. 5 I相における CH_3NH_3^+ イオンの運動

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の I 相について、粉末法 X 線回折の実験を行い、CsCl 型立方構造 ($a = 4.68 \pm 0.03 \text{ \AA}$) であることが明らかとなった。このことから、I 相では、 CH_3NH_3^+ イオンの等方的再配向運動 [35, 63] が起きていると考えられる。また、II 相で CH_3NH_3^+ イオンの並進的自己拡散が起きていることを既に示した。このことから、I 相においても、 CH_3NH_3^+ イオンの並進的自己拡散が激しく起きていることが、予測される。このことは、I 相における ^1H NMR の吸収線の二次モーメント (M_2) の値がほとんどゼロになった (図 35) ことにより確かめられた [35, 60, 64]。また、I 相では CH_3NH_3^+ イオンの等方的再配向運動も同時に激しく起きていることから、I 相は、柔粘性結晶 [4, 10] に近い状態になっていると考えられる。

この相に似た相としては、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の ϵ 相が既に報告されている [17]。粉末法 X 線回折により、 ϵ 相の構造は CsCl 型立方構造 ($a = 4.86 \text{ \AA}$) であり、I 相と同形である。また、 ^1H NMR の吸収線の M_2 の値もほとんどゼロであり、臭化物の I 相とヨウ化物の ϵ 相の性質はよく似ていると思われる。

^1H NMR の温度変化の測定の結果、I 相では、 $\log T_1$ と温度 T の逆数との関係は、各周波数で、ほぼ直線となった (図 38)。測定周波数は、最大 45.5 MHz, 最小 4.8 MHz である。 T_1 には、周波数依存性が見られ、周波数が高いほど、 T_1 は長くなった。また、20.0 MHz で測定した T_2 に対しても、 $\log T_2$ と温度 T の逆数の関係は、ほぼ直線となった。4.8 MHz で測定した T_1 は、20.0 MHz での T_2 の値と同程度の値を示した。また、4.8 MHz および、8.0

MHz での T_1 は、他の周波数での値と比較して、温度勾配が小さくなった。

緩和機構が磁気双極子相互作用による場合には、プロトンの T_1 は、式(9)で表わされ、同時に T_2 は、通常、BPP の理論 [62] により、式(14)で表わされる。

$$\frac{1}{T_2} = C \left(\frac{3}{2} \tau_c + \frac{5}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} \right) \quad \dots (14)$$

C : 運動モードによって決まる定数

τ_c : 核の運動の相関時間

ω_0 : 共鳴角周波数

ここでもやはり、運動の相関時間 τ_c が、Arrhenius 型の温度依存 (式(10)) をすると仮定する。このような条件のとき、図 49 に T_2 の温度変化を加えると、図 51 のようになる。

T_1 の測定値が顕著な周波数依存性を示し、かつ、低周波数において、 T_1 の測定値が T_2 と同程度となったことから、低周波数での T_1 の測定値は、BPP 理論曲線の極小付近にあることが予想される。同時に、高周波数での T_1 は、BPP 曲線の極小の低温側の slow motion 近似 ($\omega_0 \tau_c \gg 1$, 式(9)) が成り立つ温度領域にあることが予想される。しかし、実際の T_1 の測定値は、高い周波数においても、 ω_0^2 に比例せず、単一の BPP 曲線による最適化ができなかった。そこで、プロトンの緩和には、2種類の緩和機構が関与していると仮定して、以下の解析を行うことにした。

$^1\text{H NMR}$ の吸収線の二次モーメント (M_2) の測定により、I 相では、 CH_3NH_3^+ イオンの等方的再配向および並進的自己拡散が起きている

ことが明らかになったので、上で予測した2種類の緩和機構は、陽イオンの等方的再配向 および 並進的自己拡散に対応すると考えられる。固体の NH_4ClO_4 において、 NH_4^+ イオンの等方的再配向運動は、並進的自己拡散にくらべ、非常に速いことが知られている [65-67] ので、I相においても CH_3NH_3^+ イオンの等方的再配向運動は、並進的自己拡散より非常に速く、運動の相関時間が短いことが推測される。このことから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のI相では、等方的再配向の相関時間 τ_c について、 $\omega_0\tau_c \ll 1$ が成り立つと仮定すると、 CH_3NH_3^+ イオンの等方的全体回転によってひき起こされるプロトンの磁気緩和の T_1 (式(9)) は、式(15)で近似され、

$$1/T_1 = 5C\tau_c \quad \dots(15)$$

周波数によって変化しない。この式は、図5.1中で負の傾きを持つ直線で表される。

一方、 CH_3NH_3^+ イオンの並進的自己拡散が固体中で液体のように非常に速くなる可能性は小さいと思われるので、イオンの並進的自己拡散によってひき起こされる磁気緩和の T_1 は、周波数に依存すると考えられる。そこで、プロトンのスピン-格子緩和速度 $(T_1)^{-1}$ を、式(9)で表される周波数に依存する緩和速度 $(T_{1d})^{-1}$ (並進的自己拡散に対応) と、周波数に依存しない緩和速度 $(T_{1i})^{-1}$ (等方的再配向に対応) の和で表わすことができると仮定し(式(16))、

$$(T_1)^{-1} = (T_{1d})^{-1} + (T_{1i})^{-1} \quad \dots(16)$$

$(T_{1d})^{-1}$: 周波数に依存する緩和速度

$(T_{1i})^{-1}$: 周波数に依存しない緩和速度

実測の T_1 を、この二つの項に分離することを試みた。式(9),(10),(14),(16)を使って実測の T_1 および T_2 に対し最適化を行った結果を

図52に示す。

この結果、実測の T_1 は、式(16)でよく説明できた。 $\log T_{11}$ の $1/T$ に対する傾きは負にならず正になり、その値は $20 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。また、 T_{1d} に関して得られたパラメーターは、それぞれ、 $C = 7.0 \times 10^8 \text{ s}^{-2}$, $\tau_0 = 6.6 \times 10^{-14} \text{ s}$, $E_a = 51 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。

実測の T_2 は、BPP の理論曲線からわずかにはずれた。Schottky 型の空孔を介しての分子やイオンの拡散に対するモデルとして、他に Sholl による単空孔モデル [68] があるが、Sholl のモデルによる T_1 および T_2 に対する最適化は、 T_1 に対しては BPP の理論と同様に実験値をよく説明できたが、 T_2 に対しては、実測値とあまりよく一致しなかった。

周波数依存をしない T_{11} について、 $\log T_{11}$ の $1/T$ に対するグラフ上の直線の傾きは、式(15)から予想される負の傾きにならず、正になったことから、 T_{11} は、 CH_3NH_3^+ イオンの等方的再配向が非常に激しくなったことによって生じたスピン回転緩和 [54-56] に対応する緩和時間であると考えられる。I 相における、 $\log T_{11}$ の $1/T$ に対する傾きから得られた CH_3NH_3^+ イオンのイオン全体の回転運動の活性化エネルギー $E_a = 20 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ は、II 相におけるイオンの C-N 軸まわりの回転運動の活性化エネルギー $E_a = 3.0 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ に比べ、明らかに大きな値となった。

I 相において、 CH_3NH_3^+ イオンの等方的再配向が非常に速くなったことによって生じたスピン回転緩和が見られるのに対し、並進的自己拡散については、 $\omega_0 \tau_c \geq 1$ の条件が成立するので、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

の ε 相と同様に [17]、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の I 相においても、 CH_3NH_3^+ イオンの等方的再配向の相関時間は、並進的自己拡散の相関時間に比べ、非常に短いと思われる。このようなとき、 CH_3NH_3^+ イオンの並進的自己拡散による ^1H NMR の二次モーメント (M_2) の減少量 $\Delta M_{2 \text{ diff.}}$ は、式(9)や式(14)における、運動モードによって決まる定数 C に関連づけられ、式(17)のように表わされる [69]。

$$C = (2/3) \gamma^2 \Delta M_{2 \text{ diff.}} \quad \dots (17)$$

γ : プロトンの磁気回転比

$\Delta M_{2 \text{ diff.}}$: 陽イオンの並進的自己拡散による、二次モーメントの減少量

陽イオンが、 C_3 軸まわりの再配向およびイオンの等方的全体回転を激しく行い、かつ、並進的自己拡散が遅い時の二次モーメントを $M_{2 \text{ rot.}}$ とし、これらの運動に加えて、陽イオンが並進的自己拡散も激しく行っているときの二次モーメントを $M_{2 \text{ diff.}}$ とすると、 $\Delta M_{2 \text{ diff.}}$ は、式(18)

$$\Delta M_{2 \text{ diff.}} = M_{2 \text{ rot.}} - M_{2 \text{ diff.}} \quad \dots (18)$$

により表わされる。また、 $M_{2 \text{ rot.}}$ は、式(6)における $M_{2 \text{ inter.}}(I)$ に等しく、式(19)で示される。

$$M_{2 \text{ rot.}} = 1.67 \text{ G}^2 \quad \dots (19)$$

$M_{2 \text{ diff.}}$ は、実測値より、 $M_{2 \text{ diff.}} < 0.003 \text{ G}^2$ なので、 $\Delta M_{2 \text{ diff.}}$ は、式(20)のようになり、

$$\begin{aligned} \Delta M_{2 \text{ diff.}} &= M_{2 \text{ rot.}} - M_{2 \text{ diff.}} \\ &\cong M_{2 \text{ rot.}} \\ &= 1.67 \text{ G}^2 \quad \dots (20) \end{aligned}$$

式(20)を式(17)に代入すると、 $C = 8.0 \times 10^8 \text{ s}^{-2}$ が得られた。こ

の値は、式(16)により、 T_{1d} に関して得られた、運動モードによって決まる定数 $C = 7.0 \times 10^8 \text{ s}^{-2}$ によく一致した。このことも、 T_{1d} が CH_3NH_3^+ イオンの並進的自己拡散によるプロトンの磁気緩和に対応する、という前述の解釈が妥当なものであることを示している。

4. 1. 6 I相の融解エントロピー (ΔS)

I相において、陽イオンは、等方的再配向や並進的自己拡散など、かなり自由度の大きい運動をしている。このことから、I相に到達するまでの昇温過程で、陽イオンの運動の乱れがエントロピーの獲得に寄与していると予想される。実際に、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のI相の融解時の融解エントロピーを測定した結果、 $\Delta S = 15 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (表4) となった。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のI相と結晶が同形(CsCl型構造)であり、かつ、陽イオンの等方的再配向や並進的自己拡散などが起きている $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の ϵ 相の融解エントロピー $\Delta S \sim 14 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [17] に近い値となった。これらの値は、類似の構造を持つイオン性結晶の NaSCN の融解エントロピー ($\Delta S = 41.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) [53] や KN_3 の融解エントロピー ($\Delta S = 36.2 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) [53] と比べると、非常に小さい。

分子性の柔粘性結晶(plastic crystal)では、融解エントロピーが、通常 $20 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ より小さいことが知られている[4]。これに対し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のI相(準安定相)の融解エントロピーは $15 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の ϵ 相の融解エントロピー同様、この柔粘性結晶の条件を満足している。I相において、 CH_3NH_3^+ イオンが等方的回転や並進的自己拡散を激しく行っている(4.1.5)ことから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のI相は、分子性化合物の柔粘性結晶に近い状態にあり、イオン性柔粘性結晶になっていると考えられる。

4.1.1により、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のI相は準安定相であることが明らかになったが、準安定相である柔粘性結晶の例としては、他に四塩化炭素(CCl_4)が報告されている[4]。 CCl_4 は、冷却により 245K

から 225.4K の間で面心立方構造(f.c.c., $a = 8.34\text{\AA}$, $Z = 4$)
をもつ柔粘性結晶を形成する [70-72] が、この温度領域でこの相は自
発的に相転移し、より安定な菱面体構造(rhombohedral, $a = 14.4\text{\AA}$,
 $\alpha = 90.0^\circ$, $Z = 21$)をもつ別の柔粘性結晶になる [73-75]。
この転移には、数時間かかり [73]、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の I 相の融解の場
合と似ている。しかし、安定相が液相になる例は、今まで知られてい
なかった。

4. 1. 7 II相からI相への相転移におけるエントロピー変化 (ΔS)

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の固体最高温相 (I相) への転移エントロピー変化は、 $\Delta S = 7.2 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ における固体最高温相 (ϵ 相) への転移エントロピー変化 $\Delta S = 15 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ よりかなり小さい値となった (表4) [17]。これは、次のように解釈できる。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の III相 (α' 相) と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の α' 相 はどちらも室温相であるが、それらの構造は、格子定数の差異を除いて同じ (同形) であり、両者における CH_3NH_3^+ イオンの運動状態も似ていると思われる。そして、固体最高温相である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の I相 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の ϵ 相 の構造も、格子定数の差異を除いて同じ (同形) であり、両者における CH_3NH_3^+ イオンの運動状態も、やはり、似ていると思われる。しかし、昇温時に室温相から最高温相へ至る経路には、両者の違いがみられ、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ が、III相から、途中、II相を経たのちにI相へ転移するのに対し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ は、 α' 相から、直接、 ϵ 相に転移する。以上のことから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のI相への転移エントロピー変化 (ΔS) が比較的小さいのは、I相へ転移する前に、III相からII相への転移 ($\Delta S = 3.1 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) で、既にある程度のエントロピーを獲得していることが原因のひとつであると考えられる。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ のイオンの配列に着目し、III相または α' 相 (正方晶) の単位胞 (unit cell) の底面の対角線 $\sqrt{2}a$ を一辺とする格子 ($\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times c$) を考えると、III相における正負両イオンの配列は、岩塩型立方構造と類似の配列にあることがわかる (図5.3)。一方、II相または α 相 (正方晶) において、単位胞の底面の対角

線の半分を一辺とする格子 $[(\sqrt{2}/2)a \times (\sqrt{2}/2)a \times c]$ を考えると、II相における正負両イオンの配列は、CsCl型立方構造と類似の配列であることがわかる(図54)。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のI相の構造がCsCl型立方構造であり、II相における正負両イオンの配列が、I相における両イオンの配列に似ていることから推測して、II相からI相への転移が、イオンの大きな移動を必要としないことがわかる。つまり、II相において、 $(\sqrt{2}/2)a = 4.50\text{\AA}$ 、 $c = 5.17\text{\AA}$ なので、 $4.50\text{\AA} \times 4.50\text{\AA} \times 5.17\text{\AA}$ の四角柱の体心の位置において CH_3NH_3^+ イオンが等方的再配向運動を行えば、四角柱が少しひずむだけで、 $a = 4.68\text{\AA}$ のCsCl型立方構造ができる。これに対し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の α' 相のイオンの配列と、 ϵ 相のイオンの配列は、かなり異なっている。このことも、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ におけるII相からI相への転移エントロピーが、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ における α' 相から ϵ 相への転移エントロピーにくらべて小さい原因のひとつであると思われる。

4. 1. 8 他のメチルアンモニウム化合物における

イオンの運動との比較

CH_3NH_3^+ イオンが等方的再配向や並進的自己拡散を激しく行っている固体の最高温相を持つ物質は、メチルアンモニウムの臭化物とヨウ化物 [17] 以外にもいくつかの例が知られている ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$ [16], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClO}_4$ [18], $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ [76] および、それらの D 化物)。これらの最高温相についても $^1\text{H NMR}$ のスピン-格子緩和時間 (T_1) が測定されており [16-18, 76]、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と同様に、測定された T_1 は、自己拡散による寄与 T_{1d} およびスピン回転緩和による寄与 T_{1r} に分離され、いずれの物質においても、主な緩和機構は CH_3NH_3^+ イオンの並進的自己拡散によってうまく説明がなされている。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClO}_4$ の固体最高温相の結晶構造は、いずれも CsCl 型立方構造を持ち、 CH_3NH_3^+ イオンの並進的自己拡散の活性化エネルギーは、各相に対して、それぞれ、 35 kJ mol^{-1} , 29 kJ mol^{-1} , 37 kJ mol^{-1} であった。それに対し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の I 相では、 51 kJ mol^{-1} となり、幾分大きな値となった。おそらくこれは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の I 相においては、陰イオン Br^- の大きさが I^- , NO_3^- , ClO_4^- に比べて小さく、結晶のパッキングがより密であるためと考えられる。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ について新しく発見された I 相は、試料の温度を上げた時、 483K で現われた。最高温相への転移温度が他のメチルアンモニウム化合物において、固体最高温相 (固液中間相) への相転移温度がいずれも、 $400 \pm 60\text{K}$ の範囲にあるのに比べ、臭化物の I 相は

それらより高温で現れることがわかった。また、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 以外の物質の I 相における ^1H NMR の T_1 (共鳴周波数 20 ± 4 MHz) は、固体の最高温相への転移点の直上で、いずれも、500ms 以上の値をとっているが、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の場合、I 相への転移点の直上での T_1 (20.0 MHz) は、約 200ms となり、これらより短くなった。また、I 相において、4.8 MHz での T_1 は、BPP 曲線のほぼ極小付近の値となった。これらの点で、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の I 相における $\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$ イオンの並進的自己拡散は、他のイオン性柔粘性結晶にくらべてより活発であると考えられる。

一方、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の I 相が非平衡の融点 (510K) において融解する時の並進的自己拡散の相関時間 τ_0 は、 $\tau_0 = 6.6 \times 10^{-14}$ s, $E_a = 51 \pm 2$ kJ mol $^{-1}$ および $T = 510$ K を式(10)に代入して、 $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-8}$ s となった。結晶構造が体心立方である多くの分子性柔粘性相の融点における並進的自己拡散の相関時間は、 $\sim 1.0 \times 10^{-7}$ s であり [10, 11]、一般的にも柔粘性結晶において、融解点における並進的自己拡散の相関時間は、分子間力の強弱によらず $10^{-7} \sim 10^{-8}$ s の一定の値を取り [77]、同時にこの値は、等方的再配向をしている分子またはイオンが Schottky 型の格子欠陥を介して拡散している時に、融解をひき起こす特性時間であると考えられる。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の I 相の場合も、この相が準安定相であるにもかかわらず、例外とはならなかった。

4. 2 NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

4. 2. 1 I相における NH_4^+ イオンの運動

NH_4Cl および NH_4Br の I 相の融点直下 (約 750K) において、 ^1H NMR の T_2 が、約 1ms となった (図 4 1, 図 4 2)。このことから、融点直下で、プロトンのまわりの局所磁場が、ほとんど完全に平均化されていることが明らかになった。II 相では、陽イオンの等方的再配向運動によって、 NH_4^+ イオン内のプロトン間双極子-双極子相互作用が既に平均化されているので、イオン間の相互作用は、I 相における新しい運動によって平均化されたと考えられる。イオン間の双極子-双極子相互作用は、陽イオンの並進的自己拡散によって平均化されるので、600K 以上の温度における、温度上昇による T_1 の減少は、 NH_4^+ イオンの並進的自己拡散によって起きたと考えられる。また、I 相における $T_{1\rho}$ ($H_1 = 3$ ガウス) の極小も、並進的自己拡散によって生じたと考えられる。Schottky 型の格子欠陥を介しての分子の無秩序なジャンプによって、ひき起こされる双極子緩和を単空孔モデルによって解析を行った Sholl による双極子緩和の理論 [68] を本実験結果に適用した。Sholl の論文と同じ記号を用いると、 T_1 , $T_{1\rho}$, T_2 の各緩和時間は次のように書ける。

$$T_1^{-1} = 2 \alpha y_0 \{g(y_0) + 4g(2y_0)\} \quad \dots (21)$$

$$T_{1\rho}^{-1} = \alpha y_0 \{3g(y_1) + 5g(y_0) + 2g(2y_0)\} \quad \dots (22)$$

$$T_2^{-1} = \alpha y_0 \{3g(0) + 5g(y_0) + 2g(2y_0)\} \quad \dots (23)$$

ここで、 $\alpha = (1/5)\gamma^4(h/2\pi)^2 I(I+1)ca^{-8}\omega_0^{-1} \quad \dots (24)$

$$y_0 = (1/2)\omega_0\tau_d \quad \dots (25)$$

$$y_1 = (1/2)\omega_1\tau_d \quad \dots (26)$$

$$g(y) = \sum_{n=0}^{\infty} S_n P(n, y) \quad \dots (27)$$

であり、また、

γ : プロトンの磁気回転比

a : 格子定数

c : 副格子における格子点の数に対するプロトンの数の比

τ_d : 並進的自己拡散の相関時間

ω_0 : 実験系での Larmor 周波数

ω_1 : 回転系での Larmor 周波数

S_n : 結晶構造のみに依存する無次元量

$P(n, y)$: 拡散のメカニズムから導かれる関数

である。計算に必要な S_n , $P(n, y)$ の値は、Barton と Sholl の論文 [78] に掲載されているものを用いた。

ここで、 τ_d が Arrhenius 型の温度依存をすると仮定すると、式(25)および式(26)における τ_d は、式(10)と同様に、

$$\tau_d = \tau_{d0} \exp(E_{ad}/RT) \quad \dots (28)$$

τ_{d0} : 温度無限大での拡散の相関時間

E_{ad} : 拡散の活性化エネルギー

と与えられる。

I相の低温領域では、 T_1 が、周波数依存しないのに対し、高温領域では、 T_1 に周波数依存性が見られる。このことは、I相においては、少なくとも、2種の緩和機構が存在することを意味する。つまり、一方の緩和は周波数に依存し、もう一方の緩和は周波数に依存しない。周波数に依存する緩和は、 NH_4^+ イオンの拡散によって起こされると考えられる。II相で既に、 NH_4^+ イオンの等方的再配向が十分に速くなっているため、周波数に依存しない緩和は、 T_1 が温度上昇と共に減少していくことから、 NH_4^+ イオンの等方的再配向が非常に速くなった結果生じたスピン回転緩和であると考えられる。スピン回転緩和は、多くのアンモニウム化合物の高温領域において、 T_1 に寄与していることが既に明らかにされている[5, 65-67]。観測された緩和時間 T_1 は、次の式(29)によって表される。

$$T_1 = T_{1 \text{diff}}^{-1} + T_{1 \text{sr}}^{-1} \quad \dots (29)$$

$T_{1 \text{diff}}^{-1}$: NH_4^+ イオンの拡散による緩和速度

$T_{1 \text{sr}}^{-1}$: NH_4^+ イオンのスピン回転緩和による緩和速度

ここで $T_{1 \text{sr}}$ は、周波数依存せず[54-56]、その温度変化は、式(13)で表される。

式(21)-(29)および式(13)を使って、最小二乗法により、実測の T_1 、 $T_{1\rho}$ および T_2 に対して最適化を行った。 NH_4^+ イオンは、ひとつのイオンあたり四つのプロトンを持つので、 $c=4$ となる。また、塩化物および臭化物の格子定数は、523KにおけるX線回折により求められた文献[30, 31]値 $a = 6.54\text{\AA}$ 及び $a = 6.90\text{\AA}$ をそれぞれ用いた。図55, 図56に最適化による結果を示す。また、最適化により得られたパラメーターを表5に示す。Shollの理論の代わりにBPPの理論曲線[62]を用いて同様の最適化を試みた場合は、 T_2 の理論値が

大きくなりすぎ、Sholl の理論による最適化に比べ、実測値との一致が悪かった。両化合物の最高温相の I 相 (NaCl 型構造) に対して得られた NH_4^+ イオンの拡散の活性化エネルギーは、共に $E_{\text{ad}} = 120 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、 NH_4NO_3 の固体最高温相 (CsCl 型構造) における NH_4^+ イオンの拡散の活性化エネルギー $E_{\text{ad}} \sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ [5] に比べ、非常に大きな値となった。(この違いについては、4.3 で述べる。)

4.1.8 で述べたように、分子またはイオンが、等方的に自由に回転し、なおかつ、Schottky 型の格子欠陥を介して拡散を行っているとき、分子性もしくはイオン性にかかわらず、さまざまな柔粘性結晶について、融点における拡散の相関時間は、ほぼ一定であり、 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ s}$ となることが知られている [77]。 NH_4Cl や NH_4Br についても、それぞれの融点 ($T_m = 793\text{K}$, 815K) における NH_4^+ イオンの拡散の相関時間 $\tau_d(T_m)$ を求めた結果、それぞれ、 $1.6 \times 10^{-7} \text{ s}$ および、 $1.8 \times 10^{-7} \text{ s}$ となり (表5)、上の条件をほぼ満たし、例外とはならなかった。

4. 2. 2 II相における NH_4^+ イオンの運動

NH_4Cl のII相における T_1 と $T_{1\rho}$ の温度変化が、Sharp と Pintar [32, 33] によって既に報告されている。II相の低温領域において観測された温度上昇による T_1 や $T_{1\rho}$ の増加は、 NH_4^+ イオンの速い等方的再配向による双極子緩和により説明がなされている。報告によると、 T_1 や $T_{1\rho}$ から得られた NH_4^+ イオンの再配向の活性化エネルギーは、 $19 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり [32]、本論文中的実験によって $\log T_1$ の $1/T$ に対する傾き (図4.1) から得られた NH_4^+ イオンの等方的再配向の活性化エネルギー $17 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ によく一致した。

II相の高温領域では、 $T_{1\rho}$ はスピン-ロッキング磁場 H_1 に依存し、かつ温度上昇と共に減少した。このことは、II相において陽イオンの等方的再配向以外の運動が起きていることを意味し、その運動は、陽イオンの並進的自己拡散運動に帰属されている [32]。そこで、 $T_{1\rho}$ を式(30)を用いて二種類の緩和に分離した。

$$T_{1\rho}^{-1} = T_{1\rho \text{ rot}}^{-1} + T_{1\rho \text{ diff}}^{-1} \quad \dots (30)$$

$T_{1\rho \text{ rot}}^{-1}$: 等方的再配向による緩和速度

$T_{1\rho \text{ diff}}^{-1}$: 並進的自己拡散による緩和速度

ここで、 $T_{1\rho \text{ rot}}$ および $T_{1\rho \text{ diff}}$ の両者に対して、Arrhenius 型の温度依存を仮定した。これにより、 $T_{1\rho \text{ rot}}$ および $T_{1\rho \text{ diff}}$ の対数と温度 T の逆数との関係は共にグラフ上で直線で表わされることになる。 $T_{1\rho \text{ rot}}$ の活性化エネルギーを T_1 から求めた値 17 kJ mol^{-1} に固定して、式(30)を実測の $T_{1\rho}$ の温度変化に対して最適化した結果を図5.5に示す。最適化により、 NH_4Cl のII相における NH_4^+ イオンの並進的自己拡散の活性化エネルギーは、 $100 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ とな

り、文献値 $72 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [32] に近い値となった。

$\text{NH}_4 \text{ Br}$ の II 相の場合は、 $\text{NH}_4 \text{ Cl}$ と同様な相転移点 (II \rightarrow I) 直下での NH_4^+ イオンの拡散による $T_{1\rho}$ の急激な減少は、見られなかった。これは恐らく、II 相では、Br 核による交差緩和によってプロトンの $T_{1\rho}$ が非常に短くなっているために、陽イオンの拡散による緩和が実測の $T_{1\rho}$ にほとんど影響を与えなかったためであると考えられる。

4. 2. 3 NH_4Cl の I 相と II 相における NH_4^+ イオンの拡散の比較

NH_4Cl では、通常の化合物と異なり、II 相(室温相, CsCl 型構造)にくらべ、I 相(高温相, NaCl 型構造)における NH_4^+ イオンの拡散の活性化エネルギーの方が大きくなった。また、II 相から I 相への相転移点(456K)で、 ^1H NMR の $T_{1\rho}$ の値が約 20 倍長くなり、高温相で NH_4^+ イオンの拡散が遅くなったことも、一般的な傾向と相反している。

NH_4Cl と同様に高温相に相転移することによりイオンの拡散が遅くなる例としては、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{I}^-$ (ヨウ化コリン) [79] や、CsCl [80] が知られている。

ヨウ化コリンの場合は、相転移点(430K)の高温側の相の ^1H NMR の $T_{1\rho}$ が、低温側の相の $T_{1\rho}$ より約 30 倍長くなる。つまり、相転移点で、陽イオンの拡散の速さが約 $1/30$ になる。また、 ^1H NMR の吸収線の二次モーメント (M_2) も不連続的に大きくなる。拡散の活性化エネルギーは、低温側で $42 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるのに対し、高温側では、 $105 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、高温相の方が陽イオンの拡散が起きにくい [79]。

CsCl の場合は、放射性同位元素を使った測定により、 Cs^+ イオン、 Cl^- イオン共に、相転移点(738K)でイオンの拡散定数が約 $1/10$ になることが知られている [80]。同時に、室温相(CsCl 型構造)の Cs^+ イオンおよび Cl^- イオンの拡散の活性化エネルギーが、それぞれ、 67 ± 4 および $84 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ であったが、高温相(NaCl 型構造)では、それぞれ、 134 ± 8 および $151 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、いずれも、高温相の方がイオンの拡散の活性化エネルギーが大きくなった。

このことは、CsClにおいて、正負両イオン共に、高温相(NaCl型構造)の方がイオンの拡散が起きにくいことを示している。ここで述べるCsCl型とNaCl型結晶中のイオンの拡散の違いについては、拡散機構と関連づけて以下に述べる 4.2.6 章でその原因を考察する。

4. 2. 4 I相における NH_4^+ イオンの拡散機構

Laurent と Benard によると、NaCl 型構造を持つアルカリハライドにおける正負両イオンの拡散に関して、直接過程(a)と間接過程(b)の二種類の可能な拡散経路が考えられる [80] (図57)。 NH_4Cl のI相も NaCl 型構造を持つので、同じく直接過程と間接過程の二種類の拡散経路が存在しうる。

(a) NH_4^+ イオンが直接過程により拡散する場合

I相において格子定数は、 $a = 6.54\text{\AA}$ なので、隣り合った同種イオン間の距離は、 $a/\sqrt{2} = 4.62\text{\AA}$ となる。従って、 NH_4^+ イオンは、 4.62\AA 離れた二つの Cl^- イオンの間を通り抜けることにより、最短距離で最近接格子点に飛び移ることになり、この場合、跳躍距離は 4.62\AA となる。 Cl^- イオンのイオン半径を 1.81\AA [81] とすると、二つの Cl^- イオン間の隙間は、 $4.62 - 2 \times 1.81 = 1.00\text{\AA}$ となる。尚、参考までに NH_4^+ イオンを球状と近似したときのイオン半径は 1.43\AA と見積もられている [81] (図58(a)参照)。

(b) NH_4^+ イオンが間接過程により拡散する場合

この場合、 NH_4^+ イオンは、四つの Cl^- イオンから成る正四面体の中心を経由することにより、最近接格子点に飛び移る。この経路の途中で、 NH_4^+ イオンは、三つの Cl^- イオンから成る正三角形の中心を通り抜けて(準安定状態である)正四面体の中心に達した後、さらに、別の正三角形の中心を通り抜ける必要がある。このとき、折れ曲った跳躍経路の合計の距離は、 $a \times \sqrt{3}/2 = 5.66\text{\AA}$ となる。また、この経路において最も隙間が狭くなっているのは、正三角形の中央の位置であり、この隙間の直径は、 Cl^- イオンのイオン半径 1.81\AA および

正三角形の一辺の長さ 4.62\AA を用いて計算すると、 $2 \times \left\{ \left(\frac{2}{3} \right) \cdot \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \cdot 4.62 - 1.81 \right\} = 1.71\text{\AA}$ となる。従って、間接過程では、 NH_4^+ イオンが、直径 1.71\AA の隙間を二度通り抜けることになる(図58(b)参照)。

図58の(a)と(b)をくらべると、 NH_4^+ イオンの通り抜ける隙間の大きさが、(b)の間接過程の方が、はるかに大きいので、 NH_4Cl のI相における NH_4^+ イオンの拡散は、主に間接過程によって起きていると思われる。NaCl (NaCl型構造) に Ca^{2+} イオンをドーブした試料についての誘電損失の測定[82]や、KCl (NaCl型構造) に Li^+ イオンをドーブした試料についての音速の測定[83, 84]においても、

NaCl型構造におけるイオンの拡散は、(b)の間接過程で行われていると考えられていることから、 NH_4Cl のI相において NH_4^+ イオンは間接過程により拡散していると予想される。

4. 2. 5 II相における NH_4^+ イオンの拡散機構

II相 (CsCl 型構造) において、 NH_4^+ イオンは、最近接格子点に直接飛び移る経路が最も障壁が小さいと考えられる (図 59)。このとき、跳躍距離は、格子定数 $a = 3.86 \text{ \AA}$ に等しい。 NH_4^+ イオンは、跳躍に際して、正方形に配置した四つの Cl^- イオンからなる隙間を通り抜けることになる。また、 Cl^- イオンの六配位におけるイオン半径 1.81 \AA [81] と格子定数 $a = 3.86 \text{ \AA}$ を使って隙間の直径を計算すると、 $3.86 \times \sqrt{2} - 2 \times 1.81 = 1.84 \text{ \AA}$ となる (図 60 参照)。

Cl^- イオンのイオン半径が、CsCl 型の八配位の場合、NaCl 型の六配位の場合より約 3% 大きくなるという結果が報告されている [81]。この理由は、CsCl 型立方構造 (八配位) をなす結晶において、NaCl 型立方構造 (六配位) をなす結晶に比べ、イオン間の反発が $8/6$ 倍 大きいため、陽イオンと陰イオンの中心間距離が、六配位に対して、約 3% 長くなっている [81] のを正負両イオンのイオン半径に割り振ったため、見かけ上のイオン半径も約 3% 大きくなっているからである。しかし、実際のイオンの電子の広がりには、大きく影響しないと考えられるので、本考察においては、この 3% 大きい値を用いる必要はないと思われる。

4. 2. 6 I相とII相におけるイオンの拡散機構の比較

NH_4Cl のI相において、 NH_4^+ イオンは、間接過程により拡散すると考えられ、この過程において、 NH_4^+ イオンが通り抜ける隙間の直径は、 1.71\AA である。それに対し、II相における隙間の直径は 1.84\AA であり、I相における隙間の方が小さい。そして、 NH_4^+ イオンの跳躍距離は、I相では、 5.66\AA であるのに対し、II相においては 3.86\AA であり、I相における方が長い。これらのことを考慮すれば、4.2.3 章で述べた一見すると矛盾するような実験事実「I相における NH_4^+ イオンの拡散の活性化エネルギー 120 kJ mol^{-1} がII相における 100 kJ mol^{-1} より大きい」、また、「II相からI相への相転移点で NH_4^+ イオンの拡散が遅くなる」は矛盾なく説明することができる。

同じく、高温相(I相)の方が室温相(II相)よりも陽イオンの拡散の活性化エネルギーが大きいことが知られている固体 CsCl [80] について、 NH_4Cl の場合と同様に、格子定数 $a = 7.02\text{\AA}$ (I相, 750K) [85-87], $a = 4.22\text{\AA}$ (II相, 730K) [88]、および Cl^- イオンのイオン半径 1.81\AA [81] を用いて、I相およびII相における Cs^+ イオン(イオン半径 1.69\AA [81])の通り抜ける隙間の直径を計算すると、それぞれ、 2.11\AA (I相), 2.35\AA (II相)となり、やはり、I相(間接過程)におけるイオンの拡散経路の隙間の大きさの方が小さくなった。このことは、上述した NH_4Cl についての説明の妥当性を裏づけている。

NH_4Cl において、 NH_4^+ イオンの拡散経路の隙間の直径は、I相とII相において差が、 0.13\AA (1.84\AA の7%)あり、拡散の活性

化エネルギーの差は 20 kJ mol^{-1} となった。それに対し、固体 CsCl の室温相と高温相を比べると、 Cs^+ イオンの拡散の隙間の直径の差は、 0.24 \AA (2.35 \AA の 10%) であり、拡散の活性化エネルギーの差は、 67 kJ mol^{-1} である [80]。これらのことから、ごくわずかの隙間の大きさの違いが、イオンの拡散の活性化エネルギーに対して、非常に大きな影響を与えると考えられる。よく似た現象としては、 β -アルミナ中のアルカリ金属イオンの拡散の活性化エネルギーが、アルカリ金属イオンの種類によって大きく変ることが報告されている [89, 90]。

NaCl 型構造をもつ結晶における陽イオンの拡散について一般的に考えると、陽イオンおよび陰イオンが球状であるとき、それぞれのイオン半径を、 r_+ , r_- とし、陽イオンの通り抜ける隙間の直径を d_{NaCl} とすると、 d_{NaCl} は格子定数 a を用いて、

$$\begin{aligned} d_{\text{NaCl}} &= 2 \{ (a/\sqrt{2}) \times (\sqrt{3}/2) \times (2/3) - r_- \} \\ &= (\sqrt{6}/3)a - 2r_- \end{aligned} \quad \dots(31)$$

と表わせる。結晶中で陽イオンと陰イオンが接触しているとするとき、 $a = 2(r_+ + r_-)$ となるので、

$$d_{\text{NaCl}} = (2\sqrt{6}/3) \times (r_+ + r_-) - 2r_- \quad \dots(32)$$

となる。

それに対し、CsCl 型構造をなす結晶における陽イオンの拡散について一般的に考えると、正負両イオンが球状であるとき、格子定数 a および、NaCl 型構造におけるイオン半径 r_- を用いて、陽イオンの通り抜ける隙間の直径 d_{CsCl} を表わすと、

$$d_{\text{CsCl}} = \sqrt{2} a - 2r_- \quad \dots(33)$$

となる。

CsCl 型構造をなす結晶における正負両イオンの中心間距離は、NaCl 型構造をなす結晶にくらべ、同種イオン間のより大きいイオン反発によって約 3% 大きくなっていると考えられるので、CsCl 型構造をなす結晶における正負両イオンのイオン間距離は、NaCl 型構造をなす結晶におけるイオン間距離 ($r_+ + r_-$) より α ($\alpha \sim 0.03$) 大きいと仮定して、 $(1 + \alpha) \times (r_+ + r_-)$ と表される。このとき、

$$(\sqrt{3}/2)a = (1 + \alpha) \times (r_+ + r_-) \quad \dots (34)$$

が成り立つ。式(34)を式(33)に代入すると、

$$\begin{aligned} d_{\text{CsCl}} &= (2\sqrt{6}/3) \times (1 + \alpha) \times (r_+ + r_-) - 2r_- \\ &= (2\sqrt{6}/3) \times (r_+ + r_-) - 2r_- \\ &\quad + (2\sqrt{6}/3) \times \alpha \times (r_+ + r_-) \quad \dots (35) \end{aligned}$$

となる。式(32)をさらに代入すると、

$$d_{\text{CsCl}} = d_{\text{NaCl}} + (2\sqrt{6}/3) \times \alpha \times (r_+ + r_-) \quad \dots (36)$$

が得られ、 $d_{\text{CsCl}} > d_{\text{NaCl}}$ となる。式(36)は、陰イオンが拡散する場合にも成り立ち、従って、II 相よりも I 相の方が、必ず、陽イオンまたは陰イオンの拡散経路の隙間が小さいことになる。

以上のことから、CsCl 型立方構造および NaCl 型立方構造の二種類の柔粘性結晶相を持つようなイオン性化合物について、NaCl 型構造におけるイオンの拡散の活性化エネルギーが、CsCl 型構造におけるイオンの拡散の活性化エネルギーより常に大きく、また、拡散の頻度は小さいと考えられる。NaCl 型立方構造もつ相の方が CsCl 型立方構造をもつ相より、高温に現われ易い [91] ことと合せて考えると、CsCl 型立方構造および NaCl 型立方構造の二種類の柔粘性結晶相を持つようなイオン性化合物においては、高温側の相におけるイオンの拡散の活性化エネルギーが、それより低温側の相より常に大きく、拡散が遅くなると

予測できる。

4.3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) のイオン拡散相の比較

NH_4Br において、陽イオンは NH_4Cl と同じ NH_4^+ イオンであり、また、陰イオンは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と同じ Br^- イオンであるにもかかわらず、 NH_4Br , NH_4Cl および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のイオン拡散相の融点 (それぞれ順に、815K, 793K, 510K) や、陽イオンの拡散の活性化エネルギー E_{ad} (順に、120 kJ mol^{-1} , 120 kJ mol^{-1} , 51 kJ mol^{-1}) を比べる (表6) と、 NH_4Br のイオン拡散相 (I相) は、 NH_4Cl のI相と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のI相の中間的な性質ではなく、 NH_4Cl のI相にずっと近い性質を示すことがわかる。

4.2.6 により、イオンの拡散の活性化エネルギー E_{ad} が結晶構造に依存すると考えられるので、CsCl型立方構造をなすイオン拡散相のみを比べると、多くのイオン拡散相における陽イオンまたは陰イオンの E_{ad} が 30 ~ 50 kJ mol^{-1} である [ただし、例外として、 $(\text{CH}_3)_4\text{N-SCN}$ の固体最高温相における陽イオンの E_{ad} (106 kJ mol^{-1}) [12] や、 TlNO_3 の固体最高温相における陽イオンの E_{ad} (77 kJ mol^{-1}) [13] がある。] ことと比べて、 NH_4Cl のII相 (CsCl型立方構造) は、 E_{ad} が特に大きいという点で、特異的であることがわかる。同じ陰イオンをもつ NH_4NO_3 [5] と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$ [16] を比較すると、拡散するイオンが球形に近い NH_4NO_3 の方が E_{ad} が大きく、また、同じ陽イオンをもつ NH_4Cl と NH_4NO_3 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClO}_4$ [18] と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$, TlNO_3 と TlNO_2 [13] をそれぞれ比較すると、拡散するイオンの対イオンが球形に近い NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClO}_4$, TlNO_3 の方が E_{ad} が大きいことがわかる。

同様に、NaCl型立方構造をなし、格子定数も近い KCl , KBr と

K[HF₂] (順に、 $a = 6.29\text{\AA}$ [31, 92], $a = 6.60\text{\AA}$ [31, 92], $a = 6.36\text{\AA}$ [93])を比較すると、陰イオンの拡散の E_{ad} は、拡散するイオンが球形である KCl, KBr の方が K[HF₂] に比べ E_{ad} がはるかに大きいことがわかる (表6) [80, 14]。

以上のことから、結晶中のイオン拡散の活性化エネルギー E_{ad} は、結晶構造だけでなく、拡散するイオンまたはその対イオンの形によって大きく影響を受けると考えられる。したがって、NH₄Cl や NH₄Br のイオン拡散相(I相)の陽イオンの E_{ad} が NH₄NO₃ に比べ非常に大きい(4.2.1)のは、結晶構造が異なるだけでなく、陰イオンの形状も大きく異なるためであると考えられる。また、NH₄Br のI相の陽イオンの E_{ad} が CH₃NH₃Br の陽イオンの E_{ad} より、NH₄Cl の陽イオンの E_{ad} にずっと近いのも、結晶構造の違いの他に、陽イオンの形状の違いに大きく依存しているためであると考えられる。

熱履歴を
加える前

温度の上下を40回
繰返した後の試料

温度の上下を80回
繰返した後の試料

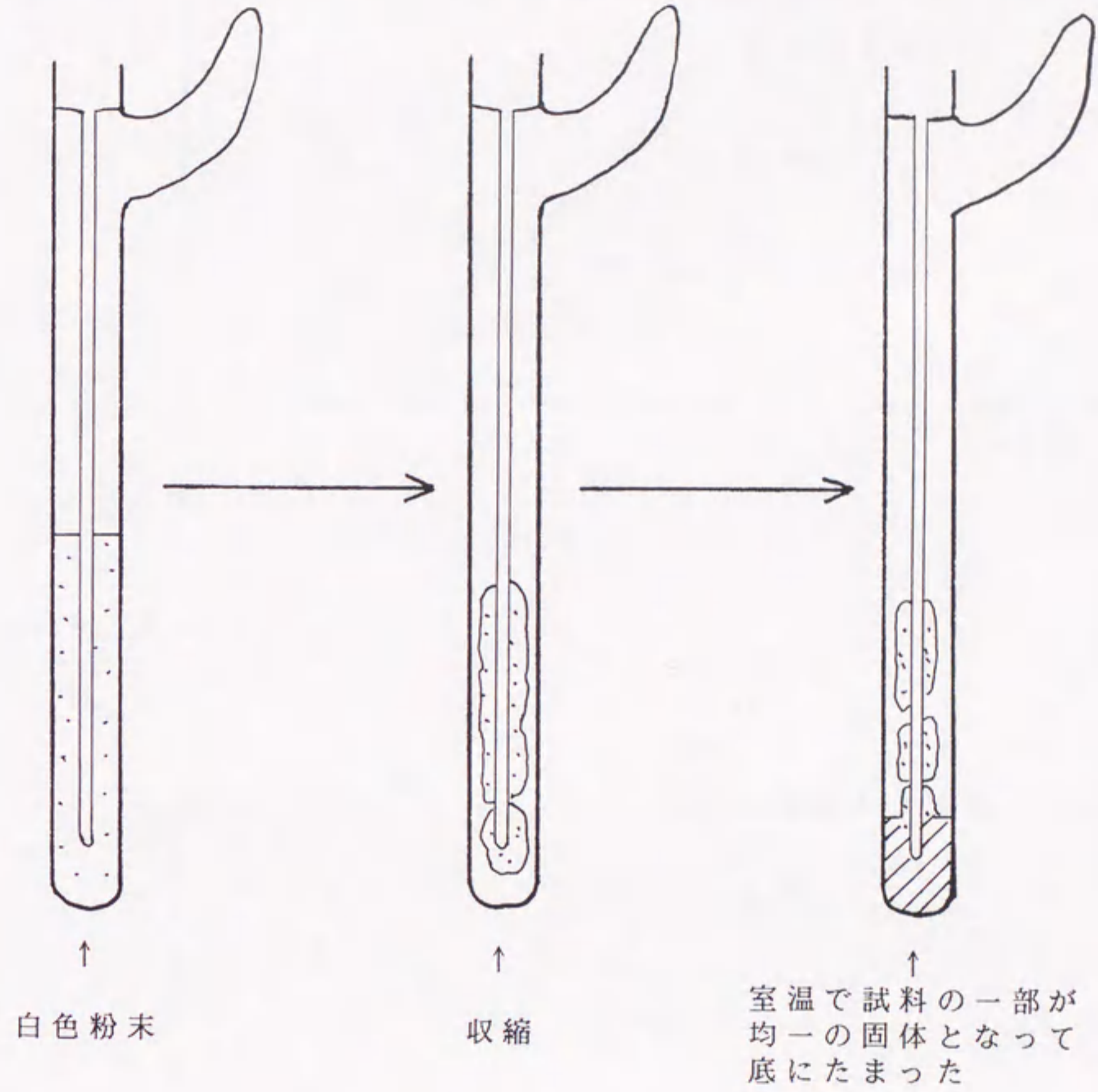
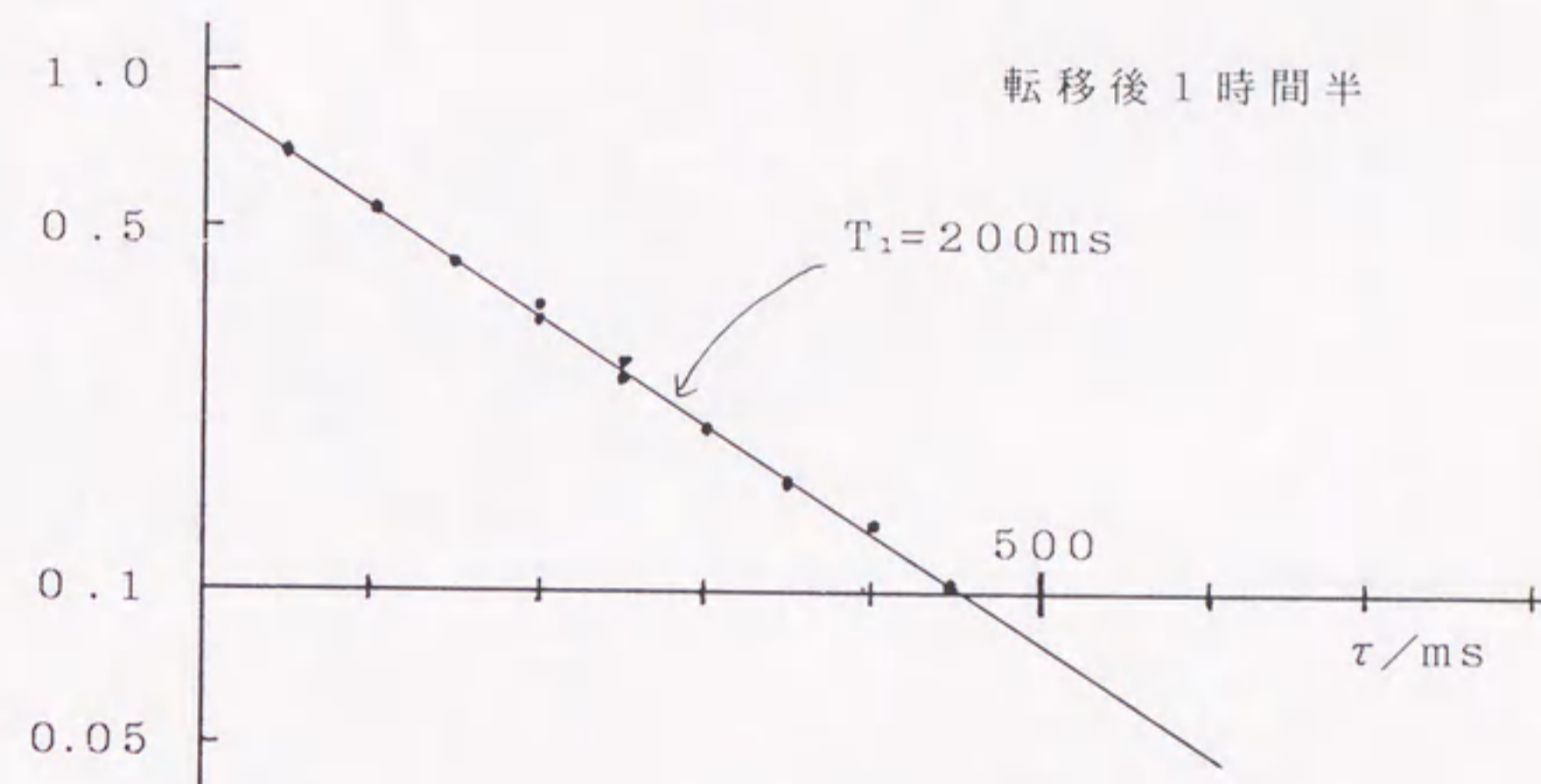


図43 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$ の示差熱分析(DTA)において、483K
の転移点(II相→I相)で温度の上昇下降を繰返した後の
試料の状態の変化

$$\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2 M_0}$$

2 M₀



$$\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2 M_0}$$

2 M₀

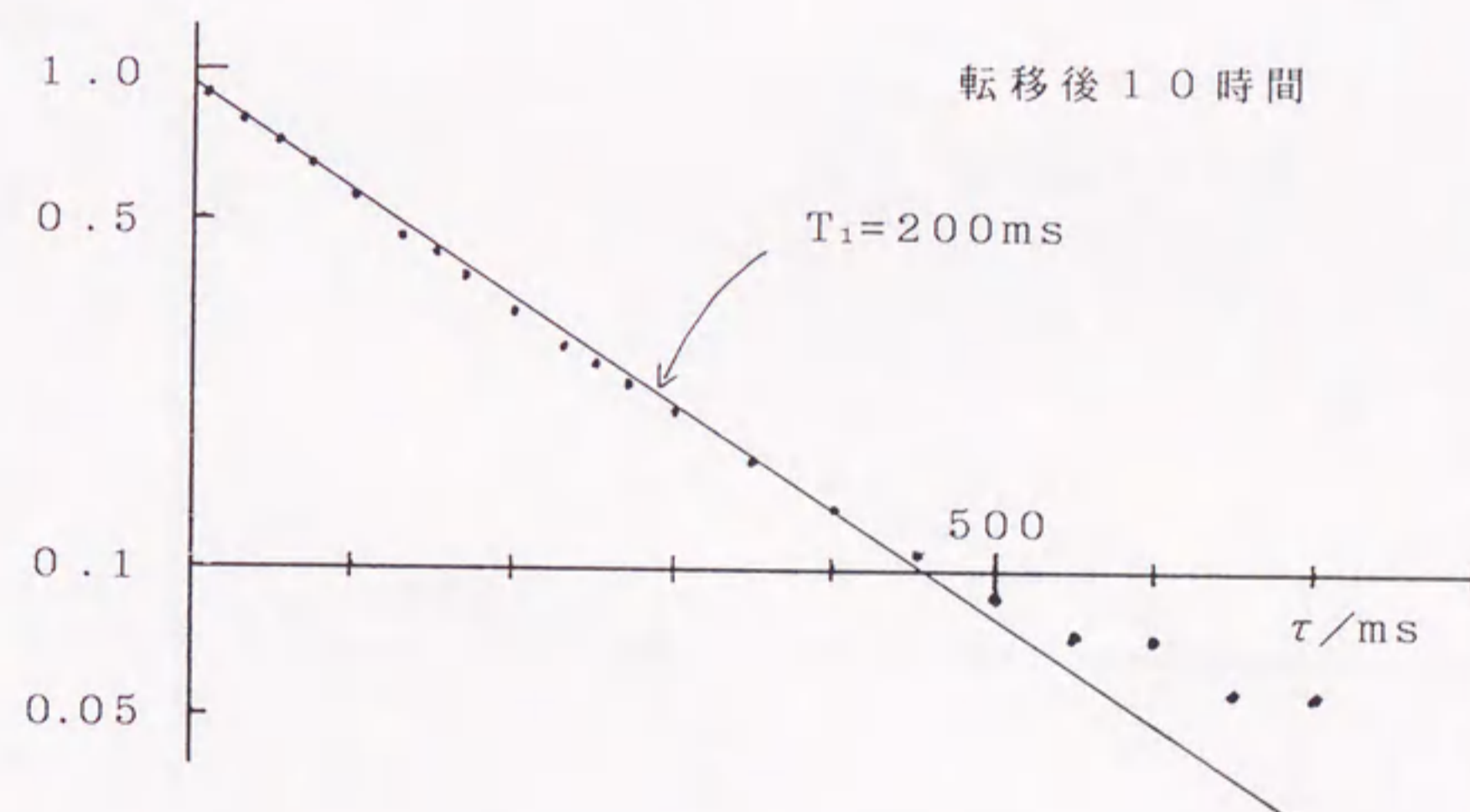
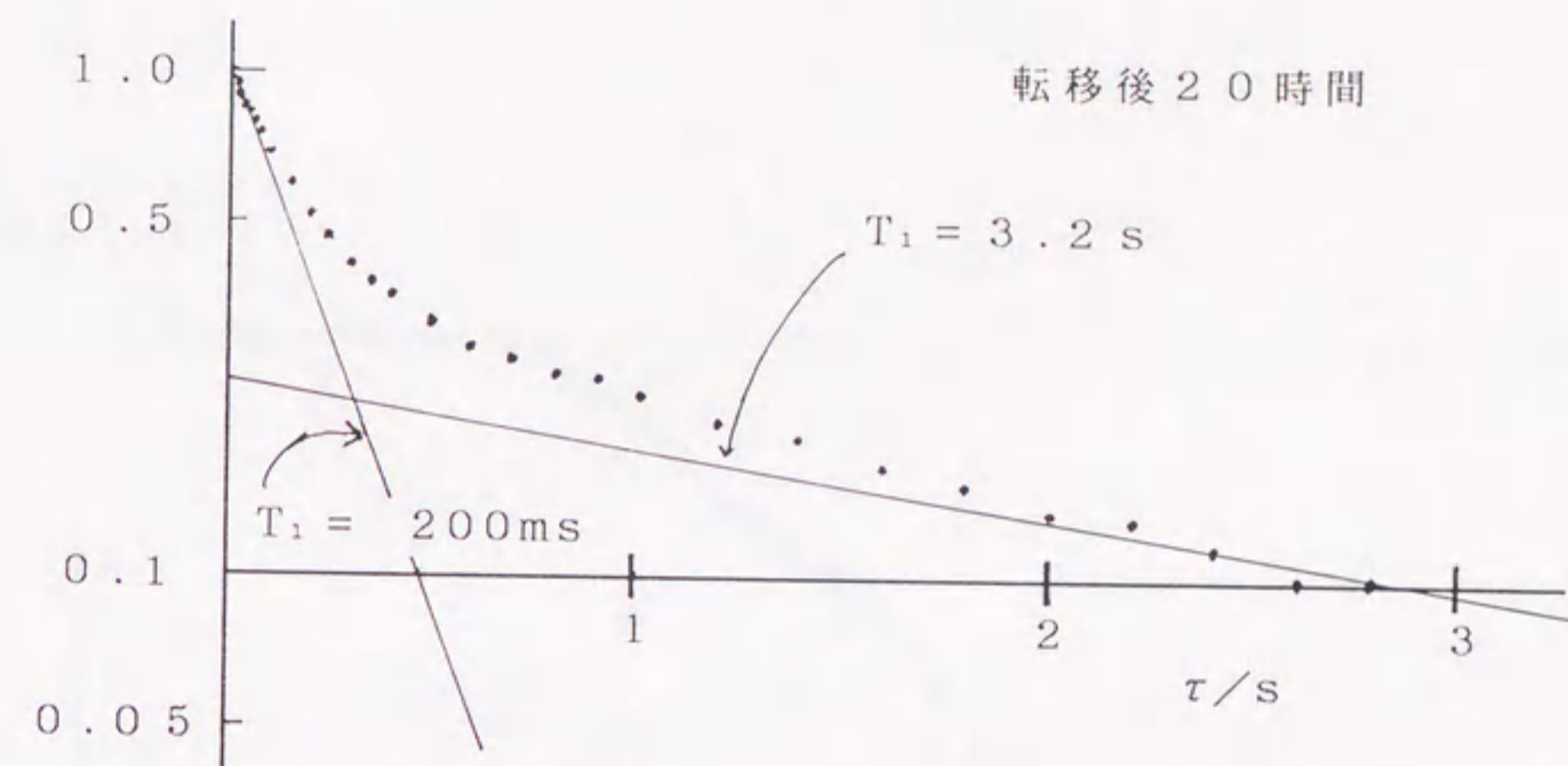


図 4 4 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$ を長時間 483K に保った後で測定した ^1H NMR の磁化の回復の時間変化 (I)
直線の勾配から得られる緩和時間 ($T_1 = 200\text{ms}$) は I 相の値を示す

M_0 : 熱平衡時の磁化の大きさ
 $M_z(\tau)$: τ 時間後の磁化の大きさ

$$\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2 M_0}$$

2 M₀



$$\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2 M_0}$$

2 M₀

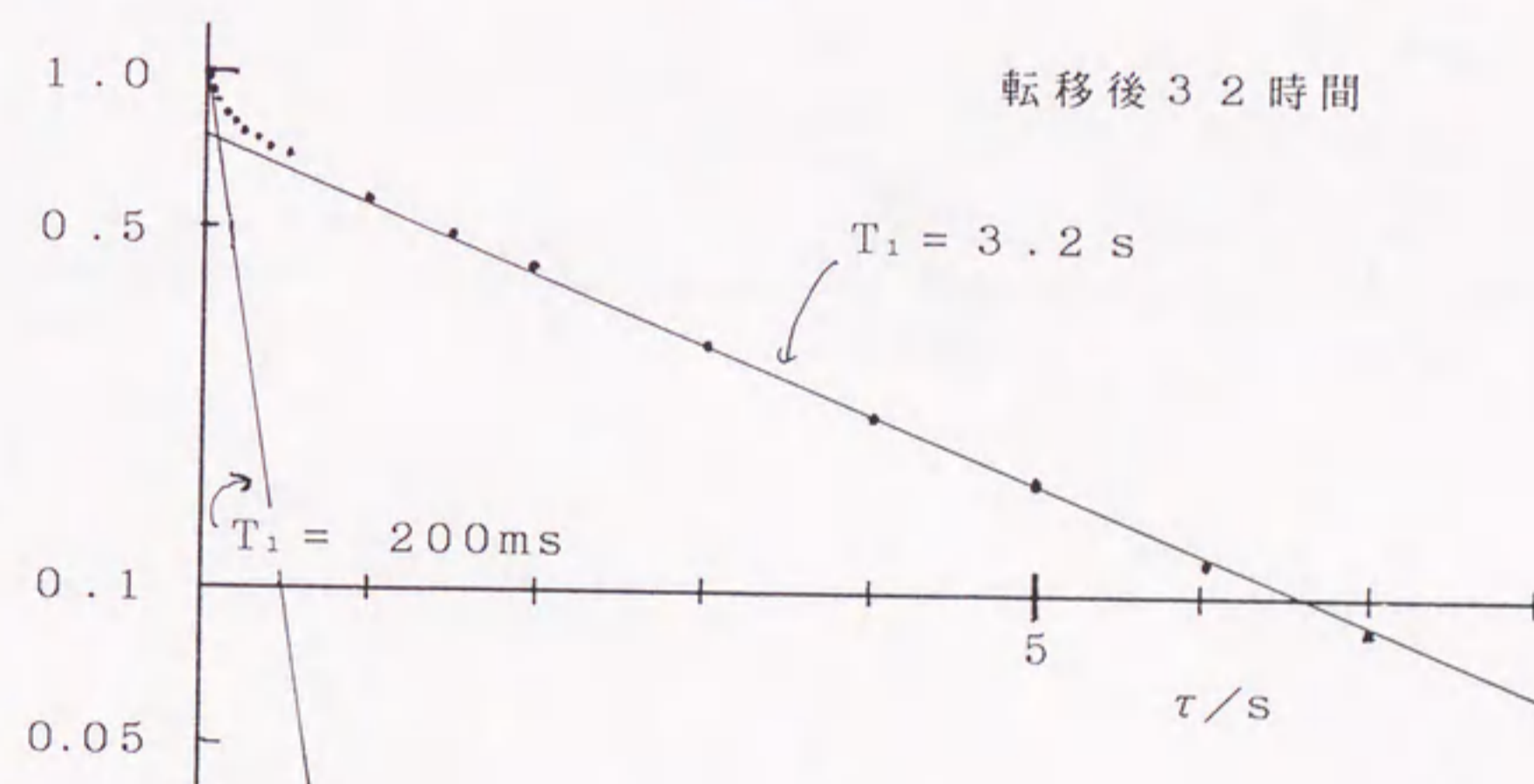


図 4 5 CH3NH3Br を長時間 483K に保った後で測定した ¹H NMR の磁化の回復の時間変化 (II)
直線の勾配 = 200ms , 3.2s は、それぞれ、
I 相, 液相での T₁ の値を与える

固相での ^1H 磁化
の割合 / %

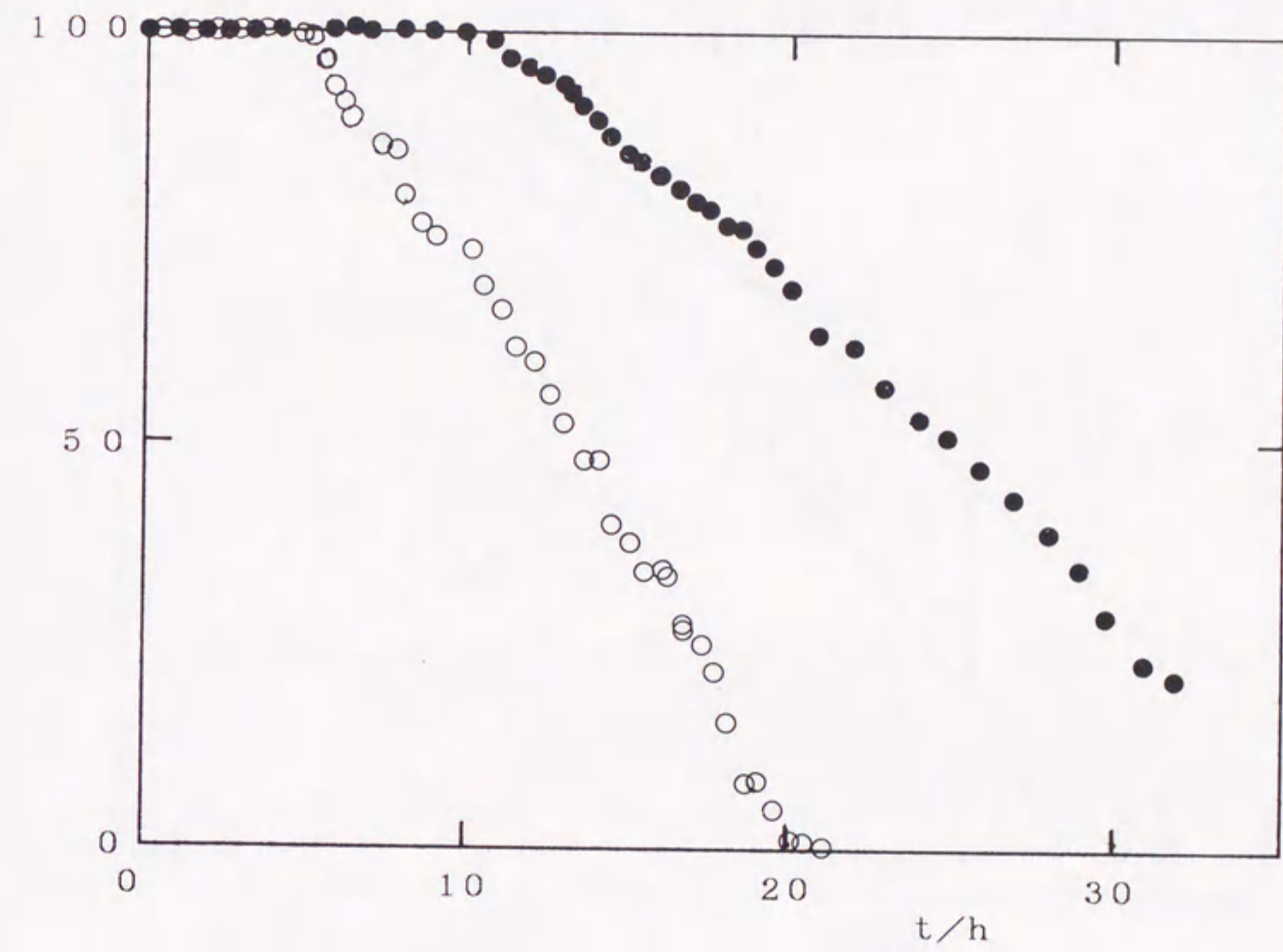


図 4 6 一定温度における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 中 ^1H 磁化の固体成分の割合の経時変化

● 483 K, ○ 490 K

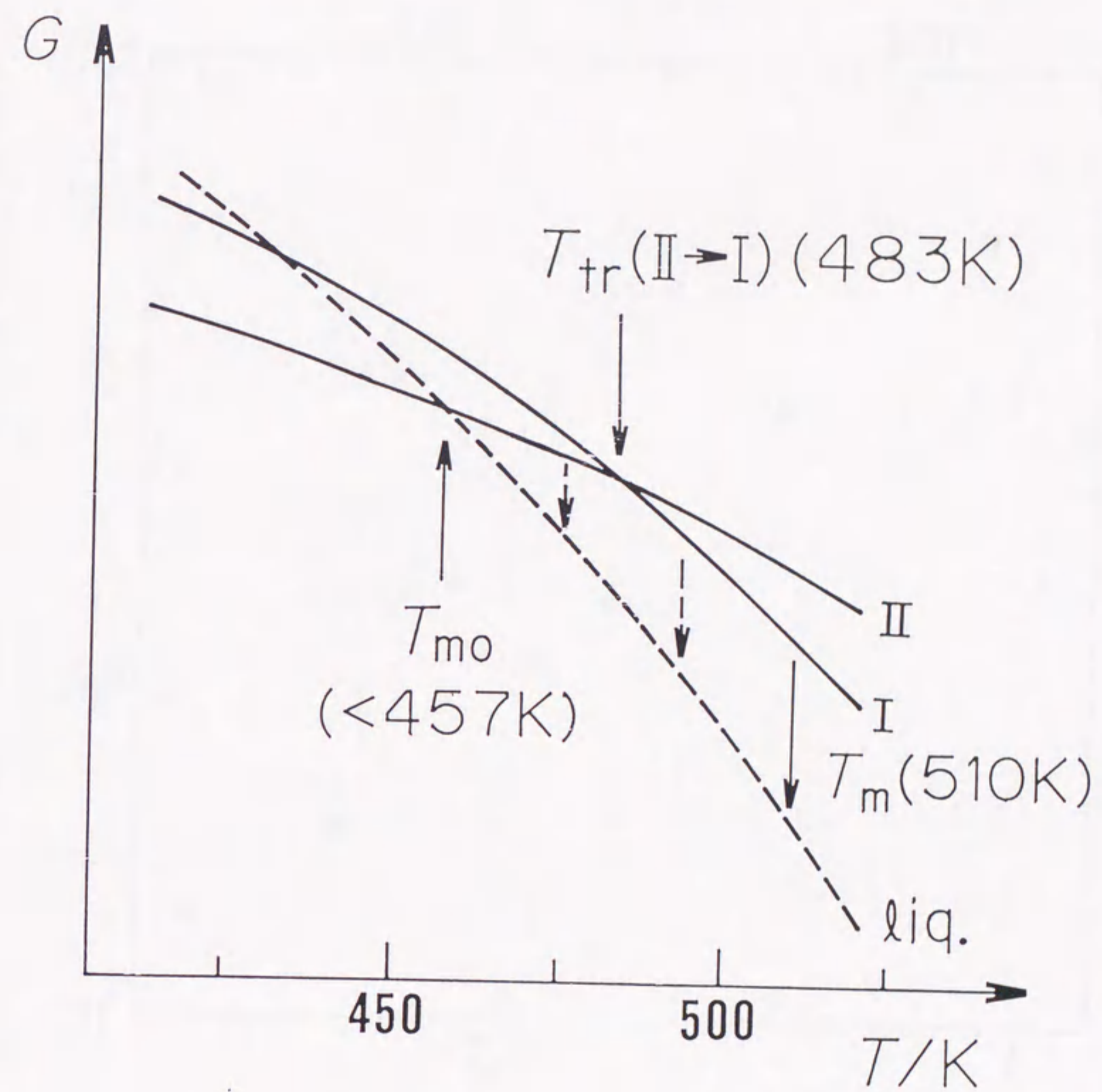


図 4 7 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ について予想される
 Gibbs 自由エネルギーの温度変化
 T_m : 融点, T_{mo} : 真の融点

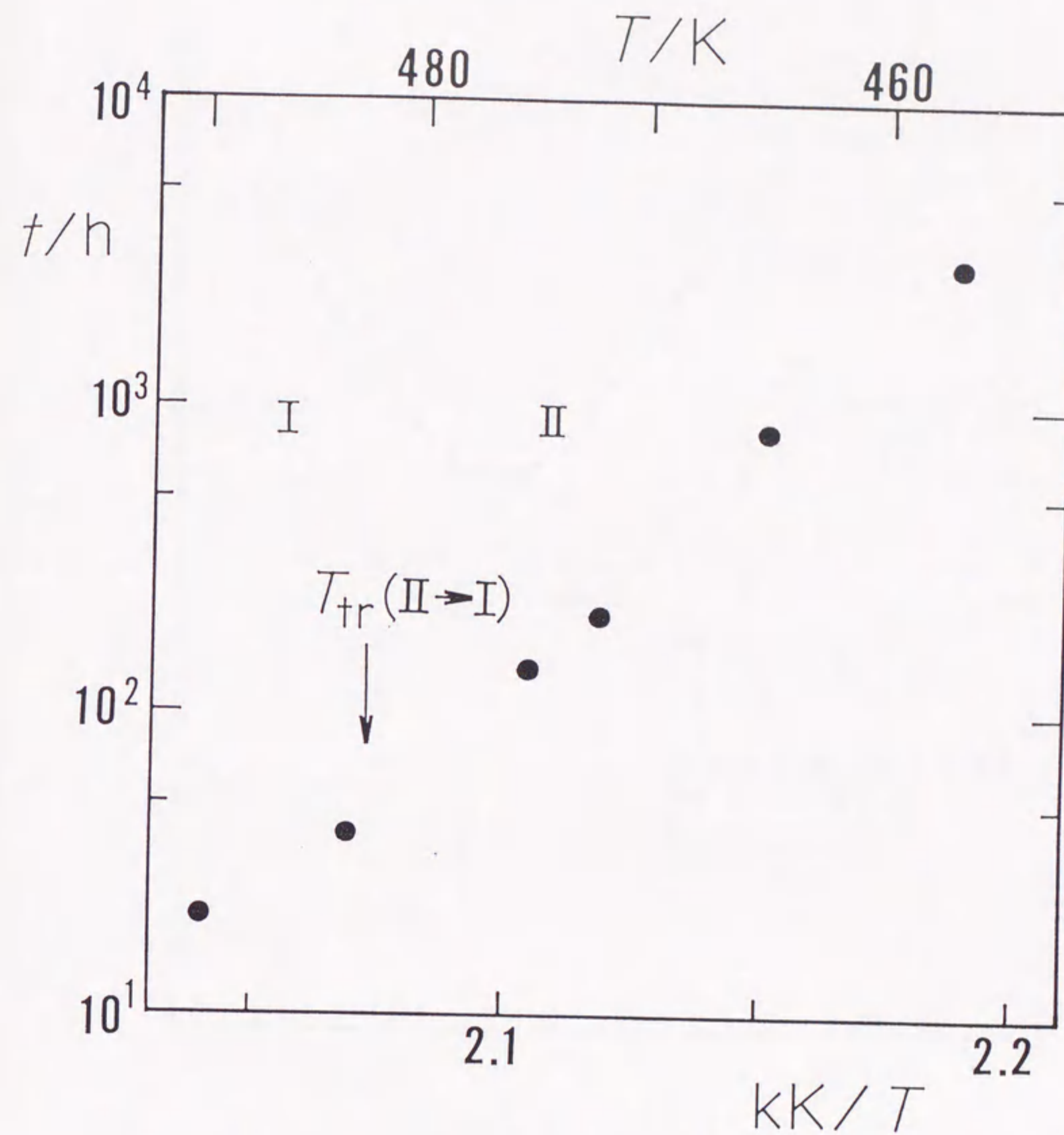


図48 一定温度に保たれた CH_3NH_2Br の
I相, II相における融解完結に要する時間

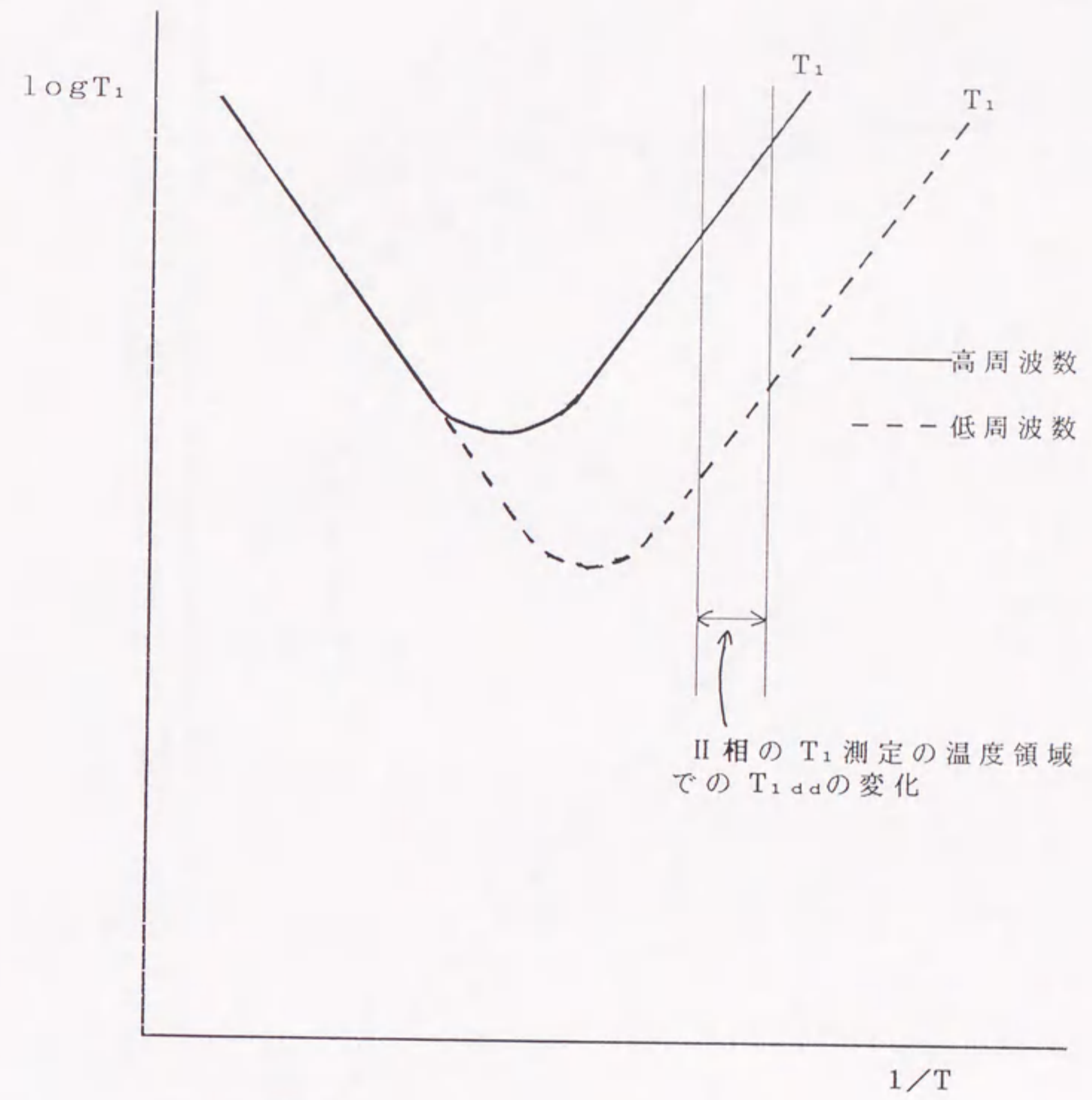


図 4 9 BPP 理論による T₁ の温度変化 (I)

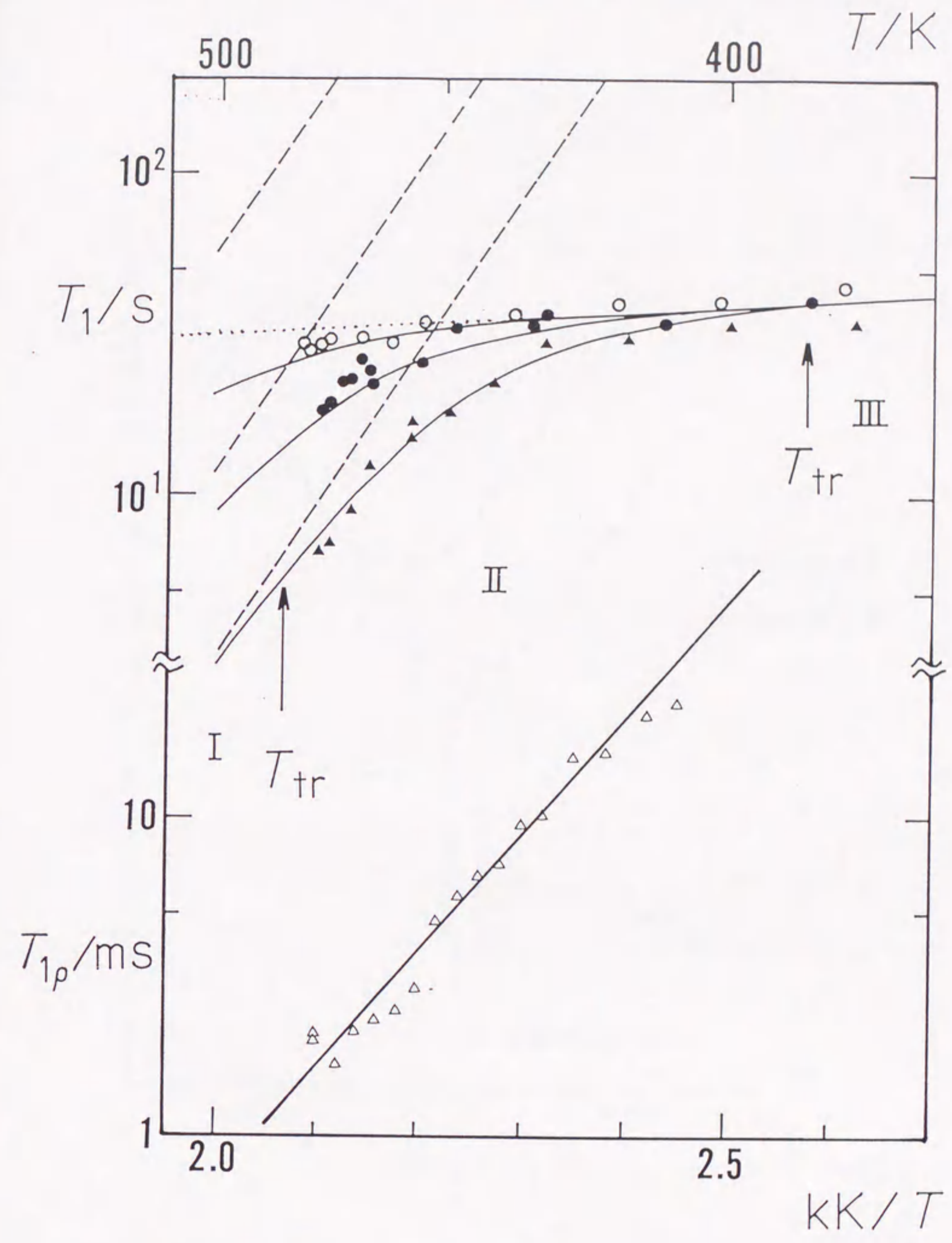


図50 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のII相における T_1 の分離および $T_{1\rho}$ の傾き
 - - - - - T_{1dd} ($E_a = 90 \text{ kJ mol}^{-1}$)
 T_{1sr} ($E_a = 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$)
 (曲線) $T_{1dd}^{-1} + T_{1sr}^{-1}$
 (直線) $T_{1\rho}$ ($E_a = 70 \text{ kJ mol}^{-1}$)
 (T_1 および $T_{1\rho}$ の記号は図37に同じ)

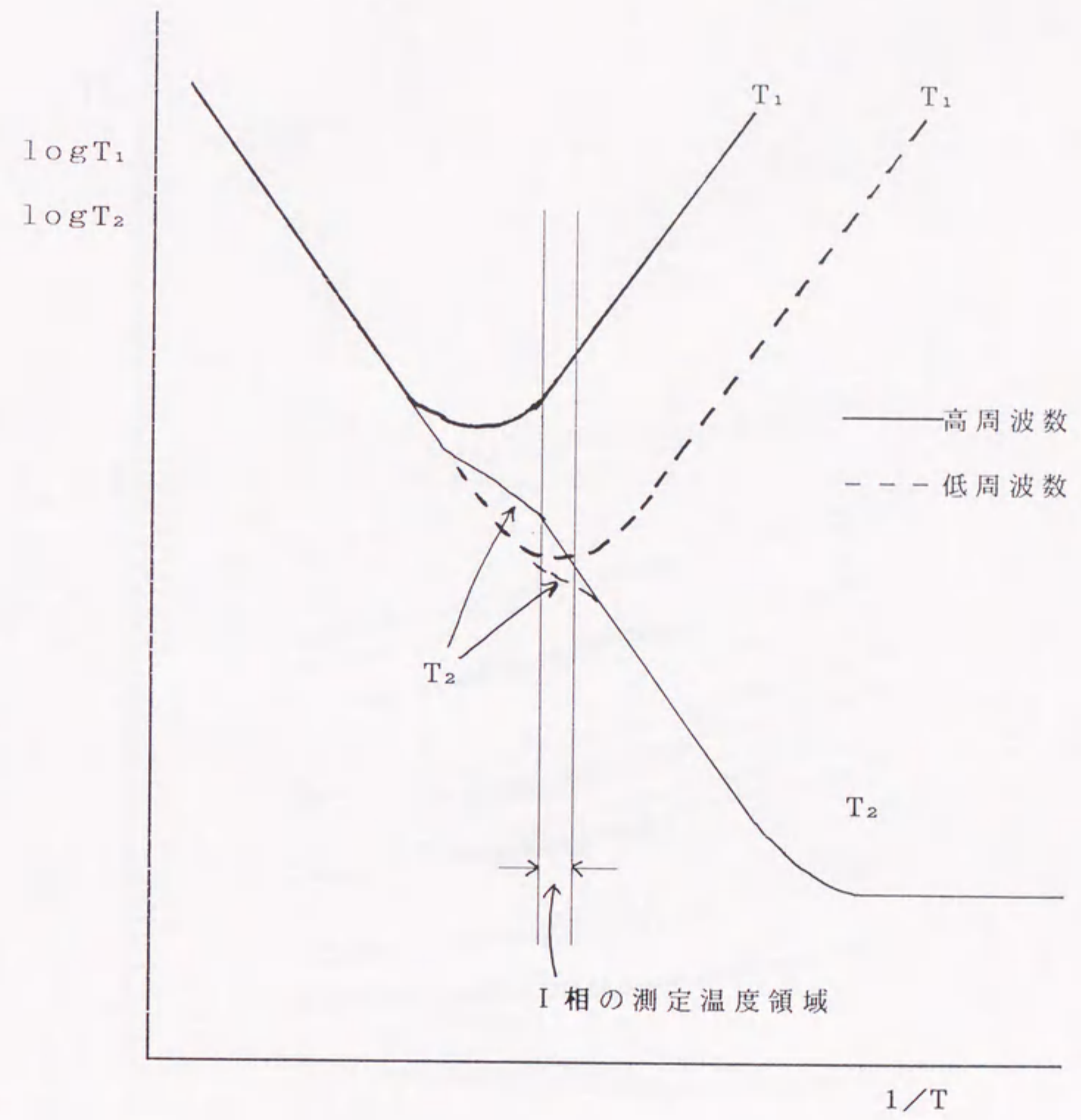


図51 BPP理論による T₁ および T₂ の温度変化 (II)

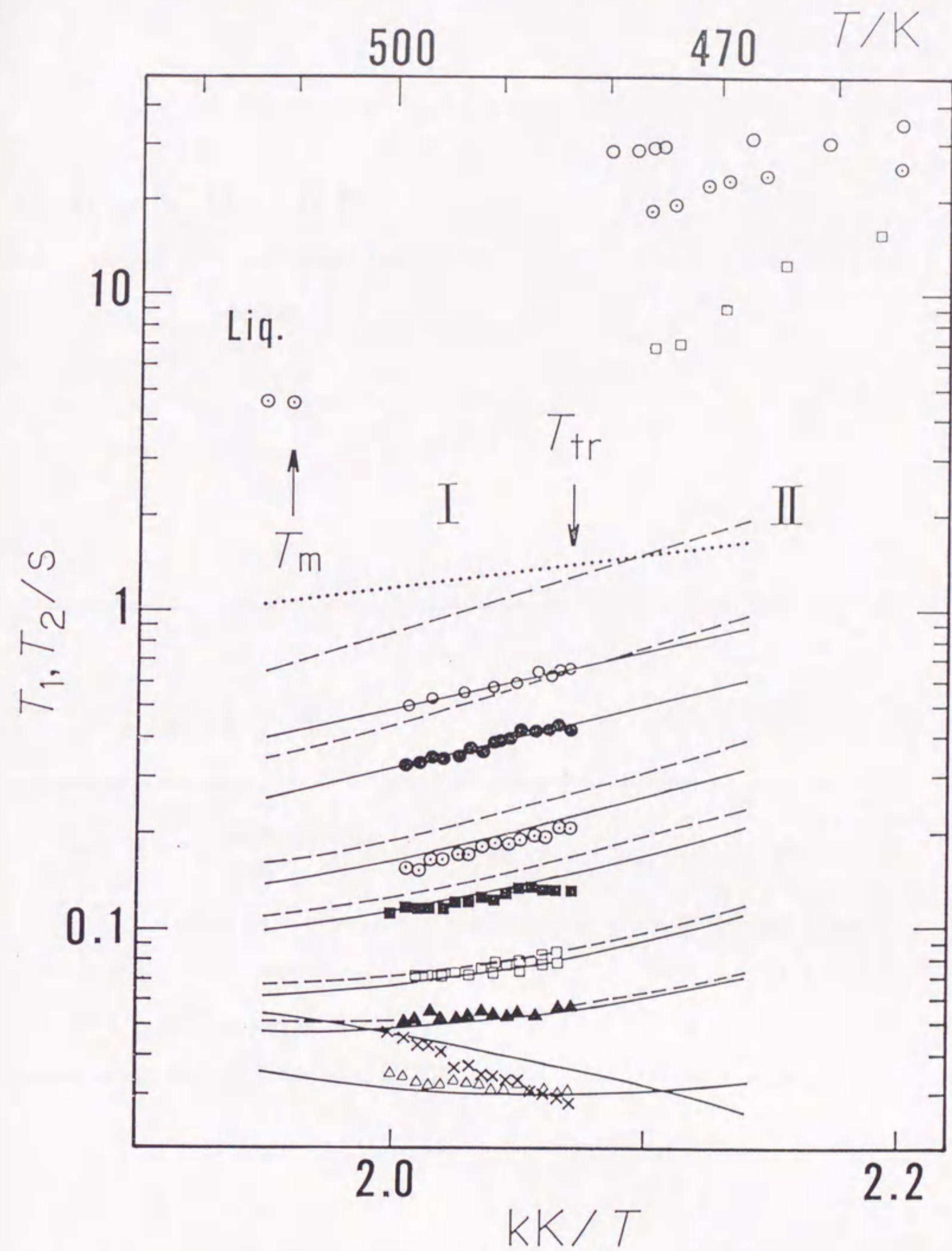


図52 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のI相において測定された T_1 , T_2 , および最小二乗法によって最適化された理論曲線
 --- T_{1d} ($E_{ad} = 51 \text{ kJ mol}^{-1}$)
 T_{1i} ($E_{ai} = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$)
 ——— $T_{1d}^{-1} + T_{1i}^{-1}$
 (T_1 および T_2 の記号は図38に同じ)

CH₃NH₃Br

T / K	転移の種類	ΔH / kJ mol ⁻¹	ΔS / J K ⁻¹ mol ⁻¹
390	III → II	1.2	3.1
479	II → I	3.5	7.2
513	I → 液相	7.8	15

CH₃NH₃I

T / K	転移の種類	ΔH / kJ mol ⁻¹	ΔS / J K ⁻¹ mol ⁻¹
414	α' → ε	6.1	15
515	ε → 液相	~ 7	~ 14

表4 CH₃NH₃Br と CH₃NH₃I¹⁷⁾ の相転移の
エンタルピー変化 (ΔH) およびエントロピー変化 (ΔS)

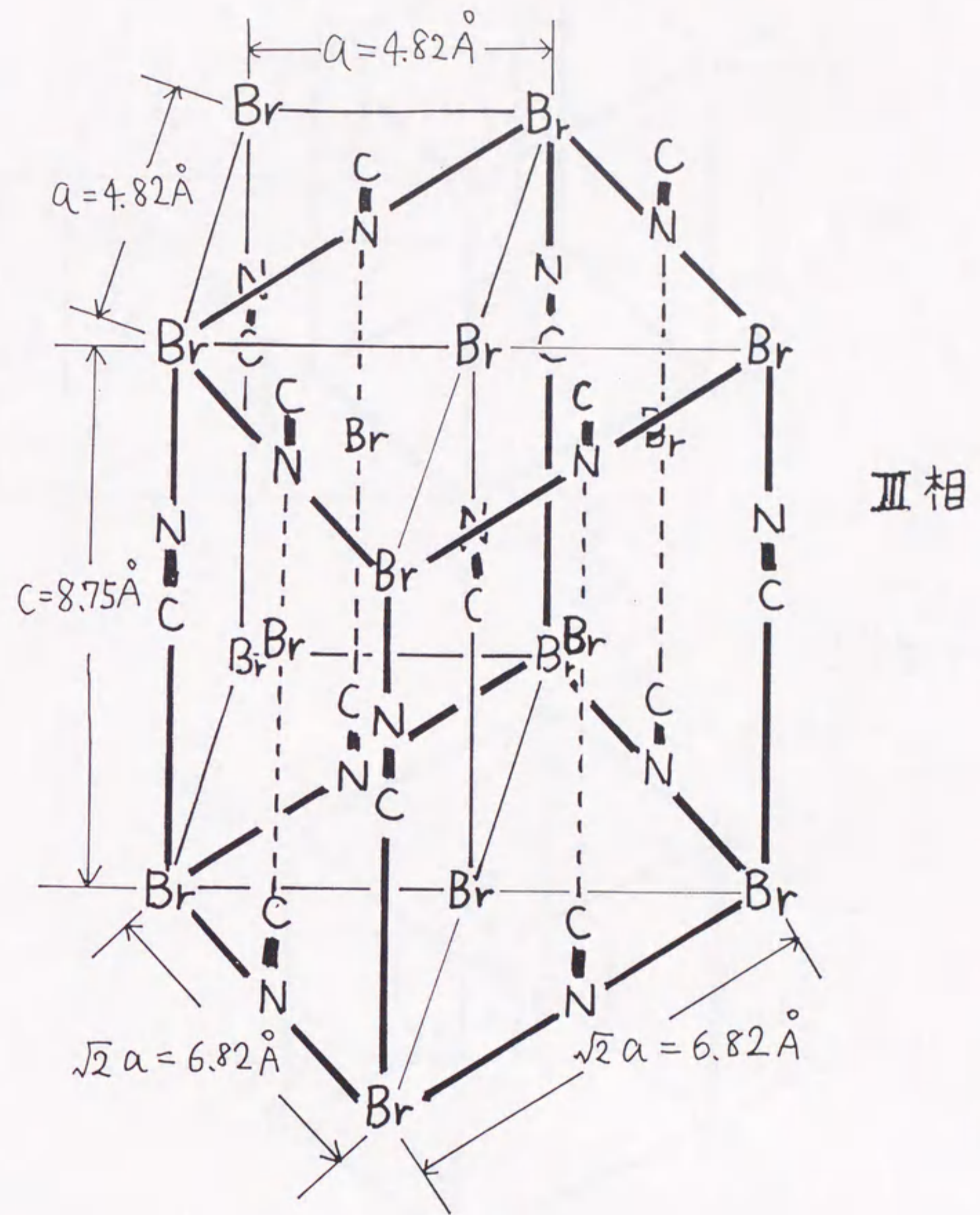


図 5 3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ のⅢ相 (図 1 の α' 相) の単位格子 [—] (正方晶系, $P4/nmm$, $Z = 2$) と岩塩型構造の単位格子 — [] ($Fm3m$, $Z = 4$) の比較

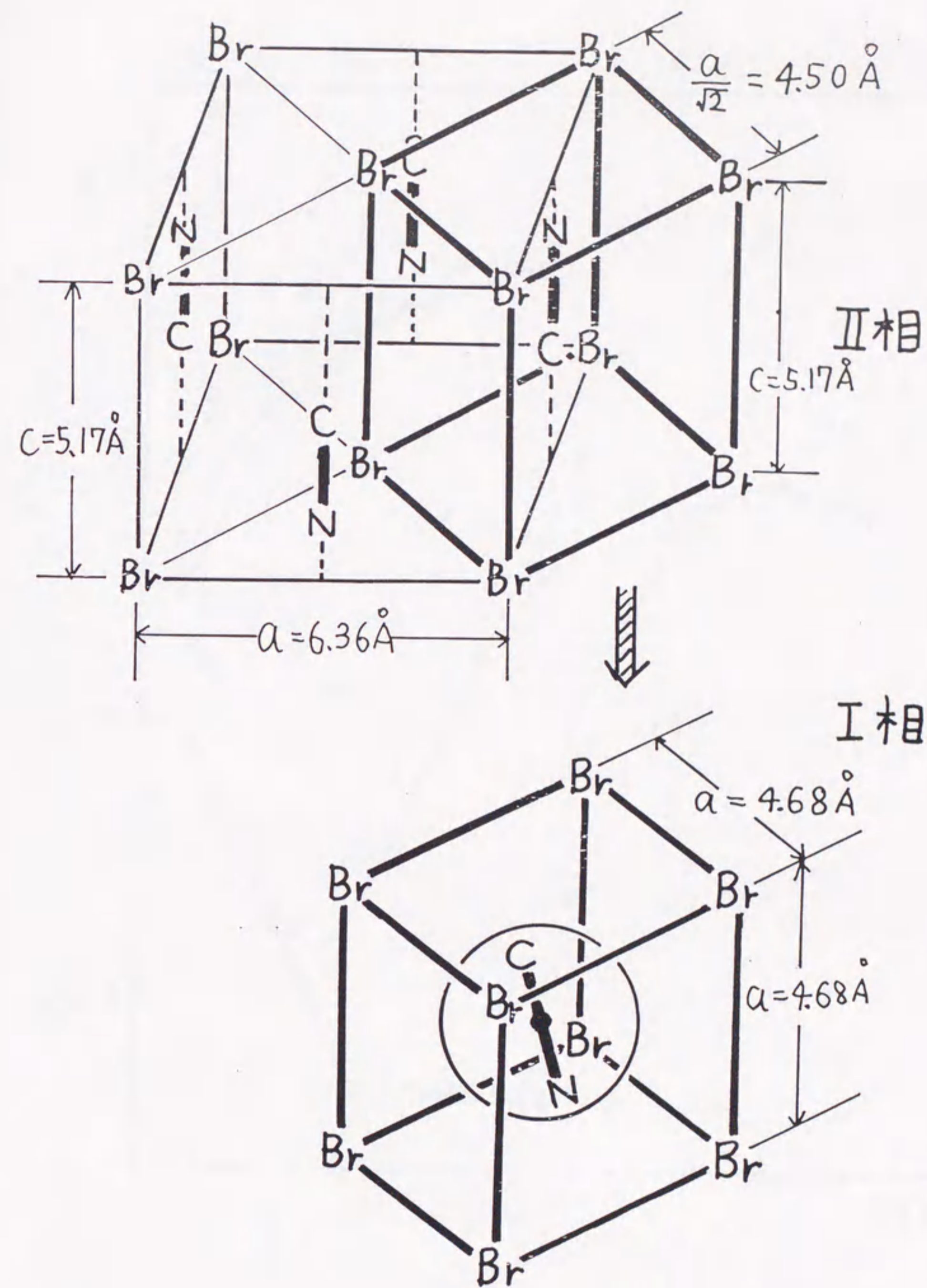


図54 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ の
 II相 (図1の α 相, 正方晶系, $P4/nmm$, $Z=2$) と
 I相 (塩化セシウム型構造, 立方晶系 $Pm\bar{3}m$, $Z=1$) の比較
 I相における CH_3NH_3^+ イオンの配向は等方的に乱れている

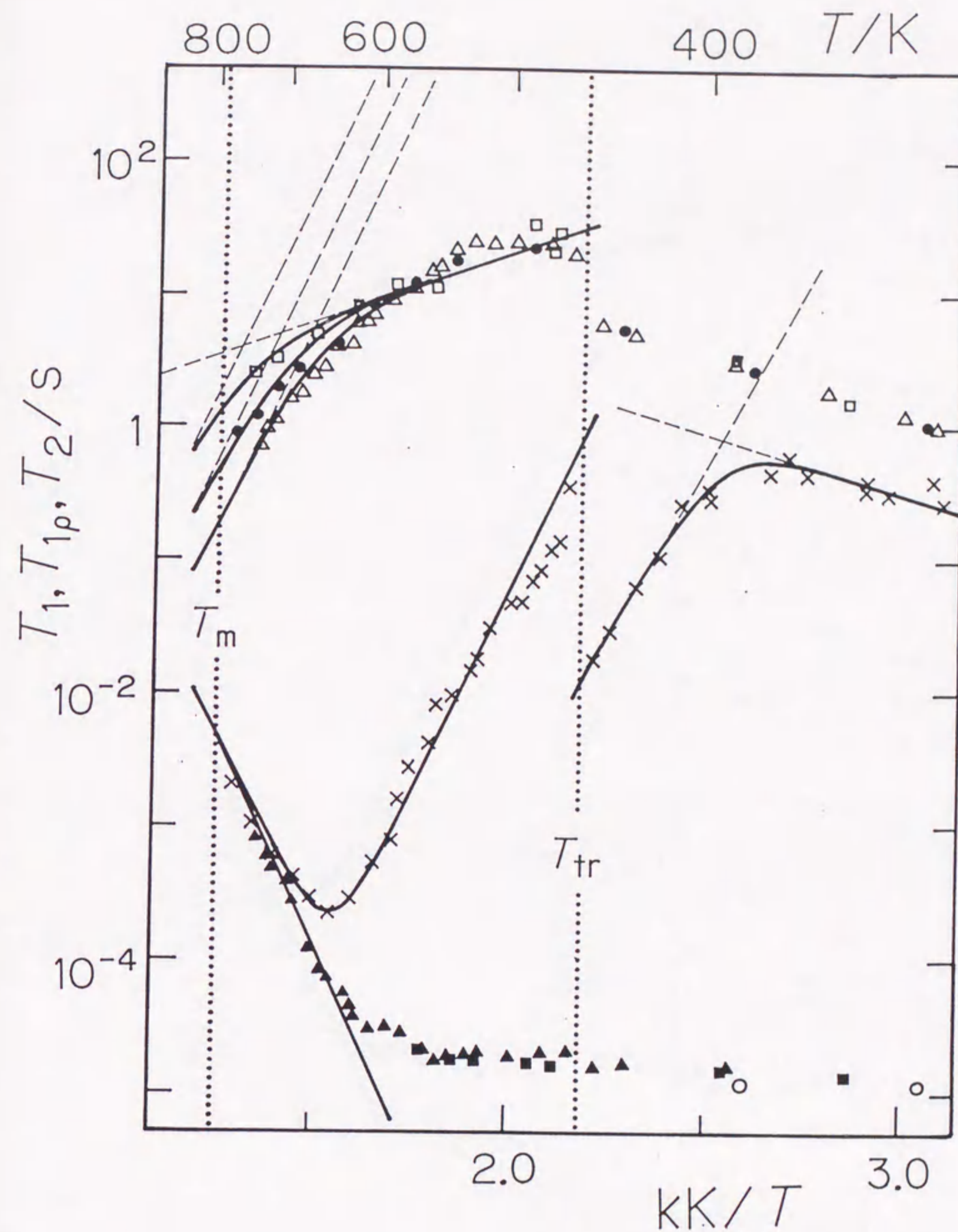


図 5 5 NH_4Cl の I 相, II 相における $T_1, T_{1\rho}, T_2$ の測定値
 および、最適化した理論曲線
 — $T_{1\text{diff}}^{-1} + T_{1\text{sr}}^{-1}$, $T_{1\rho}$, または T_2
 - - - $T_{1\text{diff}}$ または $T_{1\text{sr}}$
 ($T_1, T_{1\rho}$ および T_2 の記号は図 4 1 に同じ)

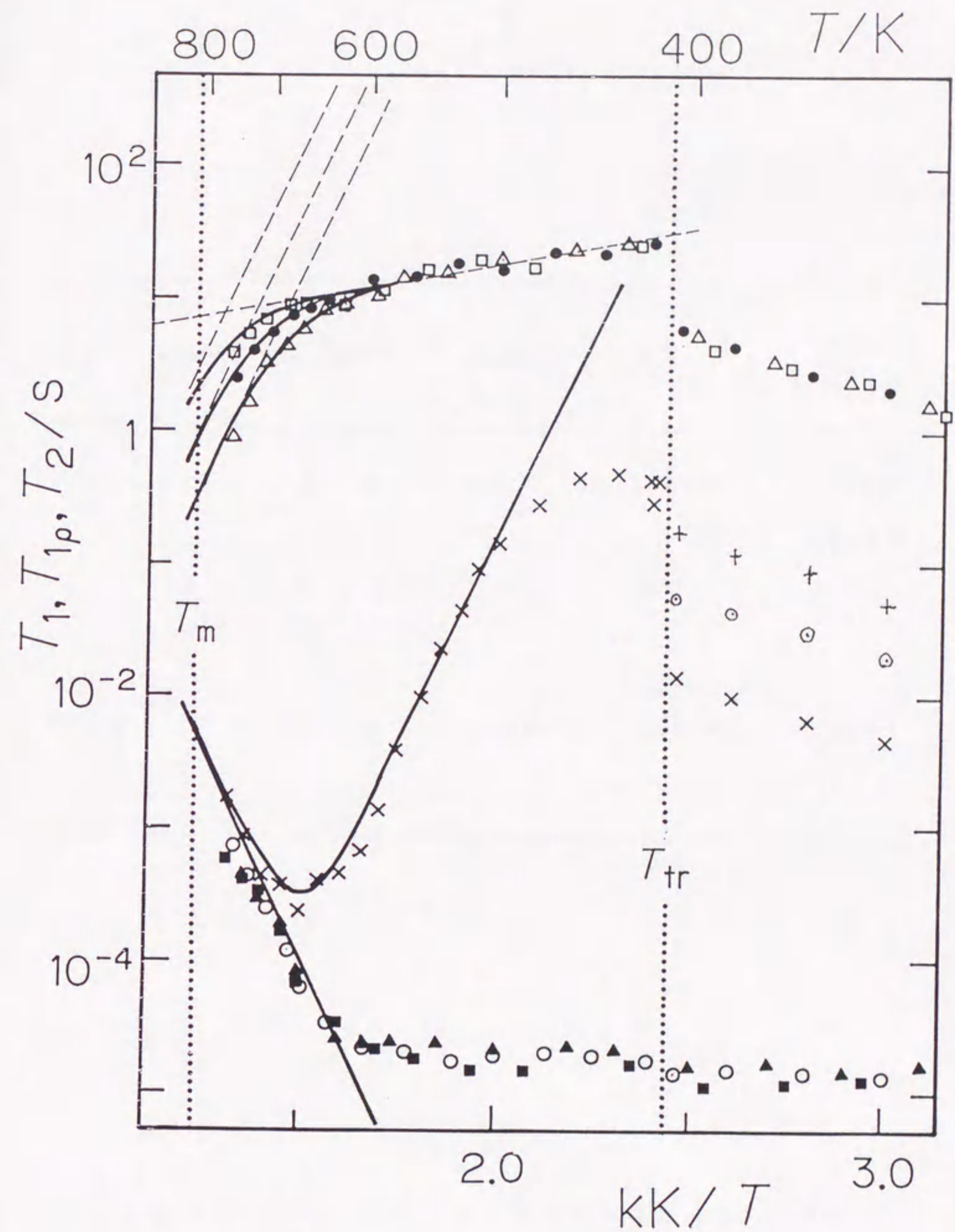


図 5 6 NH_4Br の I 相, II 相における T_1 , $T_{1\rho}$, T_2 の測定値
 および、最適化した理論曲線
 — $T_{1\text{diff}}^{-1} + T_{1\text{sr}}^{-1}$, $T_{1\rho}$, または T_2
 - - - $T_{1\text{diff}}$ または $T_{1\text{sr}}$
 (T_1 , $T_{1\rho}$ および T_2 の記号は図 4 2 に同じ)



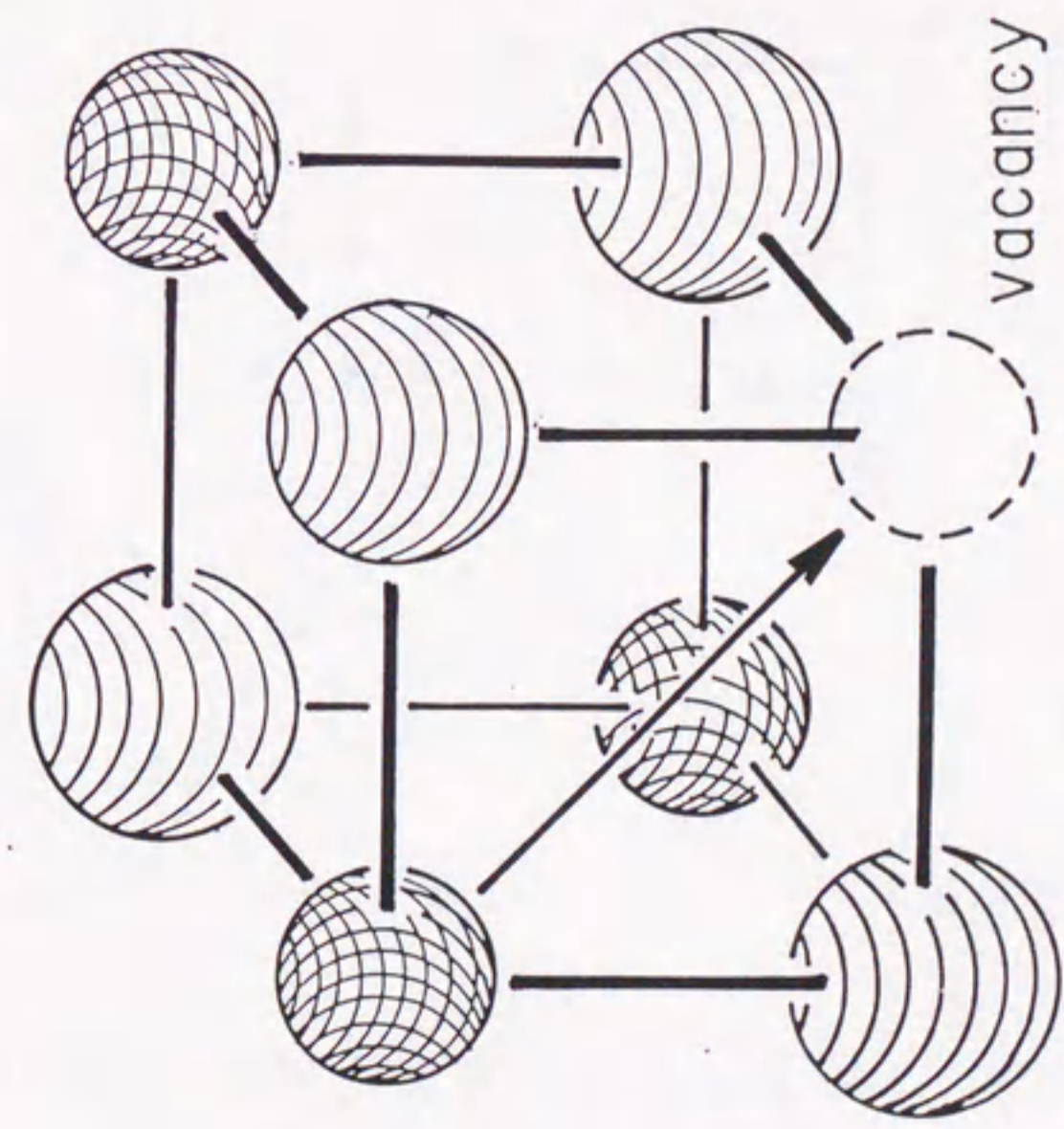
化合物	結晶相	E_{ad}/kJmol^{-1}	E_{ar}/kJmol^{-1}	τ_{d0}/s	$\tau_d(T_m)/\text{s}$ [$\tau_d(T_{tr})/\text{s}$]
NH ₄ Cl	I	120±10	20±6	2.0×10 ⁻¹⁵	1.6×10 ⁻⁷ [1.1×10 ⁻¹]
	II	100±10 (72±8)	17±2		
NH ₄ Br	I	120±10	10±3	3.6×10 ⁻¹⁵	1.8×10 ⁻⁷ [6.4]

表5 NH₄Cl と NH₄Br の I 相と II 相における NH₄⁺ イオンの
 拡散および等方的回転に対する活性化エネルギー (E_{ad} , E_{ar}),
 温度無限大における拡散の相関時間 (τ_{d0}),
 融点および相転移点における拡散の相関時間 ($\tau_d(T_m)$, $\tau_d(T_{tr})$)

(a)

Cl^-

NH_4^+



$$\left| \frac{a}{2} = 3.27 \text{ \AA} \right|$$

(b)

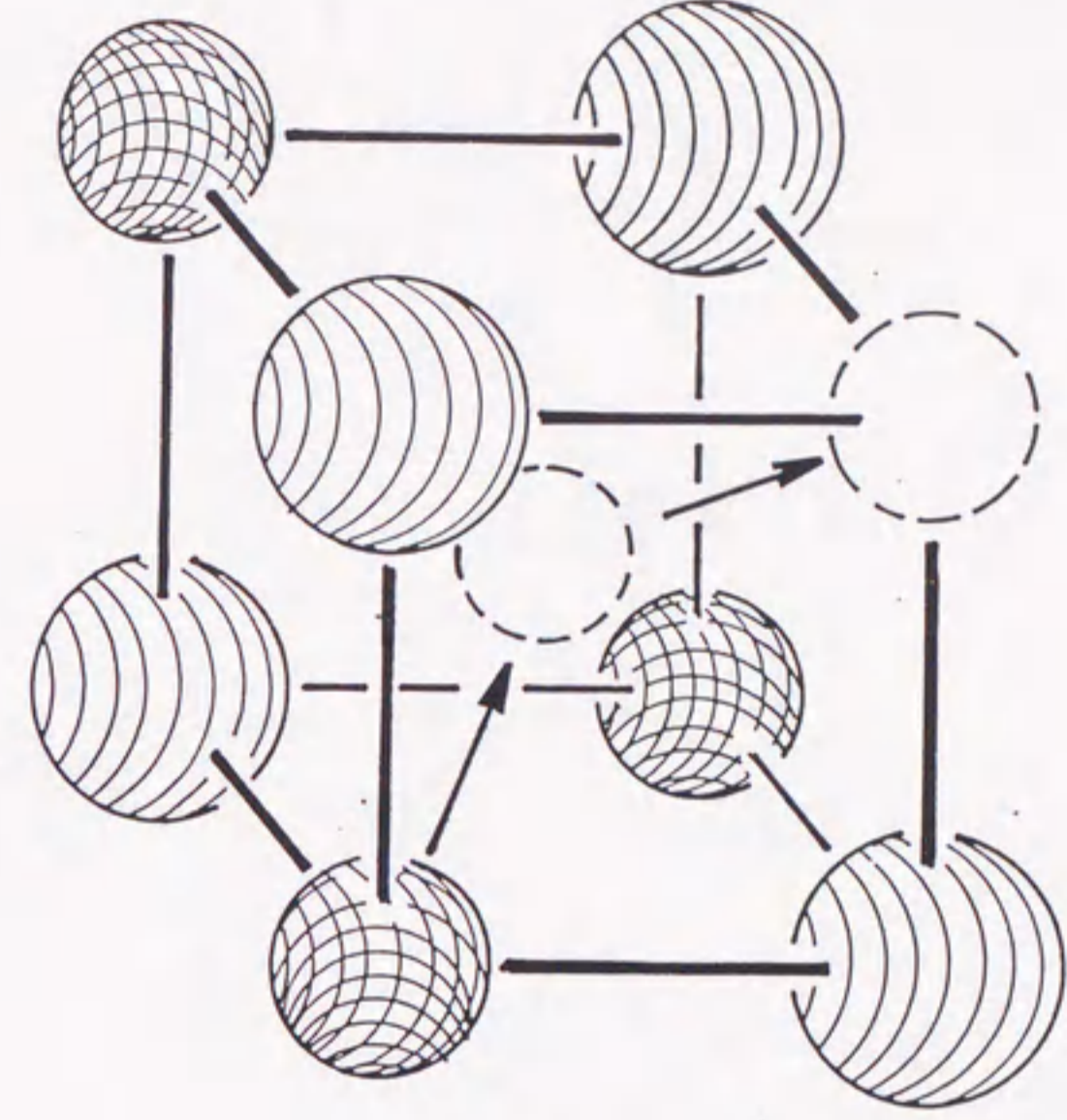
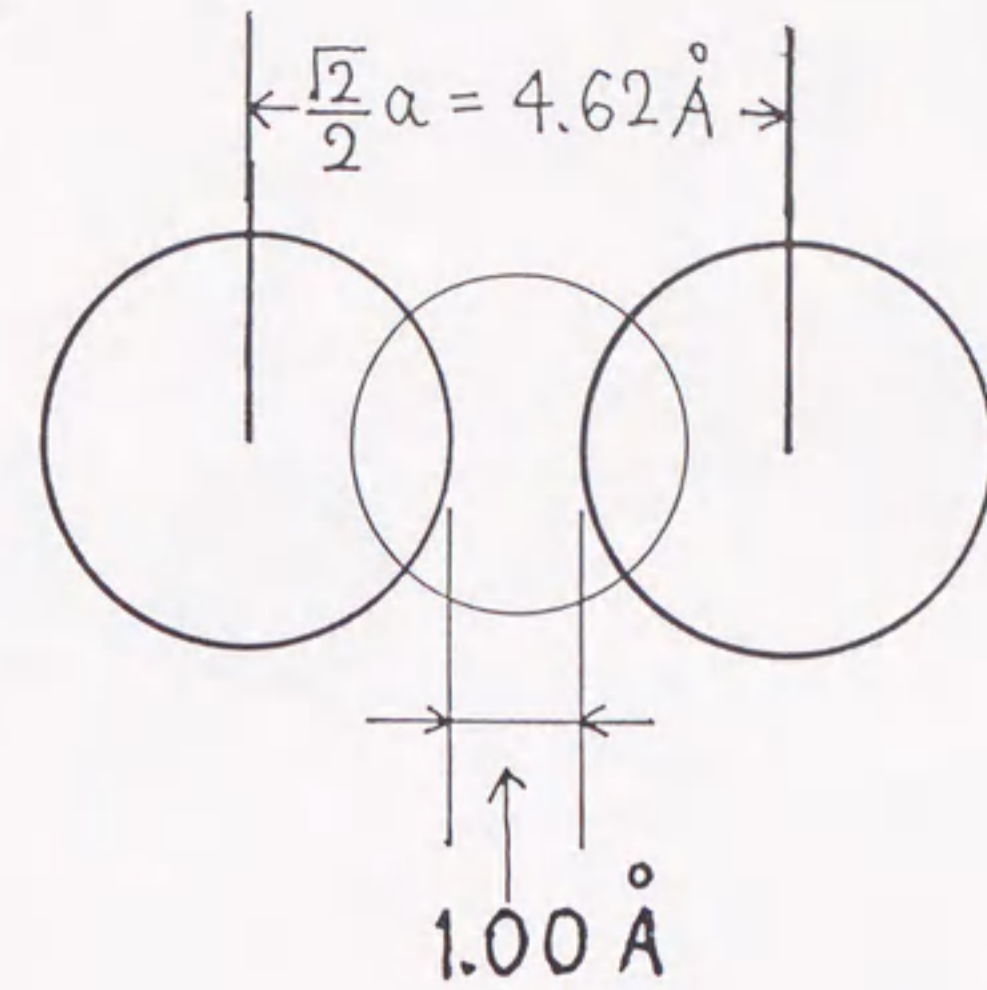


図57 I相 (NaCl型立方構造)における NH_4^+ イオンの拡散機構

(a) 直接過程

(b) 間接過程

(a)



(b)

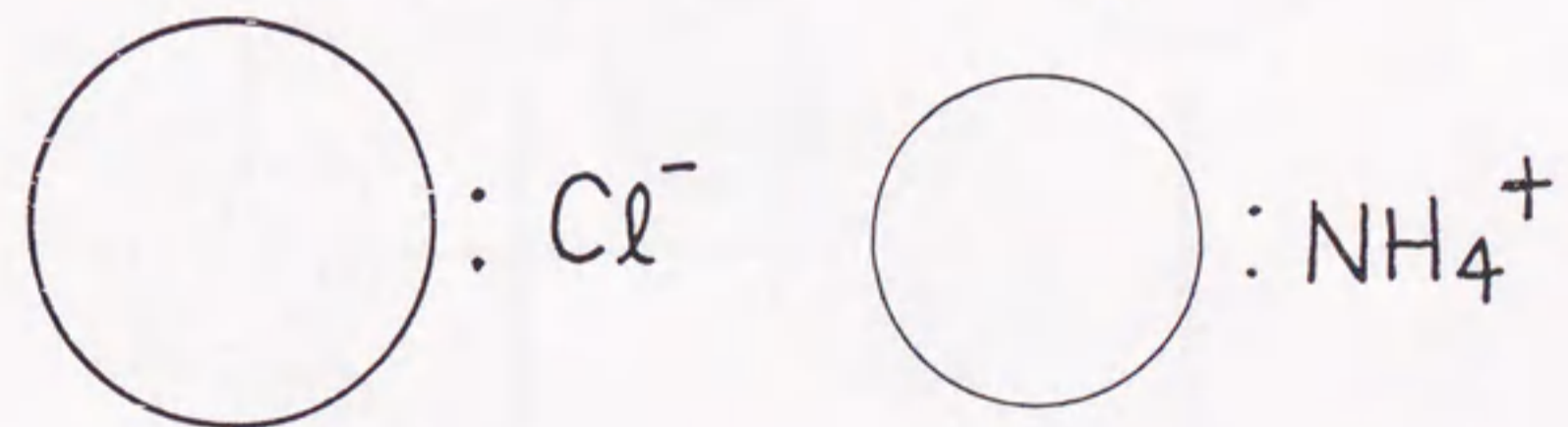
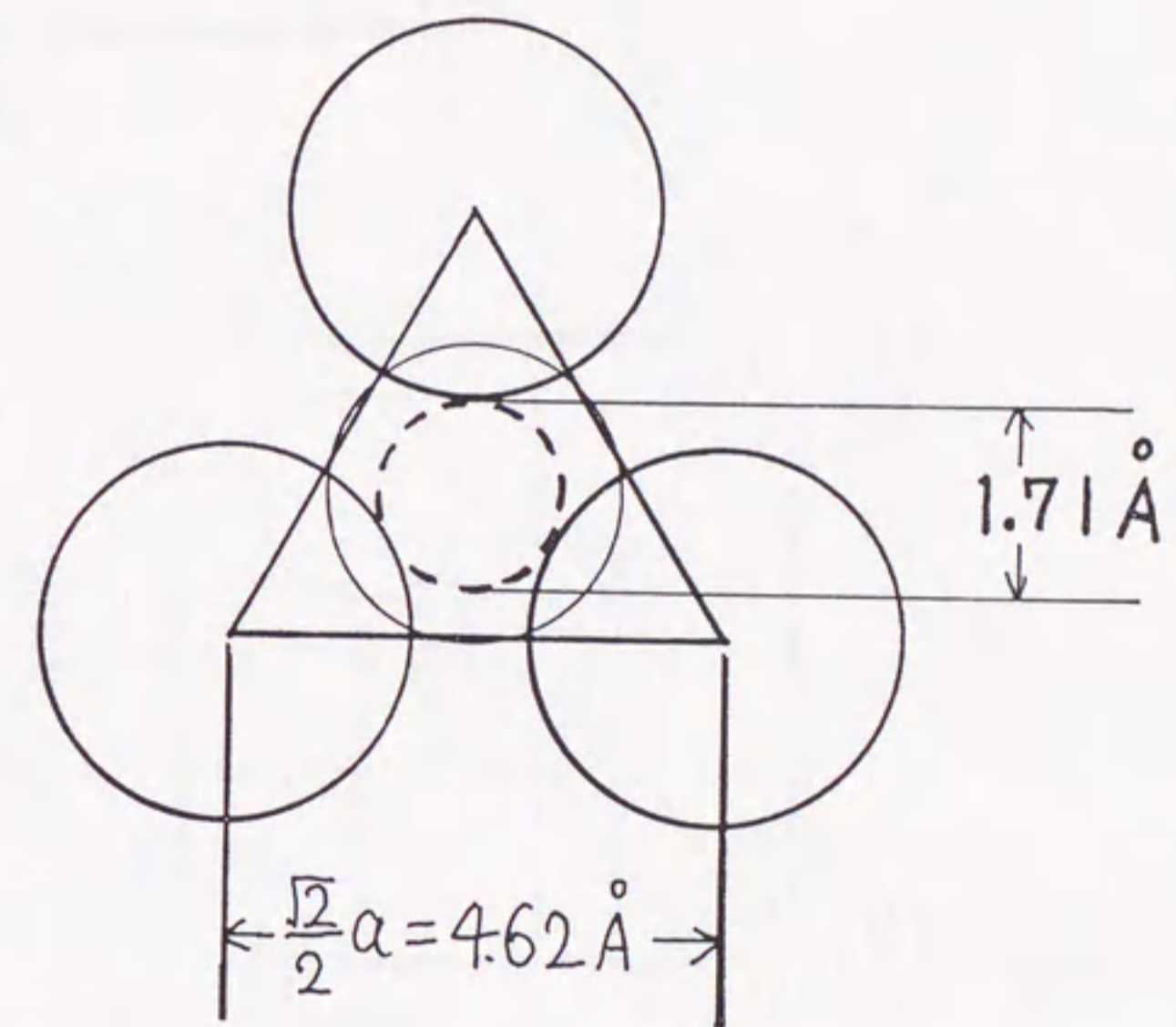


図58 I相 (NaCl型立方構造)における NH_4^+ イオンの通り抜ける隙間

(a) 直接過程 (1 1 0) 方向から見た図
(b) 間接過程 (1 1 1) 方向から見た図

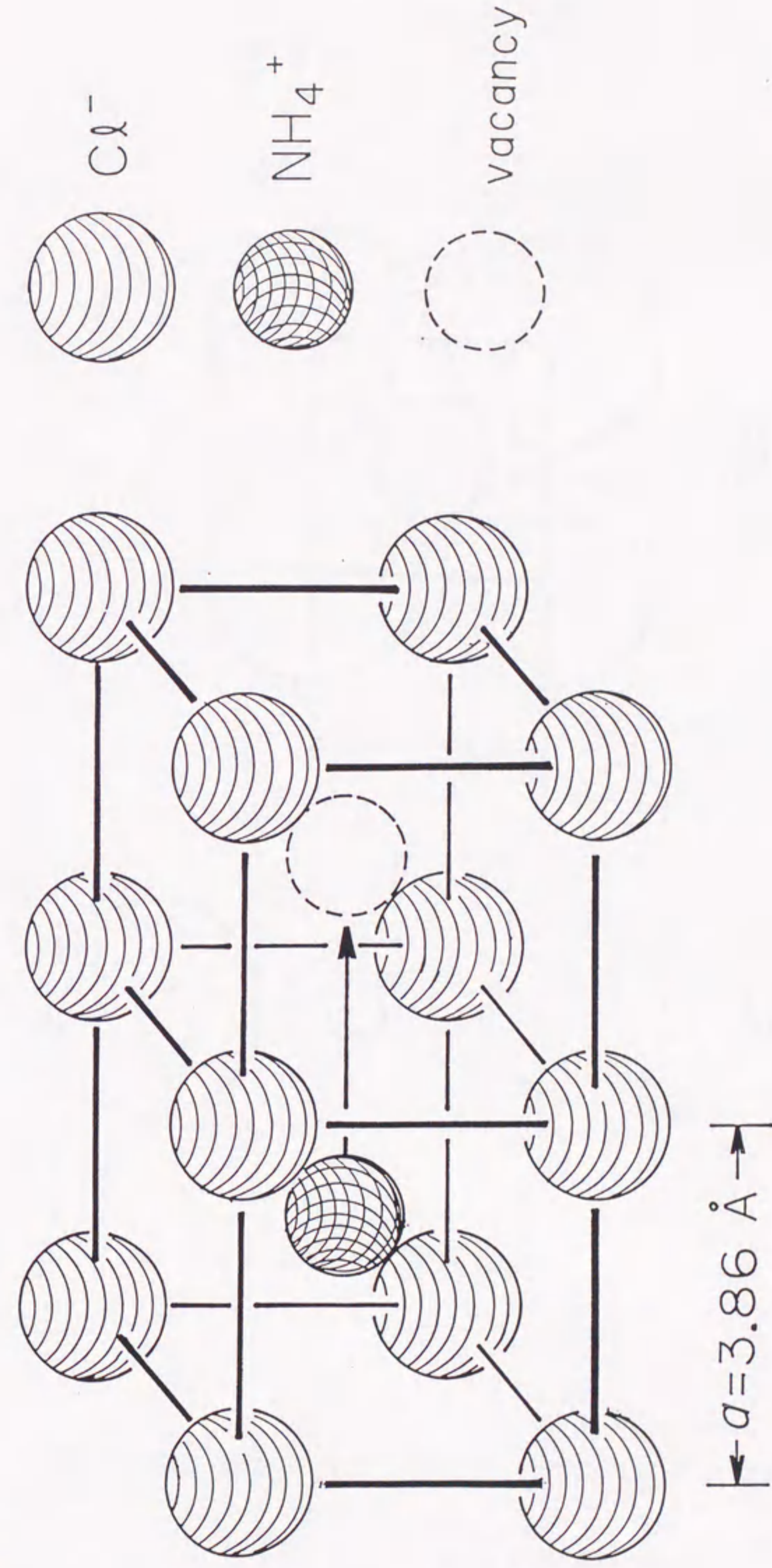


図59 II相 (CsCl型立方構造)における NH_4^+ イオンの拡散機構

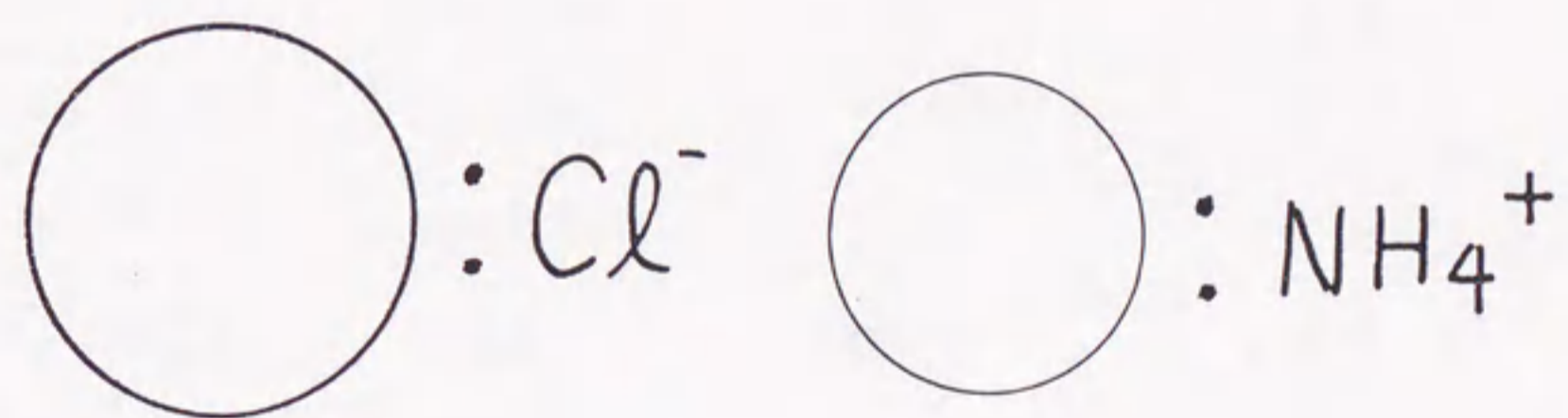
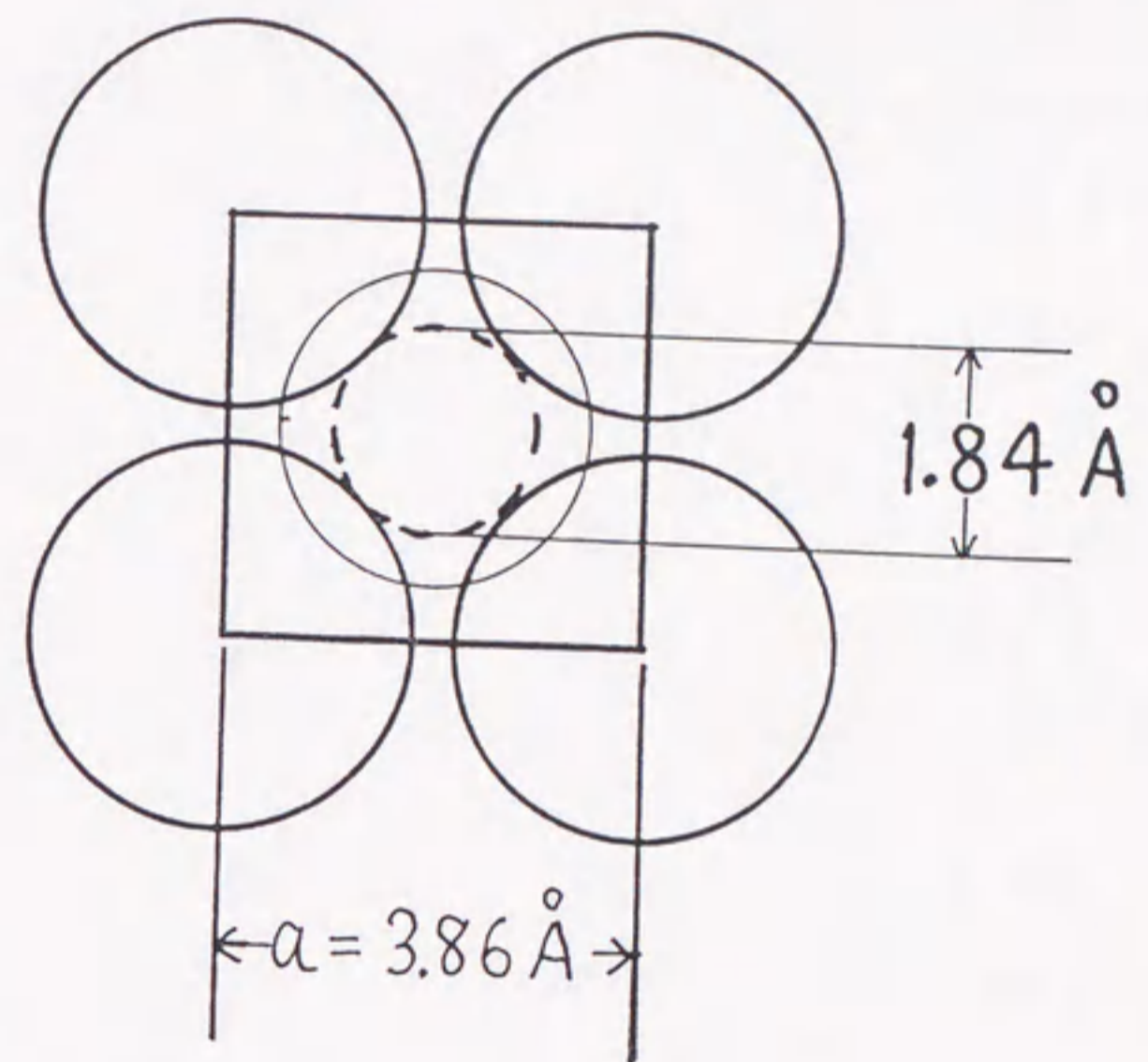


図 6 0 II 相 (CsCl 型立方構造) における NH_4^+ イオンの通り抜ける隙間

(1 0 0) 方向から見た図

化合物	拡散を行っているイオン	結晶構造	$E_{ad} / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{NH}_4 \text{Cl}$	NH_4^+	NaCl	120
$\text{NH}_4 \text{Br}$	NH_4^+	NaCl	120
$\text{K}[\text{HF}_2]$	HF_2^-	NaCl	80
KCl	Cl^-	NaCl	192
KBr	Br^-	NaCl	138
$\text{NH}_4 \text{Cl}$	NH_4^+	CsCl	100
$\text{NH}_4 \text{NO}_3$	NH_4^+	CsCl	51
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	CH_3NH_3^+	CsCl	51
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	CH_3NH_3^+	CsCl	35
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClO}_4$	CH_3NH_3^+	CsCl	37
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$	CH_3NH_3^+	CsCl	28
$(\text{CH}_3)_4\text{N} \text{SCN}$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	CsCl	106
HCOOCs	HCOO^-	CsCl	46
TlNO_3	Tl^+	CsCl	77
TlNO_2	Tl^+	CsCl	47

表6 種々のイオン性結晶の結晶構造と、
結晶中のイオン拡散の活性化エネルギー E_{ad}

謝辞

本研究において、多大な御指導と御助言をいただきました、名古屋大学理学部化学科 故中村大雄教授 ならびに筑波大学化学系 池田龍一教授に心から御礼申し上げます。また、粉末法 X 線回折および NMR の実験等、多大な御指導をいただきました名古屋大学理学部化学科 古川義宏博士に深く御礼申し上げます。

高温での粉末 X 線回折の実験に使用した温度制御用トランスファータブおよび、多くの DTA 試料管は、名古屋大学理学部化学科 ガラス工作室の 小丸忠和氏、野田敏昭氏に、幾度も製作していただきました。厚く御礼申し上げます。

粉末 X 線回折用トランスファータブの付属装置を製作していただきました名古屋大学理学部 装置開発室の 石川秀蔵氏、高温用パルス NMR プローブを製作していただきました 同く名古屋大学理学部 装置開発室の 船橋義聖氏 ならびに 鳥居龍晴氏 に御礼申し上げます。

また、名古屋工業技術試験所において、DSC の測定をさせていただきました。同研究所の 故岩崎万千代博士、鳥山和美博士、川瀬薫氏に感謝致します。X 線写真フィルムの現像にあたり、暗室を貸していただきました名古屋大学理学部化学科 生物化学研究室の皆様へ感謝致します。

また、種々の実験に関して、数多くの適切かつ具体的な助言をして下さいました 浅地哲夫博士、石田祐之博士、石川厚博士に深く感謝致します。

References

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888);
Ann. Physik **27**, 213 (1908).
- [2] J. Timmermans, *Bull. Soc. Chem. Belg.* **44**, 17 (1935).
- [3] J. Timmermans, *J. Chim. Phys.* **35**, 331 (1938).
- [4] J. Timmermans, *J. Phys. Chem. Solids* **18**, 1 (1961).
- [5] M. T. Riggin, R. R. Knispel, and M. M. Pintar,
J. Chem. Phys. **56**, 2911 (1972).
- [6] 松本正一, 角田市良 共著 「液晶の基礎と応用」, 工業調査会編
1991年.
- [7] 立花太郎, 小林謙二 他著 共立化学ライブラリー 1 「液晶」
共立出版 1972年.
- [8] H. Kelker and B. Scheurle, *Angew. Chem.* **81**, 903 (1969);
J. Phys. (Paris), Colloq. C-4, 104 (1969).
- [9] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller,
J. de Phys. **36**, L69 (1975).
- [10] J. N. Sherwood (Ed.), "The Plastically Crystalline State",
John Wiley and Sons, New York (1979).
- [11] J. M. Chezeau and J. H. Strange, *Phys. Rep.* **53**, 1 (1979).
- [12] T. Tanabe, D. Nakamura, and R. Ikeda,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87**, 987 (1991).
- [13] Y. Furukawa, H. Nagase, R. Ikeda, and D. Nakamura,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **64**, 3105 (1991).
- [14] Y. Furukawa and H. Kiriyama,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 3438 (1978).
- [15] 田辺稔貴, 名古屋大学理学部化学教室 修士学位論文, 平成3年.
- [16] H. Ishida, R. Ikeda, and D. Nakamura,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **2 81**, 963 (1985).
- [17] H. Ishida, R. Ikeda, and D. Nakamura,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **59**, 915 (1986).

- [18] H. Ishida, R. Ikeda, and D. Nakamura,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **60**, 467 (1987).
- [19] S. Albert and J. A. Ripmeester,
J. Chem. Phys. **58**, 541 (1973).
- [20] H. Ishida, R. Ikeda, and D. Nakamura,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 3116 (1982).
- [21] S. B. Hendricks, Z. Krist. **67**, 106 (1928).
- [22] E. J. Gabe, Acta Cryst. **14**, 1296 (1961).
- [23] A. Cabana and C. Sandorfy, Spectrochim. Acta **18**, 843 (1962).
- [24] A. Théorêt and C. Sandorfy,
Spectrochim. Acta **23A**, 519 (1967).
- [25] H. Ishida, R. Ikeda, and D. Nakamura,
J. Phys. Chem. **86**, 1003 (1982).
- [26] E. W. Hughes and W. N. Lipscomb,
J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1970 (1946).
- [27] 日本化学会編「化学便覧，基礎編 I，改訂3版」，p.374
丸善 1984年.
- [28] S. Jurga and H. W. Spiess,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89**, 763 (1985).
- [29] S. Jurga, Phys. Stat. Sol. (a) **81**, 77 (1984).
- [30] G. Bartlett and I. Langmuir,
J. Amer. Chem. Soc. **43**, 84 (1921).
- [31] L. Vegard, Z. Physik **5**, 17 (1921).
- [32] A. R. Sharp and M. M. Pintar, Chem. Phys. **15**, 431 (1976).
- [33] A. R. Sharp and M. M. Pintar, J. Chem. Phys. **75**, 2652 (1981).
- [34] A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism",
Oxford University Press, London, 1961.
- [35] T. Yukiotoshi, H. Suga, S. Seki, and J. Itoh,
J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 506 (1957).
- [36] H. A. Resing, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **9**, 101 (1969).

- [37] R. Y. Dong, W. F. Forbes, and M. M. Pintar,
J. Chem. Phys. **55**, 145 (1971).
- [38] Y. Kume, R. Ikeda, and D. Nakamura,
J. Magn. Reson. **33**, 331 (1979).
- [39] R. Sjöblom, *Chemica Scripta* **9**, 127 (1976); **9**, 133 (1976).
- [40] F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine,
and I. Jaffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic
Properties Part I. Tables, NBS Circular 500-Part I,
U. S. Government Printing Office, Washington, 1961.
- [41] L. S. Prabhumirashi, R. Ikeda, and D. Nakamura,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **85**, 1142 (1981).
- [42] S. Gima, Y. Furukawa, R. Ikeda, and D. Nakamura,
J. Mol. Struct. **111**, 189 (1983).
- [43] H. Ishida, R. Ikeda, and D. Nakamura,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90**, 598 (1986).
- [44] D. G. Taylor, S. Booth, and P. S. Allen,
J. Phys. E **7**, 105 (1974).
- [45] I. J. Lowe and C. E. Tarr, J. Phys. E **1**, 604 (1968).
- [46] W. G. Clark and J. A. McNeil,
Rev. Sci. Instrum. **44**, 844 (1973).
- [47] R. J. Blume, Rev. Sci. Instrum. **32**, 554 (1961).
- [48] W. G. Clark, Rev. Sci. Instrum. **35**, 316 (1964).
- [49] I. Solomon, C. R. Acad. Sci. Paris **248**, 92 (1959).
- [50] D. C. Look and I. J. Lowe, J. Chem. Phys. **44**, 2995 (1966).
- [51] E. L. Hahn, Phys. Rev. **80**, 580 (1950).
- [52] J. Tsau and D. F. R. Gilson, J. Phys. Chem. **72**, 4082 (1968).
- [53] G. J. Janz, "Molten Salts Handbook",
Academic Press, New York, 1967.
- [54] R. J. C. Brown, H. S. Gutowsky, and K. Shimomura,
J. Chem. Phys. **38**, 76 (1963).
- [55] P. S. Hubbard, Phys. Rev. **131**, 1155 (1963).

- [56] J. H. Rugheimer and P. S. Hubbard,
J. Chem. Phys. **39**, 552 (1963).
- [57] D. E. O'Reilly and T. Tsang, Phys. Rev. **157**, 417 (1967).
- [58] J. Seliger, V. Žagar, R. Blinc, F. Milia, S. Ginnacopoulos,
and R. Kind, Solid State Commun. **59**, 877 (1986).
- [59] J. Hatton and B. V. Rollin,
Proc. Roy. Soc. A **199**, 222 (1949).
- [60] E. R. Andrew and R. G. Eades,
Proc. Roy. Soc. A **216**, 398 (1953).
- [61] G. R. Murray Jr. and J. S. Waugh,
J. Chem. Phys. **29**, 207 (1958).
- [62] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound,
Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
- [63] Y. Furukawa, H. Kiriya, and R. Ikeda,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 103 (1981).
- [64] R. N. Brown and A. C. McLaren,
Proc. Roy. Soc. A **266**, 329 (1961).
- [65] K. Morimoto, Phys. Rev. **35B**, 6608 (1987).
- [66] R. Ikeda and C. A. McDowell,
Chem. Phys. Lett. **14**, 389 (1972).
- [67] F. Köksal and S. Bahçeli,
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **74**, 1844 (1978).
- [68] C. A. Sholl, J. Phys. C **7**, 3378 (1974).
- [69] G. Soda and H. Chihara, J. Phys. Soc. Japan **36**, 954 (1974).
- [70] V. Goldschmidt, Z. Krist. **51**, 26 (1912).
- [71] W. Wahl, Proc. Roy. Soc. A **89**, 327 (1914).
- [72] B. Post, Acta Cryst. **12**, 349 (1959).
- [73] R. Rudman and B. Post, Science **154**, 1009 (1966).
- [74] J-P. Badiali, J. Bruneaux-Poulle, and A. Defrain,
J. Chim. Phys. **73**, 113 (1976).

- [75] M. Djabourov, C. Lévy-Mannheim, J. Leblond, and P. Papon, *J. Chem. Phys.* **66**, 5748 (1977).
- [76] H. Ishida, N. Matsuhashi, R. Ikeda, D. Nakamura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **85**, 111 (1989).
- [77] M. Tansho, D. Nakamura, and R. Ikeda, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, 1643 (1991).
- [78] W. A. Barton and C. A. Sholl, *J. Phys. C* **9**, 4315 (1976).
- [79] C. A. McDowell, P. Raghunathan, and D. S. Williams, *J. Chem. Phys.* **66**, 3240 (1977).
- [80] J-F. Laurent and J. Bénard, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 7 (1957).
- [81] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- [82] Y. Haven, *Philips Tech. Rev.* **20**, 69 (1958/59).
- [83] N. E. Byer and H. S. Sack, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 72 (1966).
- [84] R. J. Quigley and T. P. Das, *Solid State Commun.* **5**, 487 (1967).
- [85] G. Wagner and L. Lippert, *Z. Physik. Chem.* **21B**, 471 (1933).
- [86] L. G. Schulz, *J. Chem. Phys.* **18**, 996 (1950); *Acta Cryst.* **4**, 487 (1951).
- [87] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", 2nd ed. Vol. 1, III John Wiley and Sons, New York, 1963.
- [88] J. W. Menary, A. R. Ubbelohde, F. R. S., and I. Woodward, *Proc. Roy. Soc. A* **208**, 158 (1951).
- [89] J. T. Kummer, *Prog. Solid State Chem.* **7**, 141 (1972).
- [90] M. S. Whittingham and A. J. Jacobson, "Intercalation Chemistry", Academic Press, New York, 1982.
- [91] 桐山良一, 桐山秀子 共著「構造無機化学 I, 改定版」, 共立全書 16, 1964年.
- [92] R. J. Havighurst, E. Mack, Jr., and F. C. Blake, *J. Amer. Chem. Soc.* **46**, 2368 (1924).

[93] R. Kruh, K. Fuwa, and T. E. McEver,
J. Amer. Chem. Soc. 78, 4256 (1956).

副論文

1. M. Tansho, D. Nakamura, and R. Ikeda,
 ^1H NMR and Thermal Studies of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ in a Metastable
Solid Phase Newly Found above 483K,
Z. Naturforsch. **44a**, 738 (1989).
2. M. Tansho, D. Nakamura, and R. Ikeda,
Thermodynamically Metastable Plastic Phase revealed in
Methylammonium Bromide Crystals,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87**, 3255 (1991).
3. M. Tansho, the late D. Nakamura, and R. Ikeda,
Cationic Self-Diffusion in the Metastable Ionic-Plastic
Phase of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ Studied by ^1H NMR,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95**, 1643 (1991).
4. M. Tansho, Y. Furukawa, the late D. Nakamura, and R. Ikeda,
Cationic Self-Diffusion in the Highest-Temperature Solid
Phases of Ammonium Chloride and Bromide Studied by ^1H NMR,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96**, (1992) in press.