

^1H および ^2H NMR による層状ペロブスカイト型化合物 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ の構造相転移と陽イオンダイナミクスの研究

(日大文理・筑波大化*・広島大院理**)

○鈴木浩一・坂本優子・浅地哲夫・石丸臣一*・池田龍一*・大木寛**

【序論】 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MX}_4$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Pb}, \text{Fe}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の組成をもつ層状ペロブスカイト型化合物は、有機イオンから成る有機層と MX_4^{2-} の作る無機層とが交互に積層した結晶構造をもっている。そのため、これらの化合物は、構造の二次元性に由来する電子物性を示し、非線形光学材料などとして注目されている。中でも特にプロピルアンモニウム塩 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{MX}_4$ の中には、不整合 (IC) 相を含む構造相転移系列を示すものがあり、IC 相での構造変調が物性に及ぼす効果にも興味をもたれている。我々は ^1H 、 ^2H および ^{13}C NMR を用いて、IC 相を含む広い温度範囲において $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ の陽イオンダイナミクスについて研究を行なった[1]。さらに我々は、プロピルアンモニウム鎖の末端のメチル基を塩素で置き換えた新規層状ペロブスカイト型化合物 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ (以下 CEACC) を合成し、 ^{35}Cl NQR 測定により低温相での陽イオンダイナミクスに関する研究を行ない、前回の分子構造総合討論会で報告した[2]。本研究では、CEACC における粉末 X 線回折および ^1H NMR スピン-格子緩和時間 T_1 、さらに $-\text{NH}_3^+$ 基を重水素化した試料 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{ND}_3)_2\text{CdCl}_4$

(CEACC-*d*) における示差熱分析 (DTA)、 ^1H NMR T_1 および ^2H NMR スペクトル測定を行ない、室温相での構造と各相における陽イオンダイナミクスについての知見を得ることを試みた。

【実験】 多結晶試料 CEACC は、化学量論比の $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ と CdCl_2 および少量の HCl を含む水溶液から溶媒をゆっくり蒸発させることにより得た。重水素化試料 CEACC-*d* は、得られた CEACC を重水から 3 回再結晶することにより得た。得られた試料の粉末 X 線回折は RIGAKU 製 RINT2100S を用いて室温に

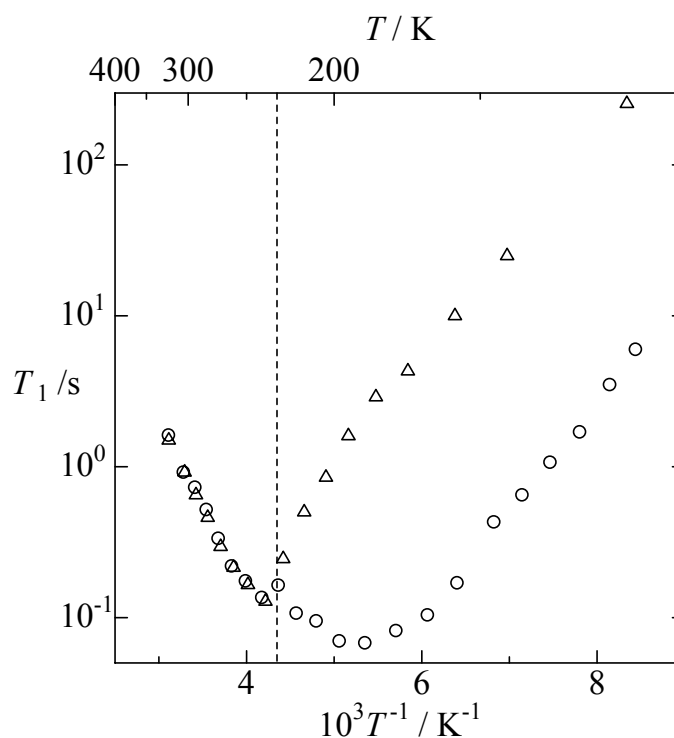


図 1. CEACC (○) および CEACC- d_3 (△) の ^1H NMR T_1 の温度変化. 測定周波数 52.8 MHz

て、DTA 測定は当研究室製の DTA 装置を用いて 85 K から 429 K の温度範囲で、 ^1H NMR 測定は Bruker 社製 SXP-100 NMR 分光器を用いて CEACC については 119 K から 322 K、CEACC-*d* については 120 K から 321 K の温度範囲で、 ^2H NMR 測定は Bruker 社製 MSL-300 NMR システムおよび Thamway 社製 PROT3100MR 分光器を用いて 180 K から 313 K の温度範囲で行なった。

【結果・考察】室温で測定した CEACC の粉末 X 線回折パターンには選択配向が見られたが、結晶構造を決定することができ

た。CEACC-*d* の昇温方向での DTA 測定により、228 K で熱異常が観測された。CEACC および CEACC-*d* では、いずれも測定温度範囲においては 1 つの相転移のみが観測され、正常-不整合-整合相転移に対応するような逐次相転移系列は観測されなかった。CEACC の ^1H NMR T_1 測定からは、低温相で $-\text{NH}_3^+$ 基の再配向が見られ、高温相ではさらに別の再配向運動が起こっていることが明らかになった。CEACC-*d* では、CEACC より 50 倍程度長い、 $-\text{NH}_3^+$ 基の再配向による ^1H T_1 が観測されたことから、最大で 2 % 程度 ^1H が残っている、すなわち重水素化率は 98 % 以上であると考えられる。また、CEACC-*d* の ^1H T_1 から、低温相でも $-\text{NH}_3^+$ 基の再配向以外の運動が起きていることが明らかになった(図 1)。 ^2H NMR スペクトルからも、核四極結合定数(e^2Qq/h)の大きさから、低温相で $-\text{ND}_3^+$ 基の再配向が、高温相でさらに激しい再配向運動が起きていることが確認された(図 2)。これらの結果と前回報告した ^{35}Cl NQR 測定の結果をもとに、CEACC 結晶中における陽イオンダイナミクスと、不整合相が出現しない原因について考察を行なう。

【謝辞】本研究は、平成 15 年度日本板硝子材料工学助成会研究助成、日本大学文理学部自然科学研究所共同研究、日本大学ハイテク・リサーチ・センタープロジェクトおよび日本大学学術研究助成金(奨励研究)に基づいて行なわれたものであり、ここに感謝の意を表する。

- [1] K. Suzuki, H. Fujimori, T. Asaji, S. Ishimaru and R. Ikeda, *Z. Naturforsch.*, **57a**, 451 (2002).
 [2] 鈴木浩一・坂本優子・浅地哲夫, 分子構造総合討論会, 1P091 (2002).

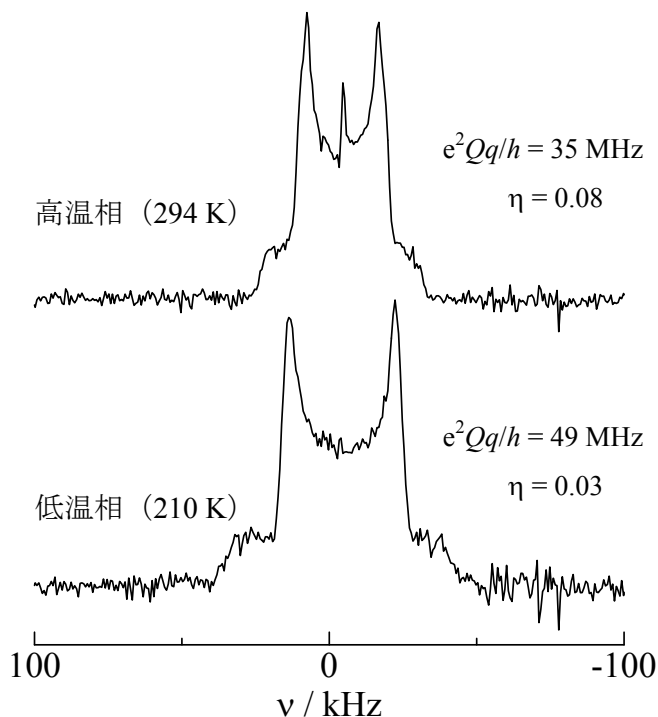


図 2. CEACC-*d* の ^2H NMR スペクトル