

(NH₄)₃[MF₆] の相転移

八面体イオンMX₆を含む結晶にはMの3価、4価、5価に応じてA₃MX₆、A₂MX₆、AMX₆の型があり、A、M、Xの組合せによって非常に多数の化合物があります。その多くが相転移を起すことが知られています。この種の結晶の相転移には強誘電性、強弾性、整合不整合性等の様々なタイプがありますが、その分子論的起因は明らかにされていません。一般論として、自由エネルギーの低い状態を実現するのに、低温ではエネルギーの小さいことが有利であり、高温ではエントロピーが大きいことも同時に要求されます。そして両者の兼ね合いとして相転移が起ると言うことが出来ますが、現実の結晶では分子間、イオン間の力が極めて複雑であるために、エネルギーとエントロピーの内容を原子、分子のレベルで理解するには程遠い水準に我々の知識は留っています。このような場合、多数の同系列化合物を系統的に研究すればある程度立ち入った理解が得られると期待されます。その目的で(NH₄)₃[AlF₆]、(NH₄)₃[FeF₆]、(NH₄)₃[VF₆]、(NH₄)₃[GaF₆]、(NH₄)₃[CrF₆]、(NH₄)₃[ScF₆]の熱容量を測定し、相転移にともなう熱異常と転移温度の中心金属に対する依存性を研究しました。これらのうちでアルミニウムと鉄の化合物は合成が比較的容易であったので、その研究も数年前に一応完了しており、その段階で前者には220 Kと193 Kに、また後者には267 Kに相転移があることを見出していました。その後フランス・ボルドー大学の固体化学研究所において同系列のフッ素化合物の合成と物性の研究が行なわれていることがわかり、同研究所のAlain Tressaud 博士のグループと共同研究を行なうことになりました。当研究施設で微量試料用の低温断熱型熱量計が完成し、従来の1/20~1/50の試料量で同じ精確度の測定が可能になったので、大量に得ることが難しい試料の測定も研究対象に入ってきました。これら氷晶石型アンモニウム塩の幾つかは固相反応で少量に合成され、従来の熱量計では

研究できないものでした。図1に例として(NH₄)₃[GaF₆]の熱容量曲線を示します。(246.1 ± 0.1) Kに一次相転移の生じることがわかります。破線より上の部分によるエントロピーの増大は図2に示すように21.3 JK⁻¹mol⁻¹であり、他の化合物についてもエントロピーの大きさに関して、ほぼ同じ結果が得られました。ただし、Sc化合物については相転移が2段階に起ることが示されました。これはAl化合物の場合と同様です。

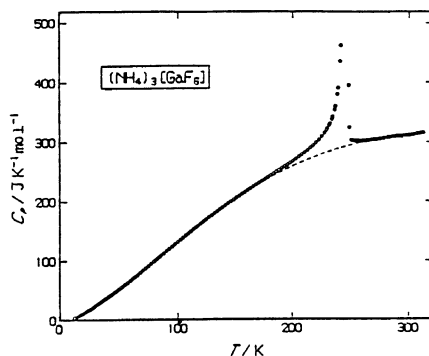


Fig. 1 Molar heat capacity of ammonium hexafluorogallate.

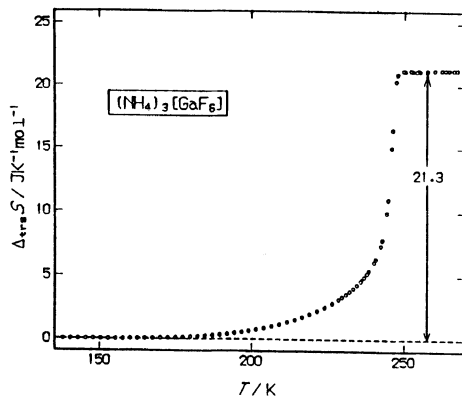


Fig. 2 Excess entropy of ammonium hexafluorogallate.

次にエントロピーの内容を考えましょう。等軸晶の理想水晶石ではフッ素八面体はサイトの対称性から考えて秩序配置にあるか、あるいは8通りの無秩序な配置のひとつをランダムにとるかのいずれかの可能性があります。また NH_4 には2種類のサイトがあり、その一つが対称性から2通りの無秩序配置をとると考えられます。これらの無秩序性に由来するエントロピーは $R \ln 2 = 5.76 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ か、 $R \ln 16 = 23.05 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ です。実測値は後者を支持し、フッ素八面体イオンが高温相で無秩序状態にあることを示します。この無秩序性を反映するものとして $[\text{GaF}_6]^{3-}$ の内部振動による赤外線吸収スペクトルを図3に示します。これは F_{1u} に属する3重縮重の振動ですが、低温では明瞭に分裂します。高温相のスペクトルは分裂しませんが、幅がひろく、低温相で $[\text{GaF}_6]^{3-}$ の置かされていた非八面体的環境が高温相でも無秩序に局所的に存在することを示します。

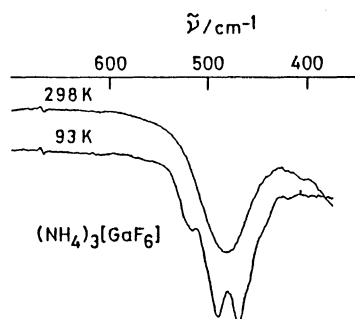


Fig. 3 Infrared spectra of the F_{1u} internal vibration of the hexafluorogallate ion in the ammonium hexafluorogallate crystal.

等軸対称からずれる程度を表現する量としてイオン半径を用いて許容度 $t = \sqrt{2} \{r(\text{NH}_4^+) + r(\text{F}^-)\} / \{r(\text{NH}_4^+) + r(\text{M}^{3+}) + 2r(\text{F}^-)\}$ が定義されます。図4に示すように t と転移温度に相関

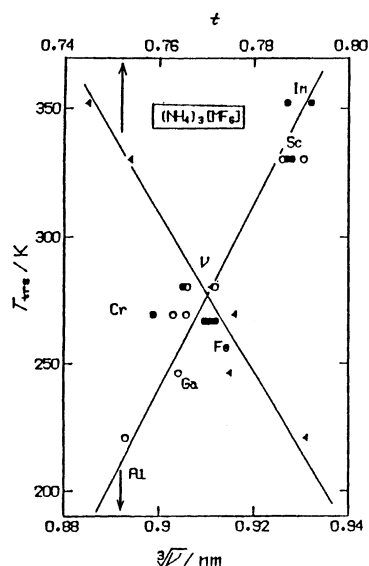


Fig. 4 Transition temperatures of ammonium hexafluorometallates (III) plotted against the cubic root of the unit cell volume (lower scale) and the tolerance factor.

があります。この相関は t が1に近い結晶ほど低温まで等軸晶が安定であることを意味します。 t は結晶格子の充填率の良さを表現する量であり、静的な概念ですが、このように転移温度、さらに $\Delta H = T_c \Delta S$ を通じて転移エンタルピーと関係づけられることがわかりました。このことは、本研究の出発点にもどって、相転移をひきおこすエネルギーがここではイオンのパッキングにもとづくものであることを意味するように思われます。

参考論文

K. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga, S. Khairoun and A. Tressaud, *Solid State Commun.*, 53, 719 (1985).

小林清昭, 松尾隆祐, 菅宏, Alain Tressaud, 第21回熱測定討論会(札幌), 3112A (1985).