

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{TeCl}_6]$ のマルテンサイト様相転移

「マルテンサイト」は鋼鉄を急冷して得られる硬鋼に与えられた名称です。この構造相転移は多くの特異な性質を示します。数多くの類似した相転移が金属系において見出され、詳細な研究がなされてきました。

標題の化合物 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{TeCl}_6]$ は、試料の前歴や温度変化の方向に依って熱的振る舞いが著しく異なる事が報告されています。DTA測

定の結果を図1に示します。冷却方向において、スパイク状のピークが現われること、及び転移を繰り返す毎にピークがより低温に現われること、の2つの特徴的な現象が見い出されました。その複雑な相関係を解き明かすため、熱容量測定を行ないました。その結果を試料の前歴の違いにより5つのシリーズに分け、図2に示します。高温部のDTA測定の結果と合せて次の相関係を明らかにしました。

相 VI - 73 K - 相 V - 137 K - 相 IV - (155 K) - 相 III - 226 K - 相 II - 439 K - 相 I

本稿では、マルテンサイト転移の性質を示す IV $\leftrightarrow$ III 転移に記述を限ります。

137 K の λ 転移の大きさは、試料をどこまで冷却してから昇温したかによって異なります (図3)。最低冷却温度を更新せず、温度変化の範囲を限定する限り、熱容量は再現します。従って冷却方向において、 λ 転移の高温にある1次転移はあらゆる途中段階でストップし、その過冷却高温相(III)と低温相(IV又はV)の2相は、広い温度範囲において共存しうる事がわかりました。これはマルテンサイト転移の典型的な特徴の一つです。ピークの大きさから過冷却高温相の分率を求め、その温度依存性を図4の Δ に示します。

図2で、80 K まで冷却した後測定したシリーズ(series 1)において、この転移に伴う熱異常は170-220 K の広い温度範囲に見い出されました。1次相転移としては、このブロードなピークの形は特異的です。冷却方向とは逆に、熱異常は測定の回数を重ねる毎により高温に現われ、series 2 (14 K から測定)において、35 K 上の205 K から起りました。熱容量異常部分から、転移の進行に伴う高温相の分率の変化を求めました (図4)。

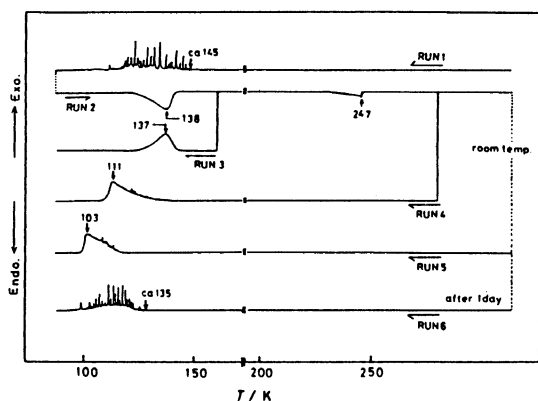


Fig. 1 DTA curves of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{TeCl}_6]$.

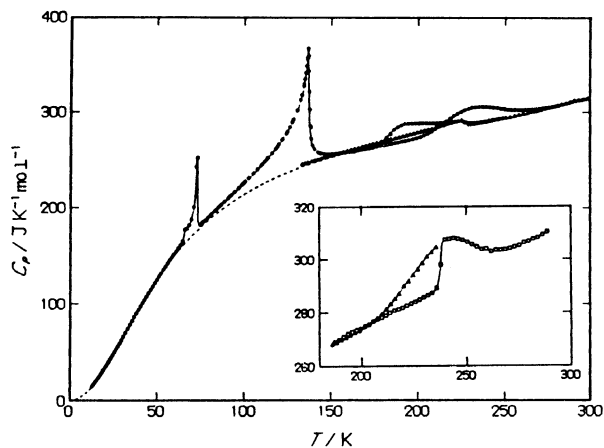


Fig. 2 Heat capacity of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{TeCl}_6]$ in different thermal histories.
●series 1, ○series 2, △series 3, ▲series 4, □series 5.

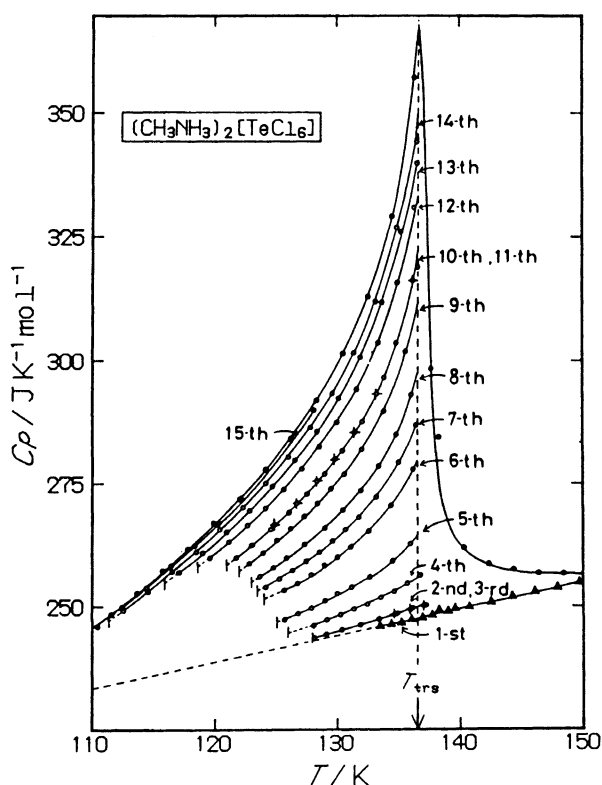


Fig. 3 The correspondence of the heat capacity between the magnitude of the 137K peak and the temperature to which the sample was cooled before the measurement (small vertical bars at the left end of the curves).

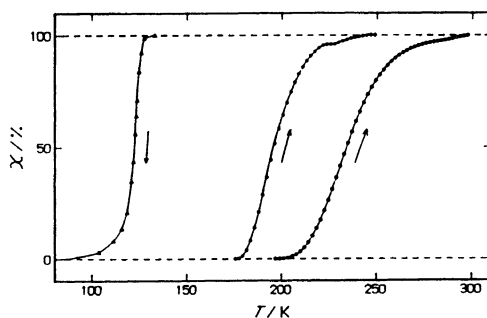


Fig. 4 Fraction of the high temperature phase (III or II).
△ from Fig. 3, ● from series 1 in Fig. 2, ○ from series 2 in Fig. 2.

以上の事から、このⅣ⇌Ⅲ転移は大きなヒステリシスループを成し、転移を経験する毎に、更にその幅は広まる事が明らかになりました。尚、加熱と冷却の各方向に初めて熱異常を見出したときの平均温度155Kを転移温度としました。

この転移の高温相と低温相は、その層内の原子配列が等しく、積み重ね方の異なる層状構造をとっています。層内の最近接原子の関係は同じなので、両相の内部エネルギー差は非常に小さいと予想されます。ずりの機構により結晶内部に生成した新しい相は、内部歪をもたらします。転移によって得られる安定化エネルギーは小さいので、自由エネルギーの観点からは転移が進行する事が期待されるにも拘らず、結晶内部に蓄積された歪により、転移の進行は阻害されるものと考察されます。図4において、転移温度領域は加熱方向に比べ冷却方向では明らかに狭く、これは、137K以下ではλ転移の存在によって両相の自由エネルギー差、すなわち転移の駆動力が急激に増加するからです。

ギブズの相律によると、1成分系においてある圧力のもとで2相が共存しうるのは、特定の温度（平衡転移温度）においてのみです。従って、2相が広い温度範囲に共存する事は一見明らかに相律に矛盾し、その点からこの転移は非常に興味深いと言えます。

参考文献

N. Onoda, T. Matsuo and H. Suga, Submitted to *Phil. Mag. B*.

小野田憲子, 松尾隆祐, 菅 宏, 第20回熱測定討論会(大阪), Pa-05(1984).