

六フッ化カルコゲンの熱容量と相転移 (II)

六フッ化カルコゲン SF_6 、 SeF_6 、 TeF_6 は、いずれも正八面体構造をしており、二つの結晶相をもつことが知られています。高温相は共に、分子がbcc格子中で再配向運動を行っている無秩序相（空間群 $Im\bar{3}m$ ）です。低温相については、 SF_6 は単斜晶（空間群 $C2/m$ ）、 SeF_6 は斜方晶（空間群 $Pnma$ ）であり、いずれも分子配向は秩序化していると考えられています。 TeF_6 の低温相の構造は明かではありません。図1に各化合物の相関係をまとめておきます。

SF_6 については、高温相の中性子回折実験からF原子の配向の分布関数が得られています。それによると、F原子分布はbcc格子の{100}軸に沿って最大値をもち、かなりの広がりをもつことが認められます。この分布を通常の熱振動によるものと解釈すると、{100}軸に沿った配向は結晶の対称性を満足しているので、高温相は秩序相ということになります。この解釈では、融解エントロピー ($23.28 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) にも匹敵する大きな転移エントロピー ($23.32 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) を説明できません。これまで、分子の再配向運動は、分子が結晶の対称性を満足させるために発生すると考えられていました。DoveとPawleyは SF_6 高温相の無秩序が、この通常の配向無秩序とは異なる、分子配向のフラストレーションによる新しい型の乱れであると考え、以下のモデルを提唱しました。

S-F結合が結晶の{100}軸に沿った配向をとると、{111}軸上の最近接分子に関しては最安定構造となります。しかし、{100}軸上の第二近接分子のF原子との間に立体反発が生じ、エネルギー的競合が発生するというものです。

我々は、この乱れの発生に分子間距離が重要な役割を果たすものと考え、その効果を熱力学的立場から研究しています。分子間距離を変える手段としては、次の二つが考えられます。一つは物質に圧力を加える方法であり、もう一つは中心原子を代える方法です。従って、既に行った SF_6 の飽和蒸気圧及び高圧下での熱容量測定に続いて、中心原子をSeに代えた SeF_6 の熱容量測定を5–300Kの温度範囲で行いました。 SeF_6 は蒸気圧が高い（室温で1.3MPa）ので、銅–ベリリウム製の耐圧型試料容器を用いました。

SeF_6 の熱容量測定の結果を図2に示します。239.25Kに融解を、134.55Kに一次転移を観測しました。 SF_6 と比べると、融点で16K、転移点で40K高い値が得られました。

転移による異常部分を算出するために、正常熱容量を次のように見積もりました。分子のもつ21の自由度を、分子内振動（15自由度）、回転振動（3自由度）、格子振動（3自由度）に分解し、 $C_p - C_v$ 補正項を加え、相転移の影響がないと考えられる温度領域での実測値（5K<

	II		I		Liq.
SF_6	monoclinic $C2/m$	95.0 K	bcc $Im\bar{3}m$	223.7 K	
SeF_6	orthorhombic $Pnma$		173 K	bcc	238.5 K
TeF_6				233 K →	← 234.8 K
				bcc	

Fig. 1 Phase sequence of chalcogen hexafluorides.

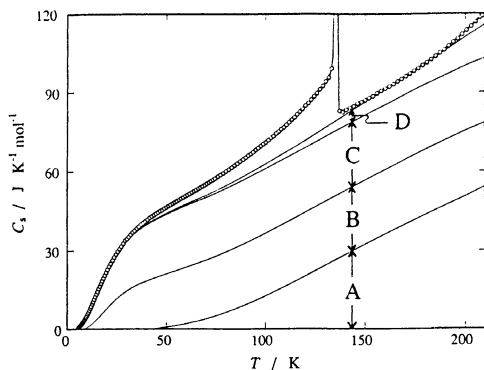


Fig. 2 Molar heat capacity of SeF_6 .
 A : intramolecular vibration
 B : librational oscillation
 C : lattice vibration
 D : $C_p - C_v$ correction term

$T < 30\text{K}$, $175\text{K} < T < 190\text{K}$) にフィッティングし、ベースラインとしました。各々の熱容量を図2に示します。 SeF_6 の転移は SF_6 と同様に一次転移ですが、低温側に大きな裾を持っていることがわかります。転移エントロピーは $28.32 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ でした。 SF_6 の $23.32 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と比較して約20%大きくなっています。一方、融解エントロピーは SF_6 の $23.28 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に対し、 SeF_6 は $21.57 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ でした。

これらの結果を、同じ正八面体構造の六フッ化金属分子(高温相 bcc, 低温相 orthorhombic)の値も含めてまとめたのが図3です。 SF_6 、 SeF_6 以外の化合物については正常部分を見積

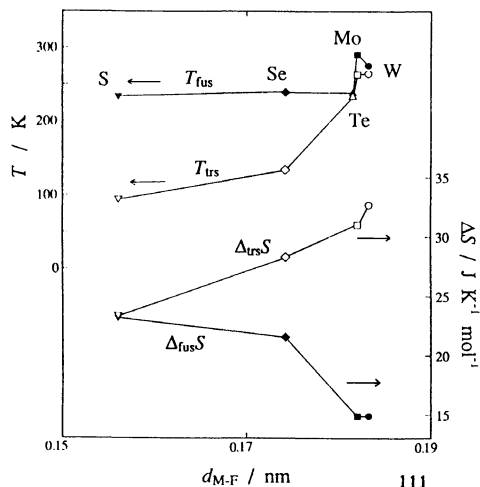


Fig. 3 Comparison of the thermodynamic properties of MF_6 ($M = \text{S, Se, Te, Mo, W}$).

る方法がはっきりしないため、断定的な議論はできませんが、分子間距離が大きくなるにつれて転移温度、転移エントロピーが大きくなっていることが認められます。分子サイズが SeF_6 と六フッ化金属分子の間である TeF_6 の転移温度、転移エントロピーの値がどうなるか、今後興味の尽きないところです。

参考文献

太田智子, 山室 修, 菅 宏, 第27回熱測定討論会(京都), 1209A (1991).