

MF₆型分子性結晶の熱容量と相転移

一般に、分子性結晶の配向無秩序は分子の対称性がサイトの対称性と一致しないときに生じると考えられています。分子がサイトの対称性を満足させるために、幾つかの等価な配向の間で再配向運動をするのです。通常、温度を下げるとこの結晶はある温度で秩序相に転移します。ボルツマン則によると、そのときの転移エントロピーは、

$$\Delta S = R \ln(\Omega_1 / \Omega_2)$$

で与えられます。ここで Ω_1 、 Ω_2 はそれぞれ高温相、低温相での分子のとり得る配向の数です。一方、分子の対称性がサイトの対称性と一致するとき、これは秩序相となります。

正八面体構造の MF₆ 分子 (M: カルコゲン, 遷移金属) は融点以下で bcc の柔軟性結晶相 (空間群 Im 3 m) になります。中性子回折実験から、M-F 結合の配向分布は bcc 格子の $\langle 100 \rangle$ 軸に沿って最大値をもち、この軸からずれた角

度にもかなり大きな値をもつことがわかっています。先程の話からすると、この分子はサイトの対称性を満たしているの、秩序相ということになります。しかし実際には、これらの結晶は大きな転移エントロピーを伴って低温秩序相 (SF₆ は空間群 C2/m の単斜晶、その他の化合物は Pnma の斜方晶) に転移します。また、化合物によってその転移エントロピーは大きく異なります。

さてここで、この転移エントロピーの起源はいったい何であろうかという疑問が生じます。高温相はどんな無秩序をもっているのでしょうか? 2つの可能性が考えられます。第一の可能性は、中性子回折実験ではその分解能のため観測できなかったが、実は $\langle 100 \rangle$ 軸から少しずれたところに M-F 結合の安定方向が幾つかあることです。その間を、通常みられるように、分子が再配向運動しているのです。高温相で 4 回軸まわりの一般等価位置の数が 8 であることから計算される転移エントロピーは高々 $R \ln 8 = 17.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であることを考えると、この可能性だけに答えを押しつけるには無理があるように思われます。第二の可能性は、高度に励起された回転運動によるものです。MF₆ 分子の回転に関するポテンシャル面が非常に浅く、ブロードになっていると、エネルギー準位の間隔が密になります。そうすると分子は励起準位にも十分励起され、エントロピーを獲得するというものです。

いずれにしても、エントロピーの起源に分子間距離が重要な役割を果たすと考えて、これまでに次の 2つの方法で分子間距離を変化させ、熱的性質との関係を調べてきました。1つは中心原子を代えて間接的に変化させる方法、もう 1つは圧力を加えて直接的に変化させる方法です。すでに SF₆ と SeF₆ の結果については本レポート No.11, 12 で述べました。今回は最も大きな MF₆ 分子 (M が第 6 周期金属) の 1つである WF₆ の熱容量を測定しました。

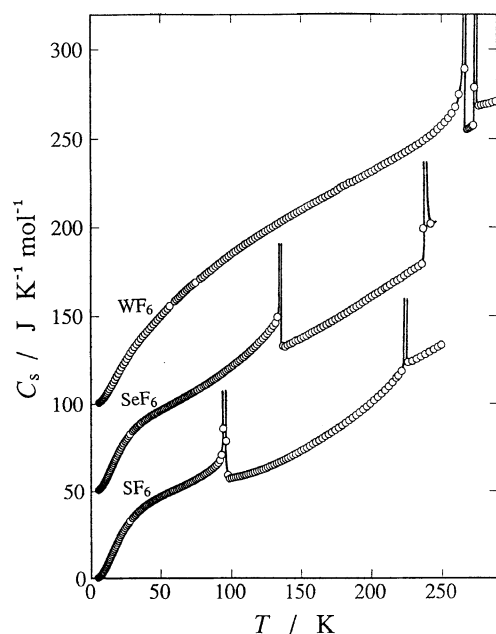


Fig.1 Heat capacities of SF₆, SeF₆, and WF₆.

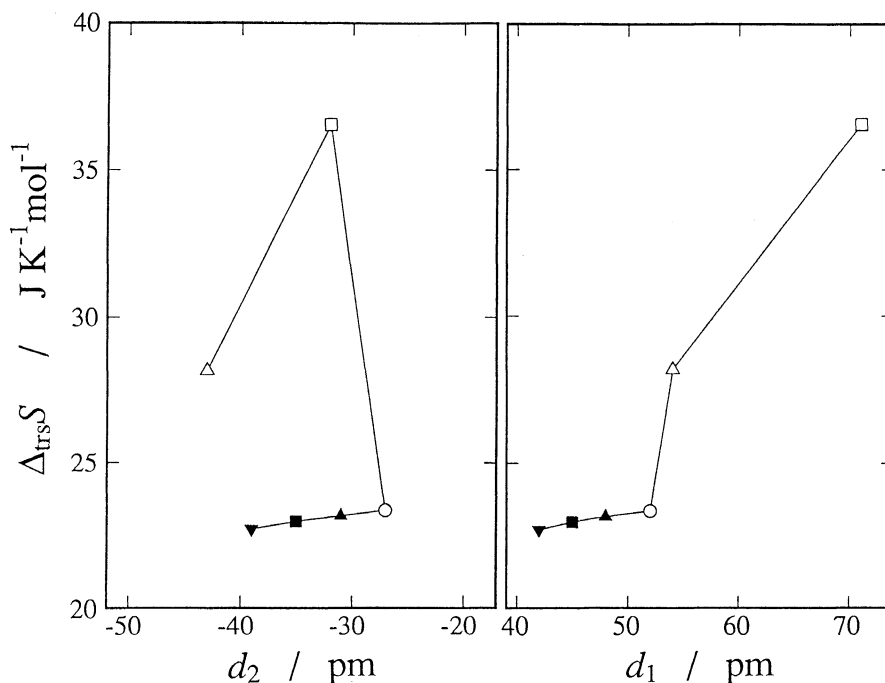


Fig.2 Comparison of the transition entropies of MF_6 molecules.

○ : SF_6 (0.1MPa) △ : SeF_6 (0.1MPa) □ : WF_6 (0.1MPa)
 ▲ : SF_6 (70.4MPa) ■ : SF_6 (140.7MPa) ▼ : SF_6 (211.1MPa)

WF_6 の熱容量測定の結果を、 SF_6 、 SeF_6 と一緒に図1に示します。275.0 Kに融解を、265.0 Kに一次転移を観測しました。高温相の存在を温度領域が、 SF_6 の128.7 K、 SeF_6 の104.8 Kに比べ、非常に狭くなっています。 SF_6 、 SeF_6 で行ったのと同様の方法で正常熱容量を見積もった結果、得られた転移エンタルピー、転移エントロピーはそれぞれ9.352 kJmol⁻¹、36.57 JK⁻¹mol⁻¹でした。この転移エントロピーの一次成分は約90%であり、 SF_6 や SeF_6 の70~75%と比べて、かなり大きな値となりました。

DoveとPawleyは MF_6 分子の高温相の配向無秩序が分子配向のフラストレーションによる乱れであると考えました。M-F結合が〈100〉軸に沿った配向をとると、〈111〉方向の最隣接分子に関しては最安定構造であるが、〈100〉軸上の第二隣接分子のF原子との間に立体反発が生じ、フラストレーションが発生するというのです。そこで、転移エントロピーを拮抗するvan der Waals相互作用に対応する2つのパラメーター d_1 、 d_2 を用いて図2に整理してみました。

た。ここで、M-F結合は〈100〉軸上にあると仮定し、次のようにパラメーターを定めました。

$$d_1 = d_{\text{F-F}}(\text{nn}) - d(\text{F})$$

$$d_2 = d_{\text{F-F}}(\text{nnn}) - d(\text{F})$$

$d_{\text{F-F}}(\text{nn})$ 、 $d_{\text{F-F}}(\text{nnn})$ はそれぞれ最隣接分子間、第二隣接分子間の最も近いF原子間の距離、 $d(\text{F})$ はF原子のvan der Waals直径です。 d_1 が減少するに従い、すなわち最隣接分子とのvan der Waals引力が増すに従って、転移エントロピーが減少していることが判ります。また、 d_2 については系統的な傾向はみられません。この結果だけからすると、最隣接分子とのvan der Waals相互作用が転移エントロピーと関係が強いように思われますが、その理由はわかりません。明確な解答は、今後の課題であるエネルギー準位の計算の結果が持たれます。

(太田智子)

参考文献

太田智子, 山室修, 松尾隆祐, 菅宏, 第29回熱測定討論会(長岡), 1126B (1993).