

本当に無秩序だった！ — $(\text{ND}_4)_2\text{SeCl}_6$ の結晶構造解析 —

昨年当レポートでは $(\text{NH}_4)_2\text{SeCl}_6$ とその重水素置換体の熱容量測定の結果を御紹介しましたが、そこでは重水素置換体の48 Kでの相転移がその転移エントロピーの大きさにもとづいて秩序—無秩序型であると考えていました。しかし本当に高温相で無秩序状態になっているのかどうか、レポートを読んで下さった方達は疑問に思われたことでしょう。レポートを書いた本人も疑問というよりは不安に思っていました。はたしてエントロピーだけでどこまで構造を予想できるのか、もしかしたら秩序—無秩序型相転移と書いたのは間違いだったのではないかな。そのような疑念に対しては結晶構造を明らかにすることがもっとも直接的な解答となります。そこで中性子回折による $(\text{ND}_4)_2\text{SeCl}_6$ の高温相の構造解析を行ったので今回御紹介します。

昨年のレポートを読まれていない方のために熱測定の結果について簡単に紹介します。図1がその熱容量測定の結果です。 $(\text{NH}_4)_2\text{SeCl}_6$

には24.5 Kにラムダ型の相転移が見いだされました。この相転移に伴うエントロピーは $1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です。また重水素置換体では48 K付近に同じくラムダ型の相転移が見いだされ、転移のエントロピーは $12.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です。この結晶では重水素置換により転移温度が2倍近く上昇し、転移のエントロピーにおいては約8倍にもなったのです。図1の挿図は低温での熱容量ですが、大変不思議なことに $(\text{NH}_4)_2\text{SeCl}_6$ の方が重水素置換体よりも大きくなっているのです。この現象は化学式 $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Te}$) で代表される物質に共通に見られるものですが、原因は良く分かっていません。

さて重水素置換体の転移のエントロピー $12.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ は本当に秩序—無秩序型の相転移に由来するものなのか。結晶構造を明らかにするために高エネルギー物理学研究所の高分解能粉末回折装置 (HRP) を用いて60 Kで測定を行いました。どうして今回はX線回折ではなく中性子回折による構造解析を行ったかという点、X線が電子によって散乱されるのに対して中性子は原子核によって散乱されるので、そのおかげで中性子回折では重水素核の分布も見ることができるという利点があるからです。図2がその結果です。中性子飛行時間を横軸とする回折強度図はX線デバイ写真と同等の意味があります。このデータを用いて Rietveld 解析を行いました。その結果 SeCl_6^{2-} イオンと ND_4^+ イオンが逆蛍石型構造となるような結晶構造であることがわかりました。この結晶構造では ND_4^+ イオンの位置するサイトの対称性と ND_4^+ イオン自身の対称性が同じ Td なので D 原子が無秩序である必然性はないのですが、実はこの D 原子が本来のっていると思われていた3回軸からずれ、その回りで無秩序状態にあったのです。図3はこの3回軸方向から見たD原子のフーリエ図です。ちょうど図の中心に3回軸があって、もしD原子が3回軸によって秩序状態にあるのならこの中心で原子核密度が最も高くなり結晶

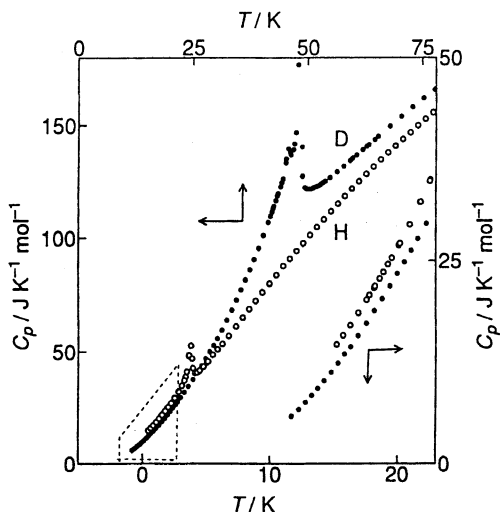


Fig.1 Molar heat capacities of natural (H) and deuterated (D) ammonium hexachloroselenates at temperatures between 11 and 80 K.

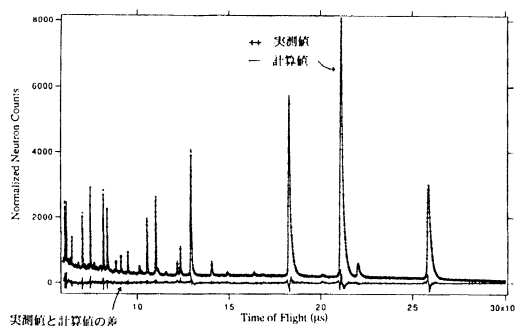


Fig.2 Neutron diffraction pattern of $(\text{ND}_4)_2\text{SeCl}_6$ crystal.

の対称性から等高線は同心円になるはずですが。しかし実際は主に3方向を向いたような原子核分布をしています。これは明らかに無秩序状態にあると言えます。ただこの結果だけから転移のエントロピーを議論するのは難しいと思います。それは図3からD原子がいくつかの位置で無秩序状態にあるのかを一概に言えないためです。

それでも今回の構造解析の結果により始めに述べた疑問にかなり応えられたのではないかと思います。熱測定からの予想通り、やはり高温相では無秩序状態にあったのです。そしてその無秩序状態にあったのは実は本来（対称性だけ考えれば）無秩序状態になる必然性のないD原子だったのです。

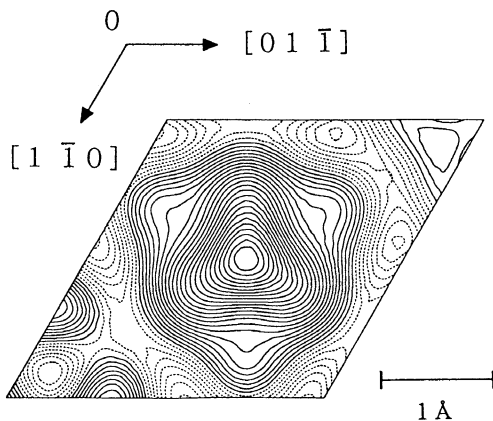


Fig.3 Fourier contour map of $(\text{ND}_4)_2\text{SeCl}_6$ crystal.

ここまで結晶構造がわかってきましたが、でも私にはまだ一抹の不安が残ります。“低温相は本当に秩序相なのか？”さらにはどうして NH_4^+ と ND_4^+ でこれだけ異なった相挙動をするのか。明らかになったらまた続報を書きたいと思います。

(村岡憲樹)

参考文献

阪大化学熱学レポート, 14, 18 (1993).

Y. Kume, H. Muraoka, T. Matsuo and H. Suga, *J. Chem. Thermodyn.*, 26, 211 (1994).