

4. $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の X 線結晶構造解析

佐々木 道 夫

$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の構造相転移の有無に関する明確な報告はまだないが、Kawashima et al. による誘電率の温度変化の測定より逐次相転移の存在が示唆されている。¹⁾ 図 1 が複素誘電率の温度変化のグラフである。図中に記してあるように I、II、III の 3 相が存在していると考えられる。

我々は $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に逐次相転移が存在するか否かを確かめるために X 線回折による研究を始め、その第一歩として室温における結晶構造解析を行った。

構造解析の際に用いる結晶は蒸発法によって育成した。(図 2)

振動写真とワイゼンベルグ写真によって格子定数と空間群を決定した。空間群は $P1$ 、 $\overline{P1}$ の 2 つの可能性に絞られ、Wilson plot によって $\overline{P1}$ であると推定した。図 3 に Wilson plot を示す。

構造解析に用いるデータは 4 軸型自動回折計を用いて収集した。 $2\theta \leq 100^\circ$ の約 12000 個の強度を収集し、 $L-p$ 補正、吸収補正を施した後の 7956 個のデータを解析に用いた。

Patterson 合成により重原子 (Sm) の座標を求め、次にフーリエ合成と最小 2 乗法によってパラメータを精密化した。

図 4 に $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造を示す。Sm は $2.4 \sim 2.6 \text{ \AA}$ 離れた 10 個の酸素原子によって多面的に囲まれている。また 6 個の H_2O 分子のうち Sm 原子と直接結合しているのは 4 個であり、残りの 2 個は Sm を中心とした酸素多面体の外側にあって水素結合している。

従って化学式は $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と書くことができる

Sm を中心とする酸素多面体は近似的な鏡面関係を有しており、この多面体どうしが H_2O 分子と水素結合によって互いに結び付いていることが判明した。

次にブラッグ反射強度の温度変化をワイゼンベルグ写真とカウンター法によって観察した。図 5 にカウンター法により測定した反射強度の温度変化を示す。誘電率に異常が起こる温度領域において強度も変化していることがわかる。この事はただちに構造相転移と結び付くものではないが、この温度領域においてなんらかの構造の変化が起こっていることは確かであると思われる。

<<<< References >>>>

- 1) R.Kawashima : Private communication.
- 2) M.Quarton and D.Svorous : Journal of Solid State Chem. **42**(1983)325
- 3) D.J.Rogers, N.K.Taylor and G.E.Toogood : Acta Cryst. **C39**(1983)939

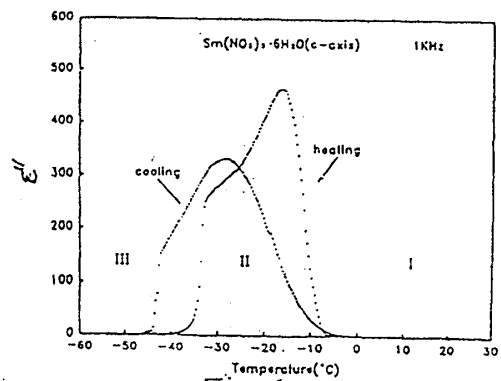
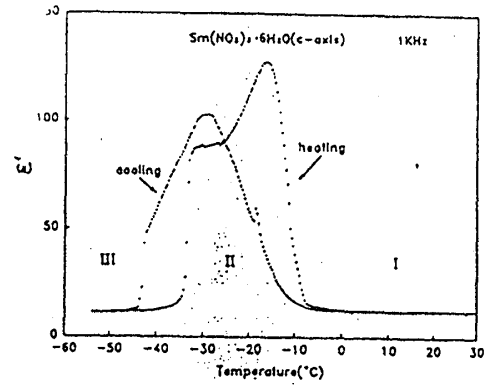


Fig. 1

after R.Kawashima et al.

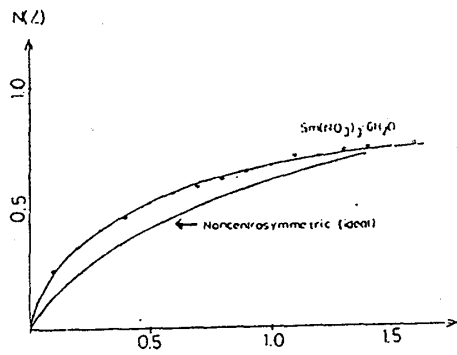


Fig. 3

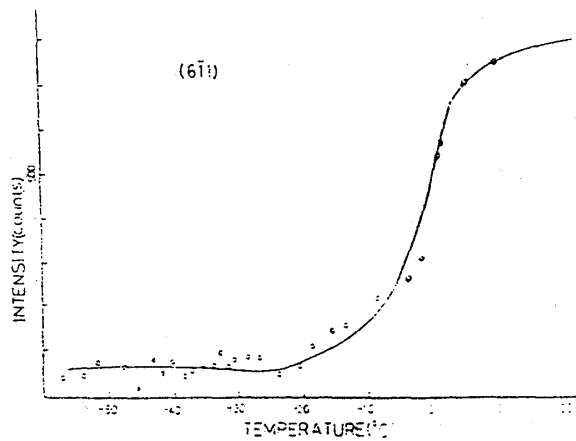
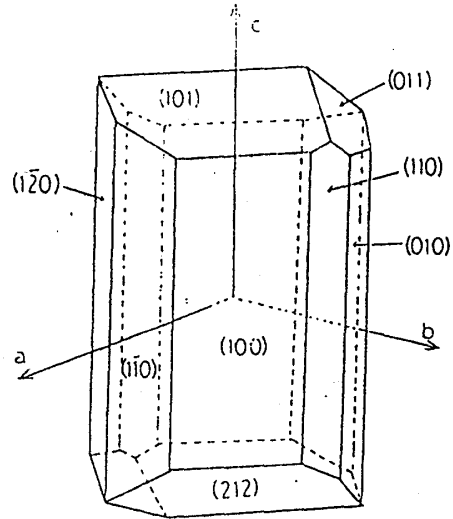


Fig. 5



Morphology of a $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fig. 2

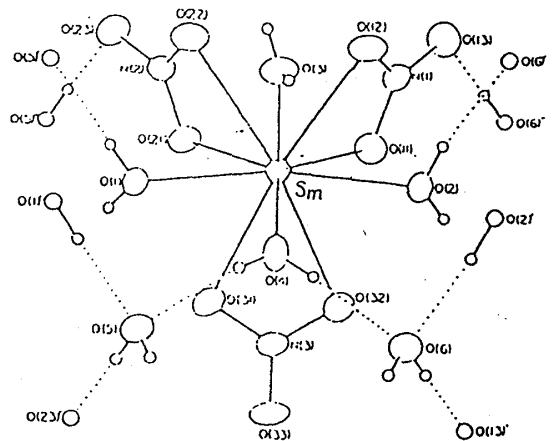


Fig. 4

$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

品 系	三 斜 晶 系
空 間 群	$P \bar{1}$
a	9.241(1) (Å)
b	11.660(1) (Å)
c	6.143(6) (Å)
α	91.27(1)°
β	112.13(1)°
γ	108.98(1)°
V	676.25(2)

Tab. 1