

1A16

## メチル基の部分重水素化により 誘起される結晶相転移

( 阪大院理\* , LADIR-CNRS\*\* ) 稲葉章\* , 鈴木晴\* , FILLAUX François\*\*

### 【はじめに】

プロトンは質量が小さいために、物質の量子性が顕わになるいろいろな局面で主役を演じる。例えば、結晶中でもメチル基が分子内および分子間から弱いポテンシャルしか与えられていない場合には、そのメチル基は極低温でも比較的自由に回転でき、回転の基底状態が大きく分裂(トンネル分裂)してその間の遷移が中性子散乱で観測される。また、このようなメチル基では、プロトンがもつ核スピンを含めた対称性が、場合によっては凝縮相の熱物性に大きな影響をもたらす例を見ることができる。今回、酢酸リチウム 2 水和物(LIAC と略称)および 4-メチルピリジン(4MP と略称)のメチル基を逐次重水素化した一連の部分重水素化物について、0.35 K - 300 K の温度域で緩和型および断熱型熱量計を用いて精密熱容量測定を行った。その結果、極低温で特異な相転移を見いだした。

### 【酢酸リチウム 2 水和物】

熱容量測定の結果を図 1 にまとめる。-CH<sub>3</sub>結晶では、プロトンの核スピン変換に要する時間が低温で長くなることによる凍結現象が、ガラス転移として観測された。これに対し、-CD<sub>3</sub>結晶では、17 K をピークとする美しいラムダ型の相転移が観測された。部分的に重水素化した -CH<sub>2</sub>D 結晶および -CHD<sub>2</sub> 結晶でも、鈍いながらも熱容量にピークが観測された。加えて、-CHD<sub>2</sub> 結晶では極めて鋭いピークが 6 K に観測された。このように、複雑で顕著な重水素置換効果が見られた。

熱容量から得られた累積エントロピー(絶対零度でのエント

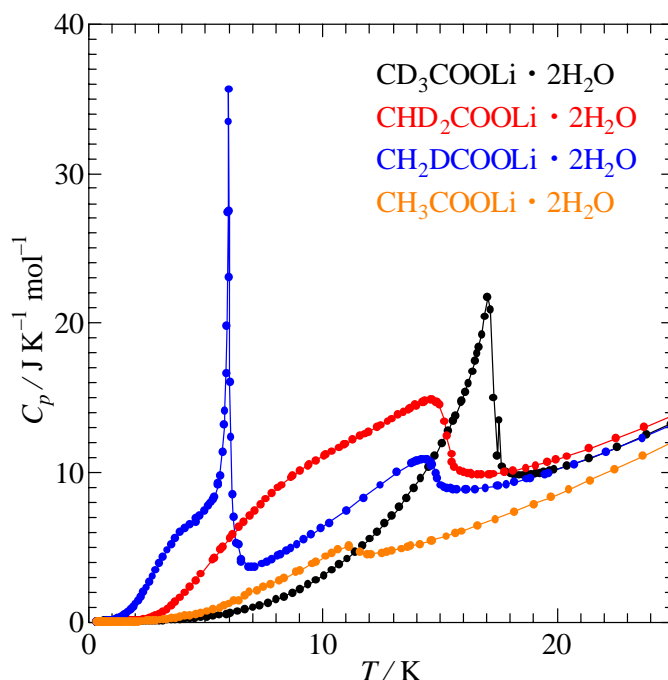


図 1 酢酸リチウム 2 水和物のモル熱容量。

ロピーを 0 として、各温度でのエントロピー値を算出したもの)を 図 2 に示す。これには相転移によるエントロピーの他に、格子振動によるエントロピー寄与も含まれている。しかしながら、メチル基の重水素化によって格子振動は、とりわけ極低温ではあまり変化しないと思われるから、ここでのエントロピー差は相転移によるものと考えることができる。

中性子回折測定によれば、2 分子のメチル基が互いに向き合った構造をとることが分かっている。ここで得られたエントロピーも「2 量体モデル」でうまく説明できた。

#### 【4-メチルピリジン】

熱容量測定の結果を 図 3 にまとめる。いずれの重水素化物についてもラムダ型の相転移が観測された。-CH<sub>2</sub>D 結晶、-CHD<sub>2</sub> 結晶については、転移の低温側に熱容量のこぶが見られる。転移エントロピーを算出したところ、7.9 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub>D 結晶)、10.1 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> (-CHD<sub>2</sub> 結晶)、3.0 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> (-CD<sub>3</sub> 結晶)であった。LIAC の場合と違って、-CH<sub>2</sub>D 結晶と -CHD<sub>2</sub> 結晶の転移エントロピーは異なる。また、-CH<sub>3</sub> 結晶については、10 K 以下で平衡到達時間が非常に長くなる現象が観測された。これは、プロトンのスピン変換によるものである。

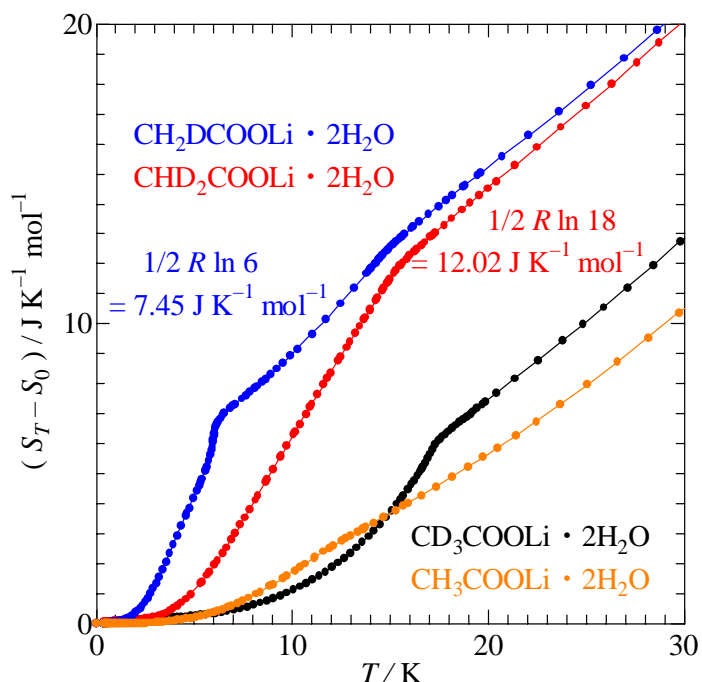


図 2 酢酸リチウム 2 水和物の累積エントロピー。

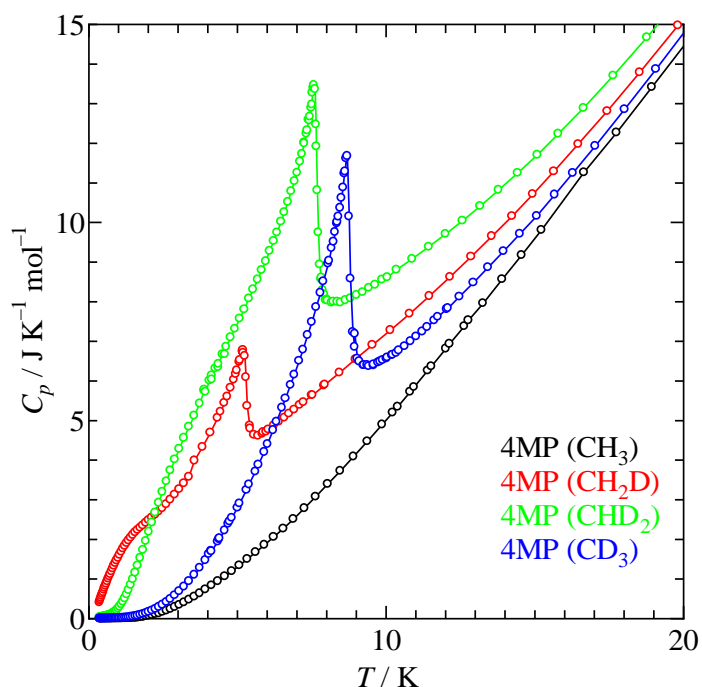


図 3 4-メチルピリジンのモル熱容量。