

(阪大院理) ○稲葉章, 鈴木晴

【序】 メチル基を有する化合物のメチル基を重水素化したとき、その結晶に極低温で相転移が現れる場合がある。酢酸リチウム2水和物 (LIAC) や4-メチルピリジン (4MP) の結晶がその例である。その熱容量測定の結果については一昨年の討論会で報告した〔第1回分子科学討論会(仙台)1A16〕。この種の重水素誘起相転移は、古典的な描像で秩序-無秩序型相転移として理解できる。一方、相転移は出現しないが、部分重水素化により導入した乱れが極低温で解消する現象を種々の物質に見いだした。その乱れの起源は、古典表現の回転分配関数  $z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$  に現れる回転対称数 ( $\sigma=3$ ) にある。

すなわち、メチル基を部分重水素化した化合物では、全重水素化物（もしくは全軽水素化物）より  $R \ln 3$  のエントロピーが余分に解放されなければならない。ここで興味深いのは、どの温度域でどのように解放されるかは、メチル基が固体中で感じるポテンシャルによって決まることである。以下に示すように、その熱容量寄与は3準位系のエネルギー準位で説明できる。この解釈は相転移が存在する場合にも適用でき、部分重水素化した場合に大きなエントロピーが観測される原因である。

【実験と結果】 熱容量測定を緩和型 (0.35 K ~ 20 K) および断熱型 (5 K ~ 300 K) 熱量計を用いて行った。2,6-ジクロロトルエン (2,6 DCT) の結果を図1 (過剰熱容量) および図2 (過剰エントロピー) に示す。図1には、

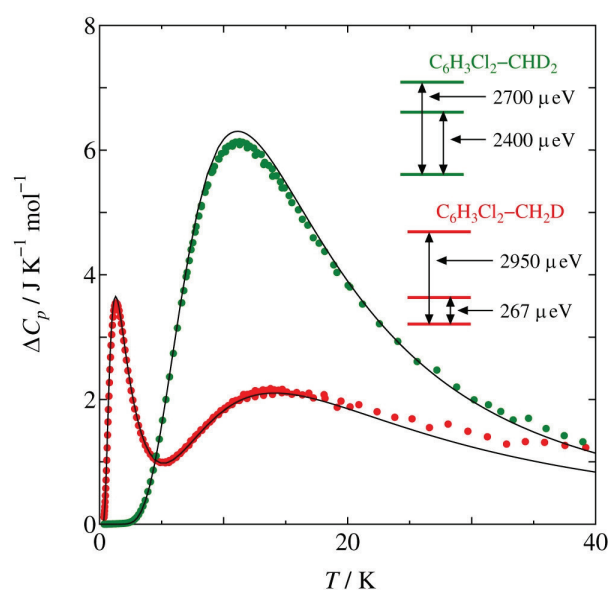


図 1. 2,6 DCT の過剰熱容量

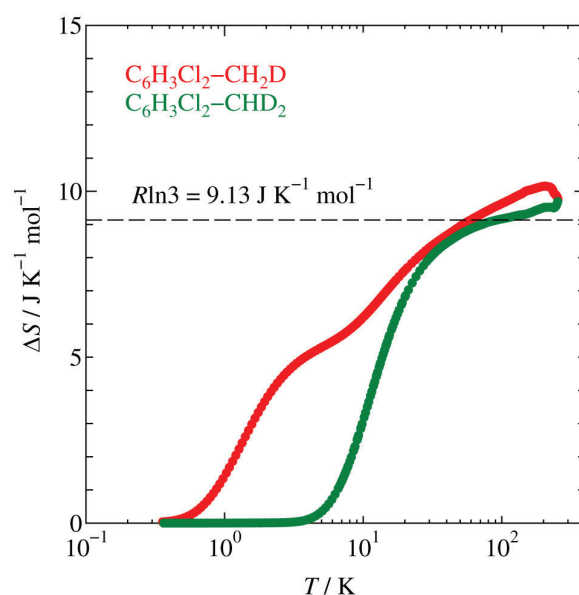


図 2. 2,6 DCT の過剰エントロピー

3 準位系のエネルギー準位を仮定してフィットした結果も記してある。全軽水素化物ならびに全重水素化物については全く異常を示さなかった。その臭化物 2,6-ジブromトルエン (2,6 DBT) でも、部分重水素化物については同様のショットキー型熱異常が観測された。しかし、その過剰エントロピーは予想値 ( $R \ln 3$ ) には満たなかった。これは、極低温で乱れの一部が凍結したものであると思われる。メチル基の回転障壁が大きい場合には十分考えられることである。また、トルエンには 2 種の結晶相とガラスが報告されているが、安定相 ( $\alpha$  相) とガラスについて測定を行うことができた。いずれの過剰エントロピーも予想値に満たない。ヨウ化メチルではより低温 (2 K 以下) でしか過剰熱容量が現れず、その全容が捉えられなかったため、極低温で乱れが凍結するかどうかは判断できない。いずれにしても、以上の結果は、メチル基が結晶中 (あるいはガラス中) で感じるポテンシャルの対称性や強さを大きく反映しており、固体中での分子間相互作用を調べるうえで貴重な情報を与えている。これまでに得た結果を表 1 および表 2 にまとめる。

表 1. 相転移を示す物質で観測された転移エントロピー

	<i>Degree of ordering</i>	<i>Entropy</i>			
		$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{D}$	$-\text{CHD}_2$	$-\text{CD}_3$
<i>LIAC</i>	<i>Perfect ordering</i>	$>0$	$\frac{1}{2} R \ln 18$	$\frac{1}{2} R \ln 18$	$\frac{1}{2} R \ln 2$
<i>4MP</i>	<i>Partly frozen-in</i>	$0$	$<\frac{1}{2} R \ln 18$	$<\frac{1}{2} R \ln 18$	$\frac{1}{2} R \ln 2$

表 2. 相転移を示さない物質のショットキー型熱異常によるエントロピー

	<i>Degree of ordering</i>	<i>Entropy</i>			
		$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{D}$	$-\text{CHD}_2$	$-\text{CD}_3$
<i>2,6 DCT</i>	<i>Perfect ordering</i>	$0$	$R \ln 3$	$R \ln 3$	$0$
<i>2,6 DBT</i>	<i>Partly frozen-in</i>	$0$	$<R \ln 3$	$<R \ln 3$	$0$
<i>Toluene</i> ( $\alpha$ -phase)	<i>Partly frozen-in</i>	$0$	$<R \ln 3$	$<R \ln 3$	$0$
<i>Toluene</i> (glass)	<i>Partly frozen-in</i>	$0$	$<R \ln 3$	$<R \ln 3$	$0$
<i>Methyl iodide</i>	<i>Not certain</i>	$0$	$>0$	$>0$	$0$