

## 固体メタノールおよびエタノールにおける メチル基の回転的振動の基底状態

(阪大院理) ○稲葉 章, 鈴木 晴

【序】 メチル基を有する一連の化合物について、メチル基を部分的に重水素化 ( $-\text{CH}_2\text{D}$  および  $-\text{CHD}_2$ ) することにより導入したメチル基の配向の乱れが、低温では結晶中で秩序化する現象を熱容量測定によって見いだしてきた。ある物質 (酢酸リチウム 2 水和物や 4-メチルピリジン) では相転移を伴って秩序化 (重水素誘起相転移) するが、それはむしろ例外的であり、一般には温度低下とともに徐々にある配向に秩序化することもわかってきた。

この乱れの起源は、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取り除かれなければならない。そこで興味深いのは、どの温度域でどのようにエントロピーが解放されるかは、分子が (とりわけメチル基が) 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、その熱容量寄与は一般に 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。今回は、メタノールとエタノールについて調べた。ここではメタノールの結果について記す。

【メタノールの熱容量測定の結果】 メタノールの 4 種の同位体種 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{DOH}$ ,  $\text{CHD}_2\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$ ) について、断熱型熱量計および緩和型熱量計 (PPMS) を用いて、0.35 K から液体までの温度域で熱容量測定を行った。部分重水素化物の安定結晶相で観測された過剰熱容量とエントロピーを図 1 および図 2 に示す。これから決めたエネルギー準位図も示してある。

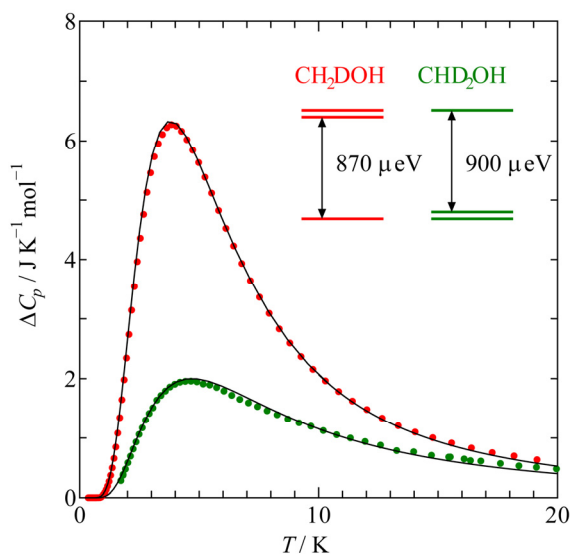


図 1. メチル基を部分重水素化したメタノールの低温安定結晶相で観測された過剰熱容量。

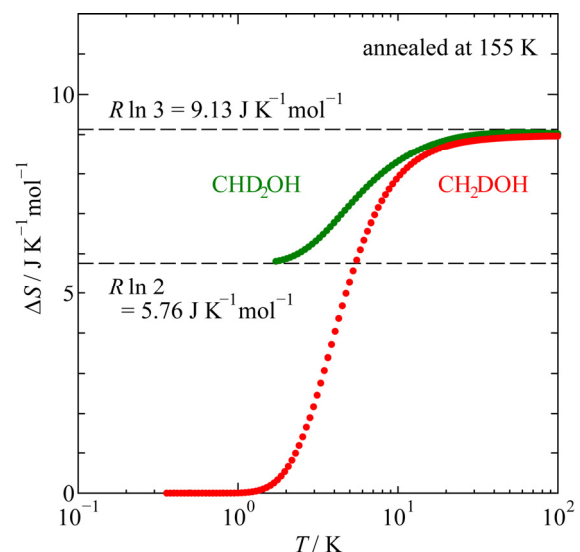


図 2. 熱容量から算出した過剰エントロピー。高温でのエントロピーを  $R \ln 3$  としてある。

【エネルギー準位と分子の対称性】 上で求めたエネルギー準位スキームは、分子の対称性を見事に反映している。すなわち、メタノール分子には鏡面があるため、メチル基の部分重水素化によっても縮退が残り、しかも、 $-\text{CH}_2\text{D}$  と  $-\text{CHD}_2$  とで状況は反転している。ただし、この対称性は結晶中では崩れており、本来は縮退が解けていると思われる。図には示していないが、その様子は  $\text{CHD}_2\text{OH}$  の極低温 (2 K 以下) での熱容量に見え始めている。いずれにしても、実験的に観測されたエントロピーそのものは、熱力学第3法則の要請を満たしている。

【メチル基の回転的振動の基底状態】 観測された“エネルギー分裂”の大きさを解釈する最も単純なやり方は、メチル基の回転的振動が、メチル基がとる3つの配向 (縮退している場合は2種類) で異なるエネルギーを有するというものである。大雑把な計算によれば、メチル基の水素がつくる3角形の重心 (正確には外心) から回転中心が 0.1 Å 程度も外れれば、この程度のエネルギー分裂の大きさを説明することができる。

【赤外吸収スペクトル】 一方、結晶中での分子内振動を観測するために低温の赤外吸収スペクトルをとったところ、過剰熱容量が観測された同じ温度域で、幾つかのバンドが強度変化を示すことがわかった。そこで、熱容量測定で決めたエネルギー準位を用いて、ボルツマン分布を仮定して占有率を求めたところ、この強度変化とよい一致を示した (図3および図4)。つまり、同じ分子内振動モードで、メチル基の異なる配向に属するバンドを追跡していることがわかった。このことは、メチル基の回転的振動のみならず、全ての基準振動が関与していることを示唆している。

【DFT 計算】 そこで、単一分子の基準振動を DFT 計算によって求めた。まず、メチル基を部分重水素化したメタノール分子について構造を最適化し、次に基準振動計算を行った。全基準振動の零点エネルギーの差として得られたのは 1.9 meV であった。これは、結晶について熱容量測定で求めた 0.9 meV の2倍の大きさである。一方、メチル基の回転的振動の基底状態の差だけでは 0.15 meV しか寄与しないことがわかった。このことは、メチル基の配向の違いによって全基準振動が影響を受け、それがエネルギー準位に反映されることを示唆している。

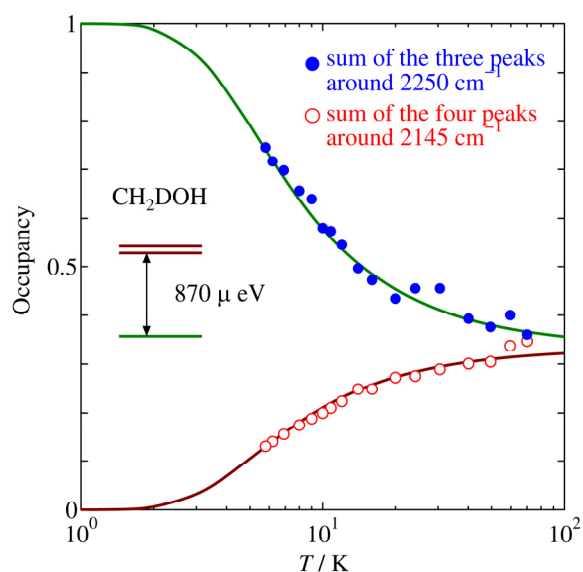


図3. 赤外吸収バンドの強度の温度変化と対応するエネルギー準位 ( $\text{CH}_2\text{DOH}$ ).

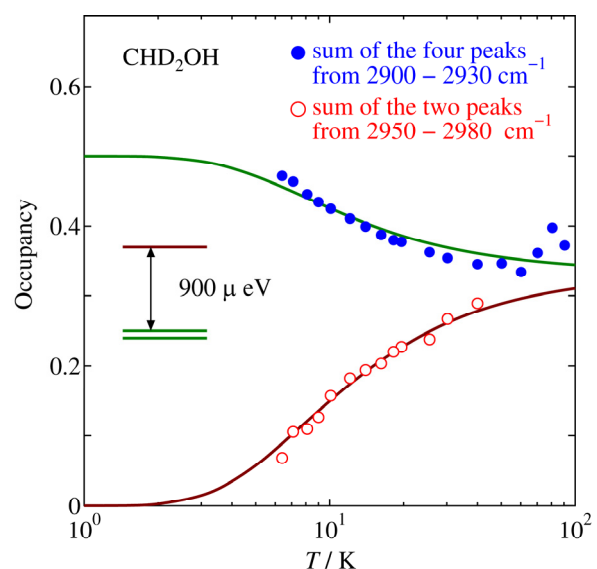


図4. 赤外吸収バンドの強度の温度変化と対応するエネルギー準位 ( $\text{CHD}_2\text{OH}$ ).