

4C01 リン酸ジフェニルエステル結晶の相挙動と熱異常

(*東工大院理工・**日大院総合基礎科学) ○森川 智恵*・小國 正晴*・浅地 哲夫**

【序論】リン酸ジフェニルエステル (Ph_2HPO_4 ; 分子量:250.19) は、図 1 (a)に示すように $\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 基を有し、分子間に水素結合を形成するものと予想される。また、かさ高いフェニル基を2つ有することから、二分子間に2つの水素結合を形成して図 1 (b)に示すように二量体化して安定化することが期待される。実際に、融点は約 70°C にあり、一次元水素結合鎖を形成した水素結合性結晶としては低い。この融点が低いことは、分子が二量体構造を取り、二量体間の結合が主にファンデルワールス相互作用に基づくという理解と符合する。リン酸イオン間に形成される水素結合の $\text{O}\cdots\text{O}$ 間距離はリン酸二水素アルカリ塩結晶にみられるように 2.5 \AA 程度で短く、二極小ポテンシャル位置

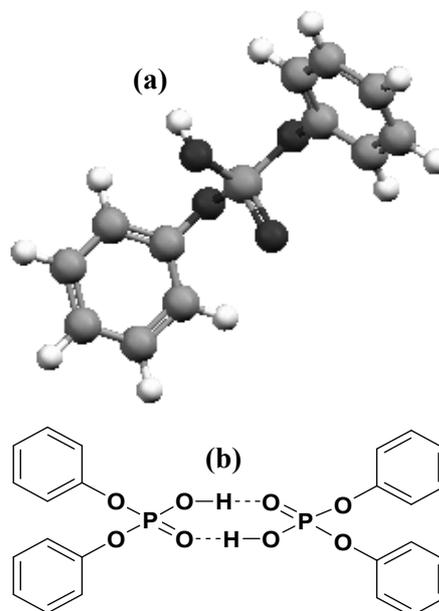


図1 Ph_2HPO_4 の分子構造

間でのプロトントンネリングの存在の可能性が議論されてきた。したがって、本物質では二量体間における2つのプロトンの相関したトンネリング現象の発現が期待される。そこで、本研究では、リン酸ジフェニル結晶における水素原子配置の秩序化に注目して精密な低温熱容量測定を行い、相関係および熱挙動の解明を試みた。

【実験】測定には、和光純薬製 Ph_2HPO_4 試薬を 34°C でエーテルに溶解し、低温で種結晶を生成させた後、 28.5°C で4日間かけて再結晶して得られた多結晶を試料として用いた。試料量は 3.1934g であり、研究室既設の断熱型熱量計を用いて $7\sim 350\text{ K}$ の温度範囲で精密熱容量測定を行った。

【結果と考察】図2は熱容量測定の結果を示す。エーテルを用いて再結晶した試料では、 325 K 付近に結晶間一次相転移に基づく熱異常が観測され、さらに 340.41 K に融解に依る一次相転移が観測された。したがって、本物質の結晶においては、高温で安定な相をI相とすると、 300 K 程度の室温安定相(II相)と、 $325\sim 340.41\text{ K}$ の高温安定相(I相)が存在するものと理解される。I相を冷却してもII相には戻らず、また液体状態から結晶化させた場合にもI相のみが生成し、II相が再現することはなかった。I相を冷却すると、 137.75 K で他の相転移による熱異常が観測された。図3は相転移温度付近の熱容

量を拡大して示す。137.75 K 以下で実現される結晶相を III 相とする。転移前後の熱容量の相違および自発的エンタルピー緩和速度にシャープな吸熱異常が観測されたことから、この相転移は一次転移であり、転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H = 770 \text{ J mol}^{-1}$ 、転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S = 5.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であった。

一度融解させた試料を冷却速度約 7 Kmin^{-1} で 110 K まで急冷したところ、ガラス状態が実現された。215 K 付近に熱異常が観測され、この温度近傍の急冷、徐冷試料の自発的エンタルピー緩和速度より、ガラス転移温度は 216.6 K と決定した。

図 4 はガラス、結晶 II 相および結晶 III 相の極低温における熱容量を拡大して示す。結晶 III 相の熱容量は、結晶 II 相のみならず、ガラスの熱容量より大きい。このことは、結晶 III 相において何らかの低温励起過程が存在することを示している。◆は結晶 III 相の熱容量から II 相の熱容量を差し引くことにより過剰分の熱容量を推定したものである。25-30 K 付近になだらかなピークがみられ、結晶 III 相に低周波振動モードの存在以外にショットキー的な効果の存在を示唆している。実線は参考までに基底状態と励起状態が 1 対 1 の場合に対応するショットキー熱異常の計算値を、熱容量ピーク温度を合わせて、示したものである。このショットキー的な熱異常がプロトントンネリングに基づいている可能性は高い。現在、各結晶相の構造解析とともに分光学的な方法を用いて解明を進めている。

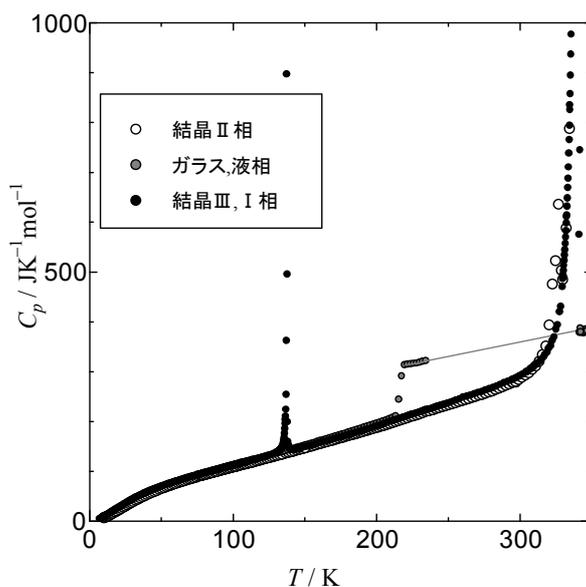


図 2 Ph_2HPO_4 の熱容量測定結果

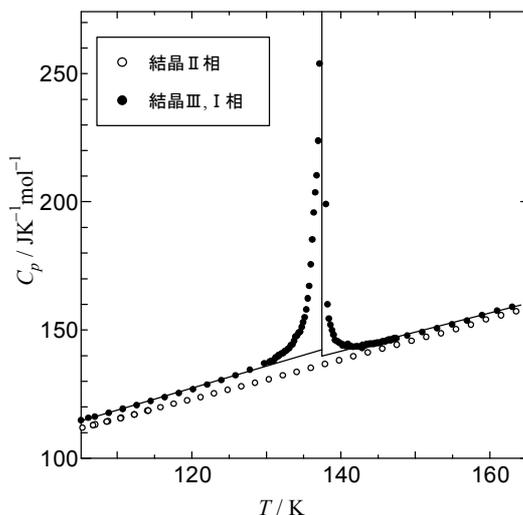


図 3 III-I 相転移

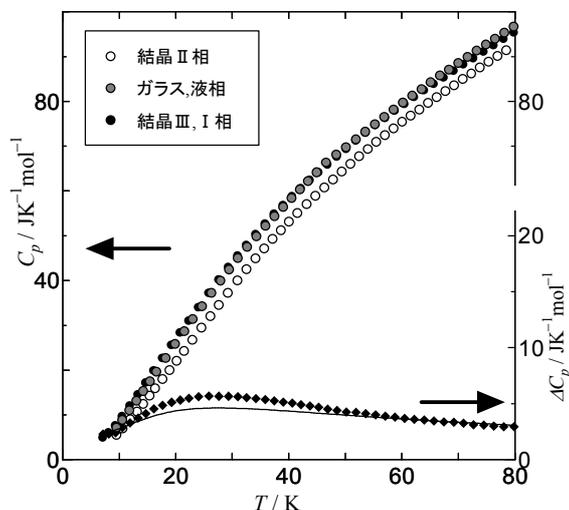


図 4 熱容量における低温での熱異常