

H₂SとHClのハイドロキノン包接化合物の 極低温熱容量と相転移

ネルンストが熱力学第3法則を考えたとき反応のエントロピーが温度の低下とともに小さくなるという実験結果にもとづいて推論したのですが、物質固有のエントロピーがありその値が低温で小さくなると考えたのです。結晶についてエントロピーが零の状態を想像することは出来ます。整然と分子が並ぶ状態です。しかし気体のエントロピーは低温でどうなるでしょうか。分子の並進の自由度の極低温における振舞に明確な描像は当時なかったので、Gas degeneracyとしてこの問題に彼は頭を悩ませました(K. Mendelssohn, "The World of Walther Nernst", The McMillan Press (1973)参照)。今日では縮重したフェルミ気体とボーズ気体として量子論によって理解され、超伝導や超流動に発展しています。同様の問題が分子の回転についても考えられます。これも量子量の導入によって(しかもっと簡単に)解決されました。回転の自由度は量子化され、低温では低い準位が多く占有されるにすぎません。実験的にも水素ガスの熱容量測定によって証明されました。

これらの系は電子、He、H₂と質量が小さく慣性能率の小さい粒子で成っています。もっと重い分子で同様の状況を考えることが出来ますが、現実の問題としては意味をもちません。そのような物質は高い温度で完全結晶になってしまうからです。しかし分子を低温まで自由回転に近い(しかし完全に孤立ではない)状態に置くことが出来れば興味深い現象が起ると想像されます。例えばオルソ水素結晶は極低温で相転移を起します。メタンについても類似の現象があります。前者は分子の電気四重極相互作用にもとづくもの、後者は八重極相互作用にもとづくと考えられています。双極子相互作用についてはどうでしょうか。これは巨視的電気分極に直接に結びついています。また極性分子間の相互作用は物性のみならず、溶液論、化学反応で重要な極めて一般的な相互作用でもあります。

従ってオンサーガーの理論で代表される双極子相互作用に低温への拡張を考えるのは興味深い事柄です。しかし、通常の極性分子はかなり高い温度で剛い結晶を作ってしまうと、その点で分子回転の自由度は調和振動に変わります。

さて以上の背景をもって、極性分子のハイドロキノン包接化合物を研究しました。ハイドロキノンはC₆H₄(OH)₂の化学式で表わされる有機化合物で、アルゴン、窒素、塩化水素、硫化水素、メタノール等の存在下に結晶化させると分子間化合物の結晶を生成します。水酸基という反応しそうな原子団は結晶中で隣のハイドロキノン分子と水素結合するのに使われ、その結果、とりこまれた分子G(ゲスト分子と呼ぶ)とハイドロキノンQ(ホスト格子)の間にこれと特定できる化学結合は生じません(にもかか

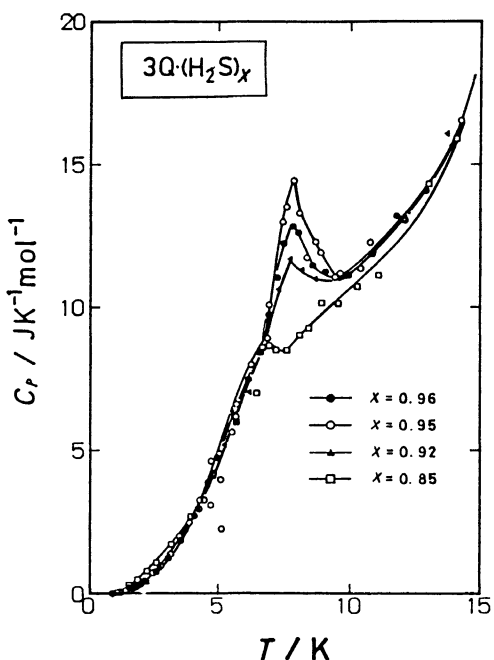


Fig. 1 Heat capacities of the hydroquinone clathrate compounds of H₂S.

わらず包接化合物が生成するのはゲスト分子を
 ホスト格子にとじこめることのエントロピーの
 不利がファン・デル・ワールス相互作用によっ
 て帳消しにされるからです)。ホスト格子の空
 洞の直径は約0.4 nm, 空洞間の距離は0.55 nm
 ですから, HCl や H₂S は空洞中で自由に回転
 し, 隣のゲストと弱く相互作用するでしょう。
 また, これらの分子の回転準位は10 K ~ 30 K に
 ありますから, 低温で量子効果が出現すると考

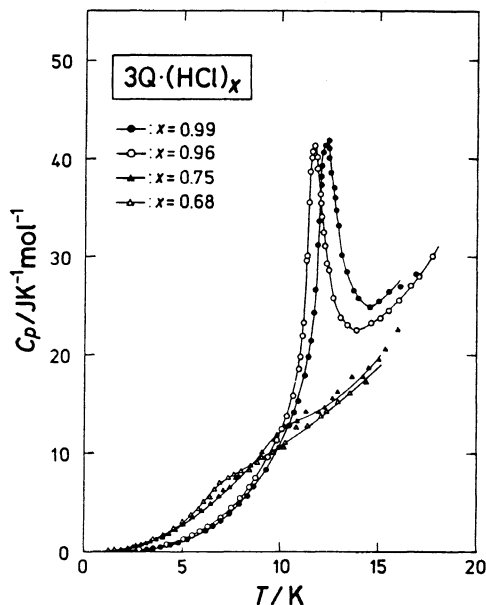


Fig. 2 Heat capacities of the hydroquinone clathrate compounds of HCl.

図1, 2にこれら包接化合物 Q₃G_x の熱容量
 を示します。幾本かの曲線が与えられていま
 す, それらは異なる x についての値です。x <
 1 は G の入っていない空洞があることを意味
 します。図から一見して分るように, H₂S 化
 合物では7.6 K に, また HCl 化合物では12 K 付
 近に熱容量のピークがあります。これらは極性
 分子が相互に整列することによると考えられま
 す。しかしどのような無秩序状態からどのよう
 な秩序状態に相転移したのか現在のところ分り
 ません。水素分子の四重極子, メタンの八重極
 子についてここに極性分子の双極子相互作用に
 よる相転移が出現したと考えて良さそうです。

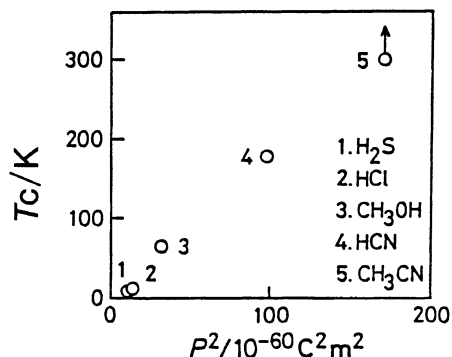


Fig. 3 Transition temperatures of the hydroquinone clathrate compounds plotted against the square of the dipole moment of the guest molecule.

Table 1

Guests	$\mu / 10^{-30} \text{Cm}$	$T_{\text{trs}}^{\text{(calc)}} / T_{\text{trs}}^{\text{(obs)}}$
HCN	9.81	1.35
CH ₃ OH	5.64	1.15
H ₂ S	3.40	3.16
HCl	3.70	2.78

図3に今までに知られている Q₃G_x 型化合物の
 転移温度を G の双極子モーメントの2乗に対し
 てプロットしました。このように両者には良い
 相関があり, 絶対値も双極子エネルギーで良く
 再現できます。しかし表1に見られるように
 HCN と CH₃OH については転移温度の計算値
 と測定値が程よく一致しますが, H₂S と HCl
 では計算値は実験値の約3倍になります。こ
 こに量子効果が出ていると考えることができま
 す。あるいは秩序構造が異なるかもしれん。
 D₂S や DCl では回転定数が水素化合物の約1/2
 ですから (他方分子間相互作用は同じです) 量
 子効果は小さいと想像され, 現在重水素化物に
 ついて研究を進めています。

参考文献

- H. Ukegawa, T. Matsuo and H. Suga, *J. Inclusion Phenomena*, **3**, 261 (1985).
 T. Matsuo and H. Suga, *J. Inclusion Phenomena*, **2**, 49 (1984).
 請川治平, 松尾隆祐, 菅宏, 第21回熱測定討論
 会 (札幌), 3108 B (1985).