

## ヘキサメチルベンゼンの相転移 — 二つの教訓 —

ヘキサメチルベンゼンの117.5 Kの相転移にともなう熱異常は1930年に Huffman らが測定し、その後1965年に Aston らが精密に測りなおして、確定したものと考えられていました。それによれば、この相転移は二次で、潜熱はないが鋭く、かつすそを高温側にひいています。

ところが、よくしらべてみると、Huffman らは転移点を108 Kと報告し、Aston は116.48 Kと報告しています。これを Aston は不純物による差だとしましたが、そう考えるには大きすぎる差であるし、昔この物質を研究したとき、いずれもっと詳しくと思っていたので、再測定をしたところ、続々と不思議な現象が現われました。ここではそのうち二つについて紹介します。

相転移の付近をこまかく測定したところ、熱異常が極大を示す温度は Aston よりもなお高く、117.5 Kとなりました。これはもはや不純物や、温度目盛に責任を負わせられないほどの不一致であるし、それ以外の点では熱容量の値自身は Aston の値と誤差の範囲内で一致しました (図1)。ところが、室温から冷却して転

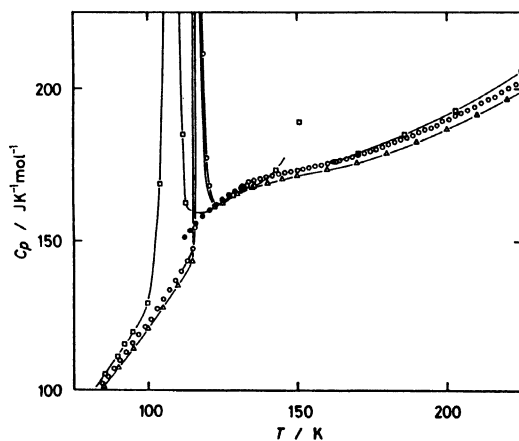


Fig. 1 The molar heat capacities of hexamethylbenzene in the transition region. ○, ●, this research (○, the data for phases II and III; ●, the data obtained for undercooled phase II); □, H. M. Huffman, *et al.*; △, M. Frankosky and J. G. Aston.

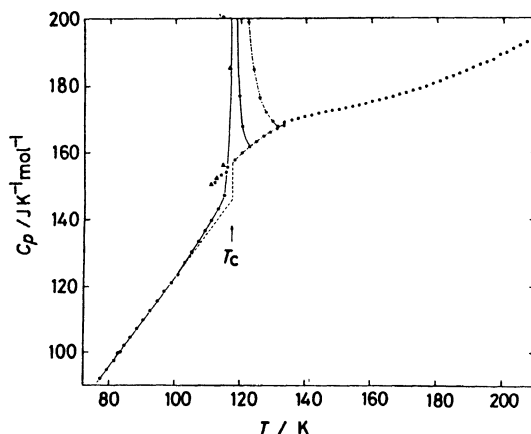


Fig. 2 The equilibrium and nonequilibrium heat capacities in the phase transition region. ○, Phase II and/or phase III (dotted-dashed curve shows nonequilibrium measurements on mixtures of phases II and III for the temperature region of superheated phase III). Solid curve shows equilibrium heat capacities; ●, the data for undercooled phase II; ▲, nonequilibrium heat capacities of mixtures of phases II and III for the temperature region of undercooled phase II.

移点を過ぎても、なかなか転移が起らず、過冷却の現象が認められました。これはむしろ一次転移の特徴であり、しかもよく見ると図2からわかるように、過冷却領域の熱容量は、高温側のすその単なる延長線上でなく、“正常部分”にこんもりとした“異常”が見えています。

冷却の仕方をかえて調べた結果、実はこの相転移は一次転移と、それ以外の異常 (Schottky 型異常) とが偶然同じ温度領域で重なって起ったものであることがわかり、Aston が与えた転移エンタルピーは実は Schottky 部分をかなり含んでいたことがわかりました。この Schottky 異常は一次転移とは独立なもので、メチル基の束縛回転が自由回転へ移行するときの異常熱容量として説明できます。

もう一つの不思議な現象は、上の説明からも察せられるように、一次転移の温度が試料の冷却の仕方によって移動することです。これを

はっきりさせるため、冷却方向で作動する断熱型熱量計を開発しました(本レポートのNo. 1参照)。これは世界で最初の熱量計で、これを用い、また通常の上昇方向での測定と組み合わせて、真の(熱力学的)転移点がどこにあるのかを突きとめようとしてしました。その実験の一例を図3に示します。これは、高温側から始めて、どこまで冷却してから折返して昇温したかによって熱容量曲線が移動する様子を示してあります。折返し温度  $T_r$  と転移温度  $T_t$  との間には図4のような再現性のある関係が見い出されました。これは試料の中の結晶の一粒ごとが違

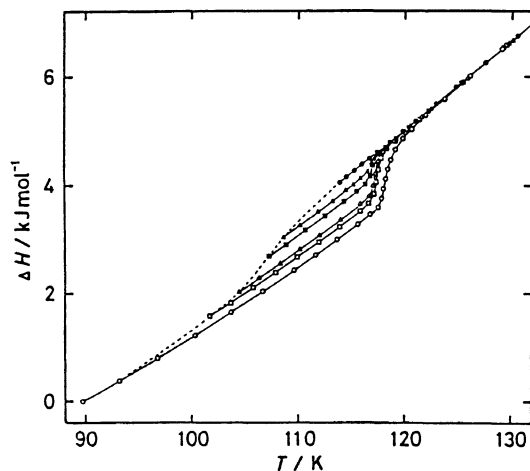


Fig. 3 Enthalpy of hexamethylbenzene measured in the heating direction. Each series of measurements is denoted by a different symbol: ●,  $T_r=113.9\text{K}$ ; ▲,  $T_r=108.6\text{K}$ ; ■,  $T_r=107.3\text{K}$ ; △,  $T_r=104.5\text{K}$ ; □,  $T_r=101.7\text{K}$ ; ○,  $T_r=78.0\text{K}$ . ( $T_r$  is the temperature to which the specimen has been cooled.)

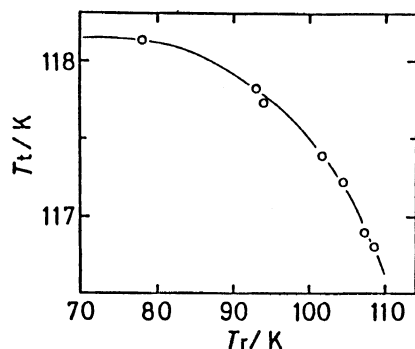


Fig. 4 Relationship between  $T_t$  (transition temperature) and  $T_r$ .

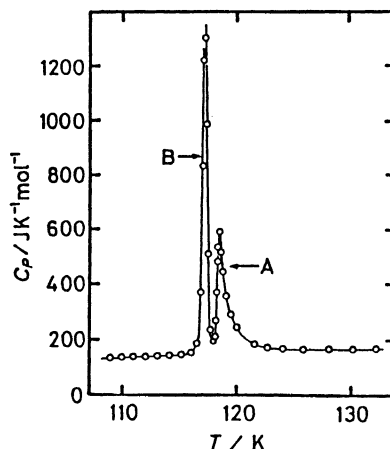


Fig. 5 Heat capacities of hexamethylbenzene showing two maxima (no curvature corrections made). For experimental conditions see in the text.

転移点をもっているとすれば説明できます。実際、折返し温度をうまく選ぶと、図5のように二つの異常に分離した熱異常を見せられ、これも完全に再現可能でした。このようにして熱力学的な平衡転移点は  $115.5 \pm 0.3\text{K}$  と決定されました。これは冷却方向での測定を行なってはじめて決定できるもので、通常の上昇方向での測定では転移温度の上限だけが決定できるわけです。

この二つの発見は研究のはじまりであって、なぜかはまだわかりません。実は、これ以外にも二つミステリーがあって、現在のところ原因不明です。それは、すべてのHをDで置換したとき、20 K以下で平衡到達が極めておそくなることで、このエネルギー移動の活性化エネルギーは約  $1\text{kJmol}^{-1}$  であることがわかりました。もう一つはD化合物では115.5 Kの相転移の転移エンタルピーがH化合物とは非常に異なることです。これらについては更に研究が必要だと考えられます。

#### 参考文献

- T. Atake, H. Gyoten and H. Chihara, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5535 (1982).  
 T. Atake, T. Fujiwara and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.*, **16**, 281 (1984).  
 Y. Yoshimoto, T. Fujiwara, T. Atake and H. Chihara, to be published in *Chem. Lett.*