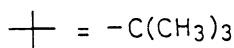
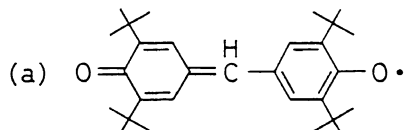


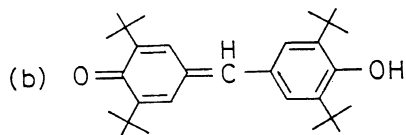
ガルビノキシル-ヒドロガルビノキシル固溶体の熱力学的性質

ガルビノキシルラジカルは次式で表わされる安定な有機ラジカルです。この化合物は常温に



において常磁性であり85Kにおいて反磁性状態へと転移します。〔小崎, 菅, 関, 向井, 出口, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42, 1525 (1969)〕この転移温度は単純に有機ラジカル間の交換相互作用によるものとするには大きすぎ, 別種の相互作用が働いていると考えられます。高温相の磁化率は $S = \frac{1}{2}$ のキュリー・ワイス則に従い, そのワイス定数は有機ラジカルとしてはめずらしく正で19Kという値をもちます。この値と転移温度の大きい相違からも転移に対して交換相互作用以外の効果が大きく寄与することが推察されます。またワイス定数が正であるにもかかわらず, 低温相は反強磁性的に結合する2量体から成ります。(阿波賀, 菅野, 木下, *J. Chem. Phys.* 85, 2211 (1986), 及び *Chem. Phys. Lett.* 128, 587 (1986))。

この化合物に極めてよく似たヒドロガルビノキシルという化合物があります。構造式からわ



かるように, ラジカルの不対電子に水素が結合したもので, 反磁性分子です。このものは13Kから300Kの間に相転移を生じません。従って, ガルビノキシルの相転移には他の未知ファクターが作用しているとは言え, やはり不対電子が重要な役割を果たすと考えられます。ガルビノキシルとヒドロガルビノキシルを混合溶液から析出させると両者の固溶体が生じます。阿波賀らはガルビノキシル9に対してヒドロガルビノキ

シル1を含む固溶体では転移温度が70Kまで下ることを見い出しました (*Solid State Commun.* 57, 453 (1986)), また急冷によってこの転移は凍結され, 高温が4.2Kで準安定的に存在します。6 : 1の固溶体では急冷するまでもなく凍結が起って, 逆に, どの様に熱処理をしようとも低温相に転移させることが出来ません。相転移を禁じられたラジカルは1.2 Kでも生きていますが, 上記19Kの強磁性的相互作用のために実質上は $S = \frac{1}{2} \times 6 \sim 10$ のスピン集合として振舞うなどのおもしろい性質が知られています。

固溶体の性質を主に磁気測定の方法によって以上のように明らかにした東大物性研木下教授のグループからの申出により, ガルビノキシル固溶体系について熱測定を行いました。その目的のひとつは相転移に対する磁気スピンとそれ以外の自由度の役割を研究することです。また, 準安定相が安定化するとき多くの秩序—無秩序系のようにガラス転移様の挙動が見られるのか否かとい点も興味があります。

どのような実験でもできるだけ少量の試料で行えることが望ましいのですが, とりわけ固溶体についてはそう言えます。それは均一組成の固溶体を得ることが試料量が多いほど難しいからです。この実験にはすこし前に完成した微量試料用自動熱量計を用いました。

図1に曲線Aに純ガルビノキシルの熱容量を示します。磁気秩序化を伴う相転移は84.38 Kに生じ, そのエントロピー変化は $15.58 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = R \ln 6.51$ でした。磁化率の温度依存性(図2, 曲線A)から分る通りこの転移は1次転移です。図2の曲線B, Cは9 : 1と6 : 1の固溶体の磁化率です。曲線Bは急冷によって得られた準安定高温相を徐々に昇温しつつ測定した結果で, 60Kで一度低温相への不可逆転移が起ったのち, 70Kで再び高温相への正常な転移が起ることを示します。Cでは極低温にいたるまで転移は起りません。これらに対応する熱容量を図1BおよびCに示します。図3 (9 : 1) に

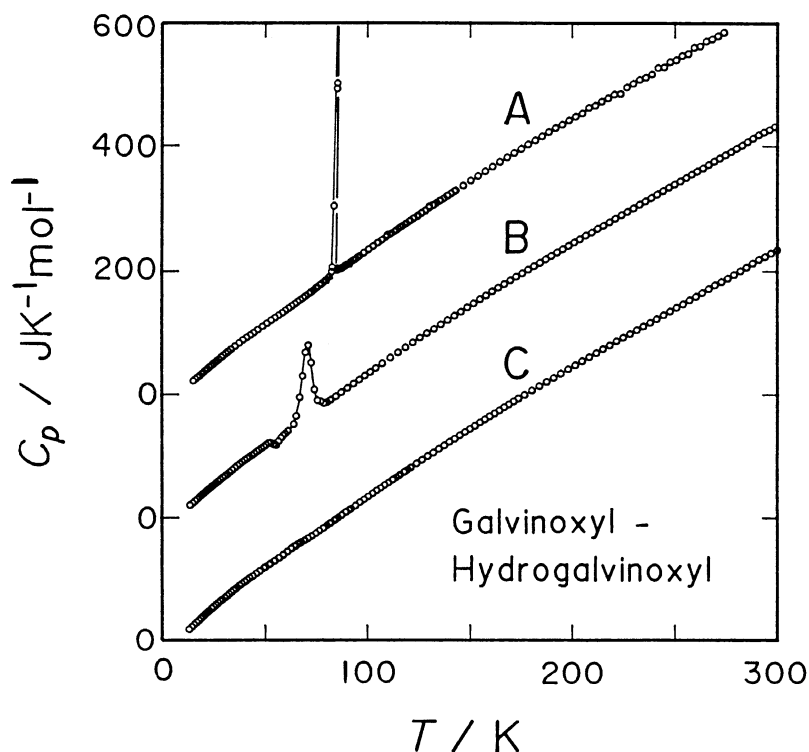


Fig. 1 Molar heat capacities of galvinoxyl radical (A) and its solid solutions with hydrogalvinoxyl (B and C). B9 : 1, C6 : 1.

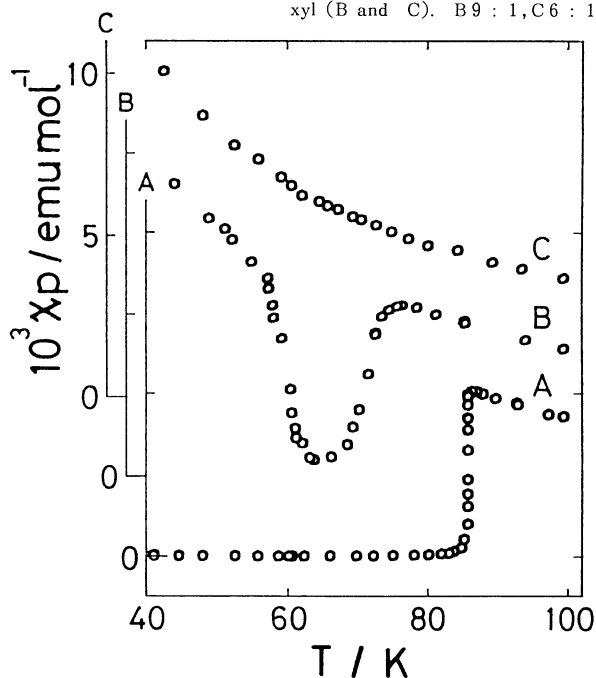


Fig. 2 Molar susceptibilities of galvinoxyl radical (A) and its solid solutions with hydrogalvinoxyl (B and C). B9 : 1, C6 : 1.

において黒丸は急冷直後に測定した結果であり、白丸はアニーリングによって安定化した試料に関するものです。急冷試料は14Kから50Kにかけて安定化試料より大きい熱容量をもち、50K-70Kにおいてすこし小さい値をとった後、71Kの相転移に達します。この挙動は磁化率曲線によく対応します。ただ、変化部分が全体にくらべて小さいのは、磁化率におけるベースラインが小さい反磁性によって決められるに対し、熱容量は分子振動、格子振動の大きい熱容量をベースラインとする

からです。

過冷却高温相の値は高温安定領域の値と滑かにつながらるべきで、実際そのようになっています。これらの熱容量から高温相と低温相のエントロピーを計算すると図4のようになります。転移点における両エントロピーの差は $10.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です。低温ではエントロピー差は減少して14 Kで約 $4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となります。

スピン自由度のエントロピーは $R \ln 2 = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ですから9 : 1の化合物は $5.19 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ のスピンエントロピーをもちます。これらの値を転移エントロピー $15.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ および $10.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と比較するとかなり小さく、スピン系以外の寄与も重要であることがわかります。この自由度の効果は過冷却高温相と低温相の熱容量差にも現れて

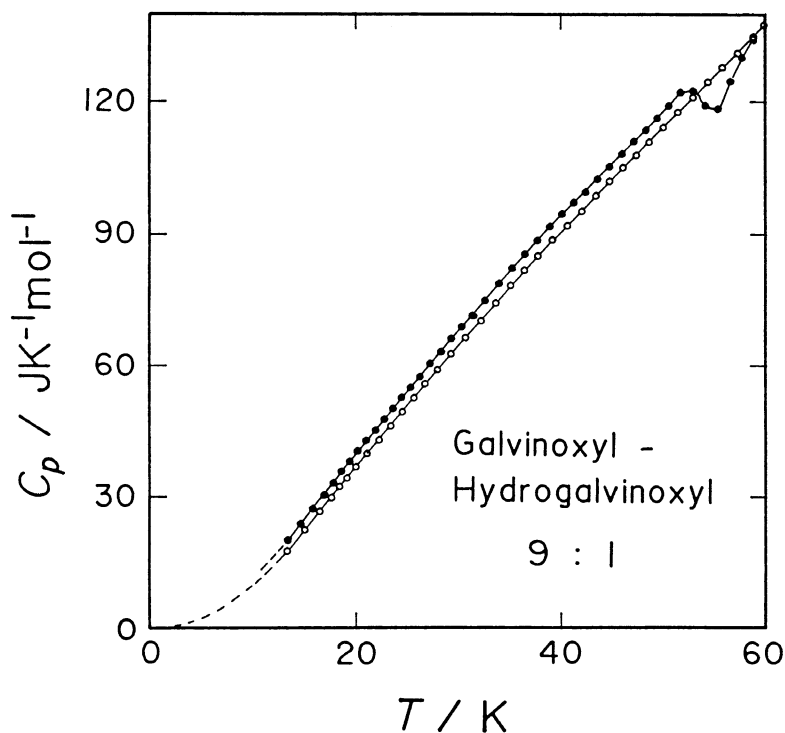


Fig. 3 Molar heat capacities of the galvinoxyl-hydrogalvinoxyl solid solution (9 : 1). Open circles, annealed sample; closed circles, quenched sample.

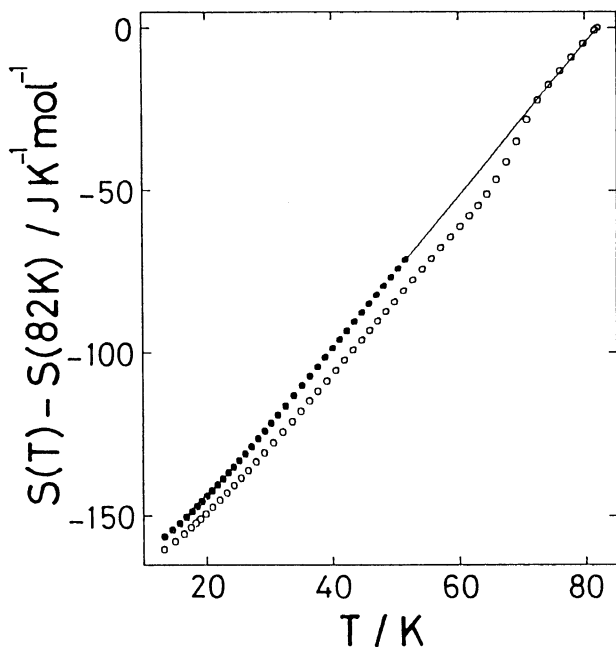


Fig. 4 Molar entropies of the galvinoxyl-hydrogalvinoxyl solid solution (9 : 1). Open circles, annealed sample; closed circles, quenched sample.

います。図4から14 Kではこの自由度のエントロピーが殆んど失われていることがわかります。この自由度は分子回転などに関係すると考えられますが、今後構造解析によって明らかにされるべきものです。この化合物のように準安定相が安定相より大きい熱容量をもつ場合、安定化の生じる直下の温度でガラス転移状の発熱と吸熱が観測されるのがよくあるのですが、ここではその現象は見られませんでした。これはガラス転移の研究をするうえで考えるべ

き材料を与えるように思われます。

参考文献

K.Awaga, T.Sugano, M.Kinoshita, T.Matsuo and H.Suga. *Technical Report of ISSP, Univ. Tokyo, Ser. A, No. 1816, July 1987. J.Chem. Phys.* 87, 3063 (1987).