

マロン酸結晶の二つの相転移 ——熱力学的性質と重水素効果——

マロン酸には三つの結晶相があります。ここでは高温側からそれぞれ α 相、 β 相、 γ 相と呼ぶことにします。二つの結晶間相転移の性質は、これまで赤外・ラマン分光法及び結晶構造解析によって研究されてきました。本研究では、マロン酸（以下MA）とマロン酸-d₄（MA-d）[重水素化率99.7%]の熱容量測定を13-370 Kにわたって行い、二つの相転移の熱力学的性質とそれに及ぼす重水素効果を調べました。その結果、 γ - β 転移と β - α 転移は極めて対照的な性質を持っていることがわかりましたので、以下二つの相転移の性質を比較しながら述べていきます。なお、マロン酸の相転移についてこれまでに明らかにされている事柄及びMAの低温側 γ - β 転移に関する詳しい測定結果については、本レポートNo.10の研究紹介12をご参照下さい。

熱容量測定の結果を図1に示します。MAとMA-dにそれぞれ二つの相転移が観測されました。その熱力学量を表1に示します。転移エントロピーは転移の機構に依存して様々な値をとりますが、この二つの相転移において転移エントロピーは大きく異なっています。つまり γ - β 転移のエントロピーは $R \ln 2$ （=5.763 J

K⁻¹mol⁻¹）に比べて非常に小さく、この転移は変位型である、と結論できます。他方、 $R \ln 2$ に相当する大きなエントロピーを持つ β - α 転移は、秩序-無秩序型である可能性があります。しかし α 相の赤外・ラマンスペクトルからは、 α 相は秩序相である、という指摘がなされています。

β - α 転移点において、多くの基準振動の振動数が不連続的に変化します。そこで、結晶格子を調和振動子の集合体とみなし、Einstein関数を用いて、振動数の変化による転移エントロピーを計算してみました。するとMAでは5.067 JK⁻¹mol⁻¹、MA-dでは4.354 JK⁻¹mol⁻¹となり、実測値の大半を説明できることがわかりました。転移点前後の振動数が文献に与えられている振動モードは、全体の約6割しかなく、この計算ではすべての振動の寄与を考慮することができませんでした。しかし計算に取り入れられていないモードの多くは、メチレン水素と炭素-炭素結合に関するもので、これらのモードは β - α 転移においてあまり変化しないと考えられます。故にこの大きな転移エントロピーは、転移点における格子振動の振動数の不連続的な変化に帰着することができ、このことから β - α 転移も変位型である、と考えられます。

次に、二つの相転移に対する重水素同位体効果に注目しましょう。まず転移温度は重水素置換によって、 γ - β 転移では27%上昇するのに対し、 β - α 転移では僅かに下がります。これは重水素化によって、 β 相が他の二相と比べて相対的に不安定化されることを示しています。転移エントロピーにおいても、 γ - β 転移では31%も増加しますが、 β - α 転移では重水素化の影響は見られません。

表2に、水素結合を有する幾つかの化合物の相転移に対する重水素効果をまとめて示します。転移温度に及ぼす重水素効果を大別すると、水や結晶水を含む化合物のように比較的效果の小さいもの（5%前後）とKH₂PO₄類のように

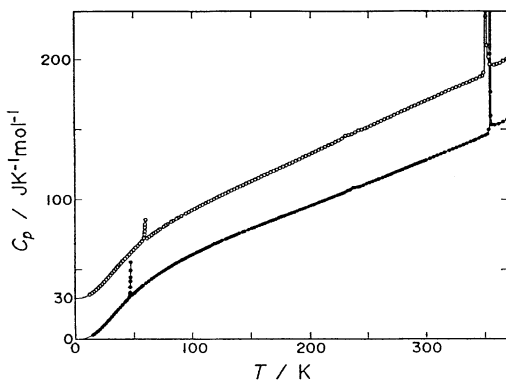


Fig. 1 Heat capacities of CH₂(COOH)₂(MA, ●) and CD₂(COOD)₂(MA-d, ○). The curve for MA-d is shifted upwards by 30 JK⁻¹mol⁻¹ for clarity.

Table 1 Thermodynamic quantities of the phase transitions in $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ and $\text{CD}_2(\text{COOD})_2$

	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	$\text{CD}_2(\text{COOD})_2$
γ - β transition		
T_{trs}/K	47.3	60.0
$\Delta_{trs}H/\text{Jmol}^{-1}$	14.80 ± 0.17	23.86 ± 0.14
$\Delta_{trs}S/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	0.313 ± 0.003	0.411 ± 0.003
β - α transition		
T_{trs}/K	352.2	348.0
$\Delta_{trs}H/\text{kJmol}^{-1}$	1.837 ± 0.021	1.810 ± 0.001
$\Delta_{trs}S/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	5.217 ± 0.058	5.201 ± 0.001

Table 2 Comparison of the deuteration effect on the transition temperatures and entropies in several hydrogen-bonded substances

Substance	T_{trs}/K			$\Delta_{trs}S/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$			Ref.
	H	D	D/H	H	D	D/H	
H_2O	72.0	75.9	1.054	2.33	2.06	0.884	a, b
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	247.8	252.7	1.020	12.41	14.36	1.157	c
KH_2PO_4	122.7	220.0	1.793	3.51	3.520	1.003	d, e
$(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	145.4	160.1	1.101	6.01	8.23	1.369	f
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (γ - β)	47.3	60.0	1.268	0.313	0.411	1.313	This work
(β - α)	352.2	348.0	0.988	5.217	5.201	0.997	

- a. Y. Tajima, T. Matsuo and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1135 (1984).
b. T. Matsuo, Y. Tajima and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 165 (1986).
c. M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 379 (1975).
d. W. Reese and L. F. May, *Phys. Rev.*, **162**, 510 (1967).
e. W. Reese and L. F. May, *Phys. Rev.*, **167**, 504 (1968).
f. M. Fukai, T. Matsuo and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, **50**, 743 (1989).

非常に大きい効果を示すものに分けられます。マロン酸の γ - β 転移の場合は中くらいの大きさであり、このことから γ - β 転移は水の相転移のような古典的な系と、 KH_2PO_4 の強誘電性転移のような量子効果の大きい系の中間に位置すると考えられます。また転移エントロピーについても、 γ - β 転移はかなり大きい重水素効果を示します。このような例は秩序-無秩序型転移では幾つか報告されていますが、変位型を特徴づけるような非常に小さい転移エントロピーでは初めて見出されたものです。

転移温度や転移エントロピーに及ぼす重水素効果は、非常に興味深い現象ですが、その機構については今のところ明らかではありません。それを解明するためには、いろいろなタイプの

相転移についてデータを蓄積・吟味することが必要であり、その意味において、重水素効果の大きさの異なる二つの相転移を持つマロン酸は、格好の研究対象であると思われます。今後、他の研究手段を用いて、二つの相転移を違った側面から検討していきたいと思います。

参考文献

- 深井真理, 松尾隆祐, 菅 宏, 第25回熱測定討論会(大阪), 1104A (1989).
深井真理, 松尾隆祐, 菅 宏, 第2回日中合同熱測定シンポジウム(大阪), J-4 (1990).
M. Fukai, T. Matsuo and H. Suga, *Thermochim. Acta*, in press.