

ヘキサメチルベンゼン重水素化物結晶 — 大きな同位体置換効果の原因を探る —

ヘキサメチルベンゼン結晶の相転移 (117.5K) で見られた不思議な挙動については、本レポート No. 6 (1985) ですでに一部が紹介されています。この相転移は大きな熱容量異常を伴い、しかも過冷却することから一次転移であることがそこではじめて指摘されました。たまたまショットキー型熱異常が相転移と重なっているために、長いあいだ誤解されて二次転移だと思われてきたわけです。また、この相転移にはヒステレシス効果とメモリー効果があることが分かり、熱測定によって詳しく調べられました。ここでは続編を紹介し、その後明らかになった点を示すことにします。

以前に調べたヘキサメチルベンゼンは普通の水素 (軽水素) からなる結晶 (HMB-h₁₈) でした。まず考えたのは、同位体置換した場合に相転移がどうなるかを調べれば、相転移の機構や分子運動の様子について何らかの情報が得られるのではないかとということでした。そこで、重水素化物結晶 (HMB-d₁₈) の熱容量を 4–300 K の範囲で測定しました (図 1)。相転移温度は 132.4 K に上昇し、転移エントロピーも 13.1 J K⁻¹ mol⁻¹ と大きくなり、HMB-h₁₈ の場合と

比べて 1.4 倍にもなりました。ただ、ヒステレシス効果やメモリー効果は依然として存在します。これは予想外の結果でした。一体、この大きな同位体置換効果の原因は何でしょうか。転移のメカニズムの中に質量効果が絡んでいるのは確かなようです。そこで念のために、この両者の混晶をつくって熱容量測定してみました。転移の熱的性質は連続的に変化するだけでした (図 2)。

ヘキサメチルベンゼンは、分子内にメチル基を 6 個もっています。メチル基 1 個は一次元の回転子と考えられますが、ヘキサメチルベンゼンの場合には分子内のメチル基間の距離は短く、独立に運動するには大きな障害があることが指

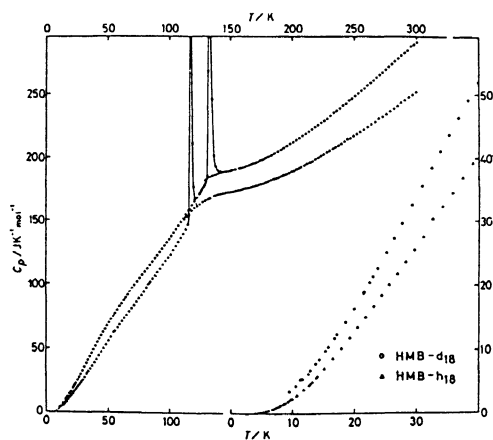


Fig. 1 Molar heat capacity of fully-deuterated hexamethylbenzene.

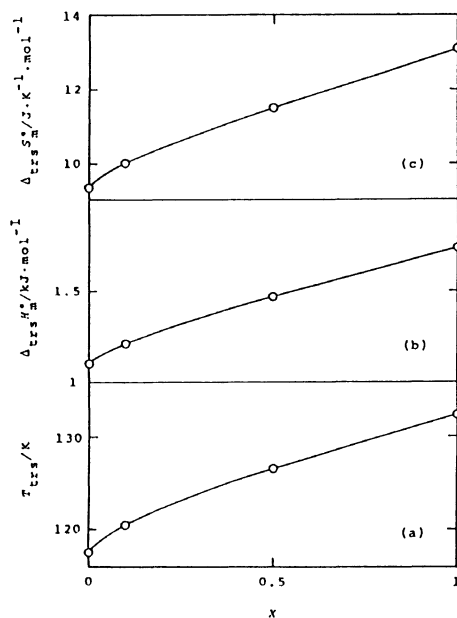


Fig. 2 Composition dependences of the transition temperature (a), transition enthalpy (b) and transition entropy (c) in hexamethylbenzene. X is the mole fraction of the fully-deuterated analog.

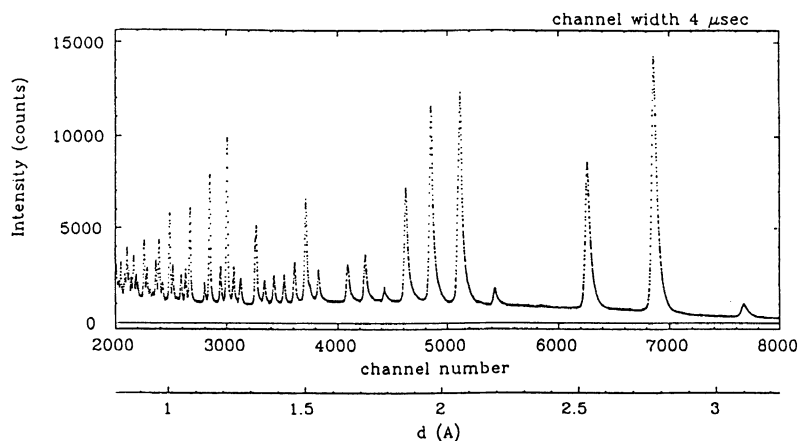


Fig.3 Neutron powder diffraction pattern of the lowest phase of fully-deuterated hexamethylbenzene.

摘されています。結晶中では分子間のメチル基もぶつかり合っているに違いありません。おそらくメチル基は、このように制限されたポテンシャルの中で複雑な運動をしていることでしょう。メチル基が重水素化されると当然、回転のエネルギー準位が影響を受け、熱容量に対する寄与も違ったものになります。転移エントロピーの同位体置換効果の少なくとも一部はこうして説明できるものと思われます。

さて、粉末のX線回折パターンを取って興味深い結果が得られました。低温相のパターンがHMB-h₁₈とHMB-d₁₈とで全く違うことです。後者は極めて単純で、立方晶にごく近い構造をもつことが分かりました。重水素に対する散乱断面積が大きい中性子を用いた回折実験で得られたパターンを図3に示します。やはり立方晶として指数づけが可能でした。もっと分解能が高い中性子回折実験を行ったところ、実は低温相は菱面体晶系に属することが分かりました。高温相が三斜晶なのに全く不思議なことで

す。HMB-h₁₈の低温相のX線回折パターンは、よく調べてみると高温相との混合物であることも分かりました。転移エントロピーの同位体置換効果の一部はこれで説明できるかも知れません。

いま振り返って考えてみると、ヘキサメチルベンゼンは以上のような様々な効果が関係して複雑な物性を示す結晶だったようです。分子の対称性が高く、構造解析にフーリエ解析法が初めて適用された結晶であり、熱物性についても古くから研究されてきました。それは、なんらかの意味でモデル物質として扱えるという期待があったからですが、実体は極めて複雑だったということになります。メチル基の運動様式にしても実に複雑なようで、今後も別の手法によって詳しく研究されることでしょう。

参考文献

T. Fujiwara, A. Inaba, T. Atake and H. Chihara: *J. Chem. Thermodyn.*, 印刷中.