

4-メチルピリジン *N*-オキシド結晶 — 相転移とメチル基の回転運動 —

慣性モーメントの小さなメタン分子やメチル基をもつ分子などが固体中にあるとき、その回転運動の様式を調べれば、回転子の周りの環境についての情報（ポテンシャルの対称性や強さ）が得られます。最も直接的な手法は、中性子の非弾性散乱の実験によってトンネル回転のエネルギー準位を観測することですが、ときとして熱測定が重要な役割を果たす場合があります。ここでは、その様な例を4-メチルピリジン *N*-オキシド結晶にみることにします。

まず、この分子を1個取り出して考えてみます。メチル基が1個ベンゼン環に付いているので、一次元回転子であるメチル基は6回対称のポテンシャルを感じていることが分かります。しかも、そのポテンシャルは極めて低いことが知られているのです。つまり、メチル基は自由回転に近い束縛回転運動をしており、その結果、トンネル回転による回転基底状態のエネルギー分裂は非常に大きい。ところが、このような分子も結晶中では分子間相互作用のために、あるものはメチル基の運動が極めて制約され、ある

ものは依然として自由回転に近く、その状況は結晶の構造によって決まることになるわけです。

図1は、この結晶の低温での回転トンネルスペクトルを中性子の非弾性散乱によって観測した結果です。ほぼ等間隔に現れた4対のピークは、6回対称のポテンシャルの中でかなり自由に回転しているメチル基というモデルを支持しているかに見えたのです。ただ、よくみまると厳密には等間隔でなく、よく調べられた誘導体4-メチルピリジンとは異なるパターンであることが分かりました。そこで、そもそも両化合物が低温で同じ結晶構造にあると考えていたこと自体が疑わしくなってきたわけです。

このような状況の中で熱容量測定を行いました。その結果、4-メチルピリジンよりも相転移の数がひとつ多いことが分かりました（図2）。高温相が同じ構造であることは分かっていたから、最低温相は異なる構造であろうと思われます。このことは実際、その後行われた中性子の粉末回折実験によって確かめられました。

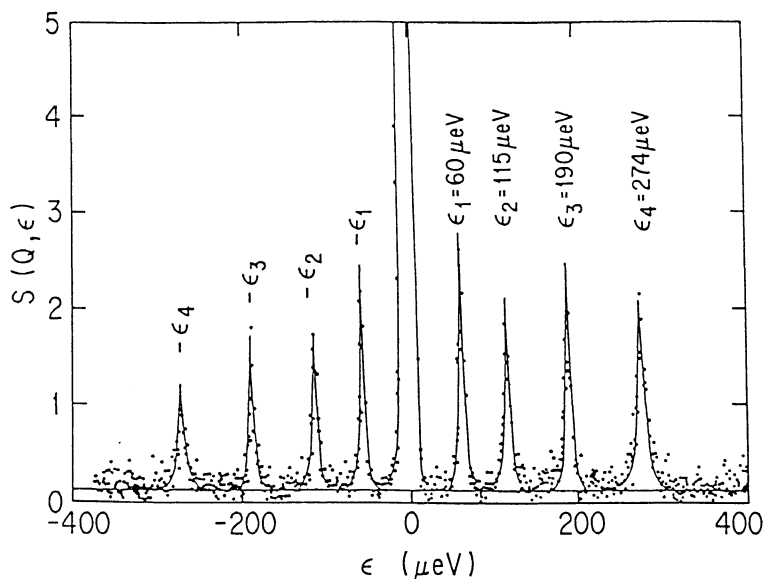


Fig.1 Neutron scattering from 4-methylpyridine-*N*-oxide.

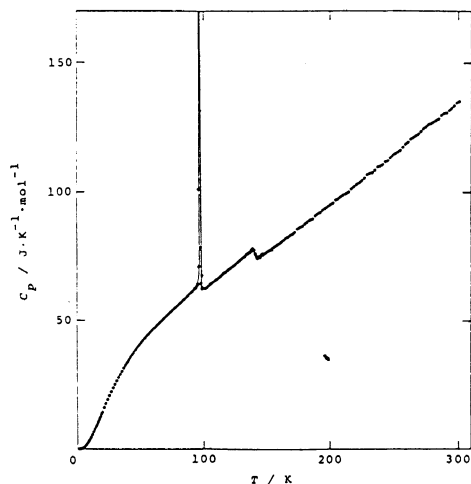


Fig.2 Heat capacity of 4-methylpyridine-N-oxide.

N-オキシドは、結晶中では等価でないメチル基が4種類存在するようです。また、解析の結果、メチル基は基本的に3回対称のポテンシャルの中にあることも分かりました。

もうひとつ興味深い現象があります。プロトンがもつ核スピンのおかげで、メタンやメチル基では異なる回転状態をとる核スピン種が存在します。その平衡濃度は温度の関数ですが、ふつうは低温でその間の変換速度が極めて遅くなるのです。その様子を熱測定によって観測した結果が図3です。断熱条件のもとで観測していますから、平衡到達過程が直接観察でき、10 K

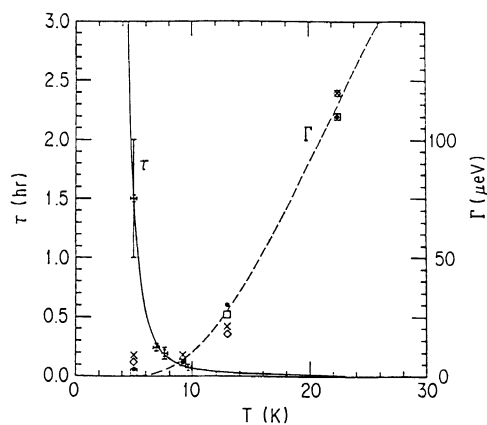


Fig.3 Spin conversion time (τ) observed by heat capacity measurement and line width of the tunneling peaks (Γ) obtained in neutron scattering for 4-methylpyridine-N-oxide.

以下で次第に遅くなっている様子が分かります。これは丁度、中性子散乱でのトンネルピークの幅が狭くなることと連動しているようです。このような情報も熱測定を行うことによって得られ、他の手法で得られた情報と組み合わせれば、謎を解く重要な手法のひとつとなり得るわけです。

参考文献

稲葉 章, 第26回熱測定討論会 (福岡), 3111B (1990).