

## アセトン- $\text{h}_6$ 結晶およびアセトン- $\text{d}_6$ 結晶の相転移 —ありふれた有機物の特異な相転移—

アセトンは化学の実験室で見かける最もありふれた有機物液体です。しかし、低温で固体になったときの構造や物性に関しては、まだほとんど研究されていません。今回、わたしたちは通常のアセトン- $\text{h}_6$ （以下 ACH と略）と水素を全て重水素置換したアセトン- $\text{d}_6$ （ACD）の両方の結晶相で特異な相転移現象を見つけました。熱容量測定、粉末中性子回折、誘電率測定の3つの方法で研究しましたが、ここでは熱容量の実験結果を中心に紹介したいと思います。

アセトンが吸湿性の高い有機物であることから、試料の精製には特に気を遣いました。分留、モレキュラーシーブによる乾燥、真空蒸留を行い、部分融解法、ガスクロ、カールフィッシャー法で分析しました。その結果、両試料とも純度99.9%以上であることを確認しました。

図1に測定した全温度領域（13-300 K）におけるACH（●）とACD（○）の熱容量を示します。ACHは178.3 KにACDは178.8 Kに融解が観測されました。さらに、ACHは127 KにACDは132 Kに極大値をもつブロードな相転移が見つかりました。ACHについてはKelleyが1929年に熱容量を測って同じような温度に熱異常を観測していますが（*J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1145）、彼はこの異常を相転移とは確信できなかったようで、ほとんど言及していません。確かにブロードで融解の直前にあることから、不純物との共融解のように見えるのですが、我々の場合は試料には絶対の自信がありますし、これから示してゆくデータが固相間相転移であることをはっきり示しています。

相転移の速度論的性質を調べるために、ACHとACDの両方について、冷却の仕方が異なる3種類のシリーズの測定をしました。図2はACDについての結果です。○は徐冷試料（約0.05 Kmin<sup>-1</sup>）、△は急冷試料（約15 Kmin<sup>-1</sup>）、●はアニール試料（170 Kで約58h、100 Kで約8h）を表しています。3つのシリーズは完全に一致しており、転移は冷却速度の影響を受け

ないことが判りました。ACHについても同じ結果が得られました。図中の曲線はデバイ関数とアインシュタイン関数を用いて決定した正常熱容量（ベースライン）です。ベースラインを差し引いて求めた過剰熱容量から計算した転移エントロピーは、ACH、ACD共に2.1 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>になりました。 $R \ln 2$ （=5.7 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>）と比べてかなり小さいことから、転移は秩序無秩序型ではないと思われます。このことは、高温相の誘電率が小さく（3.1）、転移点であり変化しなかったことにも対応します。

図3の○は図2で示した徐冷試料の熱容量から計算した転移エンタルピーの温度変化です。一方、●は試料を転移途中まで冷却し約24 h 放置した後に測定した際の全転移エンタルピーを○のシリーズの全転移エンタルピーから引いたものです。ちょっと複雑ですが、○が低温相から高温相への転移分率の温度依存性、●が高温相から低温相へのそれに対応します。全温度領域で4～5 Kのヒステリシス効果が観測されました。なお、ヒステリシス効果は誘電率測定でも全く同じ温度範囲で観測されました。

中性子回折からは、低温相、高温相共に空間群Pbcmの斜方晶であること、相転移により体積はほとんど影響を受けないが格子定数 $a$ と $c$ が増加し $b$ が減少することが判りました。完全な構造決定は単位格子が大きい（ $Z=12$ または $Z=16$ ）非常に難しく、未だ成功していません。

以上のデータから、この相転移の性質を次のようにまとめてみました。(1)広い温度領域で起こる。(2)転移エントロピーが小さい。(3)重水素置換効果が小さい。(4)ある分率までは速やかに進行する。(5)体積変化はなく格子に歪みが生じる。これらはすべて金属で見られるマルテンサイト転移の性質そのものです。有機物であるアセトンにマルテンサイト転移が起これば、非常におもしろい発見だと思いますが、結論を下すには完全な構造決定を持たなければなりません。

単純な有機物液体の熱容量は今回のように大

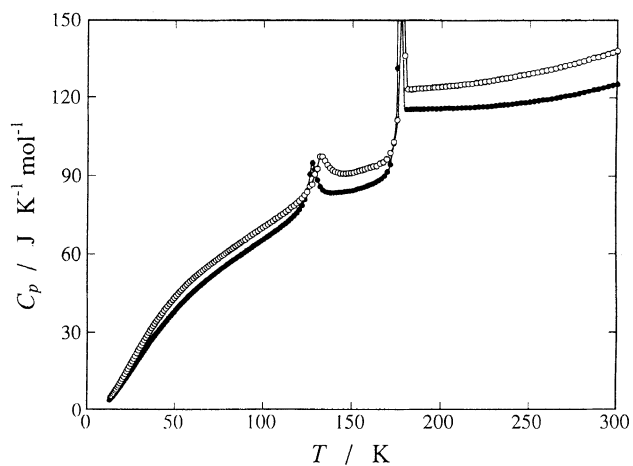


Fig.1 Heat capacities of acetone- $\text{h}_6$  (●) and acetone- $\text{d}_6$  (○).

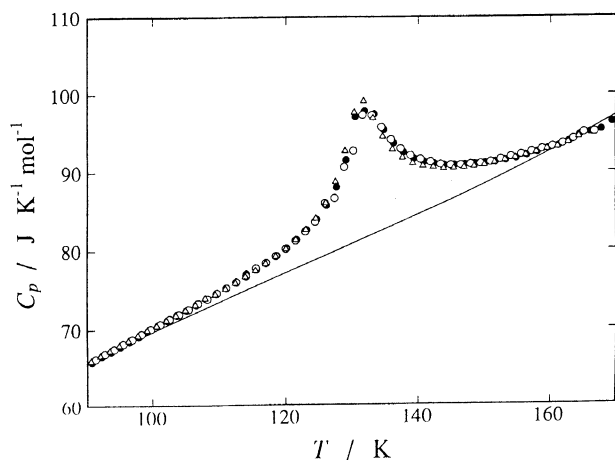


Fig.2 Heat capacities of acetone- $\text{d}_6$  with different thermal histories around the transition temperature. ○ : Cooled slowly ( $0.05 \text{ Kmin}^{-1}$ ),  $\Delta$  : cooled rapidly ( $15 \text{ Kmin}^{-1}$ ), ● : annealed (for 58h at 170 K and for 8 h at 100 K).

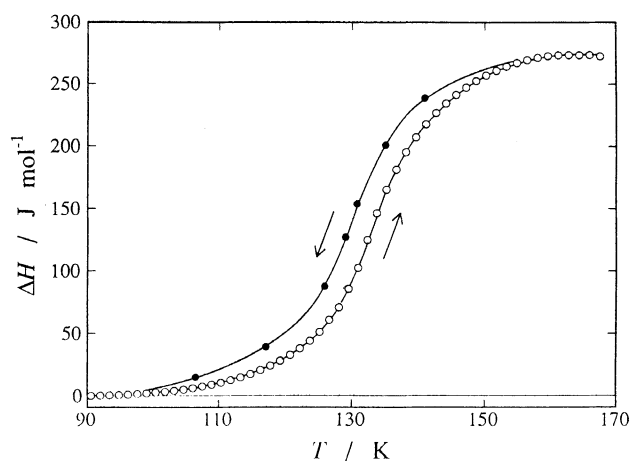


Fig.3 Hysteresis curves for the transition enthalpy of acetone- $\text{d}_6$ . ● : cooling direction, ○ : heating direction.

昔に測られていることが多いのですが、当時の測定技術や物質に対する理解の不十分さから見過されている興味深い現象がまだあるのでは

ないでしょうか。古いデータを見返してみても、新しい現象が隠されている可能性を探るのもおもしろいかも知れません。(山室 修)