

二段階の相転移を経て実現される 柔粘性結晶 $C(SCH_3)_4$ の分子運動

$M(SCH_3)_4$ ($M = C, Si, Ge, Sn$ 以下 TMC, TMSi, TMGe, TMSn と略) は図 1 のように MS_4 四面体の頂点の硫黄にメチル基が折れ曲がって付いたような構造になっています。それぞれ 3, 2, 2, 1 個の固相を有し, TMC, TMSi, TMGe では結晶中で分子配向の乱れたいわゆる柔粘性結晶相を持つ事が知られています。特に TMC は二段階の相転移を経て柔粘性結晶相を実現する興味深い化合物です。これら一連の化合物の相転移機構を調べる目的で手始めに TMC の熱容量測定を行いましたので、それに基づき、これまでに行われている X 線構造解析から導かれた相転移機構のモデルの妥当性を赤外・ラマン振動スペクトルの結果と合わせて検討しました。なお本研究は、山田科学振興財団の招きで当研究センターに 2 ヶ月滞在された、ドイツ物理化学界のリーダー的存在である A. Weiss 教授との共同研究として始められたものです。

13-360 K の温度領域で熱容量測定を行った

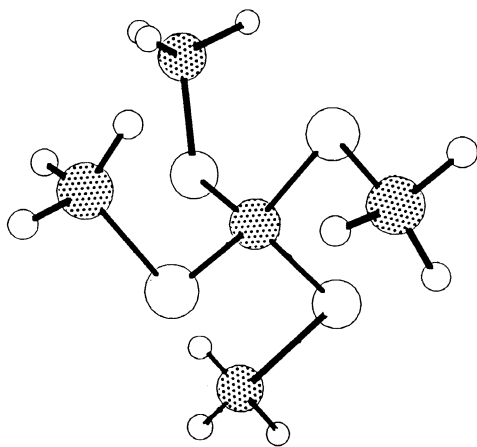


Fig.1 Molecular structure of $C(SCH_3)_4$. Shaded circles mean carbon atom, while large and small open circles indicate sulfur and hydrogen atoms, respectively.

ところ、2 つの固相間相転移が 296.23 K, 318.76 K に観測され、融解が 338.89 K に観測されました。測定された熱容量を図 2 に示します。2 つの固相間相転移と融解の熱力学量を表 1 に示します。 $\Delta_{fus}S$ が小さくほぼ $R \ln 3$ ($= 9.13 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) であり Timmerman 則 ($\Delta_{fus}S < 20 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) をも満たしているため、最高温結晶相である I 相は柔粘性結晶相であり融解では主として重心位置が乱れるものと考えられます。2 つの固相間相転移は $\Delta_{trs}S$ が大きいことや転移温度のヒステリシスが観測されたことから結晶構造の変化を伴う一次の秩序-無秩序型相転移であると結論できます。

この化合物はそれぞれの固相では、赤外・ラマン振動スペクトルの結果から、分子は III 相で D_{2d} , II 相で S_4 の対称性を持つ立体配置であり、I 相ではその両方の特徴を有する事が報告されています。また X 線構造解析の結果によると、III $\rightarrow$ II 転移では、メチル基が 2 つの等価な位置をとり、さらに $C_{center}S_4$ 四面体が 90° 回転するようになります。次に II $\rightarrow$ I 転移では、メチル基が $C_{center}S_4$ 四面体に対して 3 つの等価な位置を取るようになるというモデルが提案されています (W. G. Perdok and P. Terpstra, *Rec. Trav. Chim.*, **62**, 687 (1943); and *ibid.*, **65**, 493 (1946))。このモデルによると、III $\rightarrow$ II 転移で $R \ln(2 \cdot 2^4)$ ($= 28.82 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) のエントロピーを獲得し、II $\rightarrow$ I 転移では $R \ln(3^4 / 2^4)$ ($= 13.48 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) のエントロピーを獲得する事になります。

しかしこの X 線構造解析に基づくモデルでは今回の転移エントロピーの結果をうまく説明できないことがわかりました。しかし柔粘性結晶相を実現するまでの転移エントロピーの実測値は $46.80 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、これはこの上述のモデルで考えた配向に関するエントロピー $R \ln(2 \cdot 3^4)$ ($= 42.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) にほぼ一致しています。これと赤外・ラマン振動スペクトルの結果をもとに我々は熱測定の結果と一致するよ

Table 1. Thermodynamic quantities associated with the phase transitions. The values given by Perdok *et al.* were calculated from the model based on their X-ray diffraction study.

transition	$T_{\text{trs}} / \text{K}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$		
			observed	Perdok <i>et al.</i>	present model
III $\rightarrow$ II	296.23	7.09	23.93	28.82	23.05
II $\rightarrow$ I	318.76	7.29	22.87	13.48	19.25
I $\rightarrow$ Liq.	338.89	3.31	9.77		

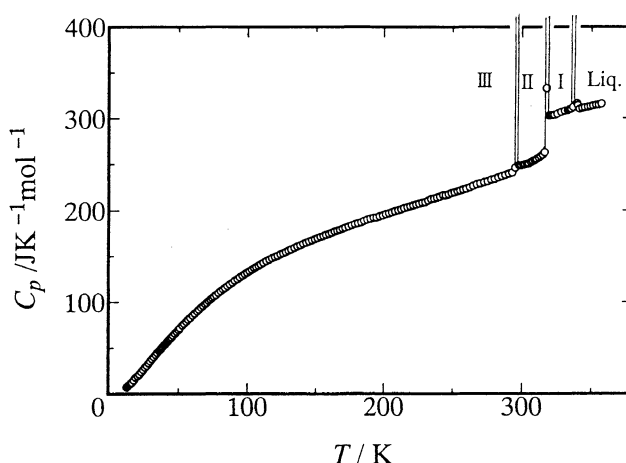


Fig.2 Temperature dependence of the heat capacities of $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$.

うな修正モデルをつぎのように考えました。①：Ⅲ $\rightarrow$ Ⅱ転移で格子定数の変化にともなってメチル基が $\text{C}_{\text{center}}\text{S}_4$ 四面体に対して2つの等価な位置を取れるようになって、 $R\ln 2^4 (= 23.05 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ のエントロピーを獲得します。②：Ⅱ $\rightarrow$ Ⅰ転移では、 $\text{C}_{\text{center}}\text{S}_4$ 四面体が立方格子中で90°回転した2つの位置を取り、さらにメチル基も $\text{C}_{\text{center}}\text{S}_4$ 四面体に対して等価な3つの位置すべてを取れるようになって、 $R\ln(2 \cdot 3^4 / 2^4) (= 19.25 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ のエントロピーを獲得します。

つまり $\text{C}_{\text{center}}\text{S}_4$ 四面体の90°回転が、どの相転移で励起されるかの違いに不一致の原因があると考えています。X線構造解析ではⅡ相は空間群 $I4/mmm$ の正方晶とされていますが、4回軸を持つためには $\text{C}_{\text{center}}\text{S}_4$ 四面体が格子中

で90°回転していなければならず、Ⅲ $\rightarrow$ Ⅱ転移で獲得するエントロピーが実測値 ($23.93 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) より大きくなってしまいます。また四面体の回転が立方格子ではなく、正方格子中で励起されるのは考えにくいので、この回転運動はⅢ $\rightarrow$ Ⅱ転移ではなくⅡ $\rightarrow$ Ⅰ転移で励起されるものと思われます。我々のモデルから考えると、Ⅱ相の空間群は、 $P4(\text{S}_4)$ か $I4(\text{S}_4)$ が妥当ではないかと推測しています。このように中間相の運動モードを正確に決めるには各種の分光法だけでなく熱測定が重要な情報を与えてくれます。(木村圭介)

参考文献

木村圭介, A. Weiss, 徂徠道夫, 第29回熱測定討論会(長岡), 1120B (1993).