

有機分子結晶 5-ブロモ-9-ヒドロキシフェナレノンの 重水素誘起相転移

水素を含む化合物の結晶で水素原子を重水素に置換すると様々の変化が起こる。分子量が1だけ大きくなり、 $2,200\text{ cm}^{-1}$ 付近に振動スペクトルが現れ、重水素核の磁気共鳴が見える、中性子散乱で干渉性散乱弱くなる等などのことが生じる。これらはそれぞれ物性の研究に役立っている。その有用性は分子や結晶の他の性質が重水素置換によってあまり変わらないとする仮定にもとづく。氷の融点は 0.0°C 、重氷の融点は 3.84°C であって、絶対温度の比にすれば1:1.014である。たしかに融点の変化1.4%は小さいと言えるかもしれない。他の原子を同位体で置き換えて生じる物性の変化はあまり研究されていないが、数少ない研究例として酸素18を含む氷の融点は 0.31°C 、リチウム6を含む硝酸リチウムの融点は硝酸リチウム7の融点より 0.8°C だけ上がって 252.9°C であることが知られている。いずれにしてもこれらの変化は小さく、同位体置換で物質の化学的性質は変化しないという普通の表現に根拠を与える。融解、蒸発やその他の相変化は分子間相互作用があって起こるものであるから重水素置換で融点などがほとんど変わらないことは分子間相互作用が核質量に依存しないことを言い換えている。つまりきわめて当然な結果の、きわめて妥当な解釈である。したがってこの当然と思える推論に合わない物質があると皆大変不思議に思っ、いろいろと研究する。リン酸2水素カリウム KH_2PO_2 は 123 K を境とする低温側で電氣的に分極し、いわゆる強誘電体となるがこの転移温度は KD_2PO_4 では 220 K に上昇する。90%も転移温度が高くなるのは非常にふしぎで、トンネル効果、幾何学的同位体効果等の説明が提出されて、ある程度の成功を収めている。しかし最近になって同位体置換で新しい結晶相の出現することが幾つかの系で見出された。セレン酸水素ルビジウム $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ とヘキサクロロ鉛酸アンモニウムの同位体誘起相転移については本レポートでも紹介した。

最近これらと全く性質の異なる有機分子性結晶 5-ブロモ-9-フェナレノン (図1) でも重水素誘起相転移が起こることが発見された。X線回折によるとこの結晶には分子内水素結合がある。その部分を重水素化すると低温で相転移が生じる(2つ!)。これらの相転移は誘電率にきわめて明瞭に現れる。図2はこの結晶の低温熱容量である。水素結合を重水素化したものとそうでないものの熱容量を重ねて描いた。重水素化物では 33.9 K と 21.5 K にピークが見られる。図3には熱容量の差(D-H)をプロットしたが、この図では一段と明瞭に転移がピークとして現れている。これから明らかにように重水素誘起相転移は無機結晶の専売ではなく、適切な分子の適切な部位を重水素化すれば相転移が起こりうることがわかる。

さて転移温度領域では過剰熱容量として重水素化合物のほうが大きい熱容量をもつが、より高い温度では熱容量は逆転する。これは熱容量に対する重水素効果として普通考えられる変化と逆の符号をもっている。つまり、調和振動子にしても自由粒子にしてもエネルギー準位の間隔は質量の大きい粒子ほど狭く、これは言い替えば、熱容量が大きい。実際、たとえば普通の氷と重水素氷ではその関係が実験的に確認される。したがってこの有機化合物で逆のことが起こるからにはそれ相当の理由がなければならない。軽水素化合物のほうが大きい熱容量をもつ温度領域は限られている。低温では相転移のために重水素化合物の熱容量のほうが大きく、

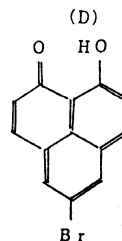


Fig.1 5-Bromo-9-hydroxyphenalenone

160 K以上の高温でも重水素化合物のほうが大きい熱容量をもつ。このようにある温度範囲で大きい熱容量をもつ系として2つのエネルギー準位だけでできた系がある。その熱容量をショットキー型熱容量という。軽水素化合物の熱容量をショットキー型熱容量として解析するには、実験値に含まれるそれ以外の自由度を差し引かねばならない。この分子には69の自由度がある。そこで赤外・ラマンスペクトルと量子化学計算で得られた振動数をこれらの自由度に当てはめ、そのあとに残る熱容量を決定した。その熱容量は90 Kに相当するエネルギー差をもつ2準位ショットキー系でよく表現されることがわかった。このエネルギー準位と重水素化合物における相転移の関係は次のようなものである。分子内水素結合上で水素（または重水素）原子が動くと隣接分子に属する水素結合上の水素（または重水素）と相互作用する。その相互作用による安定化が普通は相転移を引き起こす原因であって、イジング・モデルでは交換相互作用と呼ばれる。重水素化合物の相転移はそのような相転移として理解できる。（ただしなぜ2段階で起こるかは別問題である）。他方水素化合物では分子間相互作用の他に水素原子の運動による自己エネルギーがある。水素原子の位置が秩序化すると、水素結合上で水素原子の運動できる空間が制限される。不確定性関係からこれは運動エネルギーの増大をもたらす、秩序化を妨げる。熱容量の解析で得られた90 Kに相当するエネルギー準位

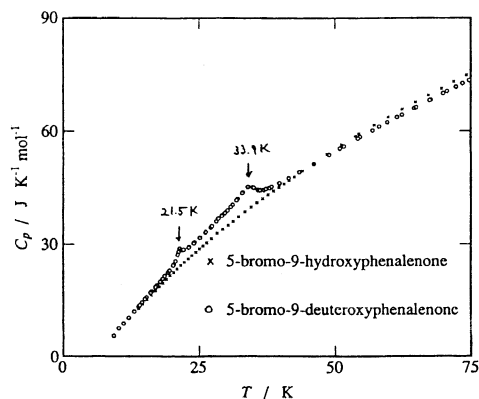


Fig.2 Heat capacities of 5-bromo-9-hydroxyphenalenone and its deuterated analogue.

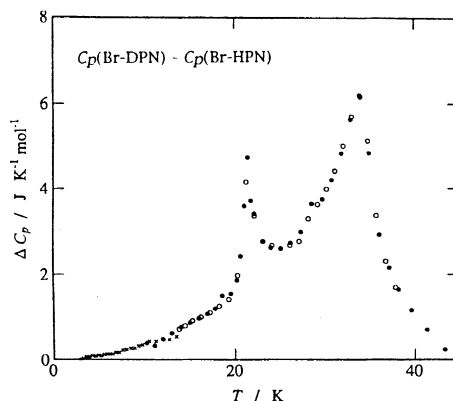


Fig.3 The difference between the heat capacities of the deuterated and hydrogenous 5-bromo-9-hydroxyphenalenone.

は水素原子の運動エネルギーを主体とすると考えてよからう。重水素化合物では量子効果が小さいために運動エネルギーの増大が小さく、秩序化しても自己エネルギーの点で損をしない。他方水素化合物では運動エネルギーの効果が大きく、分子間安定化エネルギーが小さいであろう。なぜなら波動関数が広がっていて水素結合の平均極性が小さいからである。いずれの効果も水素化合物では転移を経ずに極低温まで達し、重水素化合物では相転移で秩序化が起こる方向に有利に働くこと定性的に言える。同じ説明が酸性セレン酸ルビジウム等についても当てはまるかもしれない。しかしアンモニウム塩の重水素誘起相転移にはまた別の機構が必要だろう。アンモニウム塩ではトンネル準位ははるかに低いエネルギーにある。したがって30–40 Kに起こる相転移に直接関係するとは考えにくいのである。なおこの研究は東京大学教養学部菅原正教授、持田智行氏、泉岡明氏と協力して行ったことを記し謝辞とします。

(松尾隆祐)

参考文献

松尾隆祐, 稲葉 章, 菅原 正, 持田智行, 泉岡 明 分子構造総合討論会 (東京), 1 P 74 (1994).

T. Matsuo, *Pure & Appl. Chem.*, in press, 1994.