

## ハロメタン $\text{CBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ の相転移とガラス転移 — 似ているようで似ていない分子の秩序化過程 —

柔粘性結晶の研究は、これまでに様々な興味から、様々な方法で行われてきました。しかし、その安定性を支配するエントロピーなどの熱力学関数と分子構造・結晶構造の関係については未だよく理解されていません。 $\text{CCl}_4$  の Br 置換体である  $\text{CBr}_x\text{Cl}_{4-x}$  ( $x = 0-4$ ) は、次の3つの特徴を持っており、この問題を調べるには最適の系です。(1)分子はよく似た単純な四面体構造をしている。(2)双極子モーメントはゼロまたは非常に小さな値で、van der Waals 力を主とするよく似た分子間相互作用が働く。(3)分子の対称性はそれぞれ全く異なっている。

これまでに、 $\text{CCl}_4$  については、熱容量測定、X線構造解析など様々な研究がされています。しかし、 $\text{CBrCl}_3$ 、 $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{CBr}_3\text{Cl}$  については、非常に荒い誘電率測定がされているぐらいで、ほとんど研究されていません。上記の問題を研究するには、少なくとも、結晶構造、蒸発熱、低温熱容量の3つのデータが必要です。そこで、今回は  $\text{CBrCl}_3$  と  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  の熱容量を研究室既設の断熱型熱量計を用いて 6-305 K の温度範囲で測定しましたので、その結果を紹介したいと思います。

図1に熱容量測定の結果を、Hicks ら (*J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1064 (1944)) による  $\text{CCl}_4$  の結果とともに示します。 $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  は  $\text{CCl}_4$  と同様に、液体から柔粘性結晶相 I に結晶化した後、通常の結晶相 II に転移しました。一方、 $\text{CBrCl}_3$  は Ia, Ib の2つの柔粘性結晶相を経て II 相に転移することが分かりました。また、 $\text{CBrCl}_3$  と  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  の両化合物において、 $\text{CCl}_4$  にはなかった固相におけるガラス転移が 90 K 付近に観測されました。

転移と融解による過剰のエントロピーの温度依存性を図2に示します。融解エントロピーは II-I 相間の転移エントロピーよりずっと小さく、I 相が柔粘性結晶相であることが確かめられました。 $\text{CBrCl}_3$  の Ia 相と Ib 相はエントロピーから、ともに柔粘性結晶相と考えられま

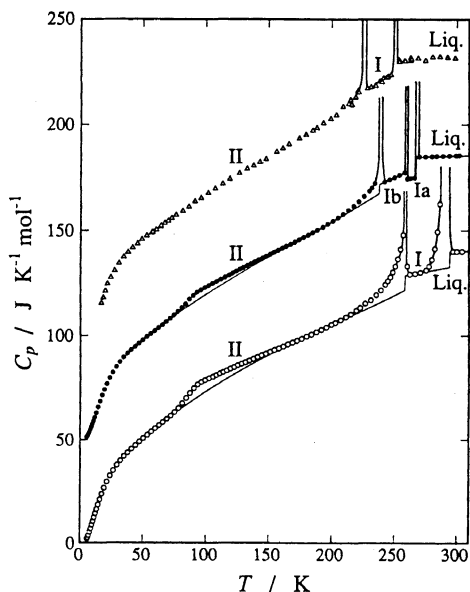


Fig.1 Molar heat capacities of  $\text{CBrCl}_3$  (open circles),  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  (closed circles) and  $\text{CCl}_4$  (triangle). Those of  $\text{CBrCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$  are each shifted upward by 50  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  for the sake of clarity. The solid lines represent the vibrational heat capacities (baseline) determined by the least-squares fitting.

す。柔粘性結晶相間の相転移はノルボルナンなどの幾つかの有機物でも見つっていますが、このような単純な分子で見つかったのは興味深いことです。このように柔粘性結晶相の相挙動に Br の数が大きな影響を与えることが分かりました。もう1つ注目すべきことは、Br の数が変わっても結晶相から柔粘性結晶相への転移エントロピーの和と融解エントロピーがどちらもあまり変わらないことです。このことについては次のガラス転移の問題と一緒に考えてみます。

図3はガラス転移附近の過剰熱容量です。固相におけるガラス転移とは、何らかの緩和型の

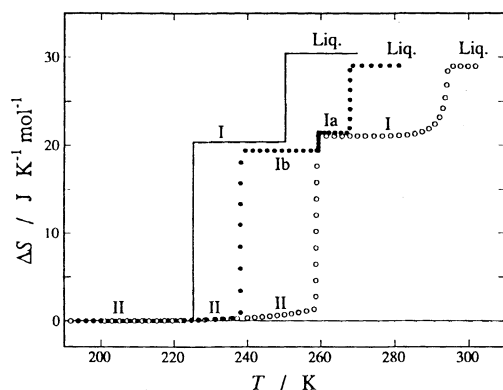


Fig.2 Excess entropies due to the transitions and the fusion of  $\text{CBrCl}_3$  (open circles) and  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  (closed circles). That of  $\text{CCl}_4$  is also shown schematically by solid lines.

分子運動の緩和時間が観測時間スケールより長くなり、その運動が凍結してしまう現象です。ガラス転移温度の上の過剰熱容量は、その運動自由度の平衡の熱容量寄与を表しています。この過剰熱容量に対応する過剰エントロピーを計算すると、 $\text{CBrCl}_3$  で  $1.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  で  $2.61 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  になりました。

私達は、このガラス転移に関係する運動自由度を Br と Cl の交換運動と考えました。その第一の理由は、 $\text{CCl}_4$  では観測されないからです。第二の理由は、先程のエントロピーの話から、相転移や融解の起こる温度では Br と Cl の差があまり見られないからです。

今のモデルをもう少し詳しく考えてみます。II 相の高温側では Br と Cl の交換がランダムに起こっていると仮定します。そうすると、 $\text{CBrCl}_3$  では四面体のどの頂点に Br があるのかで  ${}_4C_1 = 4$  通り、 $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  では  ${}_4C_2 = 6$  通りの異なる分子配向があります。従って、ボルツマン則から計算される配置エントロピーは、それぞれ  $R \ln 4 = 11.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $R \ln 6 = 14.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  です。温度を下げると、各配向の比率はそれぞ

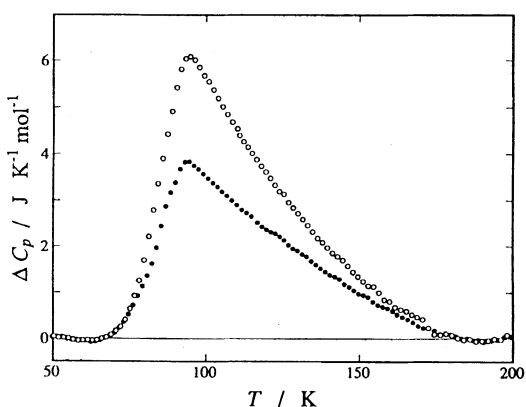


Fig.3 Excess heat capacities above the glass transition of  $\text{CBrCl}_3$  (open circles) and  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  (closed circles).

れのエネルギーに従って変化していき、0 K までには最安定配向に落ち着くはずですが、しかし実際は、温度の低下とともに再配向運動が遅くなって、途中で凍結が起こります（ガラス転移）。ガラス転移温度までに減少したエントロピーの実測値は  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  の方が大きかったのですが、このモデルはそれを定性的に説明しています。

以上のように、Br 置換の効果は相挙動に関しては高温でも差をもたらしました。しかし、エントロピー的には低温において初めてあらわになることが明らかになりました。これらの物質については、柔粘性結晶相間の相転移のメカニズムやガラス転移のダイナミクスなど、まだまだ興味を引く問題があります。次の機会に、これらについて紹介したいと思います。

(太田智子)

#### 参考文献

T. Ohta, O. Yamamuro, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem.* (印刷中).

太田智子, 山室 修, 松尾隆祐, 日本化学会第 67 春季年会 (東京), 2 A3 47 (1994).