

## 柔粘性結晶 $\text{Si}(\text{SCH}_3)_4$ の配向秩序-無秩序相転移と分子運動

化学式 $\text{M}(\text{SCH}_3)_4$  ( $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  以下 TMC, TMSi, TMGe, TMSn と略) で表される化合物は、四面体コアを有する球状に近い分子であり、中心原子から硫黄原子を介してメチル基が折れ曲がって結合しています。中心原子を変えると固相での相転移の数が変わることや、TMC, TMSi, TMGe では結晶中で分子配向が動的に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。これら一連の化合物の相転移機構を調べる目的で、TMC, TMSi の熱容量測定を行い、TMC については、構造解析や振動分光の結果をふまえ、熱測定立場から相転移機構を解明する事ができました (本レポート No. 14 研究紹介 8)。今回は tetrakis - (methylthio) silane (TMSi) の結果を中心に TMC と比較しながら紹介します。

Table 1 Thermodynamic quantities of  $\text{Si}(\text{SCH}_3)_4$  and  $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$  associated with phase transitions

|                             | transition           | $T_m / \text{K}$ | $\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta S / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ |
|-----------------------------|----------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|
| $\text{Si}(\text{SCH}_3)_4$ | III $\rightarrow$ II | 274.62           | 1.41                            | 6.07                                       |
|                             | II $\rightarrow$ I   | 288.63           | 12.14                           | 42.03                                      |
|                             | I $\rightarrow$ Liq. | 304.48           | 2.33                            | 7.66                                       |
| $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$  | III $\rightarrow$ II | 296.23           | 7.09                            | 23.93                                      |
|                             | II $\rightarrow$ I   | 318.76           | 7.29                            | 22.87                                      |
|                             | I $\rightarrow$ Liq. | 338.89           | 3.31                            | 9.77                                       |

13–340 K 領域で熱容量測定を行ったところ (図 1), 低温側に裾を引く固相間相転移が 274.62 K に、大きな熱異常をとまう一次相転移が 288.63 K に、融解が 304.48 K に観測されました。274.62 K の熱異常は今回初めて発見されたものです。非常に小さいですが 124 K にも熱異常が見つかりました。

各相転移の熱力学量は表 1 のようになりました。図 2 と図 3 は TMC と TMSi を比較するため、それぞれの化合物についてモルエントロピー ( $S$ ) と過剰エントロピー ( $\Delta S$ ) を換算温度

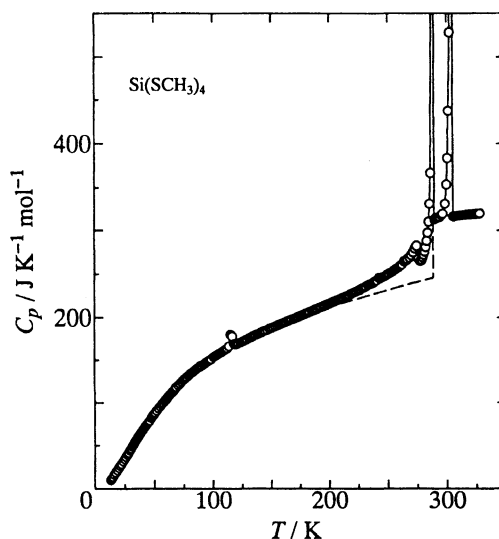


Fig.1 Temperature dependence of the molar heat capacities of  $\text{Si}(\text{SCH}_3)_4$

( $T/T_{\text{melt}}$ ) に対しプロットしたものです。これを見ると融解までに  $S$  そのものには有意の差がみられるが、 $\Delta S$  はほぼ一致していることがわかります。図 3 をみると低温で TMSi の方が大きくエントロピーを獲得していてこれが TMC との差になっています。図 3 で TMC の固相間相転移の  $\Delta S$  の 90% ( $R \ln(2 \cdot 3^4) = 42.30 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) は配向秩序-無秩序転移に関するもの (メチル基の  $\text{MS}_4$  四面体まわりの回転と  $\text{MS}_4$  四面体自身の回転) で、これは TMSi の II  $\rightarrow$  I 転移の  $\Delta S$  とよい一致をしています。これから TMSi の II  $\rightarrow$  I 転移がもっぱら配向秩序-無秩序相転移であること、また III  $\rightarrow$  II 転移が配向無秩序に関係していないことが推測できます。

つまり TMC では配向秩序-無秩序相転移に付随して励起されていた配向無秩序に関係ない分子運動が、TMSi では熱励起に近い形で III  $\rightarrow$  II 転移で起こっていると考えられ、一方配向無

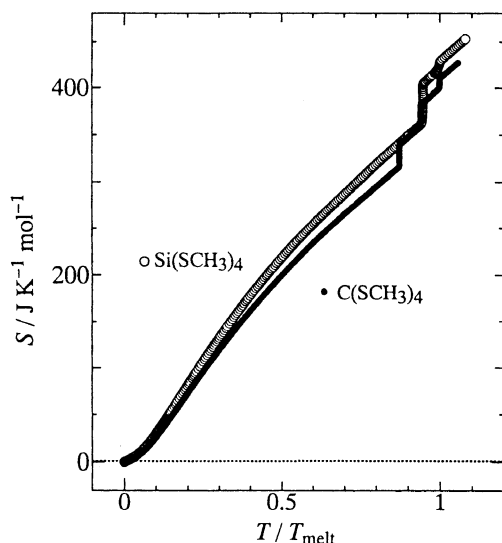


Fig.2 Comparison of molar entropy between  $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$  and  $\text{Si}(\text{SCH}_3)_4$ . The abscissa is reduced by the melting point,  $T_{\text{melt}}$ . Open and solid circles indicate the data of  $\text{Si}(\text{SCH}_3)_4$ , and  $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$ , respectively.

秩序に関する運動の励起については、TMCでは2つの相転移に分かれて起こっていたが、TMSiでは $\text{II} \rightarrow \text{I}$ 転移1つで起こっているという違いがあると言えます。つまりTMCではメチル基の $\text{MS}_4$ 四面体まわりの回転と $\text{MS}_4$ 四面体自身の回転が独立して2つの相転移で励起されたのに、TMSiでは一緒に1つの相転移で励起されたということになります。

このように中心原子を変えると分子間相互作用の微妙な変化によって運動の励起のされ方及

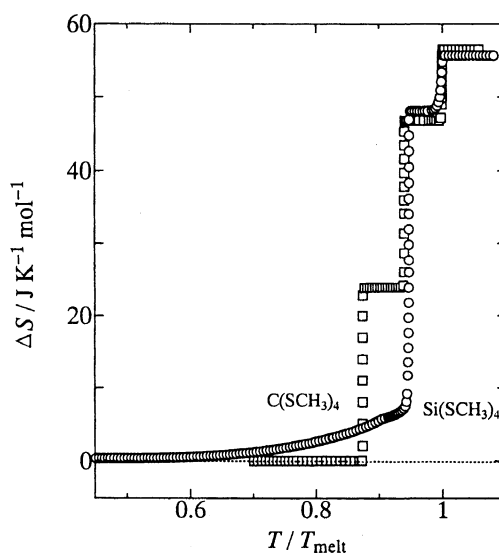


Fig.3 Comparison of the excess entropy between  $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$  and  $\text{Si}(\text{SCH}_3)_4$ . The abscissa is reduced by the melting point,  $T_{\text{melt}}$ . Open circle and square indicate the data of  $\text{Si}(\text{SCH}_3)_4$  and  $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$ , respectively.

び相転移機構に変化があることを熱測定から明らかにすることができました。

(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).

木村圭介, A. Weiss, R. Strauss, 徂徠道夫, 第30回記念熱測定討論会 (豊中), P22 (1994).