

固体中でもほとんど自由に回転しているメチル基 —ジブロモメシチレン—

官能基としてメチル基が分子の一部に組み込まれたとき、一次元の回転子としてどんな運動をするかは、すべて周りのポテンシャルによります。分子1個を取り出して考えてみます。分子内から受けるポテンシャル障壁が全くなければメチル基は自由に回転します。逆に、幾何学的に極めて窮屈であれば回転的な振動運動が見られ、その振動数はポテンシャル障壁の高さに依存します。問題はそのポテンシャル障壁が極めて低い場合です。周りのポテンシャルが全く対称要素を持っていなければ、メチル基は（プロトンには全く区別がないので）120度毎に同じ環境に戻るという意味で、3回対称のポテンシャルを感じています。ベンゼン環についたメチル基はどうでしょうか。このとき、60度毎に同じ環境に戻るという意味で6回対称のポテンシャルを感じることでしょう。いずれにしても、障壁を乗り越えながら回転するわけですが、実は、これは古典的な描像であって、そのことは温度を下げればすぐにわかります。障壁が乗り越えられない極低温になっても量子力学的なトンネル回転が起こるからです。このとき、回転的振動準位には分裂（トンネル分裂）が見られます。

われわれは固体状態でのメチル基の挙動に興味を持っています。固体中では、周りの分子からのポテンシャルも問題になります。というより、たいいていの場合、分子間ポテンシャルによる障壁がメチル基の回転運動を決めています。これを逆手にとってメチル基の運動を調べれば、分子間相互作用に関する知見が得られるわけです。ベンゼン環についたメチル基も、純粋な6回対称のポテンシャルではなく、フーリエ成分として3回と6回の対称性を持ったポテンシャルのなかで運動することになります。

前置きが長くなりましたが、われわれは固体のハロゲノメシチレンの熱容量を測定することで、ベンゼン環についたメチル基の回転状態に関する知見を得ようと考えています。非弾性中

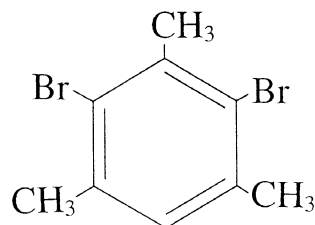


Fig.1 Molecular structure of dibromomesitylene (DBM).

性子散乱の実験を行うことによって励起を直接観測すれば、メチル基の回転準位がわかります。実際、トリハロゲノメシチレン（X=Cl, Br, I; それぞれTCM, TBM, TIMと略称）では、分子内の3つのメチル基が異なる結晶場に置かれるために、これに対応する3つのトンネル分裂が観測されています（J.Meinzel *et al*, *Physica B* **180&181**, 711(1992)）。ここでは、ジブロモメシチレン（DBM, 図1）を例に挙げて、熱測定が貢献できる場面をご紹介します。中性子実験によれば非常に大きなトンネル分裂（390 μeV ）が観測されています。つまり、そのメチル基はかなり自由に近い回転運動をしているわけです。それ自身、大変めずらしく興味深い事実ですが、問題は幾つのメチル基が関与しているかです。

そこで今回、熱容量測定を行いました。その結果、294.5 Kには相転移が観測されたのですが、ここでは低温での挙動に注目します。トリハロゲノメシチレンと比較したのが図2です。TBMでは50 K以下でブロードながら相転移と思われる熱異常があります。一方、DBMではこの領域に相転移はないものの過剰な熱容量が存在します。解析の手順の詳細は紙面の都合で省略しますが、図3に示すように(a)格子振動(b)分子全体の回転運動(c)メチル基1個の回転運動による寄与とすれば実測の熱容量が再現できました。ここで分かったことは、DBMでは回

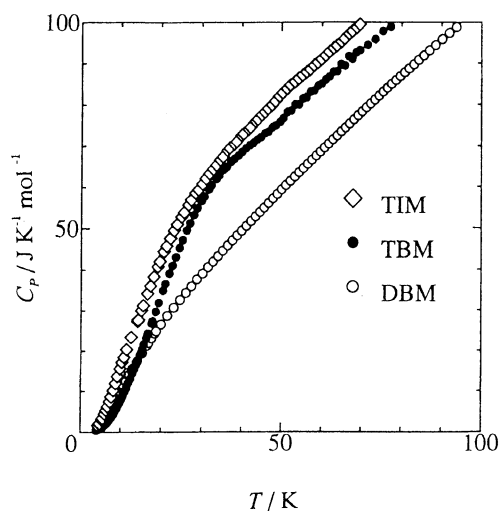


Fig.2 Low temperature heat capacities of DBM(○), TBM(●), and TIM(◇) below 100 K.

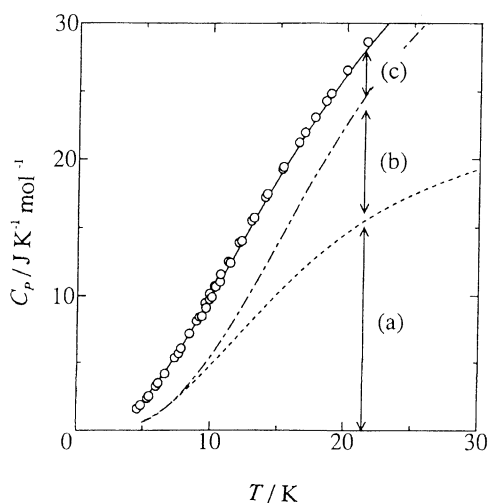


Fig.3 Contribution of the heat capacity for DBM; (a) lattice vibration. (b) rotation of the whole molecule, and (c) rotation of one of the methyl groups.

転しやすいメチル基は3つのうちの1つだけで、他の2つのメチル基は回転しにくい。それでは、回りやすいのはどのメチル基かというわけですが、単結晶による中性子実験、あるいは結晶構造解析が必要となります。常識的にはBrに挟まれたメチル基が回りやすいと考えられますが、実験的に証明する必要があります。熱測定からわかったもうひとつ重要なことは、プロトンがもつ核スピンのためにメチル基には2種類のスピン種(AとB)が存在するのですが、その間の変換は少なくとも低温では全く起こっていないということです。

以上のように、メチル基が自由に近い回転運

動をしている場合には、極低温での熱測定を行えば中性子散乱では得られないような情報が、あるいは相補的に用いることによって非常に有効な情報が得られます。今後の展開として、スピン変換を積極的に起こさせるような適当な触媒を添加することができれば、熱容量測定からエネルギー準位に関するもっと詳しい情報が得られるものと考えています。

(天白さち子)

参考文献

天白さち子, 稲葉章, 松尾隆祐 第31回熱測定討論会(名古屋)1B08, (1995).