

高圧 DTA によるハロメタン $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0-4$) の $p-T$ 相図

ハロメタン $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0-4$) は、ハロゲン置換によって分子間相互作用や分子の対称性を系統的に変化させることができる点で、相転移の興味深い研究対象です。これまでに私たちは、 CBrCl_3 と CBr_2Cl_2 について熱測定・粉末中性子回折実験・誘電率測定を行い、相転移の性質や分子運動について明らかにしてきました（本レポート No.15 研究紹介 6, 同 No.16 研究紹介 10）。図 1 に得られた相系列をまとめます。 $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ はいずれも、冷却すると液体→柔軟性結晶→結晶と逐次転移します。しかし、 CCl_4 は菱面体晶の、 CBr_2Cl_2 と CBr_4 は立方晶の、 CBrCl_3 はその両方の柔軟性結晶相をもつなど、1 気圧でのハロメタンの相挙動は決して単純で

CCl_4	II	225.35 K	Ib	250.3 K	Liq.
CBrCl_3	II	238.19 K	Ib	259.34 K	Ia 267.9 K, Liq.
CBr_2Cl_2	II	258.8 K	Ia	294.4 K	Liq.
CBr_4	II	320.0 K	Ia	363.2 K	Liq.

Ia cubic
Ib rhombohedral
II monoclinic

Fig.1 Phase sequences of $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0-4$).

はなく、ハロゲン置換の効果を統一的に理解できません。そこで今回は、加圧によって連続的に分子間相互作用を変化させ、相挙動を調べてみました。

実験としては、 CBrCl_3 と CBr_2Cl_2 の高圧下示差熱分析 (DTA) を行いました。ヘリウムガスを圧媒体に 0 - 180 MPa の圧力範囲の一定静水圧下で、200 - 340 K の温度範囲を毎分約 1 K の昇温速度で昇温しました。

図 2 は、 CBrCl_3 と CBr_2Cl_2 の昇温方向の DTA 曲線です。両化合物とも、圧力が上がると転移温度は全体に高温側へシフトしました。個々の化合物の DTA 曲線に注目すると、 CBrCl_3 では圧力が上がると Ia 相の出現する温度領域は狭くなり、ついには消失しました。 CBr_2Cl_2 では高圧において新しい相が現れました。ピーク面積や $p-T$ 相図の相境界の傾きを CBrCl_3 のものと比較すると、この新しい相は Ib 相であると考えられます。さらに加圧すると、Ia 相は消失しました。

図 3 に決定した $p-T$ 相図を既報の CCl_4 (V.

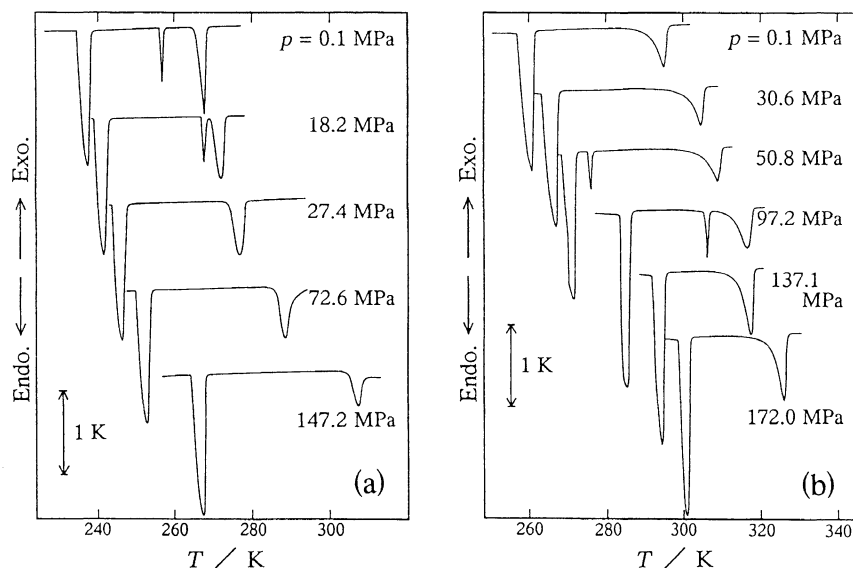


Fig.2 Experimental DTA curves under various pressures in the heating direction;
(a): CBrCl_3 , (b): CBr_2Cl_2 .

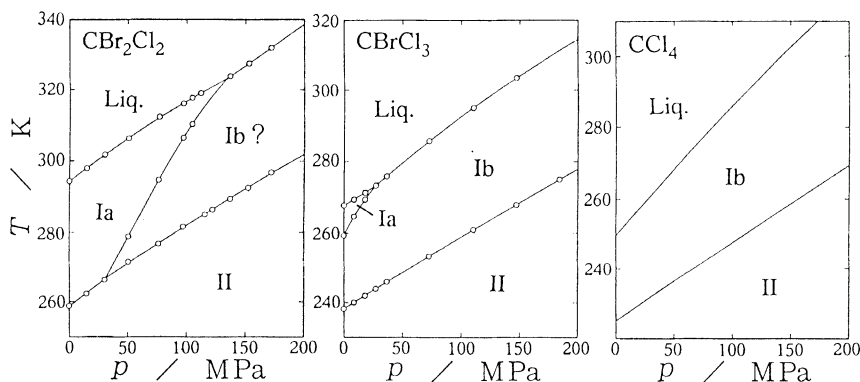


Fig.3 $p - T$ phase diagrams of $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0, 1, 2$).

E. Bean and S. D. Wood, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5838 (1980)) と共に示します。この図から次の2つのことが分かりました。その第一は、2つの柔粘性結晶相のうち、立方晶のIa相は低圧で安定化し、菱面体晶のIb相は高圧で安定化する傾向があることです。第二は、Brの数を増やしていくことは、 $p - T$ 相図上で $p=0$ の温度軸を低圧側へシフトすることに対応することです。

次に、この3枚の相図を1枚で表すことを目的として、Ia-Ib-Liq. 三重点の温度・圧力 (T_i, p_i) を用いて各転移点 (T, p) のスケールリングを試みました。スケールリングは次の式で行いました。

$$T_r = T / T_i$$

$$p_r = a (p - p_i)$$

ここで、 a は圧縮率の物質依存性に対応する定数で、3つの化合物の相境界が一致するように決めたフィッティングパラメーターです。図4にスケールリングした $p - T$ 相図を示します。この様に3つのハロメタンの相挙動は1枚の $p - T$ 相図上にうまく表せました。このことは、ハロメタンの相挙動を支配する何らかの共通のパラメーターがあることを示唆するものです。そして、そのパラメーターは分子の極性や対称性には関係なく、ハロゲン置換と圧力変化の両方によって変化させるものです。私たちは、そのパラメーターを分子のパッキングと考えています。定量的な議論までもっていくには、残念ながらモル体積の圧力・温度変化のデータが不足しています。しかし、大方の予想を裏切っ

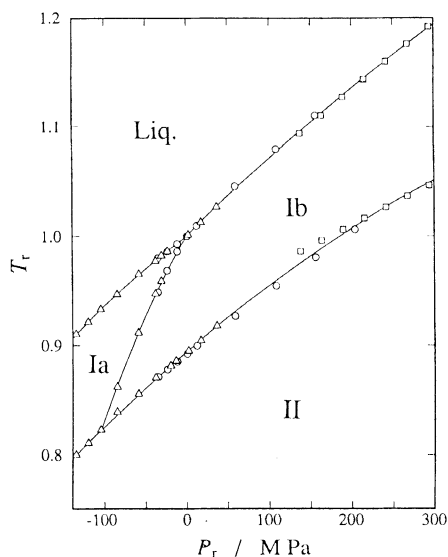


Fig.4 Scaled $p - T$ phase diagram of $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=0, 1, 2$); squares, circles, and triangles represent the transition points of CCl_4 , CBrCl_3 , and CBr_2Cl_2 , respectively.

て、分子の対称性が相挙動に寄与しないというのは非常に興味深い結果であるといえるでしょう。

(太田智子)

参考文献

太田智子, 山室修, 松尾隆祐, 日本化学会第69春季年会 (京都), 2E3 03(1995).