

REFERENCE

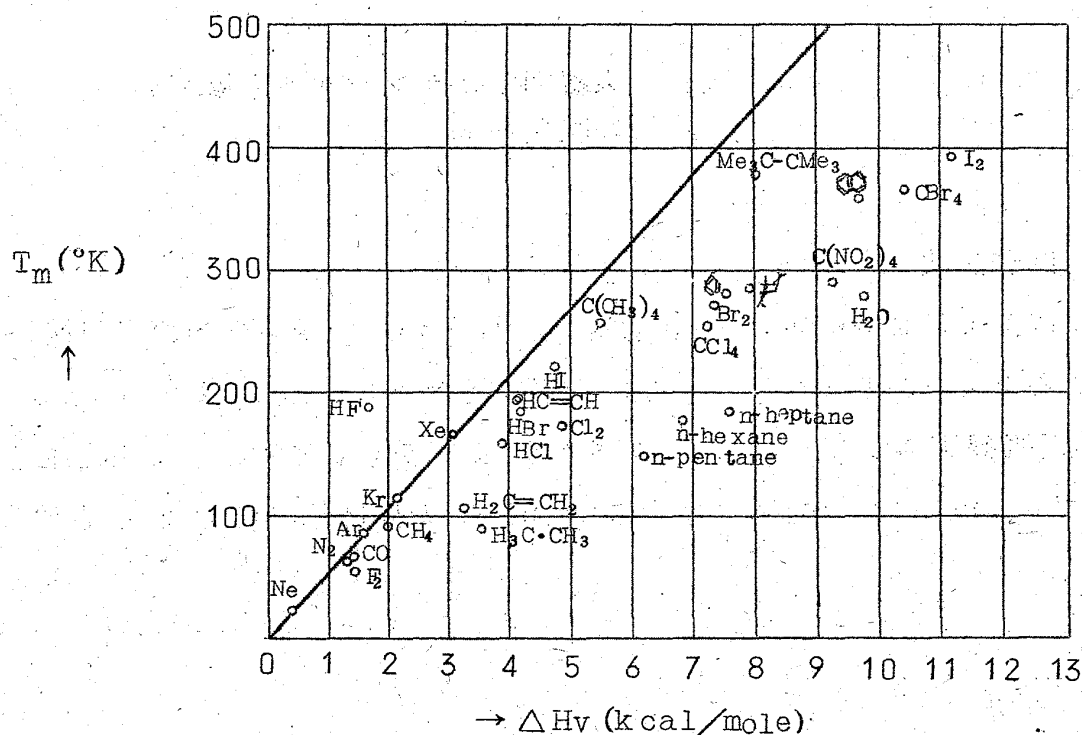
- 1) E. Hanamura : J. Phys. Soc. Japan 28
Supplement (1970) 192
- 2) E. Hanamura : J. Chem. Phys. 52 (1970) 797

相転移と分子運動

阪大・理 千原秀昭

1 分子間力と結晶構造

図1は結晶の融点を液体の蒸発熱に対してプロットしたものである。inert gas の固体は原点を通る直線上にのっている。他の物質は HF を除き、すべてこの直線よりも下にある。しかし同族体 (congener) をとれば、それぞれ勾配の異なる直線にのっている。inert gas の線からのはずれは結晶内の分子のパッキングの悪さの measure であって、これは分子の形と密接な関係があるようである。HF は蒸気で会合が存在するため特別の挙動をする。

Fig. 1. The $T_m - \Delta H_v$ diagram

簡単な分子性結晶について、構造と相転移の一覧表を表1～表3に掲げる。 N_2 など四極子相互作用で分子の向きがきまる場合には $Pa3$ またはそれに近い構造をとり、他の力が有力なとき、これから変形すると考えられる。 F_2 を除く固体ハロゲンハロゲンは分子間電荷移動力が分子の配向を決定している例である。

2 CX_4 型分子の束縛回転ポテンシャル

四面体型分子のうち、f.c.c. 構造をとるものは一般に融解エントロピーが 5 (cal/deg. mole) より小さく、固相で転移点を持ち、柔粘性結晶 (plastic crystal) に属する。融点直下で b.c.c. 構造のものは、 CX_4 の X が内部自由度をもったものに多く、転移のあるものとなないものがある。

CH_4 , CF_4 ,
 CCl_4 , $C(CH_3)_4$
 については、固体における分子回転からのエントロピーへの寄与を解析して、束縛回転ポテンシャルを求めると図2のように原点を通る直線になる。

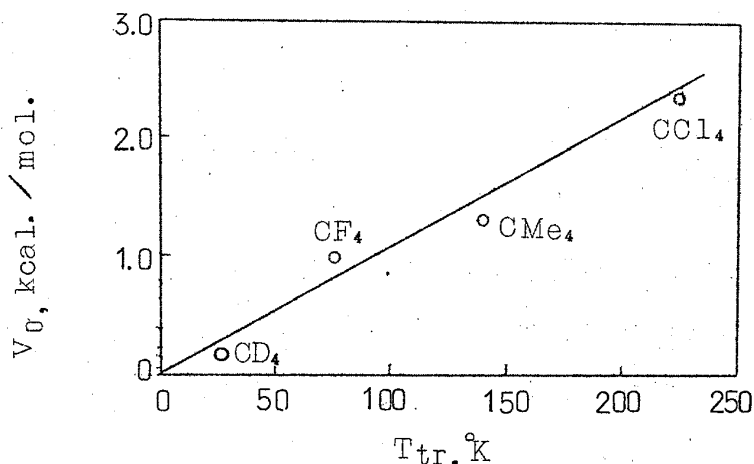


図2 束縛回転ポテンシャルと転移点の直線関係

3 結晶中の自己拡散

放射性同位体による直接測定、NMR緩和時間などから分子結晶内の自己拡散の活性化エネルギーが知られているものを表4に掲げる。 ΔH_S より ΔH_f と ΔH_D の間に直線関係があり、 $\Delta H_D \approx 13 \Delta H_f$ に近い。これから、自己拡散の律速過程は nearest neighbor molecules の局部的融解であるとする説がある。

4 HCl の高温相

98.38°K 以上融点までの温度領域で塩素核の四重極分裂が narrow した結

果 NMR が観測される (図3)。この NMR の motional narrowing より, 束縛回転のポテンシャルは 0.7 kcal/mole , ^1H の線幅の温度変化より自己拡散の活性化熱 5.6 kcal/mole を得る。

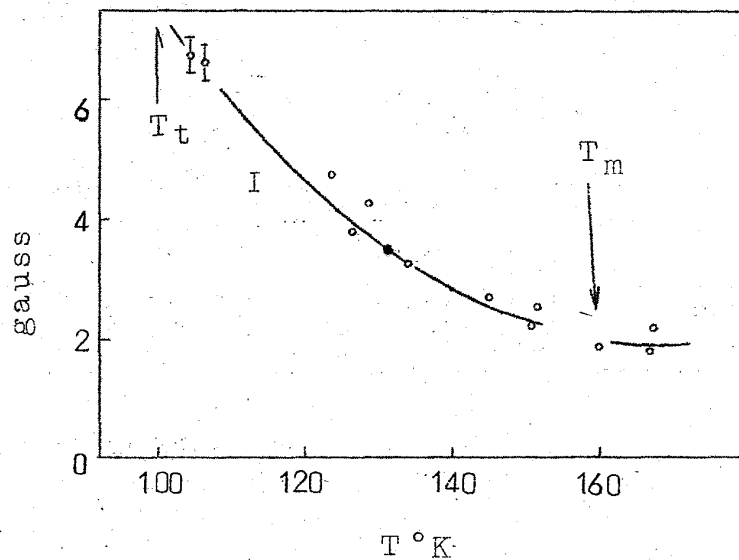
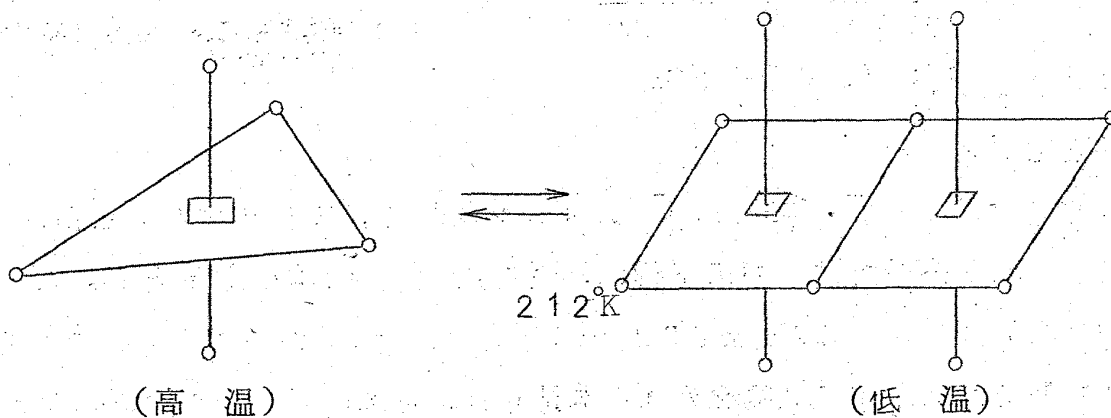


図3 HCl の高温相における ^{35}Cl の NMR 線幅, T_t は転移点, T_m は融点

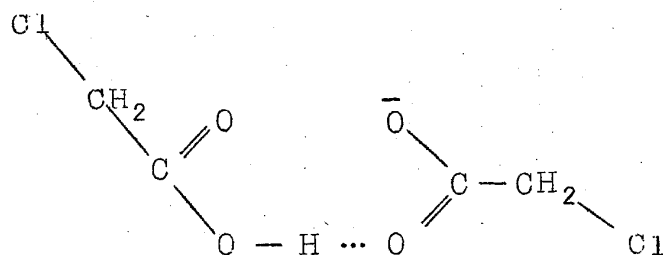
5 SbCl_5 の奇妙な転移

212°K に転移があり, Sb と Cl の核四極共鳴の研究および熱分析によるヒステリシスの研究から, この転移は結晶内で次の2量化がおこるためのものと推論した。



6 $\text{NH}_4\text{H}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$

120.5°K 以下の温度で強誘電体となる。塩素の核四極共鳴は高温側で1本, 低温側で2本観測され, この2本の間隔は温度変化する (図4)。これは水素結合の double minimum potential におけるプロトンの乱れと秩序化によって説明できる。



この物質（およびD化物）について T_1 , T_2 , C_p の測定が進行中である。

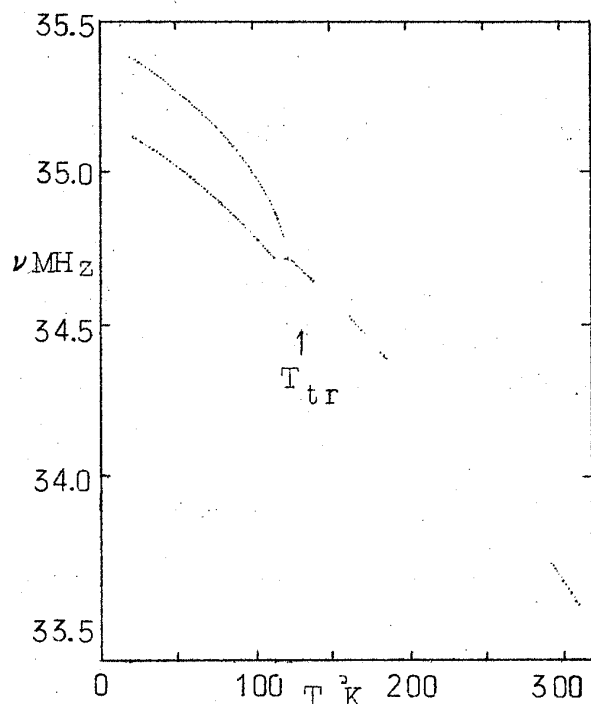
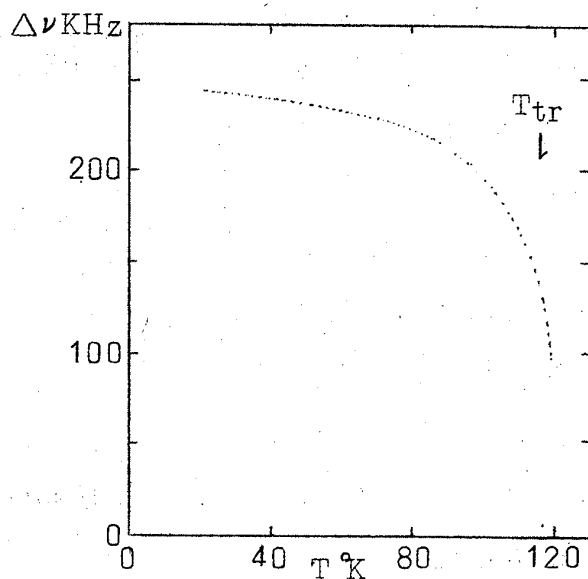


図4 (a) $\text{NH}_4\text{H}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ の ^{35}Cl 四極子共鳴



(b) 強誘電相における共鳴線の間隔の温度変化

7 五塩化リン

結晶では $[\text{PCl}_4]^+ \cdot [\text{PCl}_6]^-$ のイオン結晶で、カチオンの2回軸，アニオンの4回軸が室温ではc軸に平行な、歪んだ C_{2v} 型構造をとる。この転移 (105°K) は $\Delta S = 0.25 \pm 0.02 \text{ cal/deg. mole}$ の小さなものであるが、核四極共鳴では低温相で共鳴線が10本見られ、全部のClが不等価になることがわかる。

この転移の一つの解釈として、イオン軸が温度と共に方向をかえる機構を考えた。ポテンシャルのパラメーターを適当に選ぶことによってNQRの実験結果との一致は得られるが、 C_p は実験結果と一致しない。

8 p・クロラニル

95°Kに PCl_5 とよく似た小さな転移 ($\Delta S = 0.089 \pm 10\%$) がある。高温相は $P2_1/a$ 構造である。低温相で NQR のゼーマン効果より、分子軸が温度と共に方向を変えることが認められ、その傾きは、低温相における NQR 共鳴線の間隔に比例することから、 PCl_5 について考えた機構があてはまると思われる。

表1 単原子分子および擬単原子分子 (K, cal/deg·mol)

分子	融点	ΔS_m	相 I	転移点	ΔS_t	相 II	Remarks
Ne	2457	3.26	f.c.c.(4)				
Ar	83.85	3.35	f.c.c.(4)				
Kr	115.95	3.37	f.c.c.(4)				
Xe	161.3	3.40	f.c.c.(4)				
HF	190.09	5.756	Bmmb (4)				
HCl	158.94	2.99	f.c.c.(4)	98.38	2.89	斜方	
HB _r	186.28	3.09	f.c.c.(4)	116.9	0.734		相 III あり
HI	222.36	3.08	f.c.c.(4)	125.68	2.0		相 III あり
H ₂ O	273.16	5.26	C $\bar{6}2c$ (4)				
H ₂ S	187.63	3.03	f.c.c.(4)	103.54	3.53		
NH ₃	195.40	6.92	cubic (4)				
PH ₃	139.38	1.94	f.c.c.(4)	88.12	1.32		
CH ₄	90.66	2.48	f.c.c.(4)	20.50	0.76		
SiH ₄	88.5	1.80	—	63.5	2.32		

表2 2原子分子および関連分子

分子	融点	ΔS_m	相 I	転移点	ΔS_t	相 II	Remarks
Cl_2	172.16	889	Ccma (4)				
Br_2	265.9	948	Ccma (4)				
I_2	386.8	967	Ccma (4)				
HOOH	271.2	929	$\text{P}4_12_1$ (4)				
H_2NNH_2	274.7	—	$\text{P}2_1/n$ (2)				
H_3CCH_3	89.89	7603	Cmmc (2)				
N_2	63.14	2729	$\text{P}\bar{3}m$ (2)	35.61	1.536	$\text{Pa}3$ (4)	$Q = 1.3 \cdot 10^{26}$
CO	68.09	2933	$\text{P}\bar{3}m$ (2)	61.55	2457	$\text{Pa}3$ (4)	$S = 1.0 \text{ e.u.}$ $\mu = 0.11 \text{ D}$ $Q = 1.6 \cdot 10^{26}$
HCCH	191.7	5	$\text{Pa}3$ (4)	132	—	斜方	$Q = 53 \cdot 10^{26}$
HCN	259.92	773	$\text{I}4mm$ (2)	170.41	0.02	Imm (2)	$Q = 7.7 \cdot 10^{26}$
CO_2	216.5	935	$\text{Pa}3$ (4)				$Q = 3.1 \cdot 10^{26}$
OCS	134.34	8411	$\text{R}3m$ (?)				$Q = 2.9 \cdot 10^{26}$
CS_2	161.1	652	tetrag (?)				$Q = 3.1 \cdot 10^{26}$
N_2O	182.30	8574	$\text{Pa}3$ (4)				$Q = 4.4 \cdot 10^{26}$

表3 四面体型分子

分子	融点	ΔS_m	相 I	転移点	ΔS_t	相 II	Remarks
CF_4	89.47	1.87	—	76.23	4.6	—	
CCl_4	250.3	24	菱面体	225.5	4.8	単斜	f.c.c. の不安定相あり
CBr_4	363.3	2.70	$\text{Pa}3$ (8)	320.1	4.7	単斜	
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	256.61	3.033	f.c.c. (4)	140	4.4	tetrag (?)	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	248	2.0	f.c.c. (4)	219	8.7		
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	256	—	cubic	231.8	—		

$C(CH_3)_2Cl_2$	238	3.25	—	188.1	> 4	—	
$C(CH_3)Cl_3$	241	4.5	—	224	7.97	—	
$C(SCH_3)_4$	338.7	2.87	b.c.c.(2)	318.7	5.60	$I4/mmm(2)$	相Ⅲあり
$C(NO_2)_4$	287.1	3.45	b.c.c.(2)	175	5.7		
$C(CH_2OH)_4$	539	3.16	$Fm3m(4)$	457	22.8	$I\bar{4}(2)$	

表4 柔粘性結晶の自己拡散の活性化熱 (ΔH_D),
融解熱 (ΔH_f), 昇華熱 (ΔH_s).

単位 kcal/mole

結 晶	ΔH_D	ΔH_f	ΔH_s
H_2	0.79	0.028	0.25
CH_4	3.2	0.225	2.18
Ar	4.15	0.28	1.85
Kr	4.8	0.39	2.58
Xe	7.4	0.55	3.6
CCl_4	6.8	0.60	7.8
C_6H_{12}	8	0.64	8.5
$C(CH_3)_4$	8	0.78	6.0
$C(CH_3)_3COOH$	8.1	0.48	14.1
P_4	9.4	0.60	12.4
$Si_2(CH_3)_6$	10	0.72	9.65
$(CH_2CN)_2$	10.7	0.885	16.7
$N(CH_2CH_2)_3N$	21.7	1.775	12.5