



Title	Orientational Ordering of Partially Deuterated Methyl Groups in Molecular Solids
Author(s)	Suzuki, Hal
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27642
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【34】

氏 名 鈴木 晴

博士の専攻分野の名称 博士(理学)

学位記番号 第 24329 号

学位授与年月日 平成23年3月25日

学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当

理学研究科化学専攻

学位論文名 Orientational Ordering of Partially Deuterated Methyl Groups in Molecular Solids

(分子固体における部分重水素化メチル基の配向秩序化)

論文審査委員 (主査)
教授 稲葉 章

(副査)
教授 中澤 康浩 教授 江口 太郎

論文内容の要旨

本研究では、メチル基を有する6種類の化合物(4-メチルピリジン, 2,6-ジクロロトルエン, 2,6-ジブロモトルエン, トルエン, ヨウ化メチル, メタノール)と, それぞれのメチル基重水素化物3種(-CH₂D, -CHD₂, -CD₃)について熱容量測定(0.35~300 K)および赤外吸収分光測定(温度域: 6~100 K, 波数域: 400~4000 cm⁻¹)を行い, 部分重水素化メチル基の配向秩序化に関する構造熱科学的な知見を得た.

4-メチルピリジンの熱容量測定より, メチル基重水素化物3種(C₅H₄N-CH₂D, C₅H₄N-CHD₂, C₅H₄N-CD₃)が30 K以下で相転移を示すことを見出した. C₅H₄N-CD₃の相転移エントロピーは, 隣接するメチル基がギアのように噛み合った2量体としての配向秩序化モデル($\Delta S = (1/2)R \ln 2$)でうまく説明された. C₅H₄N-CH₂DおよびC₅H₄N-CHD₂の相転移エントロピーは, これにメチル基の非対称性の寄与($R \ln 3$)を加えた $\Delta S = (1/2)R \ln 18$ よりも有意に小さく, 測定最低温度(0.35 K)においてもメチル基配向に乱れが残ることが示唆された. 2,6-ジクロロトルエンのメチル基部分重水素化物(C₆H₃Cl₂-CH₂DおよびC₆H₃Cl₂-CHD₂)においては, 40 K以下で3準位系のショットキー熱容量を見出した. 過剰エントロピーは $R \ln 3$ 程度であった. 热容量から得られた3準位の間隔は最大で3 meV程度あり, 3つの異なる配向におけるメチル基の回転的振動の基底準位と解釈された. この解釈は, 赤外吸収測定の結果によても支持された. 2,6-ジブロモトルエンのメチル基部分重水素化物(C₆H₃Br₂-CH₂DおよびC₆H₃Br₂-CHD₂)においても同様の過剰熱容量を見出した. 過剰エントロピーも $R \ln 3$ に近い値であった. トルエンのメチル基部分重水素化物(C₆H₅-CH₂DおよびC₆H₅-CHD₂)においてもブロードな過剰熱容量を見出した. 過剰エントロピーは $R \ln 3$ よりも小さく, 赤外吸収測定の結果などからも低温における配向秩序化の凍結が示唆された. ヨウ化メチルの部分重水素化物(CH₂DIおよびCHD₂I)においては5 K以下で過剰熱容量を見出した. 3準位の間隔は上記の化合物群より2桁以上小さい値であった. メタノールの部分重水素化物(CH₂DOHおよびCHD₂OH)では, 20 K以下で過剰熱容量を見出した. 3準位の片方(CH₂DOHでは高い準位, CHD₂OHでは低い準位)が2重縮退していることも明らかになった.

これらの結果より以下の結論を得た. (1)部分重水素化メチル基の配向は低温固体中で秩序化する. (2)配向秩序化には協同的なものと非協同的なものがある. (3)部分重水素化メチル基の回転的振動の基底準位は配向ごとに大きく異なる. (4)基底準位の配向依存性は, メチル基が結合している官能基の形状に大きく依存する. (5)3準位のエネルギー間隔の比率は, メチル基の配向にも依存する.

論文審査の結果の要旨

本研究では, メチル基を有する6種類の化合物(4-メチルピリジン, 2,6-ジクロロトルエン, 2,6-ジブロモトルエン, トルエン, ヨウ化メチル, メタノール)と, それぞれのメチル基重水素化物3種(-CH₂D, -CHD₂, -CD₃)について熱容量測定(0.35~300 K)および赤外吸収分光測定(温度域: 6~100 K, 波数域: 400~4000 cm⁻¹)が行われ, 部分重水素化メチル基の配向秩序化に関する構造熱科学的な知見が得られている.

4-メチルピリジンの熱容量測定より, メチル基重水素化物3種(C₅H₄N-CH₂D, C₅H₄N-CHD₂, C₅H₄N-CD₃)が30 K以下で相転移を示すことが見出された. C₅H₄N-CD₃の相転移エントロピーは, 隣接するメチル基がギアのように噛み合った2量体としての配向秩序化モデル($\Delta S = (1/2)R \ln 2$)でうまく説明された. C₅H₄N-CH₂DおよびC₅H₄N-CHD₂の相転移エントロピーは, これにメチル基の非対称性の寄与($R \ln 3$)を加えた $\Delta S = (1/2)R \ln 18$ よりも有意に小さく, 測定最低温度(0.35 K)においてもメチル基配

向に乱れが残ることが示唆された. 2,6-ジクロロトルエンのメチル基部分重水素化物(C₆H₃Cl₂-CH₂DおよびC₆H₃Cl₂-CHD₂)においては, 40 K以下で3準位系のショットキー熱容量が見出された. 過剰エントロピーは $R \ln 3$ 程度である. 热容量から得られた3準位の間隔は最大で3 meV程度あり, 3つの異なる配向におけるメチル基の回転的振動の基底準位と解釈された. この解釈は, 赤外吸収測定の結果によても支持された. 2,6-ジブロモトルエンのメチル基部分重水素化物(C₆H₃Br₂-CH₂DおよびC₆H₃Br₂-CHD₂)においても同様の過剰熱容量が見出された. 過剰エントロピーも $R \ln 3$ に近い値であった. トルエンのメチル基部分重水素化物(C₆H₅-CH₂DおよびC₆H₅-CHD₂)においてもブロードな過剰熱容量が見出された. 過剰エントロピーは $R \ln 3$ よりも小さく, 赤外吸収測定の結果などからも低温における配向秩序化の凍結が示唆された. ヨウ化メチルの部分重水素化物(CH₂DIおよびCHD₂I)においては5 K以下で過剰熱容量を見出した. 3準位の片方(CH₂DIでは高い準位, CHD₂Iでは低い準位)が2重縮退していることも明らかにされた.

以上の結果から次の結論が得られた. (1)部分重水素化メチル基の配向は低温固体中で秩序化する. (2)配向秩序化には協同的なものと非協同的なものがある. (3)部分重水素化メチル基の回転的振動の基底準位は配向ごとに大きく異なる. (4)基底準位の配向依存性は, メチル基が結合している官能基の形状に大きく依存する. (5)3準位のエネルギー間隔の比率は, メチル基の配向にも依存する. これらの知見はいずれも本研究により新規に得られたものであり, よって, 本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める.