

Title	キノール包接化合物における相転移現象
Author(s)	松尾, 隆祐
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/29857
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	松 尾 隆 祐 まつ お たか すけ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1717 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 3 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	キノール包接化合物における相転移現象
論文審査委員	(主査) 教 授 関 集三 (副査) 教 授 桐山 良一 教 授 千原 秀昭

論 文 内 容 の 要 旨

包接化合物と呼ばれる一群の結晶性物質の構造的特徴はそれが結晶格子の骨組をを形成する分子とその格子中に規則的に配列した空孔中に捕捉されている分子とから成ることである。包接化合物の例としては本研究でとりあげたキノールの化合物の他にガスハイドレート、ニッケルシアノ錯塩のベンゼン化合物等が知られているが、いずれに於いても総ての空孔が包接分子で充たされているとき以外は非化学量論的化合物と成り得るのが特徴である。従って捕捉された分子 (guest molecules) の側から見れば自分自身の存在によって殆んど影響されることのない環境 (host lattice) にあると云う特殊な状態を実現しているために、数多くの研究者の興味を惹きいくつかの構造論的、物性論的、反応論的及び応用的研究が報告されている。

キノール包接化合物の結晶構造は Palin と Pawell により詳しく解析された。それによると、キノール分子は $R\bar{3}$ の対称性をもつ格子を形成し、guest molecule はキノールのベンゼン環と酸素原子によって互に 5.5\AA だけ距てられた、直径約 4.2\AA のほぼ球状の空孔に入っている。この物質の諸性質の解明には、このような構造解析に基く推察に従って今まで guest molecule 同志の相互作用を無視するのが常であった。しかしながら、もし guest molecule が極性の大きいものであればそれらの間に働く静電的相互作用が長距離性のものであるために、大きな空間的距離にも拘らず、その効果が顕著に現れることが期待される。本研究はこのような分子間相互作用に起因する様々の現象を解明することを目的として始められた。その結果メタノール及びシアン化水素のキノール包接化合物について、その結果がとらえられた分子の配列状態に関する相転移という非常に dramatic な現象として現れることが見出され、それに伴う熱力学的、誘電的、分光学的諸性質の変化が分子間の電気双極子相互作用を基本として理解されることを示すことができた。

次に主論文の内容をそれぞれ章別に要約する。

第一章 Introduction (pp. 1~13)

この章ではキノール包接化合物の研究を歴史的に概観し、この物質に関する我々の構造論的および物性論的知見をまとめた。その結果はじめに述べた如くこの物質の構造が特異なものであるためにその性質を研究することは、相転移現象一般の理解の立場から興味あるものであることが示される。

第二章 実験装置の作製 (pp. 14~27)

本研究に於いては低温比熱の測定、示差熱解析法による誘電吸収の測定 (DLTA)、誘電率の測定及び遠赤外吸収 ($38\text{cm}^{-1}\sim 50\text{cm}^{-1}$, ヘリウム温度~室温) の測定の実験を行った。この章では低温比熱計の作製と白金抵抗温度計の較正、及び新しい示差熱解析法による誘電吸収測定法の開発について論じ後者については二、三の実例によって広い応用が可能であることを示した。

第三章 キノールシアン化水素包接化合物) (pp. 28~59)

シアン化水素分子の大きさはキノール結晶中の空孔を歪ませることなくその中に入る程度であると考えられる。又、その双極子能率は 3.0D であって小型の分子としては大きな値をもつので現在の目的にはよく合ったものである。このものとキノールの化学量論的な包接化合物を合成する方法が見出されたので、それについて低温比熱、誘電率及び遠赤外吸収の測定を極低温から室温までの温度範囲で行った。比熱は 178K に極大をもつピークを示し、その異常に伴うエントロピー変化は $R\ln 2$ に近い。又、低周波の誘電率は 180K 附近に極大をもち、その高温側では Curie-Weiss 則に従う。これらの結果はシアン化水素分子の配向がこの温度で秩序から無秩序の状態に移行するとして解釈された。遠赤外のスペクトルには低温にしてはじめて現れるバンドがあり、その強度変化を調べた結果、それは低温相に於いてのみ出現することが分った。更にその強度は比熱曲線を積分して得られる内部エネルギーと簡単な関係を保って温度変化することが見出された。これらの結果は無秩序な系の赤外活性の研究にとって興味ある事実である。

第四章 キノール、メタノール包接化合物 (pp. 60~97)

この結晶については Palin と Powell による詳しい X 線構造解析の結果が報告されていて、室温に於いて極性であること、及び空のキノール格子が対称心をもつことからその極性は guest 分子のメタノールが結晶全体として極性を有するように配列していることになっていた。しかしながらキノールシアン化水素化合物についての上述の結果を合せ考えるとシアン化水素より双極子能率の小さなメタノールが室温で秩序状態にあることは理解し難いことである。この物質については比熱測定、DLTA 誘電率の異方性、遠赤外吸収の実験を行った。とくに比熱測定は非化学量論的にメタノールを含んだ結晶四種類について行った。その結果 60K 附近に鋭いピークをもつ異常比熱を示すこと、低周波誘電率もそれに対応する温度で結晶の c 軸方向にのみ異常を示すことが見出された。これは上述の X 線構造解析の意味するところと相反する結果であるが、この相転移に対する我々の双極子モデルを裏づけ、より合理的な解釈であることを示すものとする。非化学量論的な結晶についてのデータからは分子性結晶の相転移一般に関連して、固体水素、固体重水素、固体メタンの相転移とよく対比される結論が得られた。

第五章 両包接化合物の比較 (pp. 98~106)

この章では、相転移温度等をモデルに従って計算する際に必要な低温相での分子の配列についての

知見が今のところ不十分であり、とくにメタノールが直線分子でないことから生ずる不明確さがあることを指摘した後、いくつかの仮定をおい双極子相互作用の大きさを計算した。その結果は分子場近似に従えば、相転移温度と比較されるべきものである。実際分子場近似の精度を考慮にいれば、両者の一致は満足すべきものである。

我々の測定した、シアン化水素及びメタノールの包接化合物を比較して、相転移に伴う異常比熱の温度依存性その他に未だよく理解されない相違が若干存在するが、その相転移が主として guest 分子間の電気双極子相互作用に基くものであるとする結論は大略裏づけられた。他方これを相転移現象一般の立場からすれば、分子間相互作用と相転移の関連について一つの理想化された場合の実例を提出したと云うことができよう。

論文の審査結果の要旨

包接化合物 (clathrate compound) の物理的研究は、その構造の特異性と関係し数多くの方法を用いて、実験的に行われて来た。それらの研究に於ける特長は、包接格子に捕捉された包接分子間の相互作用が非常に小さいことを利用したものに限られていたとも云える。

本論文では、むしろ逆に、捕捉された分子が大きい永久双極子をもつものを研究対象とし、その遠距離相互作用が、結晶の性質にどのような効果を示すかをしらべたものであって、後述のようにその相互作用が相変化をひきおこすことを見事に立証したものである。

研究対象としては、構造化学的研究のくわしく行われているキノール包接化合物をえらび、シアン化水素及び種々の非化学量論的メタノールをふくむものについて行われた。次に測定方法として断熱カロリメーターによる 11~300K の比熱測定、著者により新たに開発された DLTA 法 (dielectric loss thermal analysis), He 温度から室温に及ぶ遠赤外 ($38\sim 500\text{cm}^{-1}$) 吸収測定粉末及び単結晶の誘電損失等の多種の手段を駆使している。

先づシアン化水素化合物については、比熱、誘電率、赤外吸収測定により 178K に極大をもつ比熱曲線を得て転移現象を見出すと共にエントロピー変化の値と誘電率の測定から HCN 分子の二つの配向に関する order-disorder 転移であることを明らかにした。

上述の観点から、メタノール包接化合物の結晶構造の Powell 等の解析結果をみると、メタノールのようなシアン化水素より小さい永久双極子をもつものが、室温で order 状態の結論が疑はしいので、上述の DLTA 法を用いて研究した結果、果して 60K に相転移を見出すことが出来た。さらに比熱測定からのエントロピー変化量から、メタノール分子の配向の 6 重縮退が転移点で 3 重縮退になることが見出され、上述の X 線解析の誤りを指摘することができた。さらに単結晶の誘電率測定結果から、メタノール分子の主軸が C 軸方向の上下に等確率に配向する order-disorder 型転移現象であることがつきとめられた。著者は、更にメタノール分子の存在比が種々の割合をしめす非化学量論的化合物 3 種についても同様の結論を示した。これらの結果を、 $\text{CH}_4\sim\text{Kr}$ 系、オルソーパラ水素及び重水素及び重水素系の転移点の濃度依存性と比較し、双極子相互作用、四重極子相互作用、八重極子相互作用の相違を統一的に説明した。

以上著者は、包接化合物における相転移現象を初めて見出し、その機構を明らかにすることにより、分子間相互作用と相転移の関係について統一的知見を与えることに成功したものであって、副論文7篇と併せ考え、理学博士の学位論文として十分価値あるものと判定した。