



Title	簡単な分子結晶のPremelting
Author(s)	阿竹, 徹
Citation	大阪大学低温センターだより. 1976, 13, p. 8-12
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/4036">https://hdl.handle.net/11094/4036</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# 簡単な分子結晶のPremelting

理学部 阿 竹 徹 (豊中 2500)

## 1) 簡単な分子結晶のカロリメトリー

この種の実験的研究は、大きくわけて He, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>など低温で直接量子効果があらわれるものと N<sub>2</sub>, CO, C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>等々のいわば古典結晶ともいべきものに分類できる。いずれも結晶内の分子運動の研究を行なう際、理論的取扱いの対象となりやすいものであるが、後者についての研究は意外に地味な分野に属し、例えば N<sub>2</sub>など熱容量のデータは 1933 年のものしかない。転移や lattice dynamics についての研究が発達したので、精密な測定が必要になってきているのが現状である。

実験技術の上からは、室温で気体状態にあるものと液体状態であるものとでは大きな違いがあり、前者については凝縮気体用熱量計<sup>1)</sup>（本センターだより第 9 号）を用いる必要がある。我々は特に熱力学第 3 法則に関して、この種の研究を行なってきており、最近 CO 結晶について液体水素温度で CO  $\leftrightarrow$  OC の秩序無秩序に対応すると思われる緩和現象的熱異常を見い出した。<sup>2)</sup> これについては液体水素が豊富に手に入り次第、更に詳しい実験を行う予定であり、従来ミステリーとされてきた、  $R \ln 2$  よりもかなり小さい（約  $2/3$ ）残余エントロピーの問題が解明できるものと期待している。これについては別の機会にゆずり、ここではもう一つの問題として熱力学上的一次転移の低温側にみられる熱異常（熱容量のまくれ上がり）について紹介する。

## 2) 簡単な分子結晶の Premelting

この種の研究の例としては、千原ら<sup>3)</sup>の Ar, Kr に関するものがある。きわめて純粋な試料の熱容量が融点の下で異常にまくれ上がり、あらゆる他の効果を差引いても、格子欠陥の発生による寄与を考えねば説明できないという結論が得られている。

ところでこのような熱容量のまくれ上りは、実は他の分子結晶についてもふつうにみられるものである。ただ試料の純度や測定精度の問題もあった為に、單に premelting (pretransition) として片づけられてきたものと思われる。非常に純度の高い試料について精密な測定を行った場合には、物質本来の性質として興味深いものがある。

我々が 99.99% 以上の純度の N<sub>2</sub>O<sup>1)</sup> について得た結果を図 1, 2 に示す。defect の生成エンタルピーとして、  $10.8 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  が得られたが、これは同時に得られた 0 K における昇華熱  $H_0^\circ$  の 45% に当っている。また結晶中で分子を 180° 回転させるときの barrier を簡単な計算から見積ると約  $8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  となり、 defect の生成エンタルピーはこの約  $1/3$  に当る。これらは defect のできやすさをあらわしていると考えられるので、先の Ar, Kr の場合と比較すると表 1 のようになり、今の場合は lattice defect よりもむしろ orientational defect ができていると考えた方がよさそうである。一つの根拠として、結晶構造の等しい N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> との比較をしてみる。N<sub>2</sub> と CO は回転転移があり、高温相では 6 方対称となり、 spherical rotation ではないすりこぎ運動的回転

をしている。この場合は、転移点より低温側での熱容量のまぐれ上がりは orientational defect IC, また融点の下のそれは lattice defect によると考えられる。融点下については測定精度が悪く解析できないが、転移点下については表1のような値が得られる。N<sub>2</sub>O IC には転移がないが、この比較から融点の直上に N<sub>2</sub>, CO と同様な回転転移を有するものと推定できる。高圧下では転移が融点よりも低温側にあらわれる可能性がある。

他の例として M(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (M = C, Si, Ge, Sn) を考えてみる。このうち C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> だけが転移を有する。Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> については、最近我々は第3の準安定結晶相を見い出し、従来のいろいろな実験データにおける混乱を解明した。<sup>4)</sup> この安定結晶相の融点下については、図3のような結果が得られた。この場合、2つの勾配は orientational defect と lattice defect に対応しているのであろうか。どうもそうではなさそうである。この場合はこの2種類の defect の生成エンタルピーはあまり違わないと想像でき、それが勾配のゆるい方に当たっていると考えられる。急勾配の方は、結晶の凝集エネルギーよりも大きい値を与えるから、何らかの defect の生成によるとは考えられない。むしろこれは融解現象そのものをひっかけているとえた方がよさそうである。Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> についても同様な現象が見られる。<sup>5)</sup> 一次転移である融解現象は温度領域がせまく、わずかな温度幅はふつう不純物によると考えられてきたが、純度の高い試料についてもこのようにかなり広い温度幅で融解現象がとらえられることは興味深いことである。

かなり低い温度領域から、熱的な励起によって種々な defect が発生していると考えられるが、この前駆現象を確かにとらえる為にはカロリメトリーだけでは決定的に不足である。しかしこのような励起は、ちょっと見積ってみても融点直下でも全分子数の1%にもみたず、他の測定手段ではとらえにくいものである。最近 optical Kerr effect を用いた研究が行われた。<sup>6)</sup> 図4はその succinonitrile についての結果であり、パラメーター  $\beta$  が融点に至るまでに次第に減少してゆくのがとらえられている。また融解現象そのものをミクロな立場でとらえようとする試みもある。<sup>7)</sup> このように一次転移についての実験的研究が発展してゆけば、やがて理論との直接的な結合が可能となるだろう。

- 1) T. Atake and H. Chihara, Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, 2126 (1974).
- 2) to be published.
- 3) R.H. Beaumont, H. Chihara and J.A. Morrison, Proc. Phys. Soc., **78**, 1462 (1961).
- 4) T. Atake, M. Harada and H. Chihara (to be published).
- 5) T. Atake and H. Chihara (to be published).
- 6) T. Bischofberger and E. Courtens, Phys. Rev. Lett., **32**, 163 (1974).
- 7) T. Shinoda, 分子構造総合討論会, 4G05 (1975).

	Ar	Kr	N <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
$\Delta H_d / \text{kJ mol}^{-1}$	5.86	7.41	2.00	3.00	10.80	20.00
$H_0^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	7.72	11.15	6.90	8.00	24.20	27.00
$\Delta H_d / H_0^\circ$	0.69	0.66	0.29	0.38	0.45	0.74

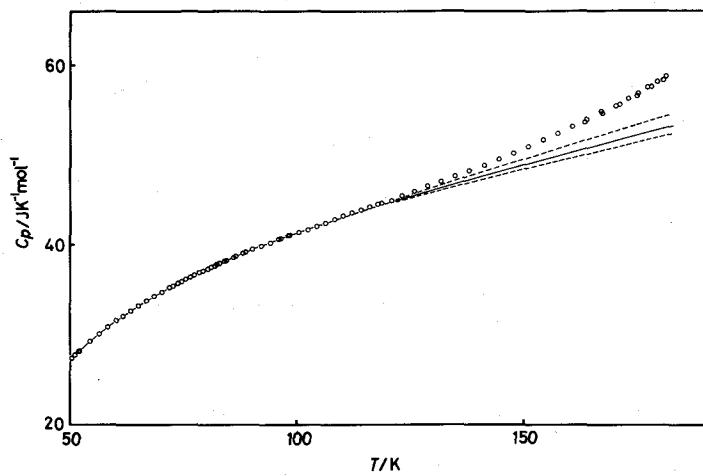
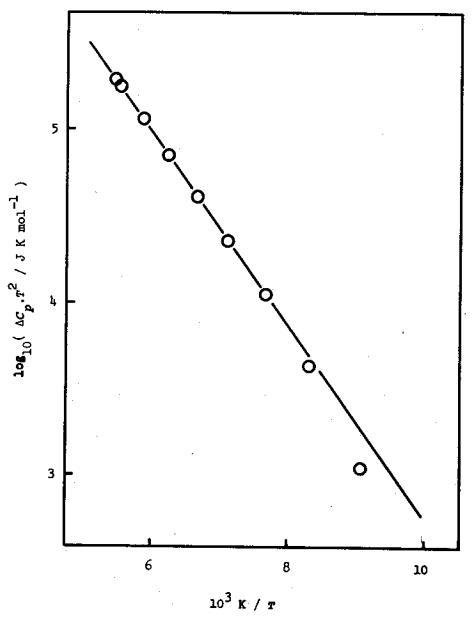


図1. N<sub>2</sub>Oの比熱



PLOT OF  $\log_{10}(\Delta C_p \cdot T^2)$  AGAINST  $1/T$  FOR DINITROGEN OXIDE.

図 2.  $\text{N}_2\text{O}$

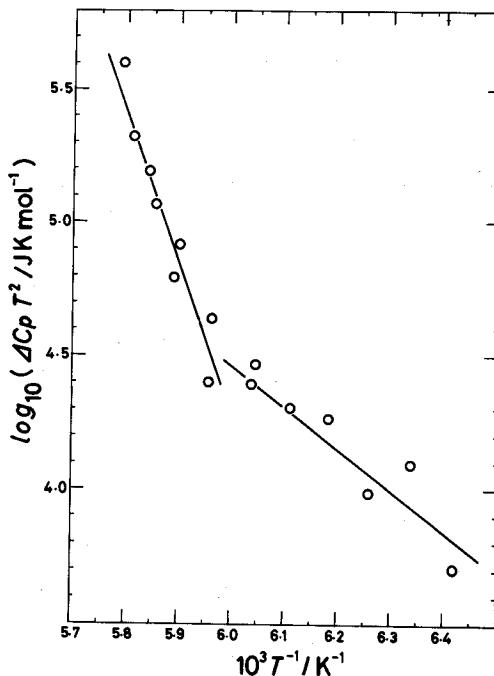
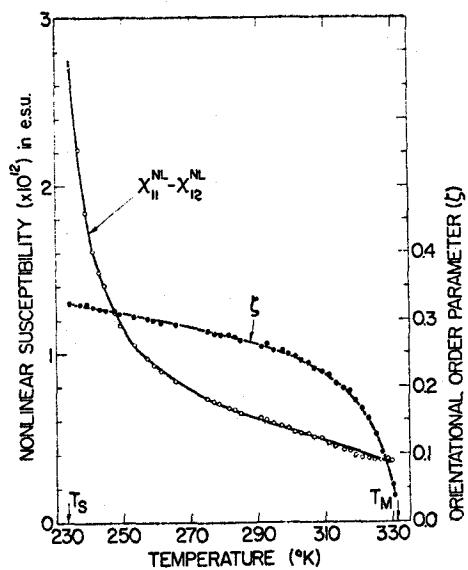


図 3.  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$



The measured susceptibility and anisotropy.

図4. Succinonitrile