

チオフェン結晶の安定および準安定相系列の相似挙動

チオフェン分子はイオウを含む五員環平面構造を持ち、その結晶は数多くの相転移現象を示すことが知られています。235 Kに融点を与える高温斜方晶 I はチオフェン分子の面内の配向に関して高度に無秩序な状態にあり、相転移現象はこの配向の無秩序が低温になるにつれて、次第に秩序化していく過程として理解されます。相転移の研究は1949年 Waddington らが熱容量を測定することにより初めて行ないましたが、微視的な分子運動の温度変化に関する描像を得ることはおろか、相関係を全体として解明することすら長い時間と多くの研究を必要としました。1982年 Andre' らによる熱容量の再測定、今回の我々による結論的な再々測定により

チオフェン結晶の相関係に低温で二つの相系列の存在することが明らかになりましたが、多くの場合、この事実が十分に認識されないままに、誤解や困乱を招いたわけです。

図1は今回得た熱容量の結果を260 Kまでの温度範囲で安定相系列(○)および準安定相系列(●)合わせて示しています。170 K付近の挙動は挿入図に温度軸を拡大して示しています。△は準安定相系列の140~170 Kの温度範囲における熱容量を1.83モル%のベンゼンを含むチオフェンの結果より見積ったものです。相関係はたくさんの相転移があつて複雑ですが、融点以下安定な相系列として、結晶 V 112.35 K IV 138.5 K III 170.70 K II 175.03 K I 235.02 K 液体

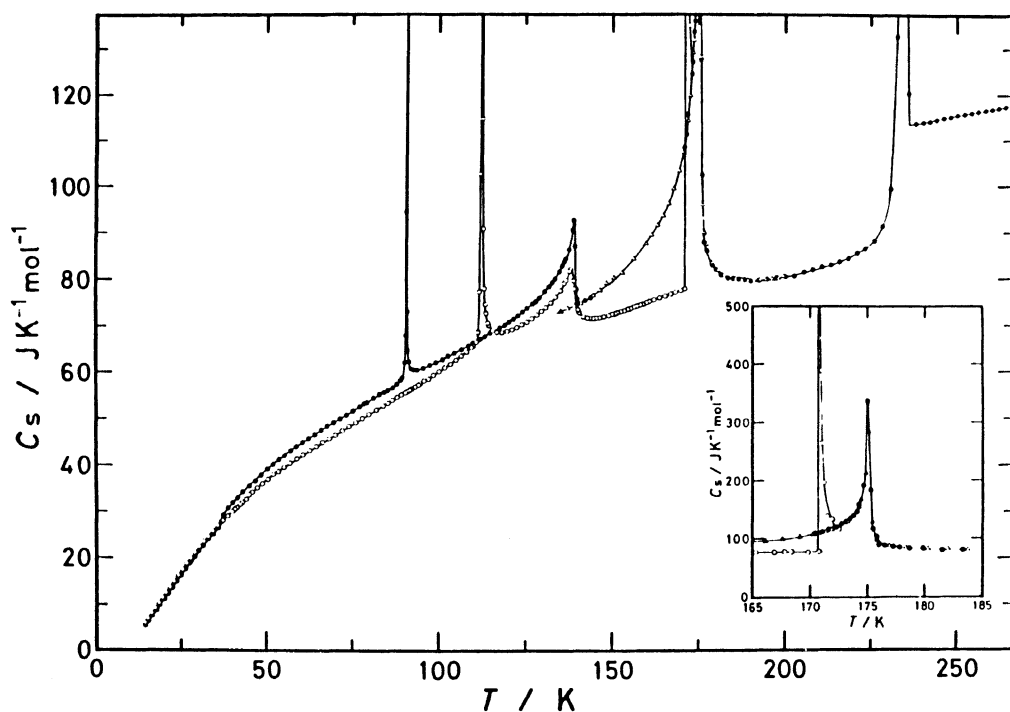


Fig. 1 Heat capacity of thiophene as a function of temperature.
○ V-IV-III phases sequence; ● II₂-II₁-II-I-Liquid phases sequence; △ II phase as deduced from heat capacity measurements on a thiophene sample containing 1.83 mol% benzene.

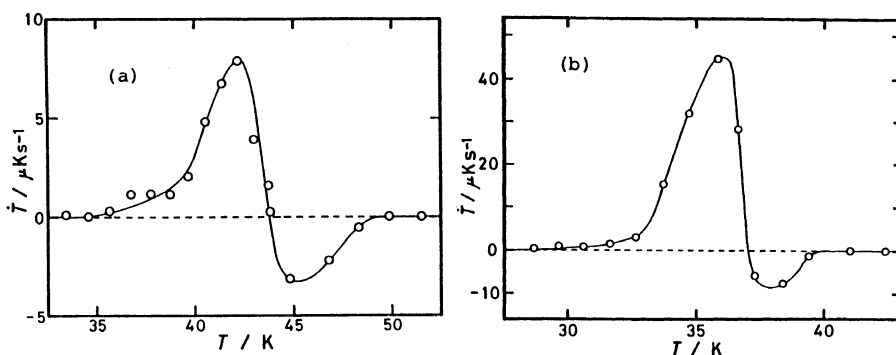


Fig. 2 Temperature drift rates as a function of temperature in the glass transition regions (a) in the stable V and (b) metastable II_2 phases of crystalline thiophene.

があり、結晶II相が170.70 K以下に過冷却した準安定な相系列として、結晶 II_2 90.76 K II_1 139.2 K IIがあります。準安定相系列の $\text{II}_2 \leftrightarrow \text{II}_1$ 相転移は今回新たに見出したものですが、これにより150 K以下の相転移の振舞は安定相と準安定相で類似したものとなっています。温度が下がるにつれ、ともに139 K付近に高次相転移があり、さらに2系列で温度は異なりますが、鋭いピークを持つ一次相転移が続きます。類似した機構に基づく分子配向の秩序化が進行していることをうかがわせます。この2系列を分離する170.70 Kの $\text{III} \leftrightarrow \text{II}$ 相転移は典型的な一次相転移で、その転移エントロピーは $4.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ですが、これが2系列にいかなる差異を生ずるかということも関連して興味あるところです。

さらにおもしろいことは、相転移におけるこの平行関係に加えて安定V相で40 K付近、準安定 II_2 相で35 K付近に共にガラス転移現象が見い出されたことです。残余エントロピーを求めてみますと、前者で $1.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、後者で $1.25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、共にほとんど完全に秩序化した段階で再配置運動が凍結したことになります。図2aおよびbは熱容量測定に際しVおよび II_2 相のそれぞれの温度域で観測された温度ドリフトと温度の関係を示しています。ガラス転移特有の発熱、続いて吸熱の自発的效果がみられます。この過程が単一の緩和時間により特性づけられるという仮定のうえに発熱効果を解析した結果を表1

にまとめています。ガラス転移温度における熱容量の飛びは両系列間で異なっていますが、緩和過程を特性づける活性化パラメーター τ_0 および $\Delta H_{a,m}$ は同程度の大きさであり、すなわち、再配置運動は同程度の温度依存性をもって進行しており、同じ分子運動に関係づけられることを示唆しています。

分子に無秩序な配置を与える自由度は高温I相で既に分子平面に垂直な軸回りの回転的再配向運動のみですから、上述した相似挙動はこの運動を支配する構造的環境、したがって分子間

Table 1 Characteristic quantities of glass transitions in thiophene.

Phase	T_g K	$\frac{\Delta C_{s,m}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\tau_0}{\text{s}}$	$\frac{\Delta H_{a,m}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
V	41.7	0.60 at 44K	1.62×10^{-11}	11 ± 1
II_2	36.9	2.04 at 37K	4.9×10^{-11}	9.4 ± 0.9

相互作用が両相系列で非常に類似していることを意味しています。このような挙動を示す系は他に例がなく、またガラス転移が非常に低い温度で起っている点においても興味深く、分子運動をより詳細に明らかにする熱的研究を計画しています。

参考論文

P. Figuière, H. Szwarc, M. Oguni and H. Suga, *J. Phys. (Paris) Lett.*, **45**, 1167 (1984).