

チオフェン結晶における転移現象のベンゼン添加効果

チオフェン結晶の相転移の研究は、1949年 Waddingtonらが熱容量を測定し、四つの異なった結晶相を見出したのが始まりです。その後、チオフェン結晶の示す複雑な相挙動に興味を持った多くの研究者たちによって、様々な研究(IR, NMR, Raman, X-ray)がなされて来ました。しかし、研究が進むにつれて、Waddingtonらの得た相関係では満足のいく説明の出来ない事実も報告され、誤解や混乱を招きました。1982年 Andréらは熱容量の再測定を行い、低温に準安定相系列の存在することを見出しました。さらに、1985年、我々の再々測定が行われるに及んで、決定的な相関係が確立され、それまで生じていた矛盾の多くは解決されました。しかし、各結晶相の構造や分子運動の温度依存性が完全に解明された訳ではありません。また、Andréらの報告した準安定 $\text{II}_2 - \text{II}_1$ 相転移の転移温度(~ 110

K)が、我々の得た 90.76 K と大きく異なっているのも疑問の一つです。

ところでチオフェンとベンゼンは完全固溶体を形成することが知られています。ベンゼンは、結晶状態において相転移現象を示しませんから、チオフェン-ベンゼン固溶体系は、チオフェン自身の示す複雑な相挙動や分子運動を、より詳細に解明するうえで興味深い系と言えます。

我々は、チオフェン結晶の $\text{II}_2 - \text{II}_1$ 相転移が極く少量のベンゼン添加により消失することを見出し、この相転移のベンゼン濃度依存性について詳細な熱測定を行いました。すると、ベンゼンモル分率 $x=0.0061$ ですでに $\text{II}_2 - \text{II}_1$ 相転移は観測されず、残念ながら Andréらの指摘した 110 K 付近には何の熱異常もありませんでした。図1は、その熱容量曲線をベースラインとして見積もった相転移に伴う過剰熱容量を、 $x=$

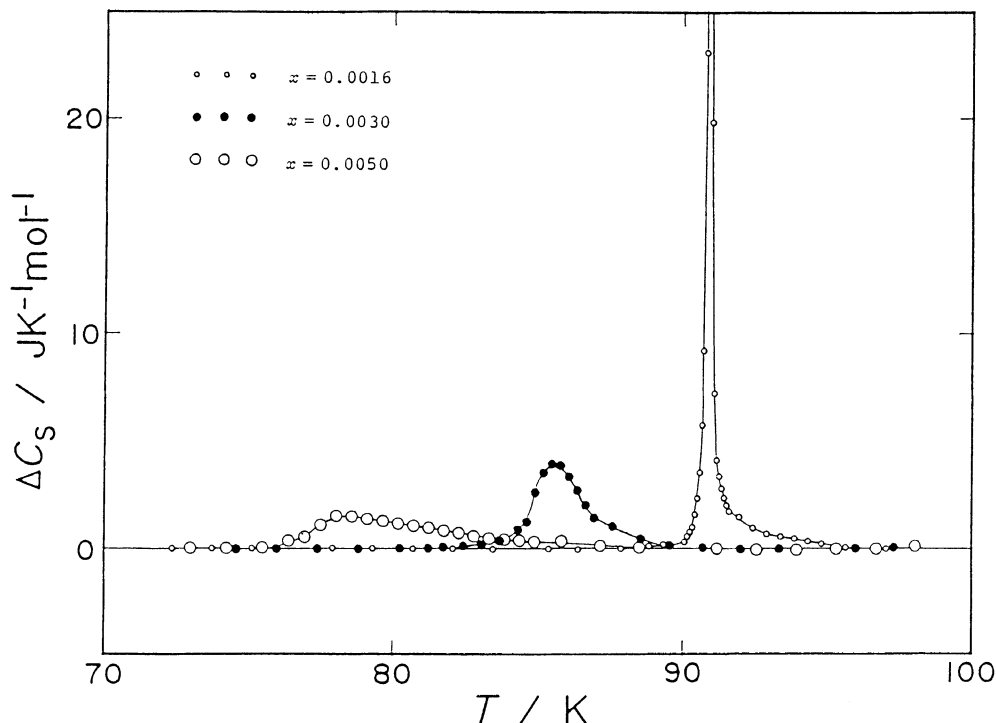


Fig. 1 Excess heat capacities arising from the phase transition.

Table 1 The enthalpy and entropy of the phase transition as a function of benzene concentration.

x (benzene)	T_{trs} K	Δ_{trs}^H J mol^{-1}	Δ_{trs}^S $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0.0006	90.76	26.65	0.294
0.0016	90.91	26.85	0.295
0.0030	85.5	10.87	0.126
0.0050	78.1	8.29	0.103
0.0061	unobserved		
0.0070	unobserved		

0.0016, 0.0030, 0.0050について示しています。また、その相転移に関する熱力学量は表1にまとめられています。 x の増大とともに、過剰熱容量のピーク温度は次第に低温側に移行しているのがよくわかります。また、その形も次第になめらかで幅広いものとなっています。そして高温側に生じた長い裾は、この相転移の特徴と考えられ、注目されます。Andréらは、X線構造解析を行って、高温側の Π_1 相が不整合相であることを指摘しています。 A_2BX_4 系の整合-不整合相転移で、この $\Pi_2 - \Pi_1$ 相転移と同様の不純物効果が観測されていることから、この相転移は、整合-不整合相転移（ロックイン転移）である可能性が強く示唆されます。一般に、物質の性質を知ろうとすると、我々はできるだけ高純度の試料を求め実験しますが、このように、不純物効果にその本質が見出されることは、大変興味深いことです。

以上述べました相転移現象は、平衡の性質を反映しています。一方、 Π_2 相の37K付近で起こるガラス転移現象は、チオフェンの分子運動、すなわち動的な性質を反映しています。ベンゼン添加による $\Pi_2 - \Pi_1$ 相転移の変化が、このガラ

Table 2 Characteristic quantities of glass transitions.

x (benzene)	Phase	T_g K	$\Delta C_{p,m}$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	τ_0 s	$\Delta H_m^\ddagger$ kJ mol^{-1}
0.0006	Π_2	36.9	2.04	4.9×10^{-11}	9.4
0.0016	Π_2	36.8	1.96	2.5×10^{-12}	10.3
0.0030	Π_2	37.1	1.92	2.6×10^{-11}	9.6
0.0050	Π_2	36.9	1.93	4.1×10^{-11}	9.5
0.0050	Π_1	37.0	1.86	4.1×10^{-10}	8.8
0.0061	Π_1	37.2	1.76	7.6×10^{-10}	8.6
0.0070	Π_1	37.0	1.65	1.9×10^{-10}	9.0

ス転移へ及ぼす効果もまた興味深いものです。表2は、ガラス転移での発熱効果を、単一の緩和時間 τ により特性づけられるとして解析した結果をまとめたものです。ガラス転移温度（便宜的に、 $\tau = 1 \text{ ks}$ となる温度）や活性化エンタルピーには顕著な変化が認められません。そこで、ベンゼン添加効果をより詳細に調べる目的で、自発的発熱過程を長時間追跡し、Kohlrausch-Williams-Watts(KWW)の関数

$$T - T_0 = c \exp[-(t/\tau)^\beta]$$

を用いて、緩和過程の非指数関数性パラメータ β を導出しました。表3には、得られた β の結果がまとめられています。 β の値の物理的意味

Table 3 The values of non-linear parameter β of the KWW equation at 33K, 35K, 37K.

x	Phase	33K	35K	37K
0.0006	Π_2	1.0	1.0	
0.0016	Π_2	1.0	1.0	0.90
0.0030	Π_2	0.93	0.94	0.81
0.0050	Π_2	0.95	0.96	0.78
0.0050	Π_1		0.89	0.74
0.0061	Π_1	0.87	0.88	0.74

は今だ明らかにされていませんが、 x の増大にともない1からはずれていくことは、集団的分子運動(チオフェン分子の再配向運動)に関して、緩和過程に何らかの分布が生じていると考えられます。このように、平衡の性質と動的な性質に明らかな相関が見出されたことは注目されます。

最も典型的な有機固溶体系である本系の詳細は、今日まで未解決のままであり、他の濃度についても同様な実験を行うことにより、さらに明らかにする予定です。

参考文献

- P. Figuiere, H. Szwarc, M. Oguni, H. Suga, *J. Chem. Thermodyn.*, **17**, 949 (1985).
 岡本法円, 小國正晴, 菅 宏, P. Figuière, 第22回熱測定討論会(筑波), D215(1986).
 岡本法円, 小國正晴, 菅 宏, 第23回熱測定討論会(広島), 1113A(1987).