

チオフエン結晶の誘電的性質とそのベンゼン添加効果

近年、結晶間相転移を示す物質はもう珍しくなくなりましたが、チオフエンほど多くの結晶間相転移を持つ物質はなかなか見あたりません。熱容量測定（本レポートNo.6 参照）から決定したチオフエンの相関係を図1に示します。

チオフエン結晶の相転移で中心的役割をはたすのは、分子平面内の配向の秩序—無秩序化です。170.70 K以下では安定相系列と、II相が過冷却してできる過冷却準安定相系列が存在します。両相系列での最低温度であるV相、II₂相においてもある種の無秩序が残っており、斜線部の領域ではそれが凍結してガラス状態になって、ガラス性結晶の新しい類型を提供してくれます。なお、I相、II相、II₁相、III相については、X線回折実験が行われており、II相とII₁相がインコメンシユレート相であることがわかっています。

チオフエンのもう一つの興味深い性質は不純物効果です。とりわけチオフエンと完全固溶体を形成するベンゼンの効果は顕著で、ベンゼンを0.6%添加するとII₂—II₁転移が消失し、1.8%以上添加すると安定相系列が得られなくなることが知られています（本レポートNo.8, 9 参照）。

今回、私達は結晶中のチオフエン分子の再配向運動の動的側面を調べるために、チオフエンの複素誘電率を測定しました。測定は100 Hz—1 MHzの周波数域、20—290 Kの温度域で行いました。また、ベンゼン添加による再配向運動への影響を調べるため、ベンゼンを2.1%および5.7%添加した試料についても、同様の誘電

率測定を行いました。チオフエンの誘電率は20年以上前にも測定されていますが、当時はチオフエンが二つの相系列を持つことや、顕著なベンゼン添加効果を示すことが知られていませんでした。そのため、これらの最新の情報をふまえて誘電率の再測定を行う必要がありました。

図2に純試料（ベンゼン濃度0.13%）の誘電率の実数部分 ϵ' と虚数部分 ϵ'' を安定相系列(A)と準安定相系列(B)について示します。○, △, □, ▽, ◇の印は、それぞれ100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHzのデータに対応しています。矢印で示したのは転移温度です。以下のように、安定相系列と準安定相系列で著しく異なる誘電的性質を観測しました。

まず安定相系列では、V相に誘電分散が存在すること、またV—IV転移点で ϵ' と ϵ'' が強誘電的に増大することを見いだしました。図2(A)の挿入図はV—IV転移点付近の拡大図です。この図より100 Hzでは、V—IV転移付近で昇温方向(○)と冷却方向(●)で測定値が異なる、いわゆるサーマルヒステリシスを示すことがわかります。誘電率のピークは周波数を大きくしていくとともに小さくなり、1 MHz(◇, ◆)では観測されなくなりました。さらに、V—IV転移点高温側の冷却方向のデータから緩和時間を求めると、図3に示されるように、転移点に近づくにつれて緩和時間が急激に長くなることがわかりました。これは分子の再配向運動が臨界点に近づくにつれて遅くなる、いわゆるクリティカルスローイングダウンと呼ばれる現象です。

T/K	T _g ~42	112.35	138.5	170.70	175.03	235.02	
Stable		V	IV	III	II	I	Liq
Metastable		II ₂	II ₁				
T/K	T _g ~37	90.76	139.2				

Fig. 1 Phase relationship of thiophene.

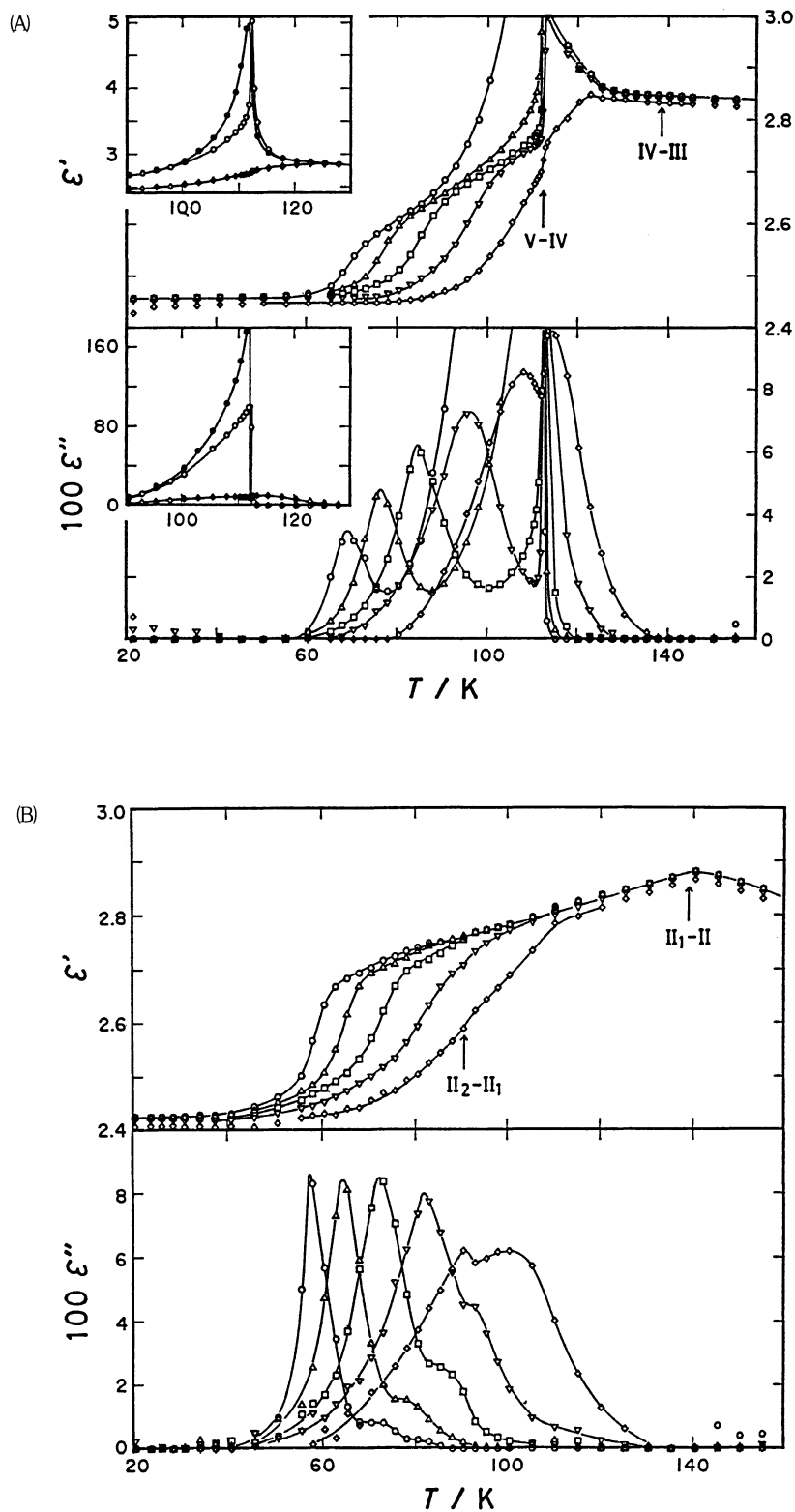


Fig. 2 Temperature dependence of real (upper) and imaginary (lower) parts of the relative dielectric permittivity of the stable (A) and metastable (B) phase sequences of $(C_4H_4S)_{0.9987}(C_6H_6)_{0.0013}$. $\circ$: 100Hz, ∇ : 10kHz, $\square$: 1kHz. The inset in (B) shows the data around the V-IV transition on heating (open symbols) and cooling (closed symbols).

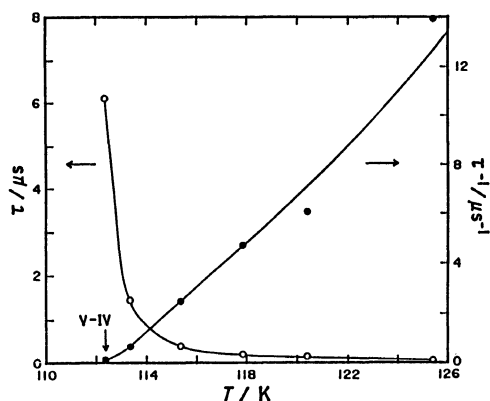


Fig. 3 Temperature dependence of the dielectric relaxation times (open symbols) and their reciprocals (closed symbols) of the stable phase sequence of $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})_{0.9987}(\text{C}_6\text{H}_6)_{0.0013}$ on the high temperature side of the V-IV transition. The experiment was done in the cooling direction.

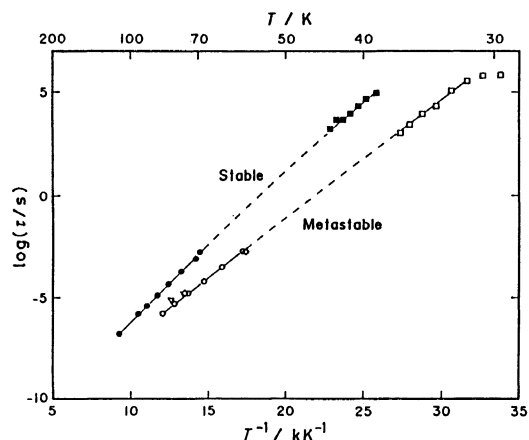


Fig. 4 Arrhenius plot of the dielectric (○) and enthalpy (□) relaxation times of the stable (closed symbols) and metastable (open symbols) phase sequences of $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})_{0.9987}(\text{C}_6\text{H}_6)_{0.0013}$. The symbols ∇ and ◇ represent the dielectric relaxation times measured previously.

以上のV-IV転移の特徴は、 Rb_2ZnCl_4 タイプの化合物のコメンシュレート・インコメンシュレート（整合-不整合）転移（ロックイン転移とも言われます）の特徴と、とてもよく似ています。構造的な研究を待たなければ確言はできま

せんが、V-IV転移がロックイン転移である可能性ができました。

準安定相系列では相転移による異常は見られませんでした。二つの重なりあった分散を観測しました。低温側の分散については次節、高温側の分散については後に示すベンゼン添加試料の結果とともに考えたいと思います。

図4は、安定相系列の分散（●）と準安定相系列の低温側分散（○）から計算した誘電緩和時間、および熱容量測定から得た各相系列のガラス転移近傍でのエンタルピー緩和時間（■、□）のアレニウスプロットです。◇と▽はともに、過去の誘電率測定から得た緩和時間を示しています。この図より、過去に行われた誘電率測定は、準安定相系列のものであることがわかりました。また、誘電率測定および熱容量測定から得られた緩和時間は、どちらの相系列においてもなめらかにつながっており、これらのガラス転移がチオフェン分子の双極子モーメントがゆるぎような運動（すなわち再配向運動）の凍結によるものであることが明らかになりました。

図5に、ベンゼン添加に伴う試料の ϵ'' の変化を、純試料の結果とともに示しました。ベンゼン添加試料では安定相系列は得られませんので、準安定相系列の実験結果のみ示してあります。ベンゼン添加試料においても純試料の準安定相系列と同じく、二つの分散が存在することがわかりました。ただし、5.7%試料の低温側分散は、かなりブロードになっています。

さらに、各ベンゼン濃度での分散を比較すると、どちらの分散においても、 ϵ'' のピーク温度は、ベンゼンの添加によってほとんど変化していないことがわかります。このことの物理的意味を明らかにするために、二つの分散から得たそれぞれの緩和時間が、ベンゼンの添加によってどのように変化するかを示したのが、図6のアレニウスプロットです。各分散のデータはそれぞれ、ほぼ直線上にあります。これより、準安定相系列に、ベンゼンの添加によって緩和時間が変化しないような二種類の運動が存在することがわかりました。一方、二つの分散の相対強度をみると、ベンゼンを添加するにつれ、低温側分散は小さく、高温側分散は大きくなっ

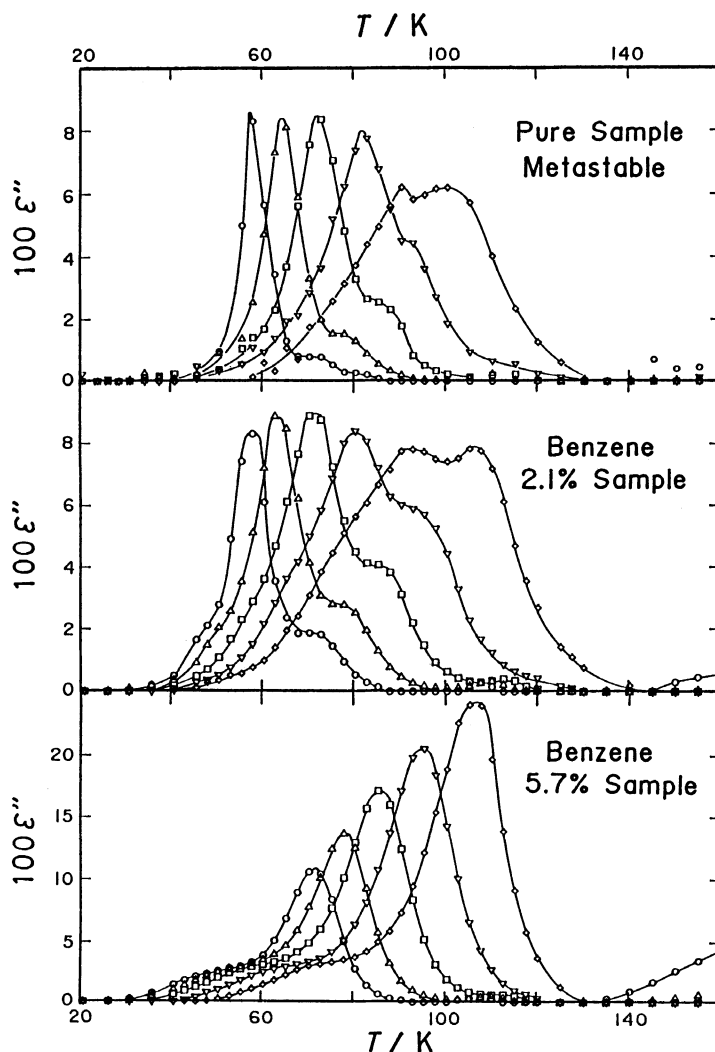


Fig. 5 Temperature dependence of ϵ'' of the metastable phase sequence of $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})_{0.9987}(\text{C}_6\text{H}_6)_{0.0013}$, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})_{0.9795}(\text{C}_6\text{H}_6)_{0.0205}$ and $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})_{0.9433}(\text{C}_6\text{H}_6)_{0.0567}$.

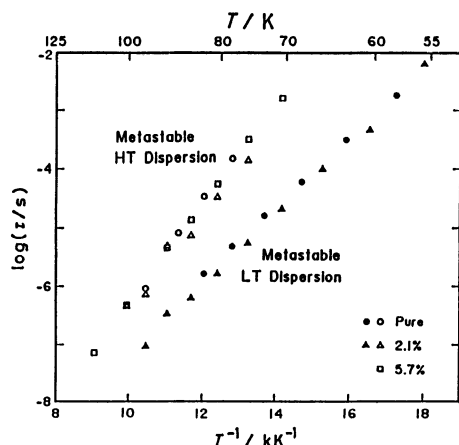


Fig. 6 Arrhenius plot of the dielectric relaxation times of the metastable phase sequence of the three samples. Open and closed symbols represent the data from the high- and low-temperature dispersions, respectively.

ており、特に5.7%試料では、その傾向が加速度的に現れています。

低温側の分散については、強度が温度によって変化しないことやガラス転移と関係づけられることから、通常の個々の分子の再配向運動によるものと考えられます。高温側の分散は温度上昇・ベンゼン添加によって数（あるいは有効双極子モーメント）が増加する化学種によるものです。この化学種はいったい何なのでしょう？ 一つの可能性として考えられるのは、一種の強誘電体ドメインのようなものであるディスコメンシレーションです。なぜなら、ディスコメンシレーションは、温度の低下によって減少し、不純物の添加によって安定化する化学種だからです。

参考文献

J.-J. Pinvidic, S. Takahara, O. Yamamuro and H. Suga, *Solid State Commun.*, **72**, 501 (1989)

高原周一, J.-J. Pinvidic, 山室 修, 菅 宏, 分子構造総合討論会(札幌), 3C 03 (1989).