

TTF の結晶多形と熱容量

TTF(tetrathiafulvalene, Fig. 1)は1970年にWudlらによって合成されて以来、電荷移動錯体 TTF-TCNQ, TTF-CA 等の出発物質として広く用いられてきて、これら錯体について広く研究がなされています。ところが TTF そのものの物性研究となると、あまり多くは存在しません。TTF の結晶多形もその一例で、TTF は、室温付近では橙色単斜晶系の α 相が、高温では黄色三斜晶系の β 相が、さらに低温域では単斜晶系をとる γ 相があることが X 線・ラマン分光の研究から知られてきました。しかしこれらの相挙動をこれまで熱力学的に詳しくは、調べられてきませんでした。そこで私たちは、この結晶多形に関する熱力学量を測るべく、TTF の熱容量測定を行いました。

試料は、市販の TTF を *n*-ヘキサンとアセトンの混合溶媒から再結晶で精製したものを粉砕・真空乾燥しました。熱容量測定は研究室既設の微量試料用断熱型熱量計を用いて行いました。測定手順に関しては、まず室温から 7 K まで冷却後、350 K まで γ 相から α 相、 β 相と測定しました。次に、7 K まで急冷して準安定 β 相をつくり、再び 350 K まで測定しました。さらに、280 K まで過冷却させて準安定 β 相をつくり、同じく 350 K まで測定しました。

以上のように測定して得られた熱容量曲線を Fig. 2 に示します。赤のプロットが最初に測定された安定相の熱容量で、白丸のプロットが急冷と過冷却で得られた準安定相の熱容量です。共に低温側でふくらみを持った熱容量曲線になっていますが、準安定相では特にそれが顕著になっていることがわかります。安定相と準安定相の 350 K におけるエントロピーを計算したところ、それぞれ $960 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $959 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。この結果は熱力学第三法則がよい精度で成立していることを示しています。さらに赤のプロットでは、177 K 付近に再結晶溶媒の融解と考えられるピーク(*n*-ヘキサン、アセトンの融点は、それぞれ 178 K, 177 K)が、320.7 K には α 相から β 相への潜熱を伴った一次相転移が観測されました。転移エンタルピー・エントロピーは、それぞれ 3.08 kJ mol^{-1} , $9.60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求められました。また、206.0 K で γ 相から α 相への二次相転移が捉えられました (Fig. 2 の挿入図)。転移エンタルピー・エントロピーは、それぞれ 34 J mol^{-1} , $0.17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、転移エントロピーの値からこの相転移が変異型相転移であることが示唆されます。

今回の測定において、準安定 β 相が安定化する際に興味深い相挙動が見つかりました。Fig. 3 に急冷して得られた準安定 β 相の熱容量曲線を示します。この測定では、178 ~ 223 K にかけて安定化による発熱が、312.3 K に β 相への一次相転移が観測されました。転移エンタルピー・エントロピーはそれぞれ、 2.28 kJ mol^{-1} , $7.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と計算されました。ここで着目すべきは転移温度です。

これまでに報告された研究からすると、178 ～ 223 K で安定化した際、TTF は α 相に相転移するはずですが、しかし、この測定で得られた転移温度は、Fig. 2 の赤のプロットで示した α 相から β 相への転移温度 320.7 K より 8 K も低い温度となりました。このことは準安定 β 相が安定化した際、 α 相よりも不安定な、まだ報告されていない新たな相に変化したことを示唆しています。

今後は再結晶溶媒を完全に取り除いた試料で再度熱容量測定を行い、 γ 相から α 相への相転移について、より精確な測定を行い、さらに今回示唆された新しい相について、X 線結晶構造解析やラマン分光なども交えて詳しく調べたいと思います。

(川合 諄, 東 信晃, 宮崎裕司)

発表

川合 諄, 東 信晃, 宮崎裕司, 中野元裕, 第 50 回記念熱測定討論会(豊中), P55 (2014).

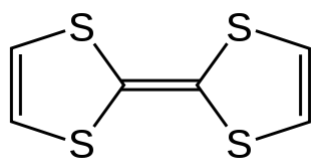


Fig. 1. Molecular structure of TTF (tetrathiafulvalene).

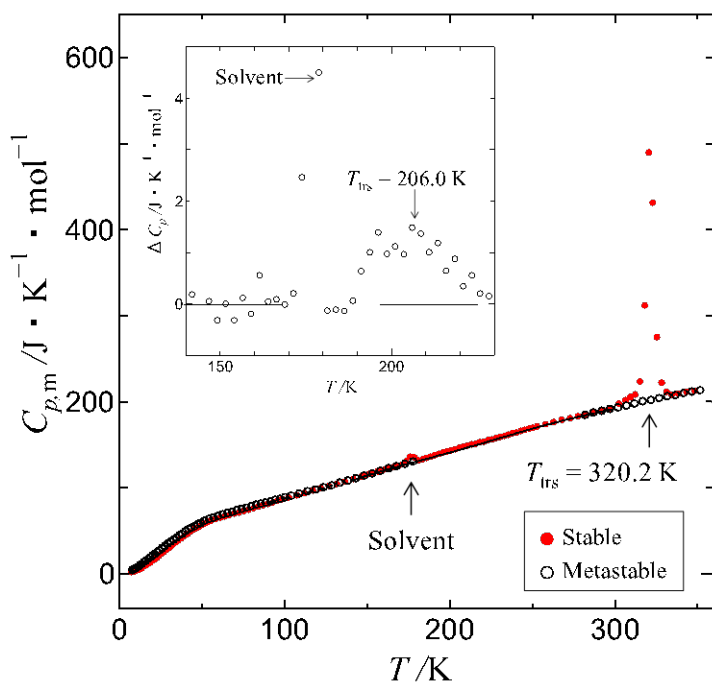


Fig. 2. Heat capacities of stable and metastable TTF. Inset shows excess heat capacity around phase transition from γ -TTF to α -TTF.

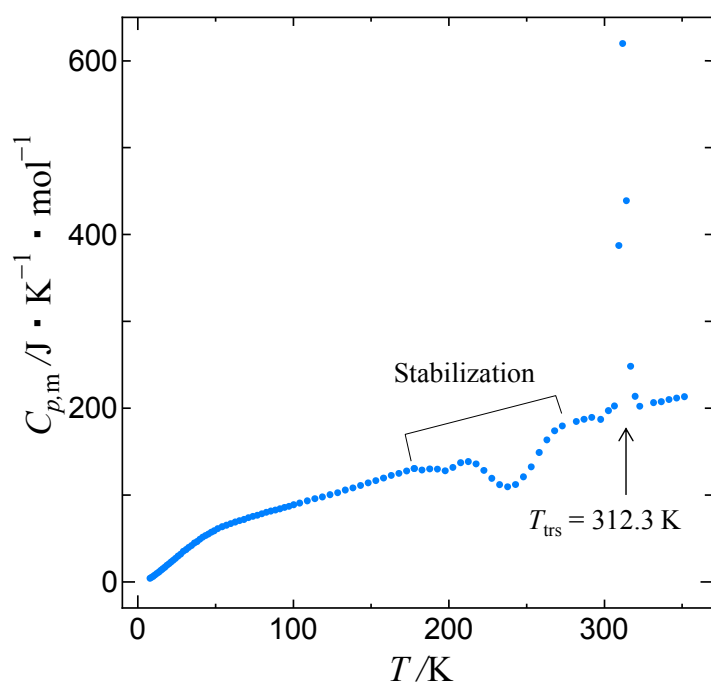


Fig. 3. Heat capacity of quenched TTF. Stabilization of metastable TTF and phase transition to β -TTF were observed.