

チオフエンおよび重水素化チオフエンの 極低温熱容量と低エネルギー励起

固体物質中の原子・分子の配置・配向が乱れたまま凍結している、いわゆる「ガラス」は、非平衡状態であるが故、未解決な問題も多く、未だ世界中で数多くの研究がなされています。そのガラスの研究課題の一つとして「低エネルギー励起」があります。この現象は通常、熱的には 5 – 30 K 付近で顕著になる非デバイ型過剰熱容量として、分光学的には 1 – 5 meV 付近に現れる「ボゾンピーク」として観測されます。この低エネルギー励起の大きな特徴は、低分子ガラス、高分子ガラス、ネットワークガラス、金属ガラスなど、一部の例外を除いて、どのような種類のガラスでも同じようなエネルギー領域に観測されることです。ガラスの低エネルギー励起の熱的研究に関しては、本レポートでも紹介されてきました (No. 18 研究紹介 4, 6 (1997); No. 19 研究紹介 4 (1998); No. 21 研究紹介 13 (2000))。一方、結晶でありながら、結晶中の分子の配向が乱れたまま凍結している、いわゆる「ガラス性結晶」においても、通常のガラスのような低エネルギー励起による熱異常が見出されています (本レポート No. 20 研究紹介 1 (1999); K. Saito *et al.*, *Solid State Commun.* **118**, 611 (2001))。

チオフエン (C_4H_4S , Fig. 1(a)) は準安定結晶相、安定結晶相ともに低温でガラス性結晶になることが知られています (本レポート No. 6 研究紹介 7 (1985); P. Figuière *et al.*, *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 949 (1985))。また、前の記事で紹介しましたように、重水素化チオフエン (C_4D_4S , Fig. 1(b)) は準安定結晶相のみが低温でガラス性結晶になります。ウクライナ・B. Verkin 低温物理工学研究所の Alexander Krivchikov 先生のグループは、チオフエン結晶の熱伝導率を行い、準安定結晶相および安定結晶相のガラス性結晶の熱伝導率の温度変化が、通常のガラスよりもむしろ長距離配向秩序結晶の特徴をもつことを報告しました (*Low Temp. Phys.* **40**, 1112 (2014); **42**, 68 (2016))。今回、チオフエンおよび重水素化チオフエンの極低温熱容量測定を行い、両物質の準安定結晶相と安定結晶相の極低温領域での低エネルギー励起に対応する過剰熱容量の有無や特徴について詳細に調べました。

熱容量測定はカンタムデザイン社製緩和型熱量計 PPMS の ^3He モードを用いて行いました。試料は室温で液体なので、パーキンエルマー社製液体試料用 DSC パンに密封して測定を行いました。測定後、DSC パンに穴を開けて試料を除いて空 DSC パンの熱容量測定を行い、全体の熱容量から差し引くことによって試料の熱容量を得ました。

Fig. 2 に通常のチオフエンの、Fig. 3 に重水素化チオフエンの熱容量の測定結果を示します。低エネルギー励起による熱異常を見やすくするために、両図とも縦軸は熱容量を温度の 3 乗で割っています。全ての熱容量データで低エネルギー励起に対応する山状の熱異常が見られました。チオフエンにおいて、ともにガラス性結晶である準安定相および安定相の極低温領域では、それぞれ 8 K, 10 K 付近をピークトップとする同程度の高さの熱異常を示しているのですが、不思議なことに、重水素化チオフエンでも、ガラス性結晶である準安定相および配向秩序結晶である安定相の極低温領域で、それぞれ 8 K, 10 K 付近をピークトップとする同程度の高さの熱異常を示しています。すなわち、チオフエンおよび重水素化チオフエンの配向秩序結晶相とガラス性結晶相では、低エネルギー励起は見られるものの、同程度の大きさになっていることがわかります。このことは、チオフエンの極低温領域での熱伝導率の温度変化から得られた結果と一致しています。

今後、これら低エネルギー励起による過剰熱容量の起源等について議論していきたいと思えます。なお、これらチオフェンに関する一連の研究は、ウクライナ・B. Verkin 低温物理工学研究所の Alexander Krivchikov 先生およびスペイン・カタルーニャ工科大学の Josep-Lluís Tamarit 先生と共同で行われています。

(宮崎裕司)

発表

宮崎裕司, J. L. Tamarit, A. I. Krivchikov, 中野元裕, 第 54 回熱測定討論会(横浜), 3B1140 (2018).

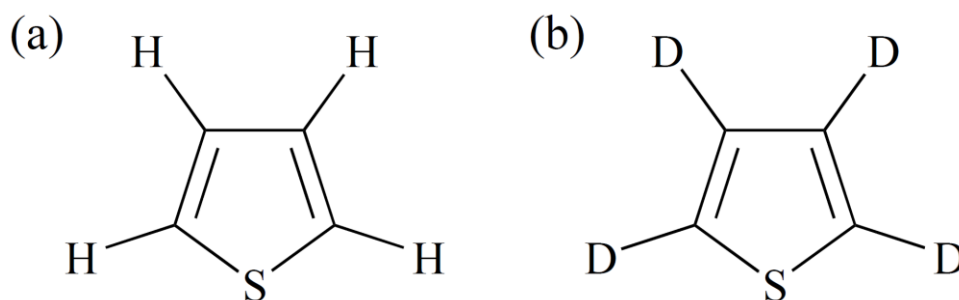


Fig. 1. Molecular structures of (a) normal thiophene and (b) deuterated thiophene.

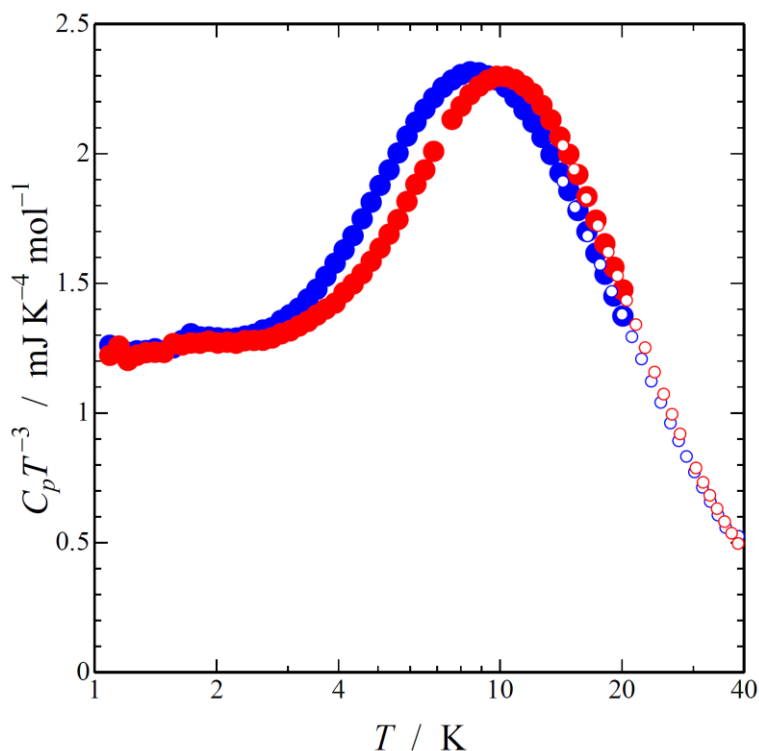


Fig. 2. Very-low-temperature heat capacities of normal thiophene. Solid and open blue circles correspond to the heat capacities of the metastable phases by relaxation calorimetry and adiabatic calorimetry, respectively. Solid and open red circles correspond to the heat capacities of the stable phases by relaxation calorimetry and adiabatic calorimetry, respectively.

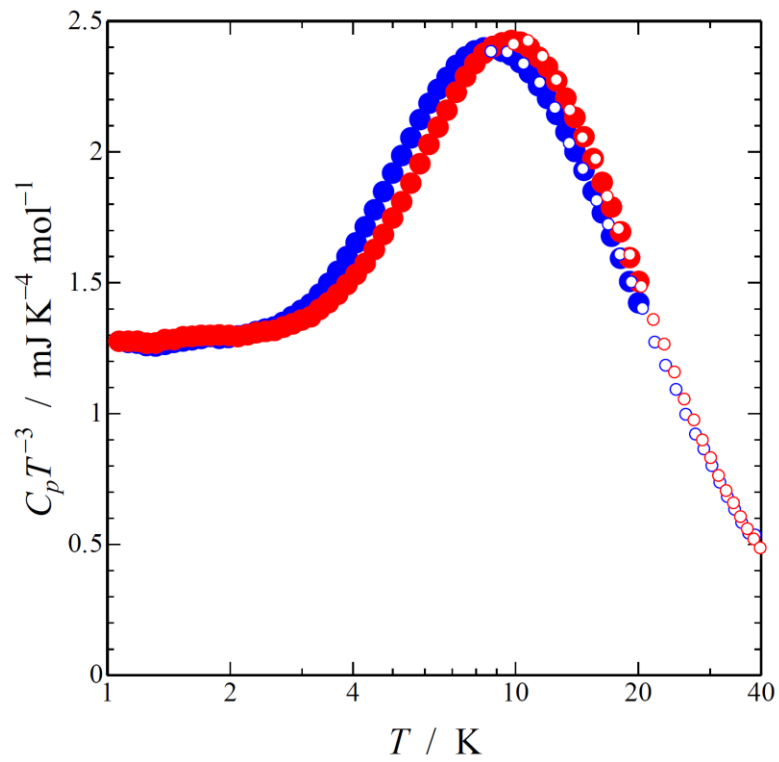


Fig. 3. Very-low-temperature heat capacities of deuterated thiophene. Solid and open blue circles correspond to the heat capacities of the metastable phases by relaxation calorimetry and adiabatic calorimetry, respectively. Solid and open red circles correspond to the heat capacities of the stable phases by relaxation calorimetry and adiabatic calorimetry, respectively.