

## 結晶中の分子の内部運動自由度と相挙動

山村泰久\*, 齋藤一弥

(受取日: 1998年3月3日, 受理日: 1998年3月25日)

### Phase Behavior and Intramolecular Motional Degrees of Freedom in Crystals

Yasuhisa Yamamura and Kazuya Saito

(Received Mar. 3, 1998, Accepted Mar. 25, 1998)

Phase behavior of crystals of rather simple and flexible molecules is described putting a special emphasis on a role played by intramolecular motional degrees of freedom. Freezing of intramolecular crankshaft motion of *trans*-azobenzene and *trans*-stilbene molecules results in a glass transition around 110 and 170 K, respectively. Structural phase transitions of *p*-polyphenyl crystals are closely related to the molecular twisting degrees of freedom. Their properties are changed, by the modification of intramolecular potential curve responsible to the twisting motion, from order-disorder to displacive type rather continuously and is described consistently in terms of a unified theory of structural phase transitions. Effects of impurity that is different in the relevant intramolecular degree of freedom are investigated using *p*-polyphenyls as host crystals. The effect depends on the type of structural phase transition. The behavior of the order-disorder phase transition in *p*-terphenyl mixed crystals is consistent with the percolation theory while that of the displacive phase transition in biphenyl mixed crystals is much stronger than that predicted by the theory. The remarkable impurity effect is explained in terms of spatial localization of the soft mode.

#### 1. はじめに

分子結晶の研究としては簡単な希ガス固体に始まって、分子が回転自由度を持つことに起因する柔粘性結晶相や液晶の研究へと対象が広げられてきた。<sup>1,2)</sup> しかし、分子は構成原子数に見合った内部自由度を持ち、その自由度に対応した振動・運動を行う。その内部運動は、孤立分子の場合、

分子内ポテンシャルにのみしたがっている。気相から液相、液相から固相になるにつれ、分子間に働く相互作用は強まるが、この分子間相互作用として働くファンデルワールス力は弱いため、簡単な分子結晶では分子内ポテンシャルに対してあまり影響を与えない。しかし、同じ分子内自由度に関係した運動でも、分子間相互作用の影響を大きく受ける場合も考えられる。ベンゼン環のように、異方性を持つ

大阪大学理学部マイクロ熱研究センター, 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1, e-mail: kazuya@chem.sci.osaka-u.ac.jp  
Microcalorimetry Research Center, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

\* 現所属: 北陸先端科学技術大学院大学新素材センター, 〒923-1211 石川県能美郡辰口町旭台1-1

\* Present Address: Center for New Materials, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Hokuriku, 1-1 Asahidai, Tatsunokuchi, Ishikawa 923-1211, Japan

置換基の回転運動など“やわらかい”分子内自由度の場合、分子間距離が短くなり分子間相互作用が強くなるにつれ、まわりの分子からその内部運動が妨げられるようになる。とくに結晶中では、分子の重心は固定されてまわりの分子と非常に近い距離で分子内運動が起きることになる。このような束縛下における分子内運動は分子間相互作用による影響を受ける一方で、分子間相互作用を通じて周囲の分子の運動に影響を与える。こうして、結晶中の分子では孤立分子では見られない分子内運動が実現し、巨視的な物理現象が現れる可能性がある。本稿では、このような観点から著者らが行ってきた研究を紹介する。

## 2. 分子内自由度の凍結によるガラス転移現象

多くの場合ガラス転移は原子の並進自由度や分子の並進または回転自由度の凍結によって生じる。しかし、分子が内部に運動自由度を持つ以上、それに関係したガラス転移があっても良い。実際、高分子固体のガラス転移は、分子全体としての移動や回転が事実上不可能なので、そのすべてが分子内運動自由度に関係していると考えられる。しかし、小さい分子でも内部運動自由度の凍結によるガラス転移が可能である。ただし、メチル基のスピン自由度の変換が量子論的に禁制であるために凍結し、それと関係して回転運動の特定の対称性を持つエネルギー準位への熱平衡が阻害されるような場合は通常、ガラス転移と呼ばないし、気相や液相でも可能な、回転異性体間の熱平衡の凍結によ

るガラス転移は除外する。ここでは、*trans*-スチルベンや *trans*-アゾベンゼン結晶の分子内運動の凍結によるガラス転移<sup>3)</sup>を紹介する。

*trans*-スチルベンと *trans*-アゾベンゼンはベンゼン環がエチレン基やアゾ基を介してつながった類似の分子骨格 (Fig. 1) を持ち、結晶構造も同形である。<sup>4-10)</sup> 結晶中には結晶学的に非等価な二種類の分子が存在し、いずれも対称中心に位置する。ところが一方のサイトにある分子には配向の乱れが観測される。ここでいう配向の乱れというのは、平面状のある向きの分子とそれが裏返った分子が存在しているという意味である。ただし、分子自身が対称中心を持つのでこの乱れは結晶の対称性を壊すことはなく、その秩序化に必ずしも相転移は必要でない。低温で構造解析<sup>6,10)</sup>を行って裏返った分子の割合を求めると、室温での割合よりも減少するので、この乱れは静的なものではなく、動的なものである。また、温度変化が観測され、室温である一定の乱れが観測されるということは、室温では正しい向きを持つ分子と裏返った分子の間に熱平衡が成立していることを示している。この熱平衡をもたらず運動としては、分子全体が裏返る運動も考えられるが、ベンゼン環が中心部のエチレン基やアゾ基と単結合でつながっているだけで、内部回転の自由度を持つことを思い起こすと別の可能性も考えられそうである。事実、核磁気共鳴の緩和時間の測定結果<sup>11)</sup>は、室温では分子全体の回転運動ではなくクランクシャフト運動が起きていることを示している。つまり、両

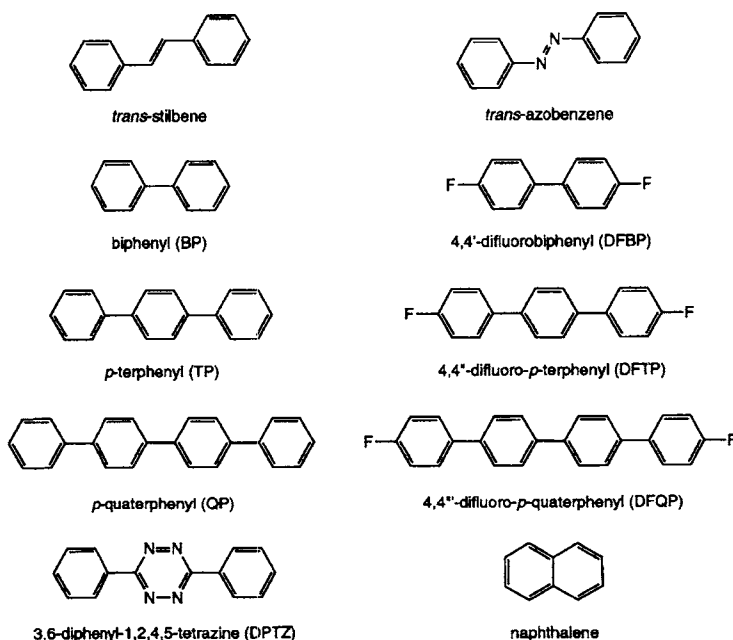


Fig. 1 Structures of molecules.

端のベンゼン環の向きを大きく変えることなく二つの配向の間を移り変わっているというのである。この運動が凍結してガラス転移が起きれば、分子内運動自由度の凍結によるガラス転移と呼べるであろう。

室温で二つの配向の間に熱平衡が成立しているとすれば、結晶構造解析の結果から二つの配向の間のエネルギー差を求めることができる。ところがこうして求めたエネルギー差は、低温での結晶構造解析から求めた二つの配向の存在割合と整合しない。エネルギー差と温度の低下から期待されるほどには、裏返った分子の割合が減少しないのである。これは、室温より低い構造解析が行われた温度よりも高温側にガラス転移が存在することを強く示唆している。これまでに報告されている二つ物質の熱容量の測定結果<sup>12)</sup>にも、確かに熱容量の温度依存性に小さな不連続が見いだされる。ただし測定者たちは何の言及もせず注意を払っていない。そこで、これら二つの物質について熱容量の再測定を行った。

*trans*-アゾベンゼンについての結果を Fig. 2 と Fig. 3 に示す。Fig. 2 は熱容量の温度依存性であり、変化を見やすくするために縦軸は温度で除してある。110 K 付近に約  $1.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ほどの跳びがみられる。なお、この温度での全熱容量は約  $90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である。Fig. 3 は測定中の温度ドリフトの温度依存性である。100 K 付近から発熱が始まり、やがて吸熱に転じ、その後普通の温度ドリフトに復帰する。このような温度ドリフトの温度依存性はガラス転移で広く観測されるもので、ガラス転移に低温側から近づくと、過冷却状態にあったガラスが発熱し、やがて測定中の温度上昇に試料内の熱平衡が追いつけず一時的に過熱状態となって吸熱する、として説明される。したがって、このような温度ドリフトの温度依存性はガラス転移が生じていることの証拠といえる。また、図中の異なる記号は測定開始前における試料の熱履歴の違いを表しているが、この履歴に対する依存性も、ガラス転移の履歴依存性として説明できる。*trans*-スチルベンの場合も温度は 170 K と異なるが、基本的に同じ挙動が観測される。

*trans*-スチルベンと *trans*-アゾベンゼンの結晶でガラス転移が起きることは確認できたので、これがクラックシャフト運動の凍結によるものであることを確かめなければならない。これは、ガラス転移における熱容量の跳びの大きさを解析することによって行うことができる。結晶中で起きている乱れは、クラックシャフト運動によって引き起こされているとはいえ、配向の乱れとしてとらえられるものである。したがって、分子一個に注目すると、二つの配向の分子の構造はほとんど違わないと考えられ、エネルギーの違いは感じている結晶場（ポテンシャルエネルギー）であると考えて良い。このため、二つの配向の分子の分子内振

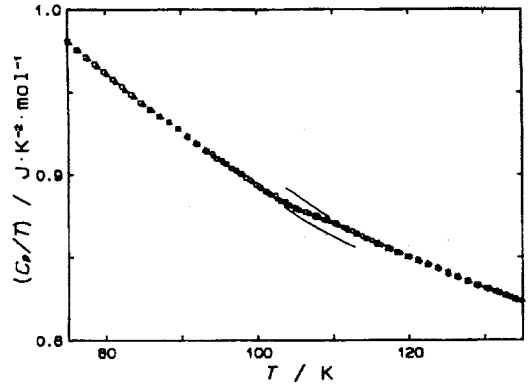


Fig. 2 Heat capacity of *trans*-azobenzene in the region of the glass transition. The data presented by circles were obtained after normal cooling ( $-0.7 \text{ K min}^{-1}$ ) down to 90 K, and those by triangles after rapid cooling ( $-1.4 \text{ K min}^{-1}$ ) down to 70 K. The data presented by squares were obtained after annealing at 97 K for 14 h prior to cooling down to 70 K.

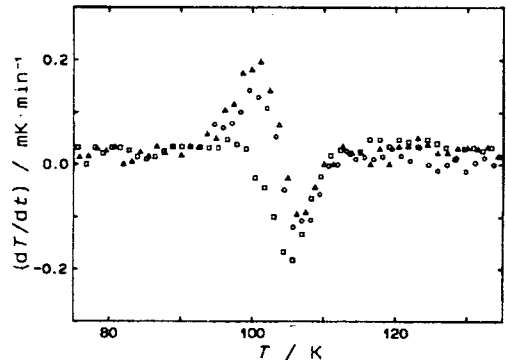
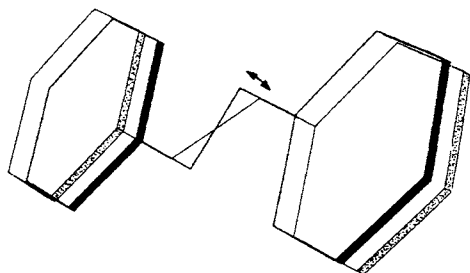


Fig. 3 Temperature drift after the energy input for *trans*-azobenzene. The symbols are the same as in Fig. 2.

動には大きな差がなく、問題は単純な二準位系となる。二準位系の熱容量はいわゆる Schottky 熱容量であって、二つの準位間のエネルギー差が決まれば容易に計算できる。ガラス転移によって二つの準位間の熱平衡が実現できなくなれば、熱容量に対する対応する寄与がなくなり熱容量に跳びが生じる。室温での構造解析の結果から二準位間のエネルギー差が求められるので、ガラス転移による熱容量の跳びを予想できることになる。このようにして、期待される熱容量の跳びを計算すると、*trans*-アゾベンゼンに対して  $1.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となり、実測値と良く一致する。*trans*-ス



**Fig. 4** Two *trans*-stilbene molecules related by a composite motion suggested for explaining the abnormally short length of the central C=C bond in crystal. The motion retains the inversion symmetry and keeps the orientation of the two benzene rings.

チルベンに対しても同様に実測値と計算値は良く一致する。また、*trans*-スチルベンの低温での構造解析の結果もガラス転移を考慮すると説明できる。このようにして、二つの化合物で観測されたガラス転移は、クランクシャフト運動という分子内運動の凍結によって生じたものであることが結論される。

結晶中に二種類ある分子のうち一方だけがクランクシャフト運動を行っているというのも奇妙である。実は、もう一方の分子については、古くからX線などの回折実験で求められた分子構造に異常が指摘されている。<sup>13)</sup> 中央のエチレン基やアゾ基の二重結合の長さが、化学的常識から予想されるよりずっと短いというのである。これについては、**Fig. 4**のような大振幅運動が起こっていて、見かけの結合長が小さくなるものと考えられている。格子力学計算を行うと、少なくともこの分子が大振幅運動を行っていると考えられる結果が得られる。<sup>14)</sup>

### 3. *p*-ポリフェニル化合物の分子内運動と構造相転移

複数のベンゼン環が単結合（炭素—重結合）で結ばれた *p*-ポリフェニル (**Fig. 1**) は、分子がねじれる分子内自由度を持つ。2個のベンゼン環から成るビフェニル分子は、気相中で約40°ねじれた構造をとり、そのまわりでねじれ運動を行う。この分子のねじれの自由度を支配する分子内ポテンシャルは互いに相反する二つ要因によって決まっている。一つは、 $\pi$ 電子の非局在化による平面配座の安定化であり、もう一つはオルト位の水素原子間の反発である。この両者のバランスにより孤立分子では、約40°に極小、平面配座(0°)に極大（ポテンシャル障壁）を持つ分子内ポテンシャル内で運動することになる。

気相から液相、液相から結晶相に凝集するにつれ分子間相互作用が強まり、分子内自由度にもその影響が現れる。

*p*-ポリフェニルの場合、凝集力が分子内ポテンシャルに与える影響は、ポテンシャル障壁を押し潰し分子を平面にする方向に働く。実際、液相中のビフェニル分子のねじれ角は約30°と小さくなる。室温結晶中ではさらに小さくなり、平面配座をとる。それぞれ3個と4個のベンゼン環から成る *p*-ターフェニル、*p*-クォーターフェニルでは、ベンゼン環をつなぐ単結合の数が増えて分子内ポテンシャルが大きくなり、ポテンシャル障壁の潰され方が相対的に減少する。このため、結晶中でも平面配座におけるポテンシャル障壁が残り、ねじれの自由度に関する分子内ポテンシャルは二つの極小を持つ。ターフェニルとクォーターフェニルでは結晶中で分子は二極小のいずれか一方に、全体としては無秩序に配向している。<sup>15)</sup>

これら *p*-ポリフェニル結晶は低温でねじれの自由度に関する構造相転移を示すことが知られている。<sup>15,16)</sup> ビフェニルは変位型に分類される構造相転移を示し、室温で平面配座であった分子が相転移温度(40.4 K)以下ではねじれる。変位型相転移は相転移温度に近づくにつれ、格子振動のあるモード（ソフトモード）の固有振動数が減少（ソフト化）して相転移温度で0となり、そのモードに対応した格子変位が静的に出現するものである。ビフェニル結晶の場合、ソフトモードはねじれ運動と格子振動がカップルすることにより生じる。ねじれの自由度がなければこの結晶格子ではソフト化が起きないことが格子振動計算から示されており、相転移を担う自由度がはっきりと特定されている。<sup>17)</sup> 40.4 K以下の相は、分子のねじれ角が空間的に周期的に変化しており、その周期が格子の周期と整合しないインコメンシユレート相である。16.8 Kに不整合を示す一方向の周期が格子の周期と整合する整合—不整合転移（ロックイン転移）が見られる。さらに低温では、熱容量が格子振動から期待されるより大きいことが報告されている。これはインコメンシユレート相特有の位相モード（フェーズン）による励起の寄与と考えられている。こうしたビフェニルの低温での興味深い挙動についてはすでに紹介したので、詳細はそちらを参考にされたい。<sup>18)</sup>

ターフェニル、クォーターフェニルは室温結晶中で無秩序にねじれていた分子のねじれ配向が低温で秩序化する秩序—無秩序型の構造相転移を示す。<sup>15)</sup> この相転移では磁性転移と同様にイジング変数を用いて配向を記述でき、結晶中の分子ねじれに関するポテンシャルの二つの極小がこれに対応する。

秩序—無秩序型相転移におけるポテンシャル障壁の高さは相転移温度における熱エネルギーよりも大きくなければならない。この障壁が低くなり相転移温度における熱エネルギーと同程度以下になると変位型の一極小ポテンシャルと同等になると考えられる。この様に考えて、ポテンシヤ

ルの形状を変位型と秩序-無秩序型が両極に位置するように配置し、構造相転移を統一的に説明する理論が幾つか提出されている。<sup>19-23)</sup> これらの理論は、非調和ポテンシャル内で振動する振動子の集合体を考え、その非調和ポテンシャルの形状の変化によって変位型から秩序-無秩序型への連続的な移行を予言する。しかし、この連続的な移行を実在の系を用いて示すのは非常に難しい。というのは、次のような条件を満たす必要があるからである。

- 同一の自由度に関する変位型と秩序-無秩序型の相転移を示す物質を含む。
- 振動子間相互作用に変化を与えずに、振動子を感じるポテンシャルを連続的に変化できる。

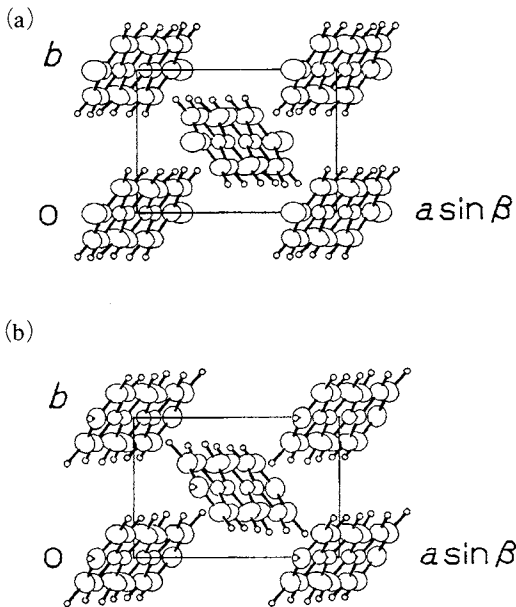
これらを満たす系はほとんど見あたらない。

*p*-ポリフェニルの場合、構造相転移を担う自由度はねじれの自由度と共通である。しかも上述のように、ピフェニルは変位型相転移を、ターフェニルとクォーターフェニルは秩序-無秩序型相転移を示す。したがって、分子間相互作用に変化を与えることなく分子内ポテンシャルを変化させることができれば、先の2条件を満足することになる。分子間相互作用は、一様に分子を平面にする凝集力としての作用と隣接する分子の配向をそろえる作用に分けられるが、*p*-ポリフェニルの結晶構造は同形であるので、いずれにしてもベンゼン環一枚当たりの分子間相互作用に大きな差はないと考えられる。このことは、相転移に関する分子間相互作用に変化をおよぼさないように分子内ポテンシ

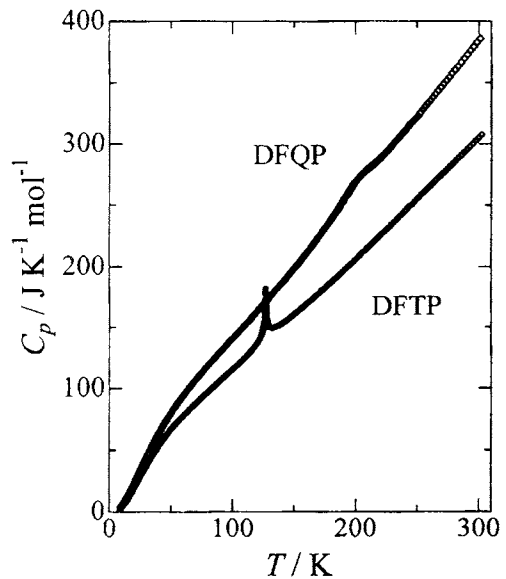
ルを変化できる可能性を示唆している。

分子内ポテンシャルを変える方法としては分子の化学修飾が一般的である。ここでの目的には分子間相互作用にあまり変化を与えずに化学修飾を施す必要がある。**Fig. 5 (b)**はターフェニルの結晶構造であるが、分子長軸に垂直方向に並んだ分子間の2次元な相互作用が相転移に主に関わる分子間相互作用である。このことはターフェニルの秩序-無秩序型相転移が2次元な相互作用によるという報告<sup>24-29)</sup>からも支持される。したがって化学修飾に当たっては、この2次元方向への分子間相互作用に対する影響を最小限に止めねばならない。また、ねじれの自由度を問題にしているので、分子長軸まわりの慣性モーメントに対する影響も避ける必要がある。こうしたことを考慮して、パラ位の水素原子をフッ素原子で置換した。<sup>30-34)</sup>ターフェニルのフッ素置換体(ジフルオロターフェニル)の室温における結晶構造<sup>31)</sup>を**Fig. 5 (a)**に示す。無置換体と比較して、相転移に関わる分子間相互作用が働く面内の分子の並びに変化は見られない。分子長軸方向については、フッ素原子は水素原子よりかさ高いため分子間距離が伸びる。

フッ素置換により*p*-ポリフェニルの構造相転移は大きく変化する。たとえばピフェニルのフッ素置換体(ジフルオロピフェニル)では、熱容量測定により3 Kまで熱異常は見られず相転移が起こらないことが知られている。<sup>30)</sup>ジフルオロターフェニル、クォーターフェニルのフッ素置換体(ジフルオロクォーターフェニル)の熱容量測定の結果を**Fig. 6**



**Fig. 5** Crystal structures at room temperature of DFTP (a) and TP (b) viewed along the *c*-axis.



**Fig. 6** Measured molar heat capacities of DFTP and DFQP.

**Table 1** Properties of twist phase transition in *p*-polyphenyls.

	$T_{\text{trs}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{trs}}S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
DFBP	None	
BP	40.4 ± 0.2	0.129 ± 0.003
DFTP	127.05 ± 0.05	1.41 ± 0.15
TP	193.5 ± 0.1	1.63 ± 0.10
DFQP	200.5 ± 0.5	1.65 ± 0.10
QP	233.0 ± 0.5	1.82 ± 0.10

に、無置換体とフッ素置換体の相転移温度と転移エントロピーを **Table 1** に示す。ジフルオロターフェニルの転移温度は 127.05 K,<sup>32)</sup> ジフルオロクォーターフェニルの転移温度は 200.5 K<sup>34)</sup> であり、いずれも各々の無置換体の転移温度よりかなり低くなり、フッ素置換の影響が顕著に現れている。この構造相転移の著しい変化は、フッ素置換による分子内ポテンシャルの変化に起因し、定性的には次のように考えることができる。分子のパラ位におけるフッ素置換は分子内の  $\pi$  電子系を拡張し非局在化を強めるため、*p*-ポリフェニル分子の平面配座を安定化する。このためジフルオロピフェニルでは平面構造が安定となり相転移を起こさない。一方、ターフェニルとジフルオロターフェニル、クォーターフェニルとジフルオロクォーターフェニルでは、平面配座の安定化により平面配座におけるポテンシャル障壁が低くなり、相転移温度が下がり、転移の性質がいずれも変位型に近づく。

非調和振動子の集合体のモデルを用いる構造相転移の統一理論では一粒子ポテンシャルの形によって相転移の型や温度が変化する。<sup>19-23)</sup> そこで *p*-ポリフェニル結晶中の分子が感じるポテンシャルを一粒子ポテンシャルとして扱い、より定量的な解析を行ってみる。<sup>34)</sup> 単結合の数の違いによる分子内ポテンシャルの変化、分子のベンゼン環の数による分子間相互作用の変化、およびフッ素置換による分子の平面配座を安定化する効果を  $B_{\text{eff}}$  に取り込んだ非調和ポテンシャル  $V(\phi) = [(n-1)/4] \times \phi^4 + B_{\text{eff}}\phi^2$  ( $n$ : ベンゼン環の数 ( $\phi$ : ねじれ角) で記述する。 $B_{\text{eff}} > 0$  は一極小、 $B_{\text{eff}} < 0$  は二極小ポテンシャルとなり、そのポテンシャル障壁は  $B_{\text{eff}}^2/(n-1)$  となる。秩序-無秩序型は二つの極小をもち、障壁の高さが相転移温度における熱エネルギーよりも大きい場合であり、変位型相転移はポテンシャルが極大を持たないか、この極大の高さが転移温度における熱エネルギーよりも十分低い場合である。ターフェニル、クォーターフェニルとジフルオロターフェニルでは結晶中の平面配座におけるポテンシャル障壁の大きさが実験的に決定されているので、その値を用いて  $B_{\text{eff}}$  を見積もり、相転移温

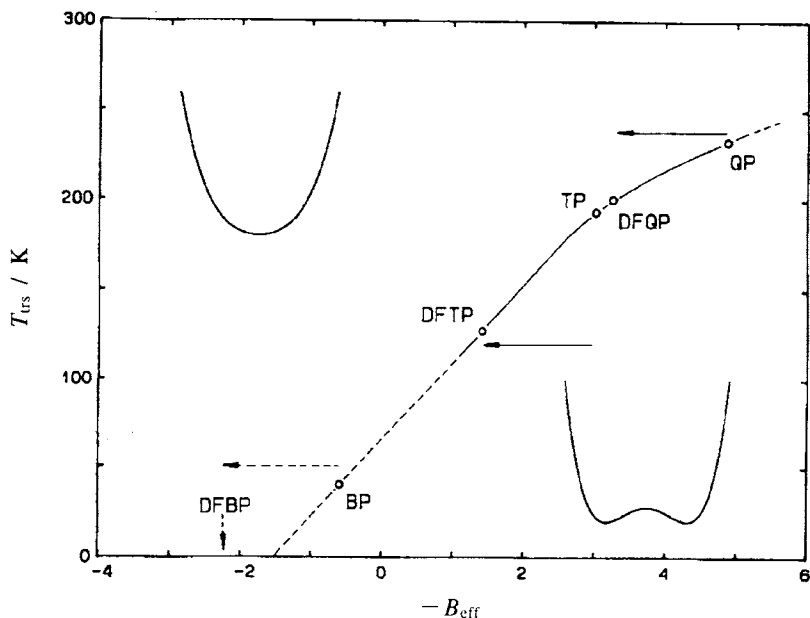
度に対してプロットすると **Fig. 7** が得られる。スムーズに挿し相転移温度からジフルオロクォーターフェニルの位置を決めることができる。フッ素置換による効果はターフェニルからジフルオロターフェニルへのシフトであるが、このシフト量はクォーターフェニルとジフルオロクォーターフェニルの場合とも一致する。したがって、このシフト量 (図中矢印) をフッ素置換の効果と考えるのは妥当と思われる。一方、ピフェニルについては、単一極小ポテンシャルで記述できると考えられることと、 $B_{\text{eff}}$  が大きくなれば平面構造が安定化して相転移が存在しなくなることを考慮すると、図中の破線のように補外できる。フッ素置換によるシフトをピフェニルに適用するとジフルオロピフェニルの仮想的な転移温度は 0 K 以下となり、相転移が存在しない事実と良く対応する。この結論は、補外の任意性を考慮しても、成立するように見える。ジフルオロターフェニルのポテンシャル障壁の大きさ (1 kJ mol<sup>-1</sup>) は相転移温度での熱エネルギーとはほぼ同程度であるので、この物質の相転移は変位型と秩序-無秩序型の境界領域に位置すると考えられる。<sup>32)</sup> 実際、X線構造解析の結果によれば、格子振動計算で予想される格子不安定性<sup>35)</sup> と良く対応した超格子構造が相転移温度以下で出現する。<sup>33)</sup>

このように、分子内自由度に関係した構造相転移を示す物質を用いて分子内ポテンシャルを積極的に変化させることで、秩序-無秩序型相転移から変位型に“かなり連続的”な移行過程を示す系を実現するとともに、結晶中の分子が感じるポテンシャルの形状の変化をパラメータとして構造相転移を統一的に扱えることを示すことができたと考えられる。

#### 4. 構造相転移に対する不純物効果

ここまで結晶中の分子内運動によるガラス転移と相転移現象について紹介してきたが、結晶中にはその結晶を構成する分子だけでなく格子欠陥や不純物となる分子などが微量であれ存在する。結晶を構成する分子とは異なる分子内ポテンシャルを持つ分子の内部運動や、それを取り巻くまわりの分子の分子内ポテンシャルと分子内運動がどう変化するかは非常に興味深い。ここでは再び *p*-ポリフェニルを取り上げ、結晶中に入った異なるポテンシャルを持つ分子が、母結晶を構成する分子の分子内運動にいかの影響を与え、それが母結晶の構造相転移にどのような影響をおよぼすかについて紹介する。

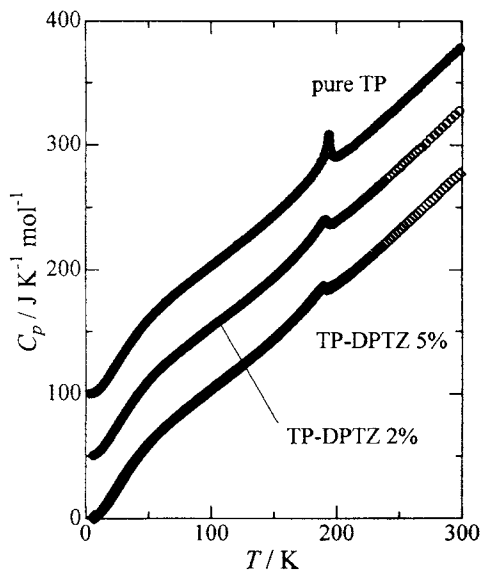
*p*-ポリフェニルを混晶の母結晶にする最大の利点は、相転移を担う自由度が特定されていることである。この自由度に着目してその自由度にだけ影響を与える不純物を選択することができる。さらに、自由度と相転移の関係がはっきりしているため、不純物と相転移の変化の因果関係を明



**Fig. 7** Relation between the transition temperature and a parameter,  $B_{\text{eff}}$ , that characterizes a one-particle potential for unsubstituted and fluorine substituted *p*-polyphenyls. The parameters were deduced from the barrier height for the planar conformation in crystal for TP, DFTP and QP. The point of DFQP is put on a smooth interpolation, resulting in an equal shift in  $B_{\text{eff}}$  on fluorine substitution between TP and DFTP and between QP and DFQP. Application of the shift to BP on an extrapolation explains the absence of the twist transition in DFBP.

確にできる。しかも系を非調和ポテンシャルの集合体として記述できるので、不純物を分子内ポテンシャルによって特徴づけることができる。また変位型と秩序-無秩序型の両方の相転移を起こす化合物を含むので、異なる相転移機構に対する不純物効果の違いを“同一の自由度”に関して比較検討できる。このような特徴が生かせるように、母結晶として秩序-無秩序型相転移を示すターフェニルと変位型相転移を示すピフェニルを取り上げた。

混晶の秩序-無秩序型相転移の挙動は局在スピン磁性体で数多く調べられている。磁性原子を非磁性原子で置き換えた希釈系では、相転移の挙動の濃度依存性はパーコレーション理論に良く従うことが知られている。<sup>36,37)</sup> 同様の系を構造相転移でも実現するため、ターフェニルを母結晶とし、非磁性原子に相当する分子としてジフェニルテトラジン (**Fig. 1**) を選んだ。<sup>38)</sup> この分子は中央のテトラジン環が水素原子を持たないので水素原子間の反発が無く、平面配座が非常に安定である。混晶の熱容量曲線を純粋なターフェニルの熱容量<sup>28)</sup> とともに **Fig. 8** に示す。混入物の量が増加するにつれ熱異常のピークの先端が丸くなり、相転移温度は低温側にシフトする。濃度の異なる混晶の転移エントロピーの差を求めると、誤差の範囲内で濃度差に対応



**Fig. 8** Measured molar heat capacities of the TP-DPTZ 2% and 5% mixed crystals, and pure TP. The behaviors of the mixed crystals are consistent with the percolation theory.

する。このことは、分子内にスピンの配向に対応するねじれの自由度を持たない分子が増えた分だけ転移エントロピーが減少したことを意味しており、構造相転移における秩序-無秩序型でも磁性体と同様の挙動が観測されることが確認できたことになる。

ビフェニル結晶における変位型相転移では、そのソフトモードは分子内のねじれ運動を主要な内容としている。<sup>17)</sup> 一方、前節で紹介した通りジフルオロビフェニルは同じねじれの自由度を持つにもかかわらず変位型相転移を示さない。これはパラ位の水素原子がフッ素置換されたことにより $\pi$ 電子系が拡張し平面配座が安定化することで、ねじれ振動の振動数が高くなったためである。<sup>30,39)</sup> このジフルオロビフェニル分子が結晶中で感じるポテンシャル曲線は、平面配座の近傍でビフェニルより急峻である。この相対的に“かたい”分子内自由度を持つジフルオロビフェニル分子が、“やわらかい”自由度を持つビフェニルの結晶に入った混晶を取り上げ、このジフルオロビフェニル分子が母結晶の変位型相転移に与える影響を調べた。<sup>40)</sup> また、ねじれの自由度を持たない、つまり“非常にかたい”不純物分子の場合についても検討するために、ビフェニルと混晶を作り得る平面分子であるナフタレンとの混晶についても検討した。<sup>40)</sup>

Fig. 9 にビフェニル-ジフルオロビフェニル混晶の熱容量測定の結果を純粋なビフェニルのデータ<sup>41)</sup> とともに示す。熱異常を見やすくするため、縦軸として、熱容量からソフトモードに関係する振動を除く分子内振動の熱容量への寄与を差し引いた後でデバイ温度に換算した値を用いている。デバイ温度に換算してあるので、過剰な熱容量への寄与があれば曲線の下側にくぼむことになる。純粋なビフェニルで40 K付近に見られる熱異常はジフルオロビフェニルを入れることで小さくなり、わずか1%程度のジフルオロビフェニルが入るだけでほとんど消滅することがわかる。しかし相転移温度は変化しておらず、秩序-無秩序型の挙動とは大きく異なる。一方、ビフェニル-ナフタレン混晶ではナフタレンを1%入れても熱異常の大きさにほとんど変化はない。分子の形状からいえば、ナフタレンの方がビフェニルからかけ離れている上にねじれの自由度もないので、ジフルオロビフェニルより大きな不純物効果が現れても良さそうに思えるが、実験結果はその逆の傾向を示している。

これらの実験結果は次のように解釈できる。ビフェニルの相転移は格子振動のソフト化の結果なので、ソフト化が何らかの原因で妨げられれば相転移は起きないことになる。一般に、結晶格子を構成する粒子を他の粒子で置換すると、その粒子を中心に格子振動が局在し、置換粒子の本来の結晶中における振動数に近い振動数でそのまわりの粒子も振動する。<sup>42)</sup> 問題としている混晶では混入物のまわりのビフ

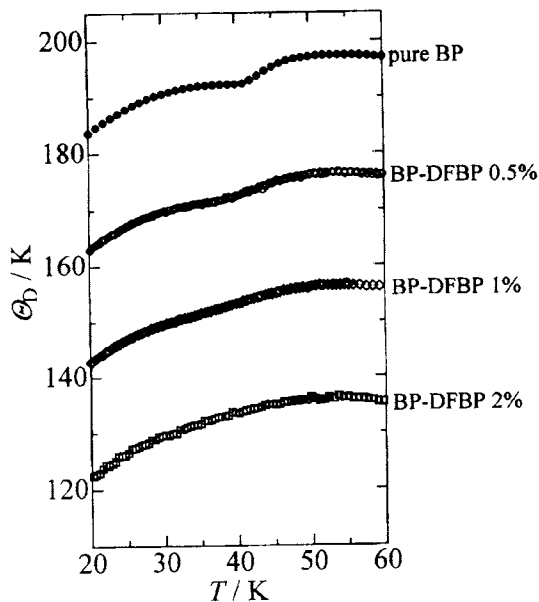
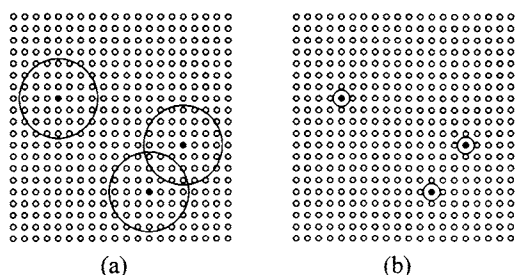


Fig. 9 Debye temperatures of mixed crystals between BP and DFBP corresponding to the contribution of the molecular translational, rotational and twisting degrees of freedom to the heat capacity. The anomaly due to the displacive phase transition around 40 K is suppressed rapidly upon adding DFBP as an impurity.

フェニルはその混入物の影響を受け、純粋な場合と異なる振動数で振動するはずである。ビフェニルのソフトモードに対応するジフルオロビフェニル結晶のモードは、フッ素置換でねじれにくくなるためにビフェニルより高い振動数を持つ。混晶ではジフルオロビフェニル分子の振動にまわりのビフェニルが引きずられ少し高い振動数で振動するようになり、ソフト化が阻害される。こうしてソフトモードの局在により変位型相転移による熱異常が消滅したと考えられる。

この解釈が正しければナフタレンとの混晶でも格子振動の局在は起きるはずである。ナフタレンとジフルオロビフェニルの主な違いは分子内のねじれの自由度に関係していると考えられる。一般に、置換粒子の振動に引きずられる領域は、母結晶の粒子の振動数と置換粒子の“本来の振動数”との差が大きければ狭く、差が小さければ広がり、振動数に差が無くなると無限大になる。<sup>42-44)</sup> ナフタレン分子では分子を“ひねる”運動が、ねじれ運動に相当し、対応する振動数はビフェニルに比べて非常に高い。このため混晶中でこの振動に引きずられて振動するビフェニルはほとんど無く、ごく近傍の分子しかその影響を受けないと考え





**Fig.10** Schematic drawing of the region where BP molecules are prevented to participate in the displacive phase transition by DFBP (a) and naphthalene (b) molecules.

られる。一方、ジフルオロピフェニルはねじれの自由度を持っているため、ピフェニルの振動と混ざりやすく、その影響も広い範囲におよぶ。このことを模式的に表わしたのが**Fig.10**である。混入物による影響のおよぶ領域(図中の円)では相転移は起こらず、これ以遠の領域で相転移が生じると考えると、ジフルオロピフェニルとナフタレンの違いが説明できる。熱異常の大きさの濃度依存性からこの領域内に入るピフェニル分子を求めると約80個となる。この領域は直径約18 Åの球に相当しソフトモードの波長と同程度になるが、ナフタレンの場合にはおそらくソフトモードの波長より十分小さいと考えられる。

現在、変位型と秩序-無秩序型の境界領域に位置するジフルオロピフェニルを母結晶とした混晶に対する研究を進めており、構造相転移機構全般にわたる不純物効果を明らかにしたいと考えている。

## 5. おわりに

本稿では結晶中の分子の内部運動自由度が引き起こす巨視的な現象について紹介した。分子結晶の物性としては回転自由度の存在が強調されがちだが、分子内運動自由度の存在も分子結晶の物性を左右することがあることが理解いただければ幸いである。また、こうした研究は、高分子など分子内自由度がその物性の主役となる場合への、単純な分子からのアプローチとしての役割も持つと考えられる。最近ではある種の液晶相の出現には分子内運動自由度を考慮することが必要とも考えられており、<sup>45,46)</sup>分子内自由度を取り入れた取り扱い、分子結晶の物性研究の発展に向けた一つの方向であるように思われる。

本稿で紹介した内容は著者がかかわった研究を主としており、共同研究者の方々の御協力を得ている。記して参考文献中の共著者のみなさんにお礼を申し上げる。

## 文 献

- 1) J. N. Sherwood (ed.), "The Plastically Crystalline State", John Wiley & Sons, Chichester (1979).
- 2) S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals 2nd ed.", Cambridge Univ. Press, Cambridge (1992).
- 3) K. Saito, Y. Yamamura, K. Kikuchi and I. Ikemoto, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 849 (1995).
- 4) C. J. Finder, M. G. Newton and N. L. Allinger, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 41 (1974).
- 5) J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B* **31**, 1268 (1975).
- 6) A. Hoekstra, P. Meertens and A. Vos, *Acta Crystallogr., Sect. B* **31**, 2813 (1975).
- 7) J. A. Bouwstra, A. Shouten and J. Kroon, *Acta Crystallogr., Sect. C* **40**, 428 (1984).
- 8) C. J. Brown, *Acta Crystallogr.* **21**, 146 (1966).
- 9) J. A. Bouwstra, A. Schouten and J. Kroon, *Acta Crystallogr., Sect. C* **39**, 1121 (1983).
- 10) J. Harada, K. Ogawa and S. Tomoda, *Acta Crystallogr., Sect. B* **54**, 662 (1997).
- 11) Y. Ueda, N. Nakamura and H. Chihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 4063 (1988).
- 12) J. C. van Miltenberg and J. A. Bouwstra, *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 61 (1984).
- 13) K. Ogawa, T. Sano, S. Yoshimura, Y. Takeuchi and K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1041 (1992), and references therein.
- 14) K. Saito and I. Ikemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 909 (1996).
- 15) H. Cailleau, J. L. Baudour, J. Meinel, A. Dworkin, F. Moussa and C. M. E. Zeyen, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **69**, 7 (1980), and references therein.
- 16) H. Cailleau, "Incommensurate phases in dielectrics. Part II, Materials", (R. Blinc and A. P. Levanyuk, ed.), North-Holland, Amsterdam (1986), p.71, and references therein.
- 17) N. M. Plakida, A. V. Belushkin, I. Natkaniec, and T. Wasiutynski, *Phys. Status Solidi b* **118**, 129 (1983).
- 18) 齋藤一弥, 熱測定 **13**, 200 (1986), and references therein.
- 19) Y. Onodera, *Prog. Theor. Phys.* **44**, 1477 (1970).
- 20) Y. Onodera, *Prog. Theor. Phys.* **45**, 986 (1971); *ibid.* **55**, 987 (1967).
- 21) S. Aubry, *J. Chem. Phys.* **62**, 3217 (1975).
- 22) S. Aubry, *J. Chem. Phys.* **64**, 3392 (1976).

- 23) S. Stamenkovic, N. M. Plakida, V. L. Aksienov, and T. Siklos, *Phys. Rev. B* **14**, 5080 (1976).
- 24) H. Cailleau, J. L. Baudour, A. Girard, and W. B. Yelon, *Solid State Commun.* **20**, 577 (1976).
- 25) R. E. Lechner, B. Toudic and H. Cailleau, *J. Phys. C* **17**, 405 (1984).
- 26) B. Toudic and R. E. Lechner, *J. Phys. C* **17**, 5503 (1984).
- 27) T. Gullion, M. S. Conradi and A. Rigamonti, *Phys. Rev. B* **31**, 4388 (1985).
- 28) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 2327 (1988).
- 29) H. Cailleau, J. L. Baudour, W. B. Yelon, A. Girard, Y. Delugeard and J. Desucche, *J. Phys. (Paris)*, *Colloq.* **37**, C1-233 (1976).
- 30) K. Saito, T. Atake, and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.* **18**, 407 (1986).
- 31) H. Saitoh, K. Saito, Y. Yamamura, H. Matsuyama, K. Kikuchi, M. Iyoda and I. Ikemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, 2847 (1993).
- 32) K. Saito, Y. Yamamura, H. Saitoh, H. Matsuyama, K. Kikuchi and I. Ikemoto, *Solid State Commun.* **87**, 903 (1993).
- 33) H. Saitoh, K. Saito, Y. Yamamura, H. Matsuyama, K. Kikuchi and I. Ikemoto, *Solid State Commun.* **91**, 89 (1994).
- 34) K. Saito, Y. Yamamura, H. Saitoh, H. Matsuyama, K. Kikuchi and I. Ikemoto, *Solid State Commun.* **92**, 495 (1994).
- 35) T. Wasiutynski and H. Cailleau, *J. Phys.: Condensed Matt.* **4**, 6241 (1992).
- 36) R. B. Stinchcombe, "Phase Transitions and Critical Phenomena", Vol. 7, (C. Domb and J. L. Lebowitz, ed.), Academic Press, London (1983), p.151.
- 37) L. J. de Jongh, "Magnetic Phase Transitions", (M. Ausloos and R. J. Elliott, ed.), Springer-Verlag, Berlin (1983), p.172; A. Coniglio, *ibid.*, p.195.
- 38) Y. Yamamura, K. Saito, I. Ikemoto and M. Sorai, *J. Phys.: Condensed Matter*, **10**, 3359 (1998).
- 39) J. Wasicki, A. V. Bielushkin, V. G. Khomenko, I. Natkaniek, Yu. V. Telezhenko and T. Wasiutynski, *Phys. Status Solidi b* **145**, 445 (1981).
- 40) Y. Yamamura, K. Saito, M. Sorai and I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**(5), in press (1998).
- 41) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 679 (1988).
- 42) J. M. Ziman, "Principles of the Theory of Solids 2nd ed.", Cambridge Univ. Press, Cambridge (1972), p.71.
- 43) H. B. Rosenstock and C. C. Klick, *Phys. Rev.* **119**, 1198 (1960).
- 44) H. B. Rosenstock and R. E. McGill, *Phys. Rev.* **176**, 176 (1968).
- 45) 徂徠道夫, 表面 **28**, 235 (1990).
- 46) 佐藤彩子, 森本敦之, 長野八久, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 第33回熱測定討論会講演要旨集, 3B1000 (岡山, 1997); 佐藤彩子, 修士論文 (大阪大学大学院理学研究科, 1998).

## 要 旨

結晶中の分子の内部運動自由度が引き起こす巨視的な現象について紹介する。*trans*-スチルベンと*trans*-アゾベンゼンの分子は結晶中でクラクシャフト運動を行っており、その運動の凍結によるガラス転移が起きる。*p*-ポリフェニル分子は単結合まわりに分子がねじれる自由度を持ち、それに関する構造相転移を示す。化学修飾により分子内ポテンシャルを変化させることによって、相転移の性質や型を変化させることができ、構造相転移の統一的な扱いができる実在系である。混晶における構造相転移の挙動はその相転移機構に大きく依存し、変位型ではソフトモードの局在による大きな不純物効果が観測される。