

分子結晶の相転移と分子運動

東北大理 伊藤光男

(1) ハロゲン化水素

HCl, HBr, HI は低温で2つ以上の相転移がある。高温相(結晶相 I)は cubic であり、分子は速い回転運動を行なっている。中間相(結晶相 II)は HCl には存在しないが、HBr, HI では存在し、中性子回折によれば分子配向の disorder を含む。低温相(結晶相 III)は order structure で水素結合で連った鎖状構造をとる。

各結晶相における分子の動的挙動をしらべるために広い温度範囲にわたってラマンスペクトルの測定を行なった。ハロゲン化水素のラマンスペクトルは高振動数の分子内振動と低振動数の分子間振動に分けられる。相転移にともなうスペクトル変化は分子内振動と分子間振動ではその様相に著るしい差があることが観測された。この観測結果をもとにして、異なるタイムスケールでの結晶内分子の分子運動を論ずることができる。結晶相 I では分子は速い reorientational motion を行なっているが、分子内振動の振動周期程度のタイムスケール ($10^{-13} \sim 10^{-14}$ 秒) では、すでに隣接分子と配向の相関が認められる。結晶相 II では分子は2つの配向配置間で flipping motion を行なっているが、 $10^{-13} \sim 10^{-14}$ 秒のタイムスケールでは、結晶相 III におけるような長い水素結合鎖が瞬間的にできていることが分る。結晶相 III では分子の reorientational motion はなくなり、水素結合鎖からなる order structure をとる。

(2) 1.2. ジクロロエタン結晶

分子性結晶の相転移には結晶格子における分子回転によって生じるものが多い。1.2. ジクロロエタンの 177°K の相転移はこのような回転的相転移によるものと考えられるが、今まではっきりした証拠はなかった。この結晶の回転的格子振動によるラマンスペクトルの温度変化をしらべると、相転移点で 110 cm^{-1} のラマン線が消失することが見出された。この結果より、1.2. ジクロロエタンの相転移は、結晶格子点で分子が2ケの Cl 原子を結ぶ軸のまわりに

分子回転を行なうことによることが分った。

(3) アセチレン結晶

アセチレン結晶は 133°K に相転移があり，高温相（結晶相 I）は CO_2 ， N_2 と同じ構造で T_h^6 である。低温相（結晶相 II）の構造は不明である。 CO_2 ， N_2 では相転移が存在しないのに，なぜアセチレンの場合存在するのかが興味を中心である。各相のラマンスペクトルを測定した結果，結晶相 I の T_h^6 構造は四極子間相互作用でよく説明される。一方，低温相の結晶構造はハロゲン結晶と同じく，分子が同一面に配置した D_{2h}^8 構造をとることがラマンの結果から推定される。この事からアセチレンの相転移は $\text{C}\equiv\text{C}$ の π 電子を含む水素結合が大きな役割を果していると考えられる。

ハロゲン化水素固相の統一的考察

東大・物性研 花村 栄一

§ 1 伝統的な比熱測定及び誘電測定の外に，最近，光学的及び構造的（中性子線及び X 線回折）研究が行なわれる様になって，ハロゲン化水素固相の相転移現象も統一的に理解すべき段階に来た様に思われる。

① ハロゲン化水素分子は，双極子モーメントの他に四重極子モーメントもかなり大きい。まづ，最低温相で，双極子モーメント間の相互作用による配列が実現されているとすると Luttinger & Tisza の計算により反強誘電的配列が安定である事が予想されるが，星埜等の実験で HCl ， HBr 共に，最低温相で強誘電体である事が観測されている。

② 四重極子モーメント間の相互作用による安定な配列は，中村等の計算にある様に，固体水素及び窒素で実現されている有名な Pa3 構造であるが，Sander 等の構造解折によると Planer Zigzag 鎖を形成している様である。

③ 更に，鎖内の分子間距離は，Van der Waals distance よりも 1 \AA 近