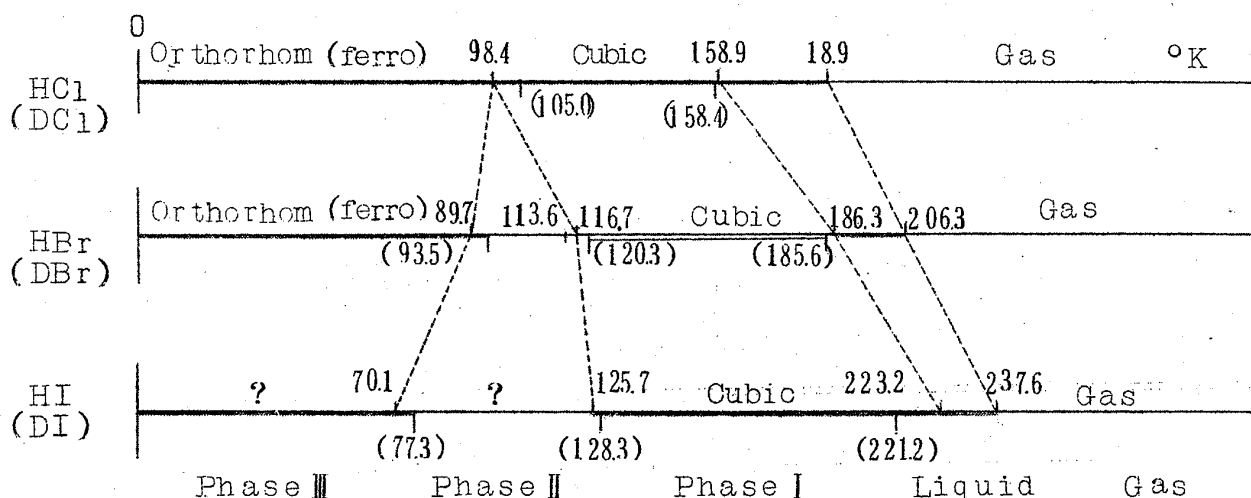


ハロゲン化水素固相の相転移 (序説と最近の研究結果)

東大物性研 星 埜 禎 男

§ 1 序 説

ハロゲン化水素 HCl, HBr, HI の固相については, 1930 年代頃までの古い誘電率, 比熱などの測定によって, いくつかの転移点の存在が知られていた。これらを, 重水素化物も含めてまとめたものを第 1 図に示しておく。



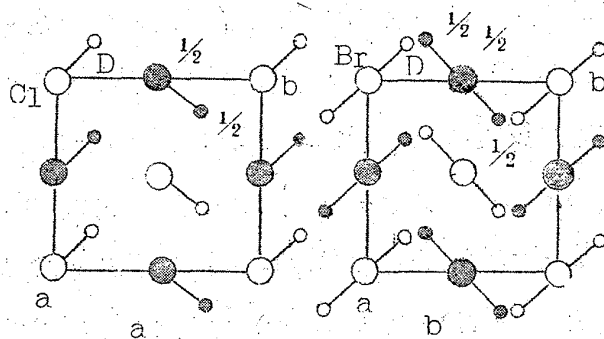
第 1 図

さてこれらの物質は, 簡単な 2 原子分子の双極子からなり, その相転移が, 分子回転または配向の乱れによって起るものと考えられ, Pauling, Kirkwood, Powles, Kriger & James らによる理論的な考察も行なわれているが, 詳しい実験的研究は比較的新しく, 1950 年代以降に報告されるようになった。¹⁾ とくに, 結晶構造については, 最近 (1967) になって始めて中性子回折により明らかにされるなど, 古くから有名な物質としては珍らしく, ここ数年の間に新しい目で物性論的に見直されるようになったものである。われわれは, 結晶構造についての報告を見てからすぐに実験を始めて, HCl, HBr についての D-E 履歴曲線の観察から, これらが最低温相で強誘電性を示すことを見出した。²⁾ 従来の研究は, すべて多結晶によるものであったので, われわれの所では単結晶による測定を行なうこととし, 主に X 線, 中性子回折法により構造研究を進め, これまでにいろいろと興味ある事実を見出した。これら物質の相

転移などの研究の歴史的展望については、2～3年前に書いた解説¹⁾にまとめられているので、この報告書では省略させて頂き、われわれの研究で得た実験的事実と、問題点についてのみ簡単に述べることにする。

§ 2 最近の研究結果

最近の Sándor らによる DCl, DBr の粉末によるX線、中性子回折研究³⁾により、これらの低温相では、……—HX—HX—…… という zig-zag 鎖の構造をもつ斜方晶系を示し、第2図 a また、高温側では、分子が12の $\langle 110 \rangle$ 方向に random に配向するような構造であることが報告された。また DBr では、これらの中に狭い温度範囲の相があり、ここでは、分子が ± 2 方向に random 配向する構造第2図 b であることが示された。



第 2 図

われわれは、特殊なクライオスタットを製作し、単結晶による回折実験を行ない、次のようなことを見出した。

- HCl には約 120°K に異常点があり、この温度以下では斜方晶系の回折パターンを与える (X線、中性子回折)。
- HBr でも a) と同様な温度領域で約 140°K 以下に存在する (X線回折)。
- これらの領域では (101) を共有面とする双晶構造を示し、HCl の実験では、低温の ferro 相になってもこの双晶構造は変らない。(X線、中性子回折)。
- この中間領域と ferro 相は HCl ではほとんど同じ回折効果を与える。
- HCl の 120°K 以上の相は f.c.c. で $\langle 110 \rangle$ 12 方位配向

random モデルでよく説明される（中性子回折）。

以上のように、従来知られていた転移点に加えて、f.c.c. と思われていた高温相に、新しい異常点の存在が見られたが、この温度には従来のたとえば比熱測定、誘電測定などには異常は報告されていない。しかしわれわれの所で DTA を繰返し行なった所、僅かな熱異常が見出され、また光学的観察から、この領域は光学的に等方的でないことを見た。さらに NMR の二次モーメントの温度変化に異常が報告⁴⁾されたことから、HCl の場合には $98^{\circ}\text{K} \sim 120^{\circ}\text{K}$ ⁵⁾ の領域は新しい中間相と考える必要があると思われた。ところで、中性子回折強度の測定からは、この中間相と ferro 相との間の相違は極めて僅かであり、種々の構造モデルを想定して検討したが、結局のところ、静的なモデルでは、中間相の構造を説明し得ないとの結論に達した。ferro 相と中間相の中性子回折 020 Bragg 反射の積分強度値と peak 強度値の比較からは、中間相で極めて僅かの peak 幅のひろがりが見られるが、Bragg 反射の積分強度の相对比较はほとんど変化していない。すなわち、回折実験的には 98°K の ferro $\longleftrightarrow$ para 転移での変化は微小であるが、比熱、自発分極、誘電率などからは、ここが明らかに一次転移点の様子を示しており、逆に 120°K では、構造的にははっきりした変化を示すのに他の物理測定には大きな変化が見られないという一般的には見られない矛盾したような結果を得たわけである。

以上の事実を説明するためには、中間相では……HCr·HCl……の zig-zag 鎖がかなり長く成長し、その結果、かなり広い範囲にわたって斜方構造をとるが、それらが時間的にゆらいでいる（又は domain 境界が動き回っていると考えてもよい）ような“動的な構造”を考えるべきではないかと思われる。このような“揺動構造”が、 20°K にもわたって存在するということは従来もちろんその例を知らないし、なお詳細には、中性子臨界散乱、散漫散乱の測定、格子振動の立場から非弾性散乱の解析などを行なう必要があり、引続いて研究を行なっている。今迄えられた構造変化等についての知見および伊藤氏によるラマン散乱の測定結果⁶⁾などをもとに、相転移現象の考察を進めているが、これについては、引続いて花村氏により紹介される。

〔この研究会の後になって、DCl についての測定を行なった所、DCl でも HCl と同様にたしかに 122°K 附近に中性子回折強度の温度変化に異常が見

られるが、この温度以下でも回折像は f.c.c. であることを見出した。このことは、DCI では HCl よりも鎖の ordering の長さが短かいために平均的に cubic と観察されるのかも知れないが、いずれにせよ、これら物質の相転移を考察する上で、この同位元素効果は有力な材料を提供していると思われる。]

文 献

- 1) 星埜, 島岡, 新村: 固体物理 3 (1968) 167
- 2) Hoshino, Shimaoka & Niimura: Phys. Rev. Letters 19 (1967) 1286
- 3) E. Sándor & R.F.C. Farrow: Nature 213 (1967) 171;
215 (1967) 1265
E. Sándor & M.W. Johnson: Nature 217 (1968) 541
- 4) Okuma, Nakamura & Chihara: J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 452
Genin, O'Reilly, Peterson & Tsang: J. chem. Phys. 48 (1968) 4525
- 5) Shimaoka, Niimura, Motegi & Hoshino: J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 1078
Hoshino, Shimaoka, Niimura, Motegi & Maruyama: J. Phys. Soc. Japan 28S (1970) 189
Hanamura: J. Phys. Soc. Japan 28S (1970) 192
- 6) Ito, Suzuki & Yokoyama: J. chem. Phys. 50 (1969) 2949