

## ハロゲン化水素固相の相転移

東大・物性研

星 埜 禎 男

藤 井 保 彦

この一年間に我々のグループで行なった実験を中心に、最近の研究結果を報告する。

[1]  $\text{HCl}$  : 中性子・X線回折により、この物質が、PHASE I ( $T_C = 98.4^\circ\text{K}$  ~  $T_{\text{mp}} = 158.9^\circ\text{K}$ ) 中、 $120^\circ\text{K}$  に異常点 ( $T_A$ ) を持つことを昨年報告した。<sup>1,2)</sup> この異常点は、NMR の 2 次モーメントの測定から、その存在が確認されていたが、<sup>3,4)</sup> 最近 Wang & Fleury<sup>5)</sup> は、Raman スペクトルの測定から  $T_C \sim T_A$  の温度範囲に、cubic より低い対称性を持つ構造が発達していることを見出した。しかし、我々の回折実験によれば、<sup>2)</sup> 結晶構造は、 $T_A$  において cubic から orthorhombic に drastic な変化をするにもかかわらず、他の物理量、例えば、比熱、誘電率は、この点では異常を示さず、 $T_C$  においてのみ異常を示すというミステリーは、未だ解決されていない。

[2]  $\text{DCl}$  :  $\text{HCl}$  と同様な  $T_A$  が存在するか否かを確かめる為、PHASE I ( $T_C = 105.0^\circ\text{K} \sim T_{\text{mp}} = 158.4^\circ\text{K}$ ) において、中性子回折の実験を行なった。その結果、(i) Bragg 反射の積分強度及び積分強度/ピーク強度 (ごピーク巾) は、 $123^\circ\text{K}$  で図 1 にみられる様な異常を示すが、この温度以下でも平均構造は cubic である。(ii) (101) 面を双晶面とする双晶構造に対応した逆格子点の回りの位置に極めて弱い extra peak が見られ、このことは  $\text{HCl}$  と同様な構造の short-range order の存在を示唆している。この extra peak は、PHASE I 全域にわたって現われる。(iii) (101) Bragg 反射は現われない。以上のことがわかった。まず、 $123^\circ\text{K}$  を境にして  $\text{DCl}$  の分子運動がどのように変化するかを調べる為、温度をかえて 9 個の反射強度を測定した。そして、最小自乗法により決定した 12-fold disordered model の D の異方性温度因子から、図 2 に示した方向の平均自乗角度振巾の

温度依存性を求めた。その結果を低温側の Sándor & Farrow<sup>6)</sup> のデータと共に図 3 に示す。T<sub>A</sub> より上で D の  $\phi_{out}$  方向の振巾が急激に増大し, free rotation に近くなってゆく様子を示している。この free rotation に近い hindered rotation の potential barrier は十分低く  $\Delta U \simeq 200^\circ\text{K}$  と estimate されている。<sup>5,7)</sup> このように, DCl の T<sub>A</sub> は HCl のような明確な転移点ではなく, 分子運動の様子が変化し始める点のように思われる。(この場合には, 比熱の異常は現われまいであろう。) しかし, 何故, この点で運動が変化するのかという microscopic な立場からみた分子運動の問題, 及

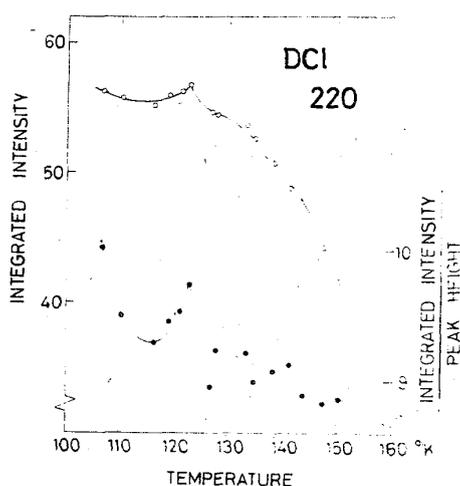


図 1.

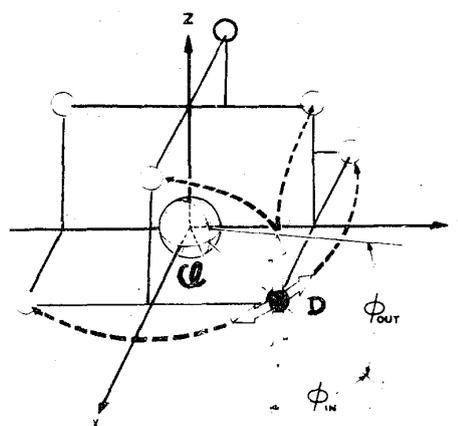


図 2.

び HCl と DCl における PHASE I' (T<sub>C</sub> ~ T<sub>A</sub>) の相違は依然として謎のままである。最近 Pon-Nyong Yi et al.<sup>8)</sup> は PHASE III (0°K ~ T<sub>C</sub>) の  $\langle \phi_{out}^2 \rangle$ ,  $\langle \phi_{in}^2 \rangle$  (図 3) の温度依存性と Cl の NQR frequency 及び, Infrared, Raman

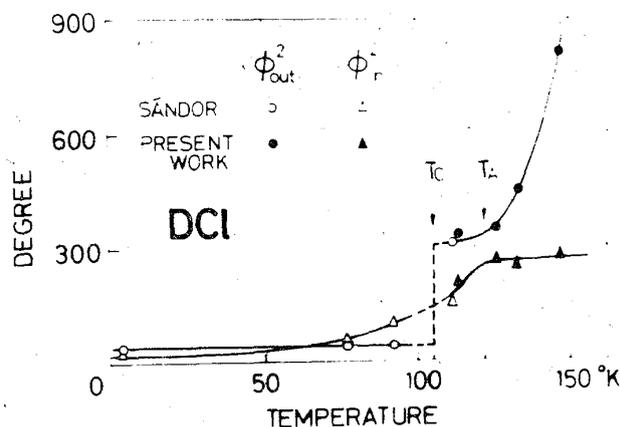


図 3.

の rotational mode frequency の実験結果とを関連づけて議論しているが mode assignment を逆に行っている等問題は多い。

(3) HBr : PHASE I ( $T_t = 116.7^\circ\text{K} \sim T_{mp} = 186.3^\circ\text{K}$ ) 中,  $140^\circ\text{K}$  で結晶が cubic から orthorhombic に drastic な変化をし, HCl と同じ様子を示すことが, X線により見いだされた。<sup>1)</sup> しかし, 今回行なった中性子回折実験では, その様な drastic な変化は見られず, DCl と類似の異常が約  $140^\circ\text{K}$  で見られた丈である。

(4) DBr : HBr と同様な異常点が約  $140^\circ\text{K}$  に見られた。

以上, HCl ~ DBr において, いずれの物質も PHASE I 中, 約  $T_C + 20^\circ\text{K}$  に異常点  $T_A$  を持ち,  $T_A$  は物質によって一定していることがわかった。しかし,  $T_A$  での結晶の変化の様子は物質によって異なり, 又, 同じ物質でも実験によって異なる場合もあることから, その変化の様子は, 結晶の形状, セルの壁から結晶にかかる圧力 etc. 2 次的な原因によって影響を受けるのかも知れない。しかし,  $T_A$  がそれぞれの物質で一定していることから, この温度を境にして, zig-zag chain の形成の様子が変化することは, 間違いないと思われる。

我々のグループと共同研究を進めている Brookhaven National Laboratory のグループ (Shirane, Axe, Cox) により, 中性子非弾性散乱による DBr の  $146^\circ\text{K}$  における preliminary な phonon 測定の結果が得られたので紹介する。図 4 は  $\mathbf{q} \parallel [100]$ ,  $[111]$  の TA mode の測定で, イオン結晶等の通常の物質に比べてエネルギーが異常に低いのが特徴である。 $\zeta > 0.3$  ( $\mathbf{q} \parallel [100]$ ),  $\zeta > 0.2$  ( $\mathbf{q} \parallel [111]$ ) では, phonon の peak が broad になり (overdamp?) 明瞭な dispersion curve は得られない。 $\mathbf{q} = 0$  における勾配から求めた弾性定数は  $C_{11} - C_{12} = 3.0 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ ,  $C_{44} = 2.5 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$  であるが, まだ LA の測定がないため,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  は独立には求まらない。 $C_{44}$  の値は, metallic Na, K と同じ order であり, 極めて柔い結晶であると思われる。<sup>9)</sup> ハロゲン化水素の phonon mode の計算は, HCl について Trevino et al

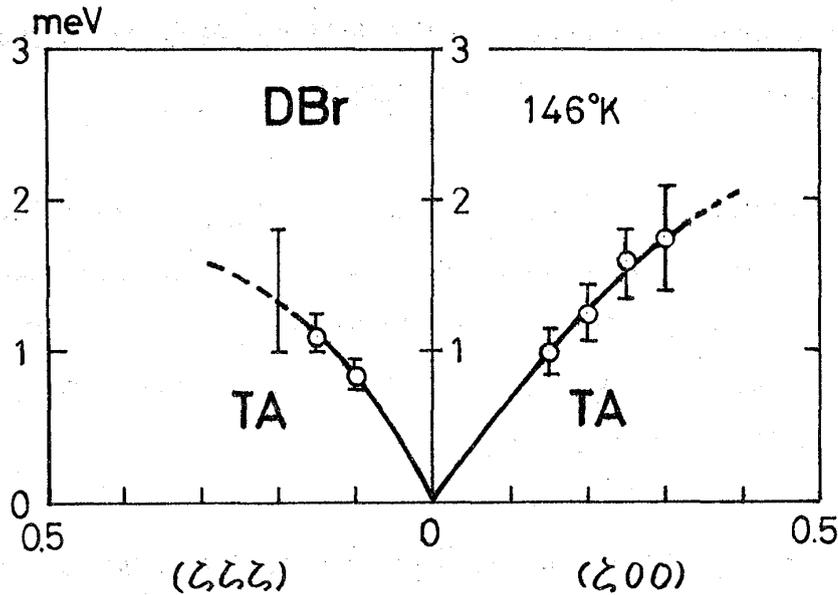


図 4.

が行なっている。しかし Coulomb 相互作用を無視し，short-range 相互作用のみで議論しているところに，欠陥があると思われる。又，ハロゲン化水素の相転移は，個々の分子よりも，むしろ zig-zag chain の間の相関として考えた方がよさそうである。

なお，研究会当日の discussion で話題となった TA phonon が overdamping を示す物質としては， $\text{KMnF}_3$ <sup>10)</sup>， $\text{LaAlO}_3$ <sup>11)</sup> があり，いずれも，structural phase transition を引き起す soft TA mode が over damping を示すことを付け加えておく。

#### 参 考 文 献

- 1) 星埜：物性研究 15 (1970) C18
- 2) K. Shimaoka et al.: J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 1078; N. Niimura et al.: Tech. Rep. ISSP, Ser. A. No. 481 (1971) (to be submitted to J. Phys. Soc. Japan)
- 3) H. Ōkuma et al.: J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 452
- 4) D. J. Genin et al.: J. chem. Phys. 48 (1968) 4525
- 5) C. H. Wang & P. A. Fieury: J. chem. Phys. 53 (1971) 2243
- 6) E. Sándor & R. F. C. Farrow: Discus. Faraday Soc. No. 48 (1969)
- 7) M. O. Morris et al.: J. Phys. C 1 (1968) 445
- 8) Pon-Nyong Yi & A. T. Gavrielides: J. chem. Phys. 54 (1971) 3777

- 9) S. Trevino et al.: Neutron Inelastic Scattering (IAEA) Vol. 1 (1968) 362.
- 10) V. J. Minkiewicz & G. Shirane: J. Phys. Soc. Japan 26 (1969) 674.
- 11) J. D. Axe et al.: Phys. Rev. 183 (1969) 820.