

1, 2-ジクロロエタン結晶の相転移

東北大・理 大 空 瞭

§ 1. 1, 2-ジクロロエタンは気相，液相では trans 型，gauche 型が共存しており，固相では trans 型のみが存在することはよく知られている。この固相は 177°K に相転移を有し，高温相，低温相ともに monoclinic，空間群 C_{2h}^5 ($z=2$) の結晶構造をとることが X 線回折よりわかっている。さらに X 線回折によれば，低温相¹⁾では塩素，炭素原子の位置がはっきりしているが，高温相²⁾では塩素原子の位置のみがはっきりあらわれ，炭素原子の位置は不明である。

この相転移の機構を調べる目的で，格子振動領域のラマンスペクトルの温度変化の測定を行なった。

§ 2. 低温相および高温相での格子振動ラマンスペクトルを図 1 に示す。

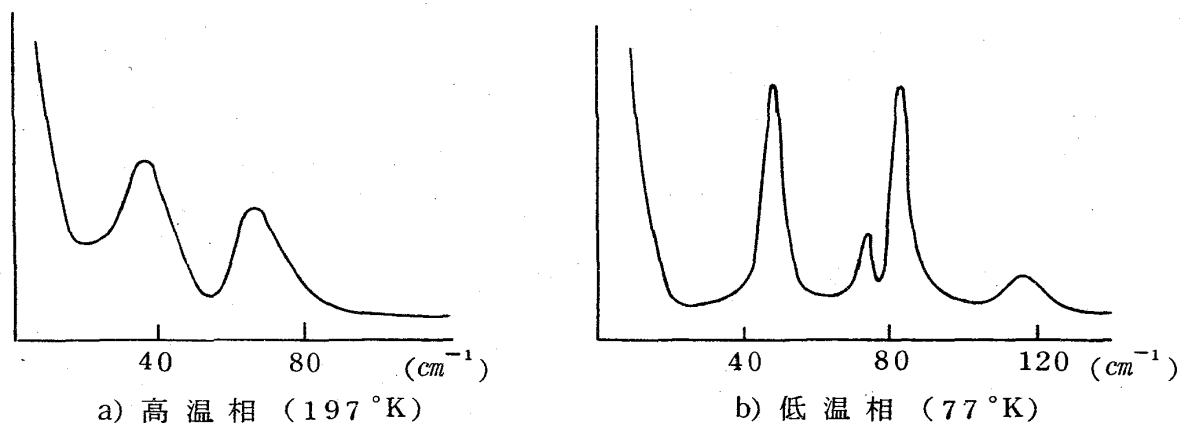


図 1

4°K から 235°K の間 9 点での測定を行なったが，そのラマンスペクトルの特徴をまとめれば次のようになる。

- 1) 結晶の対称性より，ラマンで観測されるものは回転的格子振動のみである。
- 2) 低温相で観測される 110cm^{-1} 付近のラマン線が高温相では認められなくなる。
- 3) 振動数は温度上昇と共に連続的に変化し，転移点で特に不連続は認められない。

大空 瞭

4) これに対し, band巾は転移点で不連続を示す。

§ 3. 上で得られた測定結果を解析するために, 特に, 高温相でその存在が認められなくなる 110 cm^{-1} 付近のラマン線の振動形を知るために, 低温相について剛体モデルによる振動計算を行なった。計算結果を, 測定値およびそれぞれの振動形と共に表 1 に示す。

	$\nu_{\text{calc.}}$	$\nu_{\text{obs.}}$	振 動 形
A_g	109	109	$85\% R_u, 5\% R_v, 10\% R_w$
	87	76	$14\% R_u, 48\% R_v, 38\% R_w$
	58	51	$47\% R_v, 53\% R_w,$
B_g	99	—	$88\% R_u, 12\% R_v,$
	77	71	$2\% R_v, 98\% R_w,$
	60	—	$85\% R_v, 15\% R_w,$

表 1

この分子の慣性主軸は図 2 に示した通りであり, u 軸は $Cl \cdots Cl$ を結ぶ軸とほぼ一致している。表 1 によれば, 問題の 110 cm^{-1} 付近のラマン線は, ほぼ u 軸まわり従って分子の $Cl \cdots Cl$ を結ぶ軸まわりの回転的振動によるものであることがわかる。

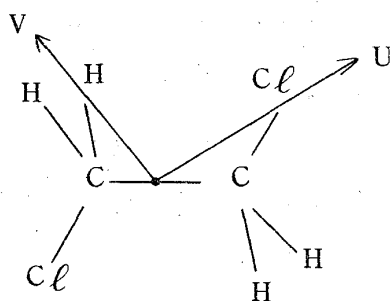


図 2

§ 4. 以上の結果から, 1,2-ジクロロエタン結晶の相転移は, $Cl \cdots Cl$ を結ぶ軸まわりの回転的格子振動が, 同じ軸まわりのかなり自由な回転に変化するためにおこるということを結論できる。

参 考 文 献

- 1) T. B. Reed and W. N. Lipscomb, Acta Cryst. 6, 45 (1953); W. N. Lipscomb and F. E. Wang, ibid 14, 1100 (1961)
- 2) M. E. Milberg and W. N. Lipscomb, Acta Cryst. 4, 369 (1951)

リチウムハライド 1 水和物における乱れと転移

阪大・理 曾 田 元

リチウムハライドの 1 水和物は弗化物を除いて一定の温度・蒸気圧のもとで作成できる。¹⁾ $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Br 塩) は 306 K で斜方晶系 ($\text{Pmma}-\text{D}_{2h}^5$) から立方晶系へ,²⁾ $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cl 塩) は 366 K で正方晶系 ($\text{P4}_2/\text{nmc}-\text{D}_{4h}^{15}$) から立方晶系へ転移する。^{2), 3)} $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I 塩) は 20 K 以上で転移点は確認されてなく立方晶系である。^{4), 5)} Br, Cl 塩の高温相および I 塩の構造は図 1 に示した cubic perovskite 構造 ($\text{Pm } 3\text{m}-\text{O}_h^1$) で Li^+ は面心に $\frac{1}{3}$ の確率で分布し, H_2O は体心で無秩序な方位をとる。Br 塩の低温相は Br^- と一部の Li^+ が約 $0.2 \text{ \AA}$ c 軸方向にずれて単位胞が 2 倍になり, 図 2 のようになる。Cl 塩では単位胞は 8 倍になる。この disorder は Li^+ の自己拡散, H_2O の体心における random reorientation が担い, 低温側ではこれらの運動が凍結すると期待される。この disorder の性格と相転移の関連性 (とくに I 塩では 20 K 以上で転移が見出されていない) を検討するため, 広巾およびパルス法 NMR を用い ^1H , ^7Li 共鳴の吸収線型, およびスピン-格子緩和時間 (T_1) の温度変化を測定し, Li^+ および H_2O の運動状態を調べた。 ^1H , ^7Li 共鳴線型の二次モーメント $\langle \Delta H^2 \rangle$ と T_1 の温度変化を図 3 ~ 6 に示す。I 塩の $T < 220 \text{ K}$, Br, Cl 塩の低温相における $\langle \Delta H^2 \rangle$ の値は結晶水および Li^+ の運動が充分おそい^{*} (あるいは全く凍結している) 事を示す。I 塩の $T > 300 \text{ K}$, Br, Cl 塩の高温相でみられる ^1H 共鳴の $\langle \Delta H^2 \rangle \sim 2 \text{ G}^2$, ^7Li 共鳴の $\langle \Delta H^2 \rangle \sim$