

CBrCl₃および CBr₂Cl₂結晶のガラス転移 ー熱測定・中性子回折・誘電率測定のコネクションー

私たちは、昨年の本レポートにおいて、CBrCl₃と CBr₂Cl₂の熱容量測定の結果について紹介しました（本レポート No.15 研究紹介6）。そこで、これらの化合物が柔軟性結晶相をもつこと、低温で配向秩序相に転移すること、さらに、低温結晶相 90K 付近に何らかの分子運動の凍結によるガラス転移が存在することを明らかにしました。今回は、このガラス転移について、その静的側面（結晶構造）と動的側面（緩和現象）から研究しましたので、その結果について紹介したいと思います。

結晶構造は、粉末中性子回折実験から決定しました。英国のラザフォード・アップルトン研究所と高エネルギー物理学研究所の飛行時間型の回折計（HRPD, IRIS, VEGA）を用いました。緩和現象は、断熱型熱量計を用いた温度ジャンプ法によるエンタルピー緩和の実験と誘電緩和の実験から観測しました。エンタルピー緩和は 1 μ Hz から 10mHz, 誘電緩和は 100Hz から 100kHz の周波数領域が測定でき、両方組み合

わせると非常に広い領域がカバーできます。実験は CBrCl₃と CBr₂Cl₂の両方について行いましたが、本レポートでは紙面の都合上 CBrCl₃についての結果のみ示します。

図1は CBrCl₃の低温相 5 K でのリートベルト解析の最終結果です。中性子回折実験の結果、CBrCl₃の低温相は単斜晶で、分子配向は秩序化しているが、各ハロゲンの位置に Br と Cl が 1:3 の比率で無秩序分布した珍しいタイプのガラス性結晶であることが分かりました。

図2に CBrCl₃の異なる温度のエンタルピー緩和曲線を示します。これらの緩和曲線は、伸長指数関数($\phi = \phi_0 \exp[-(t/\tau)^{\beta}]$)よりもむしろ2つの指数関数の一次結合でよく再現されました。図中の曲線はそのフィッティングの結果です。

図3は複素誘電率測定の結果で、上に実部 ϵ' を、下に虚部 ϵ'' をプロットしてあります。 ϵ'' のメインのピークの低温側に肩があり、2つ以上の異なる緩和時間をもつ運動が存在する

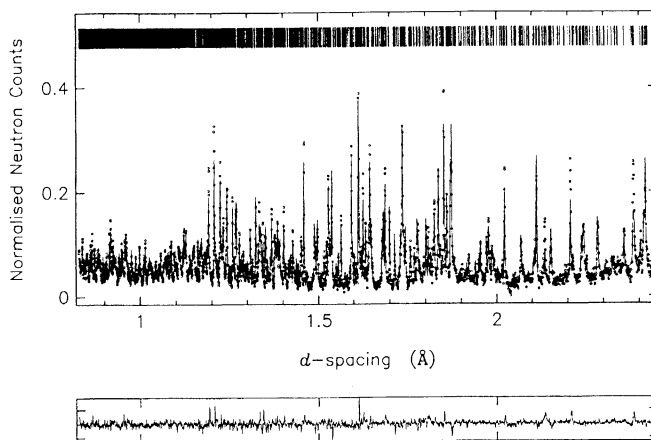


Fig.1 Neutron powder diffraction pattern of the low temperature phase of CBrCl₃ measured by HRPD at 5 K. The circles denote the observed intensities and the curve is calculated from the final structural parameters determined by the Rietveld method. The vertical tick marks represent the calculated peak positions. The lower plot indicates the difference between observed and calculated intensities.

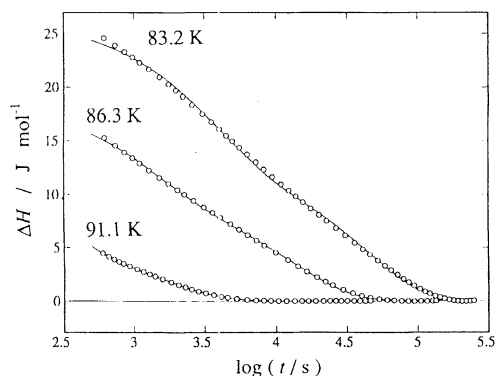


Fig.2 Enthalpy relaxation around the glass transition temperature of CBrCl_3 . The fitted curves are linear combinations of two experimental functions with different relaxation intensities and relaxation times.

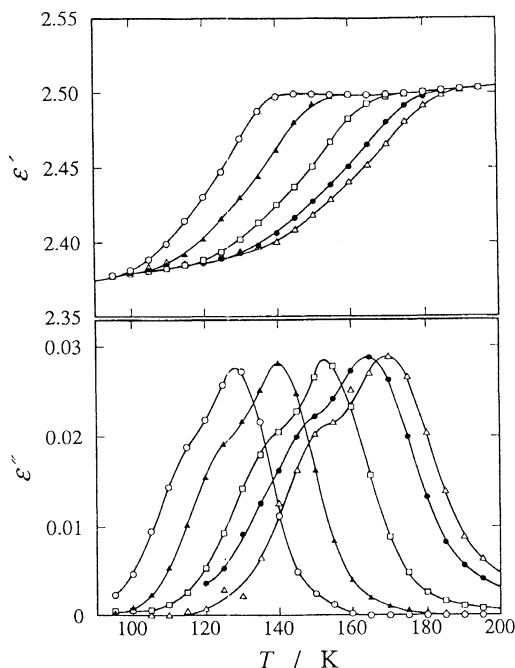


Fig.3 Temperature dependence of real (upper) and imaginary (lower) parts of the dielectric permittivity of CBrCl_3 . ○: 100Hz, ▲: 1kHz, □: 10kHz, ●: 50kHz, △: 100kHz.

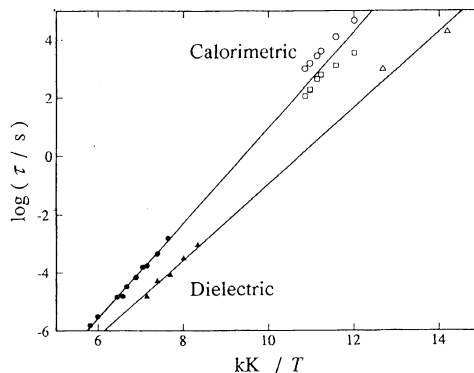


Fig.4 Arrhenius plot of the reorientational relaxation times of CBrCl_3 molecules.

ことが誘電率からも分かりました。

図4にエンタルピー緩和より決定した緩和時間と ϵ'' のメインピークと肩に相当する緩和時間をプロットしました。エンタルピー緩和で観測した一番速い緩和(△)が ϵ'' の肩に相当する緩和(▲)に、エンタルピー緩和で観測した遅い2つの緩和(□, ○)が ϵ'' のメインピークに相当する緩和(●)に、それぞれ対応していることが分かりました。この様に、ガラス転移で凍結する運動は、双極子モーメントの向きを変える運動、すなわちBrとClの位置を変える分子の回転運動であることが分かりました。このことは上で述べた中性子回折の結果に矛盾しません。さらに、分子の回転運動には複数の種類があることが分かりました。この起源を考えると、結晶学的に4種類の異なる分子が存在することや、回転軸として疑似的な2回軸または3回軸が存在することがあげられます。

いくつかの異なる実験手法を相補的に用いるのが物性物理化学の基本的なスタイルですが、本研究はそれが非常にうまくいった例といえるでしょう。

(太田智子)

参考文献

- 太田智子, 山室修, 松尾隆祐, 分子構造総合討論会 (東京), 2D19(1994).
太田智子, 山室修, 松尾隆祐, R. M. Ibberson, W. I. F. David, 及川健一, 神山崇, 泉富士夫, 分子構造総合討論会 (仙台), 4Pb83(1995).