

# $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ の $^{35}\text{Cl-NQR}$ による構造相転移

軸丸勇士\*

【要旨】 パラジクロロベンゼン ( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) の温度変化に伴う構造相転移について  $^{35}\text{Cl-NQR}$  周波数の測定を行った。それにより、高温で安定な  $\beta$  相から室温域で安定な  $\alpha$  相への転移の様子が、また  $\alpha$  相や  $\beta$  相から低温域で安定な  $\gamma$  相への特異な振る舞いと結晶作成法が明らかになった。ここでは表題物質の高温側から低温側とその逆の転移の場合について  $^{35}\text{Cl-NQR}$  周波数に注目して構造相転移の様子を述べる。

【キーワード】 パラジクロロベンゼン ( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ )  $^{35}\text{Cl-NQR}$   
吸収周波数 温度変化 構造相転移 ( $\gamma$  相,  $\alpha$  相,  $\beta$  相)

## I はじめに

パラジクロロベンゼン ( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) は鉄粉を触媒としてベンゼンを塩素化して得られる板状結晶で、融点 327K, 沸点 447K, 293K での比重 1.4581, 293K での蒸気圧 0.64mmHg, 昇華性が大きいなどの性質を持っている (化学大事典より)。

そのため 10 年程前までは防虫剤や消臭剤として家庭内でもよく使われていた。また、入手が簡単で使いやすく、保管も容器に入れておけばよいこともあり、学校での「熱と物の融点」に関する学習の際には、それを用いて実験が行われたものである。だが最近は人体と環境への配慮から使用が控えられ、家庭ではタンスの中に防虫剤として僅かに残っている程度で殆どない。また、上記の理由から学校での実験にもパルチミン酸が代用されるようになってきた結果、全く使われなくなっている。

$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  は低温域 (281K 以下) での  $\gamma$  相 (単斜晶系), 室温域 (281K ~ 311K) の  $\alpha$  相 (前者とは異なる単斜晶系), 高温域 (311K ~ 融点の 327K) での  $\beta$  相 (三斜晶系) の 3 種類の結晶構造を持つことが明らかになってきた<sup>1, 2)</sup>。ここで、その名称が他の物質のように温度と連続してない (一致してない) のは、その結晶構造を見出した (最初に観測した) 順序が異なるからである。その発見が異なった (ばらついた) のは昇華が大きいことや柔軟性物質であり、独特な振る舞いをするため測定が難しかったことにもよる。従って、現在でもその結晶構造や相転移のメカニズムが詳細には解明されていないのが実状である。特に 281K 以下の温度域で存在する  $\gamma$  相はこれまで偶然観測されたため<sup>2-4)</sup>,  $\gamma$  相試料そのものの性質はおろか結晶作製法すら不明であった。

---

平成 20 年 10 月 28 日受理

\* じくまる・ゆうし 大分大学教育福祉科学部理科教員選修 (物理)

そのため筆者は $\gamma$ 相試料の作成方法について試み、幾つかの知見を得た<sup>5)</sup>。その作成法の一つについては既に述べたものもある<sup>6)</sup>。ここではそれに加えて新たな方法について述べる。更に、 $\beta$ 相  $\alpha$ 相転移ではこれまでは10日~2ヶ月を要していたが、数分~1時間程で転移を起こす方法を見出した。また、 $\alpha$ 相  $\gamma$ 相転移や $\beta$ 相  $\alpha$ 相  $\gamma$ 相転移についての特異な振る舞いが核四極子共鳴吸収(NQR)の<sup>35</sup>Cl-NQR周波数の測定や試料の白濁より明らかになってきた。そしてこれらの明らかになった特徴や方法を使えば、各相に於ける試料の作成がたやすく、今後の実験に手間や時間がかからず測定がし易くなることも判った。ここでは $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ の各相における特徴やその性質について(各相における転移の時間依存性と構造相転移のメカニズムを知る手がかりとするために)報告する。

## II 測定装置と方法

この測定に用いた分光器(発振検波器)は筆者が先に述べた市販のIC 2個を使った物<sup>7)</sup>を一部改良して使用した(図1)。これは回路が簡単な割には感度が良い。しかし、その分、最近では誰もが持ち歩き何処でも使っている携帯電話による影響を受けやすいので、分光器だけで

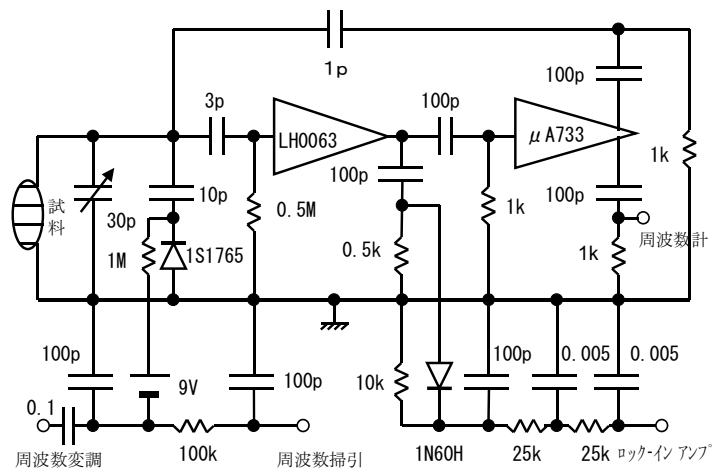


図1 NQR測定のためのICを用いた分光器回路図(抵抗の単位は $\Omega$ , 容量の単位はF、容量の中で数字だけのものは $\mu\text{F}$ を意味する)

なく周辺機器にも各種フィルターを付け、シールドを行う等して、s/nを上げる工夫も必要である。この分光器と周辺機器を含めた測定装置のブロックダイアグラムを図2に示す。

周波数変調のための低周波発振器の周波数は373Hzとし、容量ダイオード(1S1765)に加えると共に、その2倍波(746Hz)をロックインアンプ(以下L-アンプという)の参照信号として加えた。そのL-アンプに分光器からの検波出力を入れ、参照信号により位相同期検波した出力をペンレコーダーに導き記録した。そうすることで吸収信号の漂動をなくし、測定がしやすくなる。その吸収波形は2次微分形となる。

周波数の掃引は容量ダイオードに加える電圧を次のどちらかを利用して行った。①電動モーターに直結した可変抵抗の値を変化さる。②パソコンからの指令に基づき変える。何れの場合も周波数掃引速度は1kHz/分を標準とし、測定目的により変更した。その際の周波数の測定は周波数計(タケダ理研, 現アドバンテスト製: TR-5501)を使用した。また<sup>35</sup>Cl-NQR周波数は吸収信号を記録するペンレコーダーの側面に周波数計からの信号を0.1kHz毎に入れ、それを吸収信号のピークと一致する点から読み取り吸収周波数の中心とした。

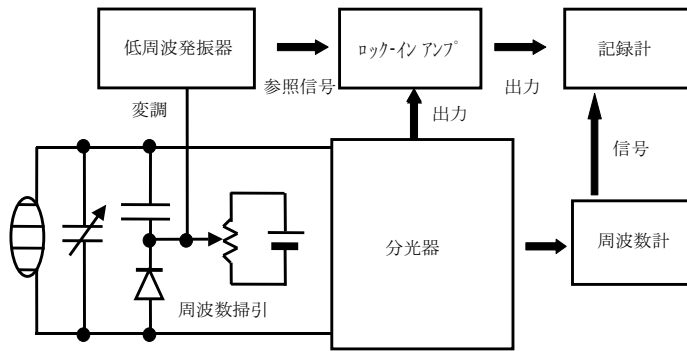


図2 NQR信号測定のためのブロックダイアグラム

試料は市販の特級試薬を10回ゾーンメルトを行い、純度を上げた。それを内径10mmのガラス管に入れブリッジマン法により室温中に1日に20mmの割で降下して作成した。その様にして作成した試料は無色透明で、室温中であるにも関わらず全て $\beta$ 相を示す。

それ故、これを $\alpha$ 相試料にするには室温域(281K ~ 311K)に1週間~2ヶ月以上置けば90%が自然転移する。これをガラス管より取り出し、長さ10mm程に切断して、昇華を防ぐために市販のラップを巻いた後、恒温槽内の試料(発振)コイルに入れ固定し測定する。

温度の変化は室温以下の場合、液体窒素の気体をニクロム線ヒーターを入れた試料室(恒温槽)に吹き込み、電流制御により調整した。室温以上ではヒーターのみを動作させた。更に、試料室の温度の均一性を良くするためにファンを取り付け攪拌を行った。その結果、試料室内の温度差は認められなかった。温度は前述の恒温試料室に入れた試料の側面に貼りつけたT(銅-コンスタンタン)熱電対で起電力を測り、それを試料温度とした。

### III 結果と考察

前述の方法で作成した $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ の $\alpha$ 相や $\beta$ 相試料と文献6)で作成した $\gamma$ 相試料を用い、降温や昇温速度を10kHz/h(又はそれ以上)で $^{35}\text{Cl-NQR}$ 周波数の温度依存性を測定した結果を図3に示す。これはC. Dean<sup>2)</sup>やT. Kushida<sup>3)</sup>やS. Ganguly<sup>4)</sup>等の値と良く一致する。これより $\beta$ 相、 $\alpha$ 相、 $\gamma$ 相試料はそれぞれの転移温度(281Kと311K)以下になっても転移することなく、昇温や降温に関わらず約3kHz/Kの割合で周波数が連続的に変化するだけで跳びなどはない。つまり相転移は生じないことが判る。

しかし、温度変化が1kHz/時以下の場合、降温の際は250K付近から、 $\alpha$ 相や $\beta$ 相の信号はゆっくりと小さくなり、1~2日で完全に消失し観測できなくなる。その温度に保ちながら数日後、 $\alpha$ 相試料であったなら約460kHz( $\beta$ 相試料なら485kHz)高い $\gamma$ 相の周波数域でゆっくりとNQR信号が観測できるようになり、更にその1週間後にほぼ転移前の信号強度に戻る。つまり、 $\alpha$ 相 $\rightarrow$  $\gamma$ 相転移や $\beta$ 相 $\rightarrow$  $\alpha$ 相 $\rightarrow$  $\gamma$ 相転移をおこす。

この様にして $\gamma$ 相転移した試料は白濁し不透明になる。その際、白濁は結晶のc軸に沿って一端から他端にマルテンサイト転移のように生じる。その白濁の原因は100 $\mu\text{m}$ 程の微結晶となったためである。これは顕微鏡下で簡単に観測できる。その微結晶になる際に歪みが生じ、それが安定するまでに時間がかかるためNQR信号が観測できなくなったと仮定すれば上手く説明がつく。

$\gamma$ 相試料は全て白濁する。従って、熱履歴のない透明な $\alpha$ 相や $\beta$ 相の試料の場合、 $\gamma$ 相に転

移したかどうかの判断は白濁しているか否かを見れば可能である。しかし、 $\gamma$ 相  $\alpha$ 相や $\beta$ 相に転移しているかの判断は白濁からではできない。それは $\gamma$ 相試料が 281K 以上になると白濁したまま $\alpha$ 相や 311K で $\beta$ 相試料に転移するからである。

この $\gamma$ 相試料は 281K 以上にしない限り、その温度を下げ、又は上げても約 $3\text{kHz}/\text{K}$ の割合で周波数が変化するだけでその温度での周波数に一致する。つまり相転移は生じない。しかし、温度を 281K 以上にすれば直ぐに約 460kHz 低い周波数である、 $\alpha$ 相の周波数域で観測される。即ち、 $\gamma$   $\alpha$ 相転移が生じ $\alpha$ 相試料となるが、この試料は白濁したままである。また、この $\alpha$ 相試料の温度を 311K 以上にすれば、それより約 25kHz 低い $\beta$ 相の周波数帯域で観測される ( $\alpha$   $\beta$ 相転移)。

この $\alpha$ 相や $\beta$ 相転移した試料の温度を  $10\text{kHz}/\text{時}$  (又はそれ以上) で下げても、逆に上げても吸収周波数の温度依存性は透明な $\alpha$ 相や $\beta$ 相試料の場合と良く一致する。これより試料が透明か不透明かだけで吸収周波数の違いがないことから単結晶か多結晶かの違いで、結晶構造上は同じであると言える。しかし、後者の場合は吸収信号の強度がやや弱まる。これは微結晶となったために結晶軸が不揃いとなり、その分吸収が弱くなるからである。

### 1. $\alpha$ 相転移

前述の試料作成法によりできた $\beta$ 相試料を、 $\alpha$ 相にするには室温域 (281K ~ 311K) に置き自然に転移するのを待つしかなかった。そのため、熱履歴のない 232 個の $\beta$ 相試料について自然転移率 (転移した試料数/全試料数) の時間依存性を測定した (図 4)。これより 1 週間で 2/3 が転移するが 2 ヶ月以上経ってもまだ 10 % が転移しない物もあるのが判る。したが

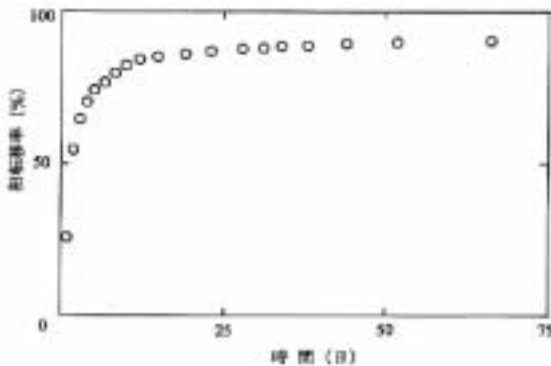


図 4  $\beta$ 相  $\alpha$ 相自然転移率の時間依存性

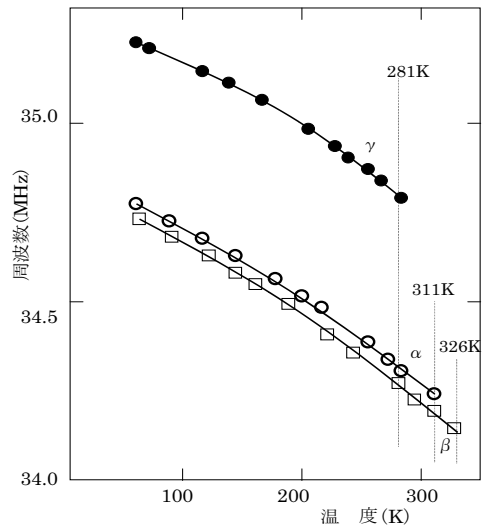


図 3  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  の各相における  $^{35}\text{Cl}\text{-NQR}$  周波数の温度依存性

って多くの実験をする場合、大量の試料を作成し保持しなければ実験に支障をきたすことになる。それ故、簡単に $\alpha$ 相転移を起こす試料の作成方法が必要になる。ここで $\beta$ 試料と $\alpha$ 試料を比べてみると後者の方が僅かに透明度が高い特徴がある。しかし、慣れないとその判別は難しい。

その方法として見出したのが $\beta$ 相試料に室温中で 0.2J (又はそれ以上) の衝撃を加えることで可能となる (以下「衝撃法」と呼ぶ)。その場合、衝撃が

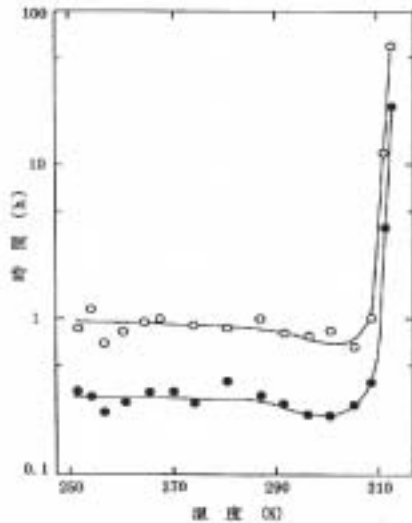


図5 衝撃法によるβ相→α相転移時間の温度依存性 (●はα相の始め時間, ○はβ相の消失時間)

加わった点からゆっくりとβ相試料はα相に変わり、結晶のc-軸に沿って移動していくのが観測できる。したがって、NQR信号はβ相とα相の両者が同時に観測される。その転移時間の温度依存性を図5に示す。これより250K～305Kであれば、殆ど同じであり、転移温度の311Kに近づくほど長くかかることが判る。従って、250K～305K、換言すれば室温域で衝撃を与えれば良いと言える。

また、衝撃の代わりにアセトンなどの薬品を室温域で結晶試料の表面に塗布することでも、β相→α相転移が観測できる。しかし、時間にややばらつきがあるのが難点である。これについては別に報告する予定である。

## 2. γ相転移

α相→γ相転移やβ相→γ相転移についてみると、β相→γ相転移の場合、必ずα相へ一旦転移した後（後述のα相とβ相信号のNQRが同時に観測されることから）γ相へ転移することが明らかになった。このγ相への転移は270K以下に下げたことのない（熱履歴を持たない）試料の場合は白濁から判断ができるが、1回以上の熱履歴を持った白濁試料の場合はNQR信号の測定からしか判断できない。しかし、γ相のNQR信号は前述のように歪みのため、測定できるまでには時間がかかる。

そのため透明なα相やβ相試料（長さ10mm）を白濁を利用してγ相転移する時間と温度の関係を調べた。ここでは次の2種類の方法で時間を測定した。

- ①透明なα相やβ相試料を室温から、200K～270Kの温度に入れる（「冷却法」と呼ぶ）。
- ②透明なα相やβ相の試料を195Kの温度に30分以上保持した後、200K～250Kの温度に入れる（「過冷却法」と呼ぶ）。

その様にして測定したα相→γ相とβ相→α相→γ相転移時間の温度依存性を図6に示す。これより冷却法と過冷却法により時間の違いはあるが、何れも230K付近を最低にして、その両側では2次関数的に時間が長くかかるのがわかる。しかし、液体窒素中や0℃の温度に6ヶ月以上保っても、γ相への転移は観測できなかった。これよりある温度範囲（210K～250K）のみγ相転移が起きやすいと言える。ただこの場合、見かけ上は白濁（つまり

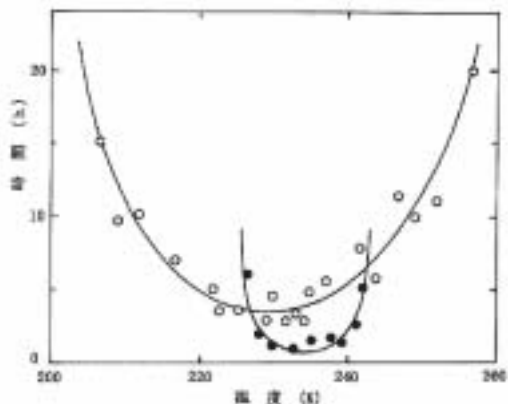


図6 冷却法(○)と過冷却法(●)によるβ相→γ相転移時間の温度依存性

$\gamma$ 相転移) していても結晶内に発生した歪みのせいで NQR 信号は 2 ~ 3 日後からしか観測できず, 時間の経過と共にゆっくりと強くなるのはこれまでの測定と同じである。

以上の測定から  $\gamma$ 相転移の際は NQR 信号の測定には時間がかかることが明らかになった。しかし, 転移時間を短くするには 0.2J (又はそれ以上) の衝撃を加えればよい ( $\alpha$ 相転移の「衝撃法」に同じ)。この衝撃法を用いた  $^{35}\text{Cl}$ -NQR 周波数による  $\alpha$ 相  $\gamma$ 相と  $\beta$ 相  $\alpha$ 相  $\gamma$ 相転移時間の温度依存性を図 7 に示す。これより 235K では 10 分程度で転移する。

そして冷却法による  $\gamma$ 相転移同様にその両側の温度域では転移時間が 2 次関数的に増加する。その  $\gamma$ 相転移を生じる温度域は 205K ~ 260K である。

この際, 例えば 235K の温度に入れた  $\alpha$ 相試料の場合, 衝撃を与えると  $\alpha$ 相の NQR 信号の吸収強度はゆっくりと弱くなり, 吸収幅が広がって, 数分で消失する。更にさらにその数分後, 460kHz 高い周波数域で吸収幅の広い  $\gamma$ 相の信号が徐々に検出され始める。その  $\gamma$ 相の信号は時間経過と共に幅が狭まり強度が増してゆっくりと一定の強度になる。それに対して  $\beta$ 相試料の場合は, 衝撃が加わると  $\beta$ 相信号はゆっくりと弱くなり, 吸収幅が広がってくる。それと同時に 25kHz 高い周波数域で  $\alpha$ 相の弱い信号が観測され始めるが数 ~ 10 分後には両方の信号とも消失してしまう。更にその 10 ~ 20 分後, 460kHz 高い周波数域で吸収幅の広い  $\gamma$ 相の信号が徐々に検出され始める (以後  $\alpha$ 相に同じ)。その  $\gamma$ 相信号の吸収強度が増してくる時間は温度 235K を最低 (1 時間) にして, その両側の温度域では数 ~ 10 時間を要する。

この他に  $\alpha$ 相や  $\beta$ 相試料を 230K 付近におき, これにアセトンなどの試薬を塗布すれば衝撃法と同様に白濁し,  $\gamma$ 相への転移が観測される。しかし, これも  $\beta$ 相  $\alpha$ 相転移の際と同様に時間にばらつきがあるので, その詳細については別に報告する予定である。

#### IV 結び

一般物質の構造相転移は転移点 (温度) を過ぎると殆どの物質は別の結晶構造に変化する。しかし,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  の場合は必ずしもそうではなく, 特異な振る舞いをすることが  $^{35}\text{Cl}$ -NQR 周波数の測定により明らかになった。そして転移に要する時間も数分程度から数日, 試料によっては 1 月以上を要するなど実験の方法により様々である。

ここで  $\beta$ 相  $\alpha$ 相転移について NQR 周波数の測定から得られた結果を基に時間と強度の関係を模式的に示すと図 8 のようになる。つまり NQR に用いる試料は 10 ~ 15mm と長いため, 試料の一端から相転移が始まってその間に  $\beta$ 相と  $\alpha$ 相が共存することになり, 2 種類の吸収周波数での信号が観測される。

特に  $\beta$ 相や  $\alpha$ 相  $\gamma$ 相への転移には, ラマン散乱実験<sup>5)</sup> などの場合と異なり, NQR 信号が観測できるまでには時間がかかる。その原因は結晶が 100  $\mu\text{m}$  程に割れる際に歪みを生じ, それ

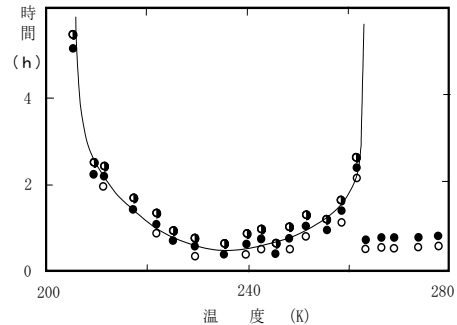


図 7 衝撃法による  $\beta$ 相  $\gamma$ 相転移時間の温度依存性 (○は  $\alpha$ 相の出始め, ●は  $\beta$ 相終了, 白黒は  $\gamma$ 相の出始め時間を示す)

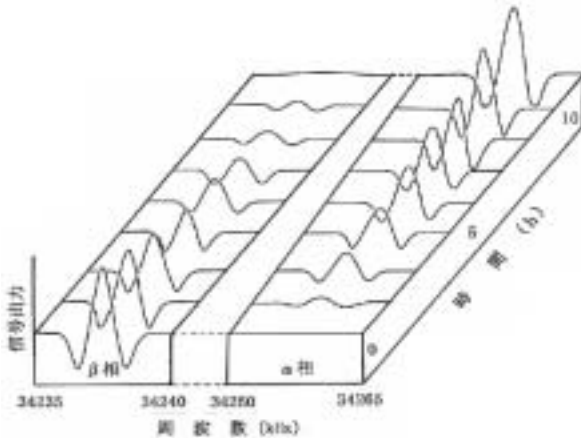


図8  $\beta$ 相  $\alpha$ 相自然転移時間とNQR信号の強度変化（概念図）

がゆっくりとしか解消しないため、NQR信号が見かけ上検出できないからである。

このことはS. Ganguly等<sup>4)</sup>が $\alpha$ 相試料を用いてNQR信号を測定した際も80Kから徐々に温度を上げると、220Kで $\gamma$ 相に転移する。その $\gamma$ 相を昇温し続けると280Kで $\alpha$ 相に転移し、更に315Kで $\beta$ 相となる。逆に、その $\beta$ 相試料の温度を下げると信号は280K付近から消えて測定できなくなったと述べていることとも良く一致する。この様にp-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>のNQR周波数の測定では $\gamma$ 相に

転移する際、特異な振る舞いをする。

さらに、 $\beta$ 相や $\alpha$ 相試料の温度を下げていく場合、その降温速度によっては転移点以下になっても転移せず、降温開始前の状態を維持する（過冷却となる）。逆に温度を上げる場合は昇温速度に拘わらず各転移点で転移する。このことが相転移点（温度）の測定方法によって大きな違いを生じる原因になっているものと思われる。これまでに報告されている転移温度をまとめてみると $\gamma$ 相  $\alpha$ 相では270～285K、 $\alpha$ 相  $\beta$ 相で301～315K、融点では324～328Kと他の物質に比べて温度幅が広いのが特徴である。

このNQR周波数の測定から明らかになった各相における試料の作成法を以下に示す。

#### 1) $\beta$ 相試料

ブリッジマン法で作成すれば、そこでできた結晶その物が $\beta$ 相である。もし室温中に1ヶ月以上置いてあった物であれば（自然転移して $\alpha$ 相試料となっているはずだから）311K以上に加熱すれば簡単に $\beta$ 相試料となる。

#### 2) $\alpha$ 相試料の作成法

- ①  $\beta$ 試料を30日以上室温域（281～311K）に置くと90%が自然転移する。
- ②  $\beta$ 相試料に281～311Kで0.2J以上の衝撃を加える。
- ③  $\beta$ 相試料に281～311Kでアセトンなどを塗布する。

#### 3) $\gamma$ 相試料の作成法

- ①  $\alpha$ 相や $\beta$ 相試料を230Kに2日間保持する。
- ②  $\alpha$ 相や $\beta$ 相試料を190～200Kに30分置いた後、230K付近に30分保つ。
- ③  $\alpha$ 相や $\beta$ 相試料を230Kに置き0.2Jの衝撃を加える。
- ④  $\alpha$ 相や $\beta$ 相試料を230Kに置きアセトンなどを塗布する。

この方法を用いて作成した $\gamma$ 相試料は全て白濁する。したがって、熱履歴を持たない $\gamma$ 相試料はこの白濁から判別できる。これらの手法を用いれば実験の効率化にも繋がる。

この様にこの物質は非常に特異な振る舞いをする。それ故に、結晶構造などが未だに特定できていないことも納得できる。尚、アセトン等の薬品塗布による相転移の時間依存性については別に報告する予定である。

## 参考文献

- 1) C. Dean: Thesis, Harvard Univ. (1952) unpublished.
- 2) C. Dean and E. Lindstrand: J. Chem. Phys. **24** (1956) 1114
- 3) T. Kushida, G.B. Benedek et al: Phys. Rev. **104** (1956) 1364
- 4) S. Ganguly et al: J. Chem. Soc., Faraday Trans. II **75** (1979) 293
- 5) 軸丸勇士: 大分大. 教育. 紀要 **10**(2) (1988) 273
- 6) Y. Zikumar et al: J. Crystal Growth **91** (1988) 647
- 7) Y. Zikumar: Z. Naturforsch. **45a** (1990) 591

## Structural Phase Transition Made by $^{35}\text{Cl}$ -NQR Frequencies on $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

ZIKUMARU, Yushi

### Abstract

As regards structural phase transition  $^{35}\text{Cl}$ -NQR frequencies on *para*-dichlorobenzene ( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) occurring with a temperature change, we measured the frequency of  $^{35}\text{Cl}$ -NQR. The measurement clarified how the frequencies transist from  $\beta$ -phase stable at a high temperature to  $\alpha$ -phase stable at room temperature and how exceptionally they may change from  $\alpha$ -phase and  $\beta$ -phase to  $\gamma$ -phase. In the present article, paying special attention to both the degree of intensity and the range of absorbency of  $^{35}\text{Cl}$ -NQR frequencies which transit from the high temperature of  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  to its low temperature, we explain the transiting aspect of structural phase transition.

**【Key words】**  $^{35}\text{Cl}$ -Nuclear Quadrupole Resonance ( $^{35}\text{Cl}$ -NQR),  
Structural Phase Transition, *para*-Dichlorobenzene( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ),  
 $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -Phase, Temperature