

RbCNの相転移とガラス転移

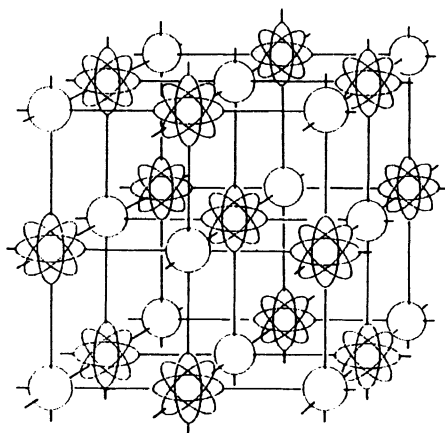
NaCN, KCNなどのシアン化アルカリは岩塩などのハロゲン化アルカリに次いで化学的、構造的に単純な化合物です。イオン結晶の基本型としてNaCl型とCsCl型がありますが、シアン化物は塩化物と同様にNa, KおよびRb化合物がNaCl型, CsCNがCsCl型です。いずれの結晶構造をとるかという問題は非常に微妙ですが、塩化物とシアン化物でその関係が同じであることから、そこには未知の共通要因が作用していると考えられます。しかし、この良い類似性は低温において簡単に破れてしまいます。ハロゲン化物は極低温まで（おそらく絶対零度でも）室温と同じ結晶構造を保ちますが、シアン化物は1つあるいは2つの相転移を経て対称性の低い結晶へと変化します。表1からわかるよ

Table 1 Temperatures (in K) and Entropies (in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) of phase Transitions in the MCN Crystals.

NaCN	KCN	RbCN	CsCN
288.1(11.7)	168.3(8.4)	132.3(10.2)	193.1(10.8)
171.9(5.1)	82.9(5.5)	—	—

うに、これらが立方晶から非立方晶へ変化するとき、 $10 \sim 13 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ のエントロピー減少が起ります。これはイオン配向の自由度が約 $1/4$ になることを意味します。4という数字は図1に示すように、CNイオンが O_h 対称のサイトに位置するとき、CとNの区別に目をつむって、4通りの異なる方向をとりうることで理解されます。

さて、CNイオンが各自勝手気ままに4通りのいずれかの方向を向きますと、隣りどおし都合の悪い方向の対も生じます。すべてのCNイオンが全体として最も低いエネルギーをもつ方向を向いた構造を考えると（ここでも未だCとNの区別を無視しておきます）、そのエネルギーと無秩序立方晶のエネルギーの差が熱エネルギー（ $= T\Delta S = RT \ln 4$ ）に等しくなる程度の温



Na-, K-, RbCN

Fig. 1 Schematic representation of the disordered cubic phase of sodium, potassium and rubidium cyanide.

度 T で立方晶が非立方晶へと変化することになります。実際はこのような秩序-無秩序変化がそのまま起ることはなく、イオン配向と格子の変形が結合して結晶のずり弾性率が極めて小さくなるなどの現象が同時に起ります。それでこの相変化は弾性的秩序化と呼ばれます。図2に示すようにRbCNの弾性的秩序化に伴って132 Kに熱容量の著しい異常が生じます。上記のエントロピー変化はこの実験値から決定されました。

つぎに電氣的秩序化を考えます。CNイオン

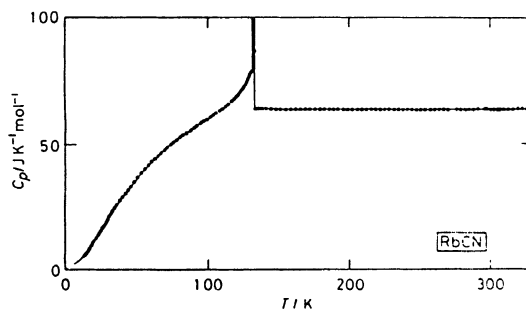


Fig. 2 Heat capacity of rubidium cyanide.

は全体として負に帯電していますが、電荷分布が一様でないために電気双極子モーメントを持ちます。これは今まで無視してきたCとNの区別を考えに入れることに相当します。NaCNとKCNにおいて電氣的秩序化は172 Kと83 Kで生じます(表1)。ところがRbCNとCsCNではこれに相当する相転移は生じません。熱力学第三法則に基づいてそのような変化が生じて然るべきだと積極的に期待して良いのですが、期待通りに行かないのです。その理由として2つ考えられます。(1)我々の実験した14 Kより低い温度で電氣的秩序化が生じる。(2)RbCN結晶はCNイオンの配向に関して非平衡であり、その結果として零点エントロピーをもつ。実際は(2)が正しいことが実験でわかりました。熱測定の実験中に29~30 Kにおいて、図3のように試料が異常にゆっくりと発熱あるいは吸熱することが見出されました(曲線A, B, C)。

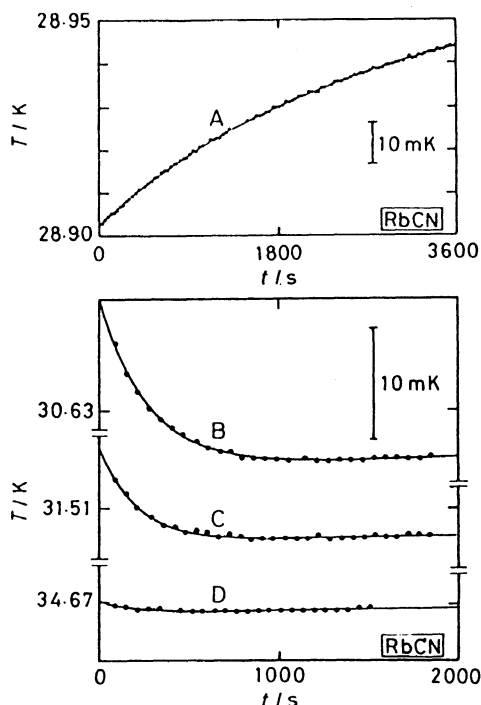


Fig. 3 Temperature vs. time curves showing the slow thermal relaxation in rubidium cyanide.

曲線D (34.7 Kのデータ) ではそのような異常緩和は見られません。29 K以下の温度では緩和時間が極めて長くなって、実験時間内に結晶は熱平衡に達しないことになります。言いかえると、29 Kを境に結晶は非平衡状態から平衡状態へとガラス転移を経て移り変わります。それに伴って図4に示すように熱容量が変化します。今から20年ばかり前に盛んに研究された格子統計理論を利用しますと、熱容量の実測値から電氣的秩序化の転移温度が24.5 Kと推定されます(図4の理論曲線)。他方図3の曲線の解析から緩和時間の温度依存性が決定され、24.5 Kにおける値を補外で計算しますと53日となります。53日という実験は不可能でないにしても通常の実験時間よりずいぶん長く、未だ誰も試みた人はありません。とりわけ秩序構造は興味深いのですが今のところ容易に決定されるとは思われません。NaCNとKCNにくらべて、RbCNの電

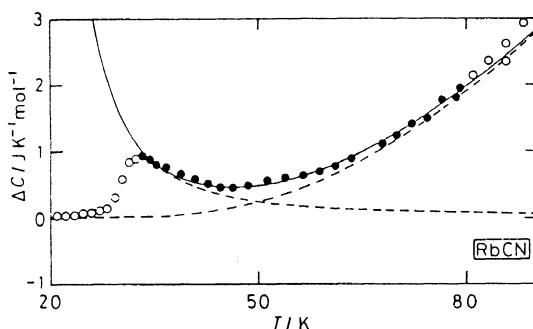


Fig. 4 Excess heat capacity of rubidium cyanide and the best-fit combination of the high- and low-temperature expansions for the heat capacity of the spin 1/2 Ising model on the fcc lattice.

氣的秩序化の温度が低いことにこの異常性の原因があるのですが、それについては別の機会に紹介します。

参考文献

T. Shimada, T. Matsuo, H. Suga and F. Luty, *J. Chem. Phys.*, **85**, 3530 (1986).