

KCN-KBr 固溶体における相転移とイオン配向の緩和

NaClとKClのように結晶構造（対称性とイオンや分子の配列）が同じで、格子定数の近い化合物は広い範囲の組成にわたって固溶体を形成することがあります。これはランダムに混合することが得られる自由エネルギーの低下が不規則性から生じるエネルギー的不利を打消してなお余りある場合に起ります。エントロピーから来る自由エネルギーの低下は低温において小さくなりますから、高温で相互溶解していた成分がある温度以下で相分離する（場合によっては規則格子を形成する）ことになるでしょう。しかし、このようなことが起るには、相分離したほうが安定となる低い温度においてイオンや分子が十分に速く拡散していることが必要です。もし拡散が起らないならば、固溶体は分相に対して不安定でありながら、長時間にわたって見かけ上安定に存在します（混合状態は自由エネルギーの局所的な極小にもなっていないと思われるので、準安定状態でなく不安定状態と考えるのが適切です）。

こことりあげるKCN-KBrの固溶体も上のような意味で見かけ上安定な系ですが、単純なハロゲン化アルカリ固溶体と大きく違う点があります。それはKCNとKBrがともに面心立方の同形結晶であるというものの、CN⁻イオンの方向が結晶中で無秩序であることの結果として両結晶が同形であるのであって、言わば平均としての同形にすぎないという点です。このことの効果はCN⁻イオンの配向秩序化による相転移の温度（純KCNの場合168K）付近から下の温度領域で明らかとなります。すなわち、ハロゲン化アルカリどうしの固溶体では極低温まで無秩序混合した立方晶を保つと考えられますが、KCN-KBr固溶体ではCN⁻イオンの配向に関するエントロピーを何とか処分しなければなりません。ここで分子イオン再配向の速さが問題となります。もし再配向の速さが非常に小さいなら配向秩序化が起るまえに凍結してしまって、ちょうど拡散が凍結する場合と同様に、あまり

変わったことは生じないでしょう。しかし分子再配向の速さは拡散にくらべて低温においても大きいのが普通ですから、その場合にはランダムに分布したCN⁻イオンが相互配向に関してのみ整列するということが起ります。

本レポートの昨年号にRbCNの相転移とガラス転移について紹介しましたが、そこでも配向の秩序化と凍結が主要な問題でした。実験的には試料の精製や結晶育成の方法が進歩し、また小型断熱型熱量計が開発されて少量の試料で測定が可能となったこと、およびすぐれた自動測温ブリッジが市販され、また測定器制御用コンピューターが安価になったことでこのような実験ができるようになりました。ここで紹介する研究も昨年の報告と同じくUtah大学結晶成長研究所のF.Luty教授と共同で行ったものです。

現在までにKCN-KBr系についてかなり詳しい構造の研究が行われています。それによると、純KCNは168Kで立方晶から斜方晶に変化しますが、数パーセントのKBrを加えると単斜晶が出現します。また50%以上KBrを加えると相変化が起らず、低温まで立方晶のままであると考えられています。図1に(KCN)_{0.7}(KBr)_{0.3}の熱容量曲線を示します。112Kに見られるピー

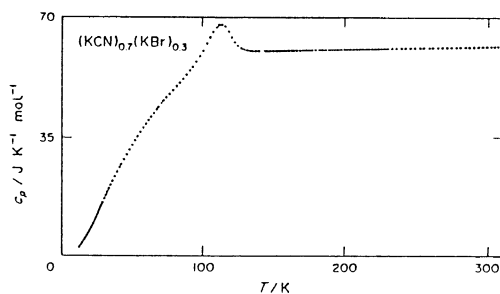


Fig. 1 Molar heat capacity of (KCN)_{0.7}(KBr)_{0.3}

クは、相図から考えて単斜晶から立方晶への転移によるものです。この過剰熱容量に含まれるエントロピーの大きさが、CN⁻イオンの配向秩序化の程度を表わすと考えられます。50K以下

のデータで格子振動の熱容量を決め、それを高温相に補外することによって過剰エントロピーを計算しますと $6.8\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ が得られ、これを CN^- イオン1モル当りに換算すると $9.7\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となります。これは純KCNの転移エントロピー、あるいはRbCNの132Kの転移にともなうエントロピーに近い値ですから、それらと同様の機構を考えるのが妥当でしょう。すなわち、CとNの区別を無視する範囲でCNイオンの秩序化が起ると考えられます。純KCNでは83Kにもうひとつ相転移があってCとNの向きの秩序化が起るのですが、この固溶体ではそのような変化は起りません。純RbCNでもCとNの向きに関する秩序化は起らないのですが、秩序化の生じるNaCNおよびKCNと、秩序化の生じないRbCNおよび今回の固溶体の相違の要点はその結晶構造にあると考えられます。即ち、前者は斜方晶で CN^- イオンはすべて同一方向（平行または反平行）を向いていますが、後者は単斜晶系に属しており、その最隣接 CN^- イオン対はほぼ直交する位置関係にあります。 CN^- イオン間の相互作用が静電的なものであっても、電子雲の重なりによる反撥的なものであっても、直交するCN⁻対の相互作用エネルギーは平行な対のエネルギーよりはるかに小さいと考えられるので、その結果単斜晶の転移温度は低く、実際上は速度論的な障壁によって転移が阻止されることになるのでしょう。昨年のレポートでRbCNについて述べたとき残しておいた宿題に対しこれが定性的な答になっています。

ここで再度凍結の問題が出てきました。KCN-KBrの系でイオン配向の凍結が起ることの証拠は図2と3に見られます。それぞれ25Kと27Kで記録した発熱曲線ですが、図2は急冷直後の発熱、図3は図2の発熱を経た後の27Kにおける発熱です。図2中の実線は $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ の形の関数をフィットした結果であって、得られた値 $\beta=0.6\sim 0.7$ は、この緩和が通常の指数関数からかなり逸脱することを示します。図3においては初期の吸熱に続いて発熱が生じています。つまり、試料は数千秒後に放熱しなければならぬのははじめは吸熱したのです。

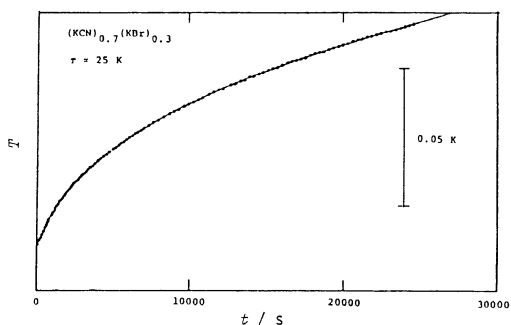


Fig. 2 Spontaneous heating of the $(\text{KCN})_{0.7}(\text{KBr})_{0.3}$ sample at $T_g \approx 25\text{ K}$ compared with the best-fit Kohlrausch-Williams-Watts function (the curve running through the datum points).

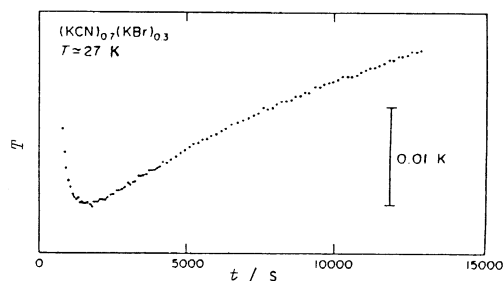


Fig. 3 Spontaneous temperature change of the $(\text{KCN})_{0.7}(\text{KBr})_{0.3}$ sample showing the consecutive endothermic and exothermic effects around 27 K.

るいは、初期において吸熱と発熱が同時に進行していたが、吸熱が早く完了して、その後は発熱のみが測定されたと考えるのが妥当でしょう。このことは配置自由度に関する温度やそれと類似の概念がガラスやガラス転移の記述にとって不十分であることを示しており、このような記述が出来ないところに非平衡状態としてのガラスの大切な側面があるように思われます。他の組成の固溶体についても測定が完了し、現在解析が進行中です。それらについては次の機会に述べる予定です。

参考文献

- T. Matsuo, I. Kishimoto, H. Suga, and F. Luty, *Solid State Commun.* 58, 177(1986).
T. Shimada, T. Matsuo, H. Suga, F. Luty, *J. Chem. Phys.* 85, 3530 (1986).