

RbCN-KCN固溶体の相転移とガラス転移

本レポートのNo.7とNo.8でRbCNとKCN-KBr固溶体の相転移とイオン配向の緩和について紹介しましたが、今回はRbCN-KCN固溶体について報告します。

KCNとRbCNは共に室温でNaCl型の面心立方晶となり、CN⁻イオンの方向が結晶中で無秩序な状態にあります。このCN⁻イオンの配向の秩序化による相転移の様相が両物質で著しく異なります。両者ともにイオン配向の秩序化を伴う非立方晶への相転移を示しますが、KCNは168Kで斜方晶に、RbCNは132Kで単斜晶に変化します。しかしこれらの相ではCN⁻イオンのCとNの区別をつけた頭尾配向に関しては無秩序な状態にあります。この頭尾配向の秩序化はKCNにみられ、83KでCN⁻イオンの電気双極子の秩序化により反強誘電相に変化します。RbCNではCN⁻イオンの頭尾配向の秩序化はみられません。

これら両物質は室温で固溶体 (RbCN)_{1-x}(KCN)_xを形成しますが、低温相の対称やCN⁻イオンの配向に関してKCNとRbCNのどちらの挙動に従うかが、*x*の値により変化すると考えられます。ここで紹介する研究は固溶体 (RbCN)_{0.5}(KCN)_{0.5}と(RbCN)_{0.37}(KCN)_{0.63}に関するものです。

図1に(RbCN)_{0.5}(KCN)_{0.5}の熱容量曲線を示します。98Kにみられるピークは非立方晶から立方晶への転移、54KにみられるピークはCN⁻イオンの頭尾配向の秩序化による高次転移によるものです。単斜晶(RbCN)にはCN⁻イオンの頭尾配向の秩序化による高次転移がみられないことから、この固溶体の低温相はKCNと同じ斜方晶であると考えます。また、固溶体(RbCN)_{0.37}(KCN)_{0.63}にも111Kと63Kに熱容量のピークが同様に観測されました。測定は断熱型量計で行ったのですが、測定の際に両固溶体ともに高次転移の低温側の温度領域30~60Kで試料の発熱がみられました。図2の(a)と(b)は両固溶体試料の測定中に観測された温度ドリフト

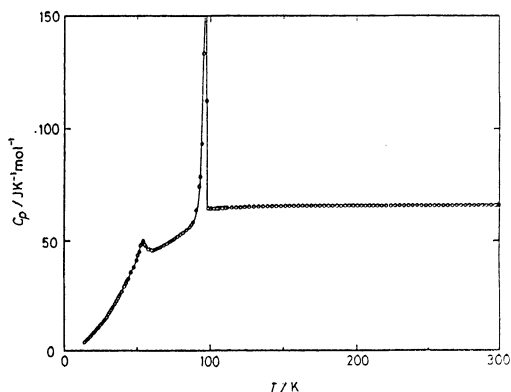


Fig. 1 Molar heat capacity of (RbCN)_{0.5}(KCN)_{0.5}

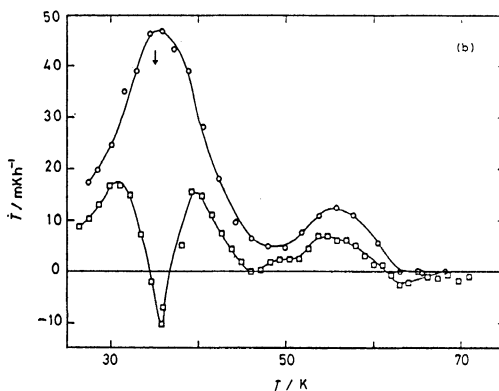
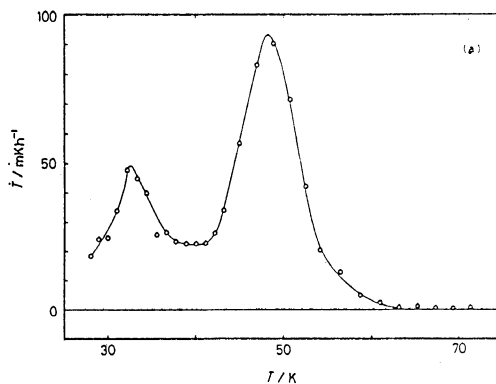


Fig. 2 Temperature drift rates of (a) (RbCN)_{0.5}(KCN)_{0.5} (b) (RbCN)_{0.37}(KCN)_{0.63}

と温度の関係を示したものです ((b)については丸印)。この発熱はRbCNやKCN-KBr系でみられたように、非平衡状態に凍結したイオン配向が平衡状態へ緩和していることによると考えられます。このことはイオン配向の完全な秩序化が起っていないことを示します。また、この温度ドリフトの温度依存性はガラス転移のみられたRbCNのとは著しく異なっています。それはガラス転移特有の昇温に伴う温度ドリフトの発熱から吸熱への変化がみられず、発熱のみで、しかもその発熱が二つの極大を持っています。これは扱った系が固溶体であることと、純RbCNと違ってイオン配向の秩序化による高次転

移がみられることに原因があると考えられます。

この緩和過程を調べる目的で発熱のみられた温度で緩和を長時間追跡し、Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) の関数 $q = q_0 \exp[-(t/\tau)^\beta]$ を用いて緩和の指数関数からの逸脱を表すパラメータ β を見積りました。その結果を表 I に示します。 β の温度依存性をみますと図 2 の温度ドリフトと相関があるように思われます。(RbCN)_{0.5}(KCN)_{0.5} では β はドリフト速度と正の相関があり、(RbCN)_{0.37}(KCN)_{0.63} では負の相関があります。このことと両固溶体の温度ドリフトの二つの極大の大小関係と併ね合わせて考えると、観測されたドリフトの二つの極大はそれぞれ異種の緩和機構に基づくものだという可能性が出てきます。図 2(b)の四角印は↓の温度(35 K)で5.4時間アニールした試料の測定により得られたものです。アニールを施した温度でのみ吸熱になっています。これも通常のガラス転移でみられるアニール効果とは著しく異なる様相を示しています。

昨年号のKCN-KBr系のところでも述べましたが、今回の研究でも非平衡としてのガラス状態の記述の難しさが露呈したと思われます。今後、高次転移のなくなると考えられる組成の固溶体についても測定し、解析する予定です。

参考文献

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

生田利雄, 松尾隆祐, 菅 宏, 第24回熱測定討論会(東京), 3204A (1988).

Table 1 Experimental values of the non-exponential parameter β of the KWW function

	$\frac{T}{K}$	β
$x = 0.5$	31.5	0.47
	35.6	0.33
	40.2	0.23
	45.2	0.55
$x = 0.63$	34.5	0.49
	40.4	0.35
	45.2	0.50
	50.2	0.90
	54.7	0.77