

RbCN-KCN 固溶体の相転移とガラス転移 (続報)

シアン化アルカリは室温においてハロゲン化アルカリと同じ結晶構造をもった単純なイオン化合物です。しかしシアン化物イオン CN^- はハロゲン化物イオンと異なって球形からずれており、電気双極子をもっています。このためにシアン化アルカリは CN^- イオンの配向の秩序化を伴う相転移を示します。またその様相も陽イオンの大きさにより異なっています。ここでとりあげる KCN と RbCN について述べますと、両物質はそれぞれ 168 K と 132 K で CN^- イオンの C と N の区別を無視した配向の秩序化を伴い、KCN は斜方晶に、RbCN は単斜晶に移ります。C と N の区別も含めた電気双極子の秩序化は KCN ではみられませんが、RbCN ではみられます。これは RbCN の転移温度が低くて CN^- イオンの配向が凍結してしまうためです。このために RbCN では 30 K でガラス転移が観測されています。以上のことに対する定性的な解釈に KCN の低温相では CN^- イオンが平行になるのに対して、RbCN では最隣接 CN^- イオン対がほぼ直交しているために、 CN^- イオン対の電気的な相互作用が小さいからであるというのがあります。

今回も昨年に引き続き、固溶体 $(\text{RbCN})_{1-x}(\text{KCN})_x$ について述べます。この系では陽イオンの大きさの差 ($r_{\text{K}^+} = 0.133 \text{ nm}$, $r_{\text{Rb}^+} = 0.148 \text{ nm}$) により陽イオン副格子に歪が生じていると考えられます。この歪が結晶の構造相転移と CN^- イオンの再配向運動にどのような影響を与えるかは興味があります。またこの系は一昨年レポートで述べた KCN-KBr 系とは異なる形で CN^- イオン対の電気的な相互作用を薄める系になります。今回は昨年のも ($x = 0.5$ と $x = 0.63$) に加えて $x = 0.35$ の固溶体に関する結果を報告します。

三つの組成の固溶体の熱容量を図 1 に示します。立方晶から非立方晶への相転移は三つの組成いずれについてもみられますが、 CN^- イオンの電気双極子の秩序化による熱容量のとびが

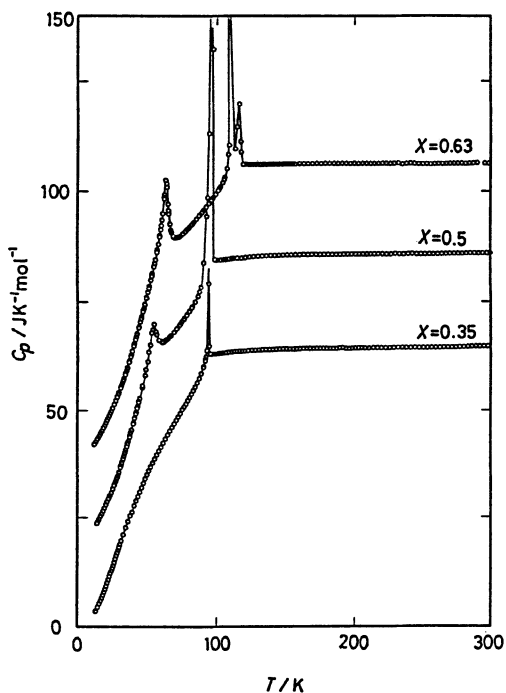


Fig. 1 Molar heat capacity of $(\text{RbCN})_{1-x}(\text{KCN})_x$. The curves of $x = 0.5$ and $x = 0.63$ are shifted upwards by 20 and 40 $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectively.

$x = 0.35$ の試料ではみられません。この組成においてはおそらく純粋の RbCN と同様の単斜晶となるために、最低温相への転移が起こらないのでしょうか。また熱容量の測定中に 30–60 K で温度に対して二つの極大をもつ発熱の温度ドリフトが 3 試料についてみられました。これを図 2 に示します。横軸は試料の一次相転移を示す温度で換算してあります。この発熱ドリフトは昨年でも述べましたが、純粋の RbCN のガラス転移点付近で示す発熱から吸熱に変わるものとは著しく異なっています。また温度ドリフトの二つの極大の大小関係が組成により異なっています。

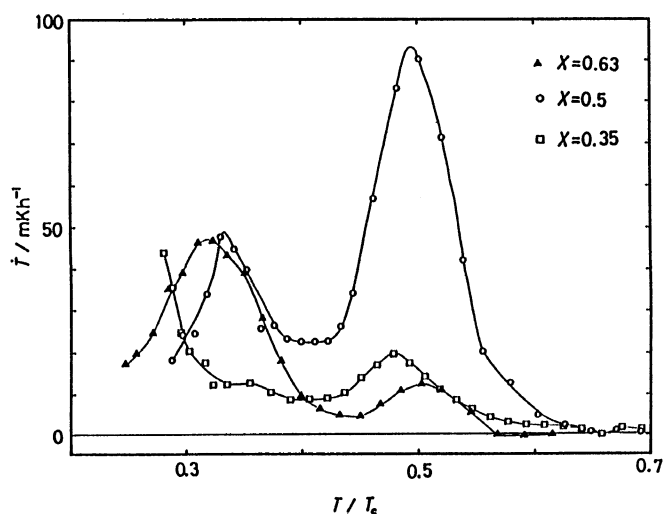


Fig. 2 Temperature drift rates of the solid solutions $(\text{RbCN})_{1-x}(\text{KCN})_x$.

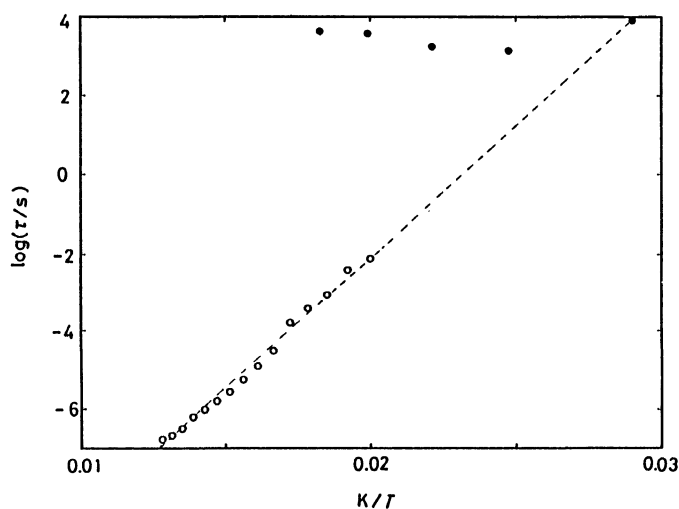


Fig. 3 Arrhenius plots of the dielectric and calorimetric relaxation times of $(\text{RbCN})_{0.37}(\text{KCN})_{0.63}$

エンタルピーの緩和は、分子再配向の緩和時間が熱測定の実験時間（約1000秒）にほぼ等し

くなる温度で起こります。従って同じ緩和現象を誘電損失の測定でみることができ、測定周波数に応じて、通常ガラス転移より高い温度で誘電損失が生じます。図3は $x=0.63$ の試料について誘電率測定を行い、得られた誘電損失のピーク位置から導いた緩和時間の対数を温度の逆数に対してプロットしたものです（○印）。Arrhenius型の挙動を示していることがわかります。これから CN^- イオンの再配向運動の活性化エンタルピーを求めると 12.6 kJ mol^{-1} となり、純粋の KCN (17.4 kJ mol^{-1})、 RbCN (10.3 kJ mol^{-1}) の間の値をとっています。また図3には熱容量測定の際に観測された発熱緩和を、Kohlrausch-Williams-Watts関数 $q = q_0 \exp [-(t/\tau)^\beta]$ を用いて決定した緩和時間についても示してあります（●印）。高温ほど誘電率測定で得た直線から大きく逸脱しています。このことはエンタルピー緩和の現象に CN^- イオンの再配向運動以外の因子が含まれている可能性を示して興味があります。

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 and F. Luty, *J. Chem. Phys.* **85**, 3530 (1986).
- 生田利雄, 松尾隆裕, 菅 宏, F. Luty, 第25回熱測定討論会(大阪), 3116 (1989).