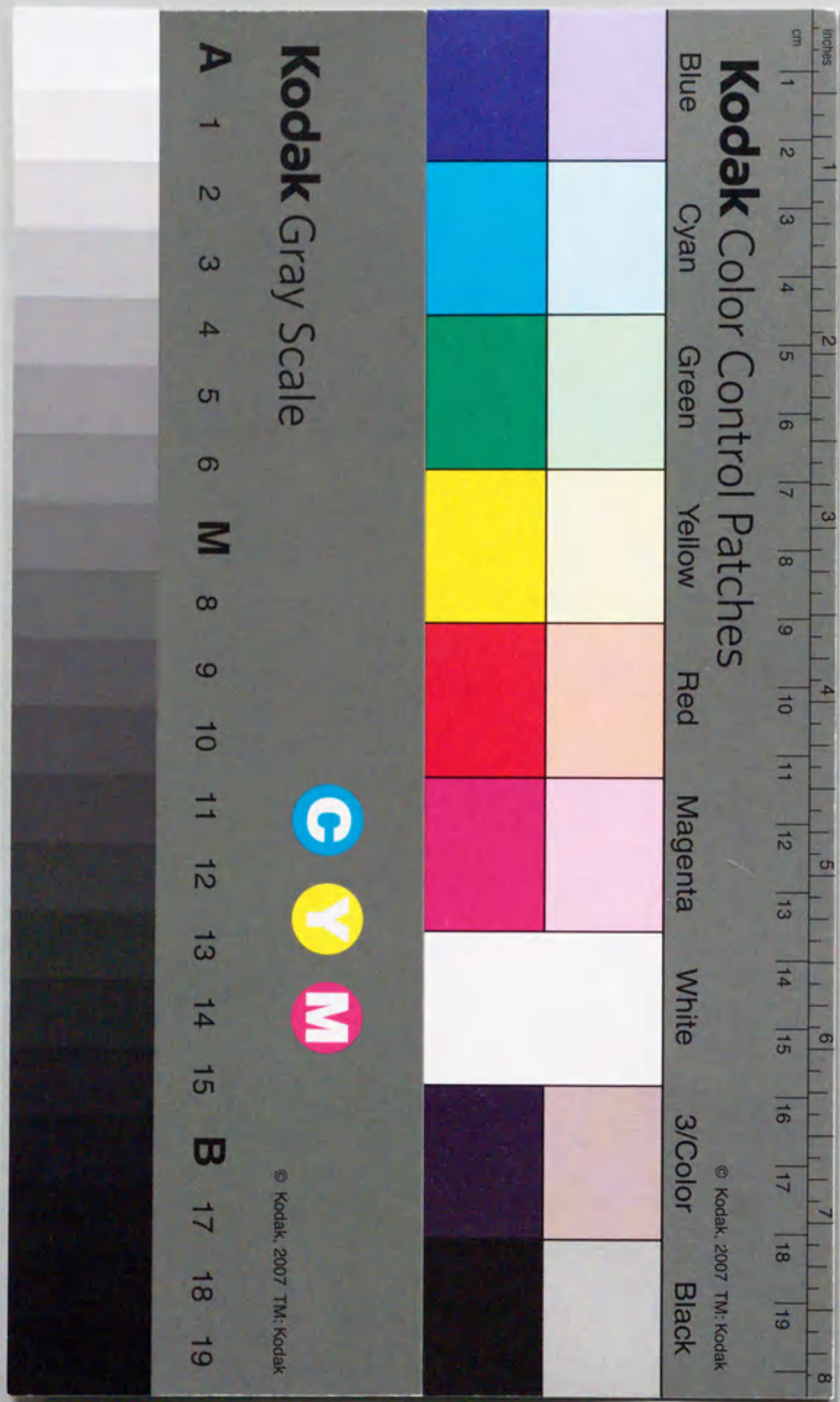


X線回折によるシアン化カリウム  
結晶の構造相転移の研究

吉村幸雄





報告番号 乙第 4012 号



①

X線回折によるシアン化カリウム  
結晶の構造相転移の研究

吉村幸雄

正誤表

	誤	正
10p 上から10行目	…であ事が分かる	…である事が分かる



## 目次

§ I	序論	
I-1.	研究の背景と目的	1 頁
I-2.	構造相転移と理論的背景	3
I-3.	高温相(立方晶相)の結晶構造	7
I-4.	中間相 I' の発見	8
I-5.	分域構造	12
I-6.	物性からの相転移の研究	14
	a) 比熱、b) 誘電率、c) 超音波と中性子非弾性散乱	
§ II	X線回折実験	20
II-1.	KCN 単結晶の育成	20
II-2.	低温 X線回折実験装置	22
II-3.	実験結果	29
§ III	中間相 I' の見直し	42
III-1.	三斜晶相	42
III-2.	単斜晶相	50
III-3.	共存領域	56
§ IV	中間相 I' の結晶構造解析	59
IV-1.	単斜晶相	62
IV-2.	三斜晶相	68



§ V 考察と結論	74
V-1. 構造相転移とCN <sup>-</sup> イオンの配向	74
V-2. 相転移過程における格子変形	75
V-3. 相転移と残留歪み	78
V-4. 中間相 I' の発生の機構	82
V-5. 中間相 I' に共存する三斜晶相	85
V-6. 他のシアン化アルカリの結晶相転移	86
§ VI 結語	88
謝辞	90
参考文献	91
発表論文	94

## § I 序論

### I-1 研究の背景と目的

イオン性分子の回転状態(向き)、スピン、軌道の取り得る自由度の変化を反映して起こると考えられる相転移現象は、分子性結晶の外に、基を含む多くの簡単な結晶にも見いだされている。このタイプの相転移は、原子の長距離拡散を伴わないで、原子や分子の再配向と集団変位が協力的に起こる。その結果、相転移点で異常な熱弾性効果が生じる。その典型的な例はシアン化アルカリ(R・CN)、超酸化アルカリ(RO<sub>2</sub>)、水酸化アルカリ(ROH)、アジ化合物(RN<sub>3</sub>)、窒化アルカリ(R(NO<sub>2</sub>))などである。ここで、Rはアルカリ金属を示す。

シアン化カリウム(KCN)結晶は、他のシアン化アルカリ物質(NaCN、RbCN)と共に、化学組成 R・CNで表され、室温では結晶構造が NaCl 型立方晶構造であるところから、強いイオン結合で結晶した物質群に属するものとして『Crystal Structures』(Vol. 1 W. G. Wyckoff, Second Edition)<sup>1)</sup>に分類されている。この立方晶構造において、直線状の亜鈴型 CN<sup>-</sup>イオンはその重心を格子点において立方晶構造の対称性を満たすような平均構造を取り、CN<sup>-</sup>イオンの配向が温度や圧力により多彩な変化を受けて生ずる相転移は表 I-1 に示すように、実験、理論両面から興味をもたれ、活発に研究が行われてきている。その中でも、KCN 結晶では、温度履歴を与えると中間相 I' が出現することが Cimino ら(1959)<sup>2)</sup>により見いだされ、それ以来この相は X線回折、比熱や示差熱分析(DTA)による測定、誘電率の測定等により詳しく研究されている。この相の結晶構造の解析は X線回折法(振動写真法)を用いて Parry (1962)<sup>3)</sup>によって行われている。しかし、この研究で示された結晶構造と物性測定から推定されている結晶構造との間には一致が見られず、中間相 I' の出現する機構も分域構造を取る事によって生じた歪みで安定化された相であろうと推論するにとどまっていた。

Parry(1962)<sup>3)</sup>によって行なわれた中間相 I' の研究以来、この相の結晶構造の研究は約30年間行われておらず、その結果が現在まで中間相 I' の結晶構造として受け入れられてきた。しかし、上述のように多くの疑問点を残している。最近著者たち(1988)<sup>4)</sup>は中間相 I' の結晶構造を X線回折法を用いて再検討した。<sup>4)</sup> X線実験は種々の方位から歪みなく逆格子面の観察が可能なプリセッション法が用いられた。低温実験は試料を長時間、精度よく低温に保持できる装置を作成して行われた。そ



の結果、Cimino ら(1959)<sup>2)</sup>によって“165~158K”の温度領域に見いだされた中間相 I' の存在が確認された。しかし、Cimino ら<sup>2)</sup>によって見いだされた超格子反射の出現する位置が、彼らが示した位置から系統的にずれていることを見だし、中間相 I' の解析に間違いがあることを明らかにした。また、同じ温度領域に新しい構造をもつ結晶相が共存していることも明らかにした。<sup>4) 5)</sup> これらの結果から、中間相 I' の出現の機構を結晶構造の解析をもとに追究する必要があることを示している。本研究はこの興味ある中間相 I' への相転移を X 線による結晶構造解析から調べた結果を報告するものである。

§ I 章では、表 I-1 に示したシアン化アルカリ化合物の結晶構造や相転移に関するこれまで行われて来た主な X 線回折や中性子線回折によるの研究、比熱の測定、誘電率の測定、光散乱及び相転移を理論的に扱った従来の研究の背景と、本研究の目的を明らかにする。§ II 章では、KCN 単結晶の育成、低温 X 線回折実験装置および高温相(立方晶相)、中間相 I (斜方晶相 I)、中間相 I' の X 線回折実験結果について述べる。ここで、中間相 I' の回折図形を検討し、この相が2つの相の共存相であることを示す。§ III 章では、中間相 I' の X 線回折図形の解析を行い、2つの相が三斜晶相と単斜晶相であることを示す。また、中間相 I' の温度領域を示す。§ IV 章では、三斜晶相と単斜晶相の結晶構造の解析を行い、CN<sup>-</sup> イオンの配向の方位関係を示す。§ V 章では、結晶構造から見た構造相転移の特徴を述べ、さらに中間相 I' の出現の機構について検討する。

表 I-1 シアン化アルカリ化合物の結晶構造や相転移に関する主な研究

研究法	研究者	物質	試料の状態	文献No.
X線回折;	Verweel et al. (1938)	NaCN	粉末、中間相 I	6
	Bijvoet et al. (1940)	KCN	粉末、中間相 I	7
	Lely et al. (1942)	RbCN	粉末、単斜晶相	8
	Siegle (1949)	NaCN	粉末	9
	Yamamoto(1981)	NaCN	単結晶、高温相	10
	Cimino et al. (1959)	KCN	単結晶、中間相 I'	2
	Parry (1962)	KCN	単結晶、単斜晶相	3

表 I-1 の続き

研究法	研究者	物質	試料の状態	文献No.
中性子線回折;	Elliott et al. (1961)	KCN	粉末法、高温相	11
	Sequeira (1965)	KCN	粉末、高温相	12
	Atoji et al. (1971)	KCN	粉末、高温相	13
	Rowe et al. (1973)	NaCN、KCN	単結晶、高温相	14
	Decker et al. (1974)	KCN	粉末、高圧相	15
	Rowe et al. (1977)	KCN、NaCN	粉末、低温相	17
	Dultz et al. (1981)	KCN	粉末、高圧相	19
	Schrader et al. (1989)	NaCN、KCN	相転移	20
	比熱の測定;	Messer et al. (1941)	NaCN、KCN	相転移
Suga et al. (1965)		KCN	中間相 I'	22
Matsuo et al. (1968)		NaCN	相転移	23
誘電率の測定;	Gesi (1972)	KCN	相転移	24
	Julian et al. (1977)	NaCN、KCN	相転移	25
	Ortiz-Logez et al. (1988)	KCN	中間相 I'	26
	光散乱;	W. Dultz et al. (1978)	KCN	高圧相
Ortiz-Logez et al. (1988)		KCN、NaCN、RbCN	中間相 I'	26
超音波;	Haussühl (1973)	KCN	弾性定数	28、29
	Haussühl et al. (1977)		弾性定数	30
理論;	Matsubara et al. (1949)	KCN、NaCN	相転移	31
	Michel et al. (1977)	KCN	相転移	32、33
	Ohno et al. (1984)	KCN、NaCN、RbCN	相転移	34
	Ohno (1987)	KCN、NaCN、RbCN	相転移	35

## I-2 構造相転移と理論的背景

1930~1940年代、既に室温及び低温でのシアン化アルカリ化合物(KCN、NaCN、RbCN)の結晶構造の研究が X 線回折粉末法を用いて、それぞれ Bijvoet ら(1940)<sup>7)</sup>、Verweel ら(1938)<sup>6)</sup>、Lely ら(1942)<sup>8)</sup>によって行われた。これらの報告によると、



KCN と NaCN 結晶の中間相 I (斜方晶相 I) の結晶構造は等価であり、立方晶格子と図 I-1 に示す関係にある事が示された。即ち、相転移点以下で CN<sup>-</sup>イオンは C-N 結合方向を立方晶格子のほぼ [110]<sub>c</sub> 方向に揃え(その向きは定まらない)て配向する。この配向に伴って、立方晶格子は格子変形を受け、図 I-1 に示した a<sub>0</sub>, b<sub>0</sub>, c<sub>0</sub> ベクトルで作る斜方晶格子(中間相 I)が形成される。RbCN の低温構造もまた NaCl 型構造から導出される単斜晶構造と考えられているが、その詳細については明らかにされていない。その後、Rowe ら(1977)<sup>17), 18)</sup> は KCN, NaCN について中性子線回折実験を行い、それぞれ 83K と 172K 以下に CN<sup>-</sup>イオンの再配向によると考えられる超格子反射を観測し、CN<sup>-</sup>イオンの反強誘電的な秩序配向した結晶構造(低温相、空間群; Pmm)が存在することを明らかにした。この実験は Suga ら(1965)<sup>22)</sup> と Matsuo ら(1968)<sup>23)</sup> による KCN と NaCN 結晶に対する比熱の測定結果に基づいて行われていて、彼らの結晶構造のモデルを実証するものであった。報告されているシアン化アルカリ化合物の各相の結晶データ(空間群、格子定数、Z の値)と相転移温度をまとめると表 I-2 になる。

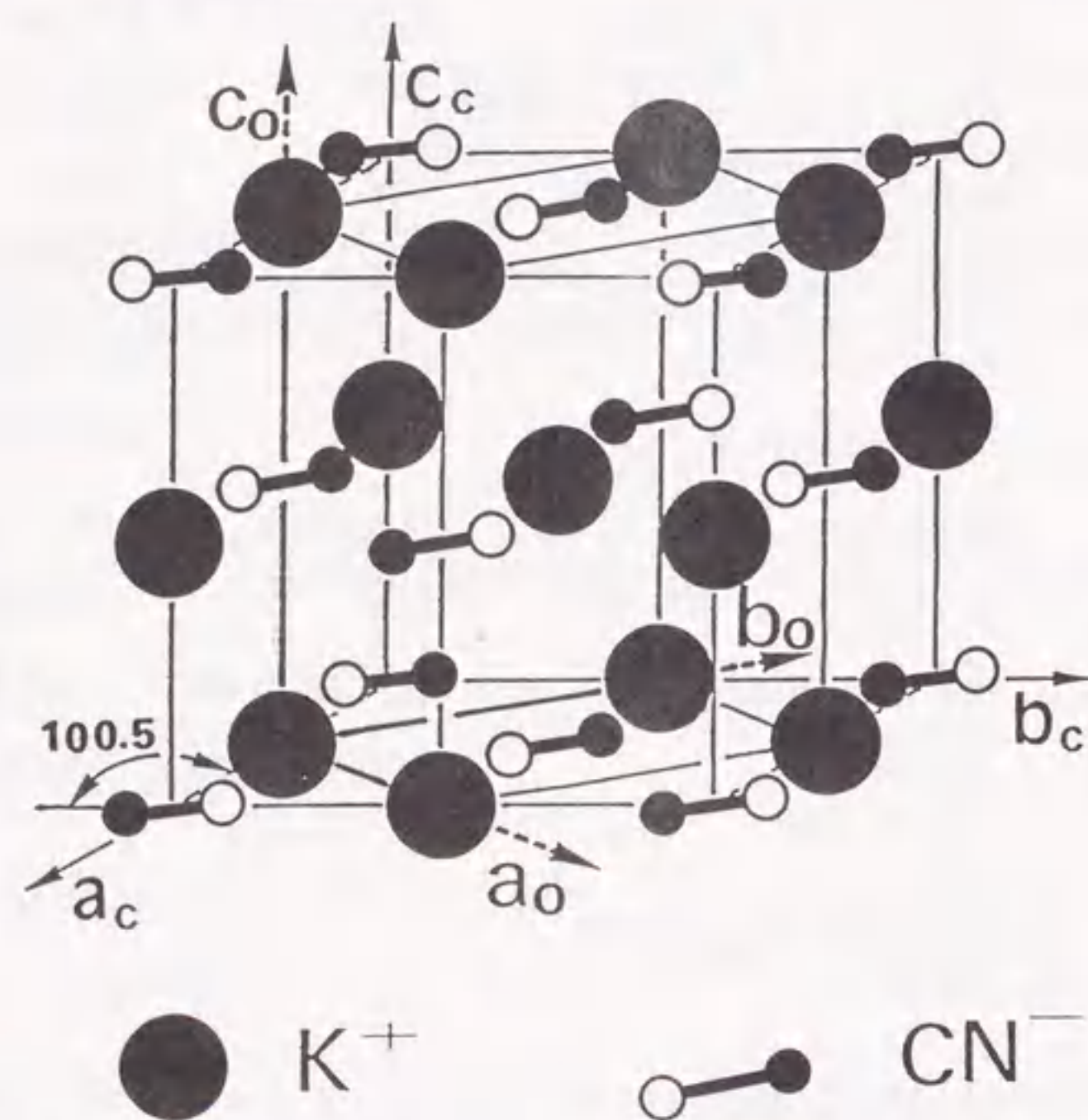


図 I-1 KCN 結晶の斜方晶相 I の結晶構造。斜方晶格子の主軸 a<sub>0</sub>, b<sub>0</sub>, c<sub>0</sub> と立方晶格子の主軸 a<sub>c</sub>, b<sub>c</sub>, c<sub>c</sub> との関係が示されている。

表 I-2 シアン化アルカリ化合物の立方晶相と低温相の結晶データ

化合物	結晶系	相転移温度(K)	空間群	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	Z	文献 No.
KCN	立方晶		Fm3m	6.42				4	7
		↓ (T <sub>1</sub> ) 168							
	斜方晶 I		Immm	4.22	5.07	6.13		2	7
		↓ (T <sub>2</sub> ) 83							
斜方晶 II			Pmm	4.192	5.257	6.083		2	20
NaCN	立方晶		Fm3m	5.87				4	6
		↓ (T <sub>1</sub> ) 288							
	斜方晶 I		Immm	3.74	4.71	5.61		2	6
	↓ (T <sub>2</sub> ) 172								
斜方晶 II			Pmm	3.662	4.830	5.447		2	20
RbCN	立方晶		Fm3m	6.834				4	8
		↓ (T <sub>1</sub> ) 132							
	単斜晶		?	4.77	4.87	6.66	94.5°	2	8
			Aa	9.527	4.876	7.800	125.26°	4	42

NaCl や KCN 結晶の高温相(立方晶相)から中間相 I (斜方晶相 I) への相転移を理論的に扱った研究には Matsubara ら(1949)<sup>31)</sup>、Michel ら(1977)<sup>32) 33)</sup>、Ohno ら(1984)<sup>34)</sup> や Ohno(1987)<sup>35)</sup> によるものなどがある。

Matsubara らは Bijvoet ら(1935)<sup>7)</sup> が示した KCN 結晶の立方晶相から斜方晶相 I への相転移が CN<sup>-</sup>イオンの配向方向の変化によるものであるという説明や、Messer ら(1941)<sup>21)</sup> の比熱の実験結果をもとに、立方晶相と斜方晶相 I の格子エネルギーの計算を行い転移温度を求めた。さらに、彼らは両相の CN<sup>-</sup>イオンの回転を束縛するポテンシャル障壁を計算し、CN<sup>-</sup>イオンが立方晶相で約 1.4 Kcal. mol<sup>-1</sup> の大きさの障壁で回転を束縛されていることを示した。この結果は立方晶相で CN<sup>-</sup>イオンが R ln 8 (R は気体定数) の向きに関するエントロピーをもつことを示していて、後に Suga ら(1965)<sup>22)</sup> が比熱の測定で求めたエントロピーと一致した。このことは、立方晶相の結晶構造で、CN<sup>-</sup>イオンが 8 つの <111><sub>c</sub> 方向を無秩序に最も高い確率で占



る構造であること Rowé ら(1973)<sup>14)</sup> の中性子線回折実験によっても確かめられた。Michel ら(1977)<sup>32)</sup> は Haussühl(1973)<sup>28)</sup> によって見いだされた KCN 結晶の 168 K での相転移に伴う弾性定数の異常や、縦波音響学的フォノンモード(TA) のソフト化を理論的に説明した。彼らは分子性結晶の分子配向にかかわった相転移を説明するため、分子の回転振動と並進振動の結合を考慮した微視的なハミルトニアンを導いた。これを CN<sup>-</sup>イオンのような非球状分子の分子間におこる配向の相互作用に適用して、この結合が KCN 結晶の立方晶相から斜方晶相 I への相転移における弾性定数のソフト化に重要な役割をしていることを示した。この理論から計算された弾性定数  $C_{11}$  と  $C_{44}$  の温度変化は Haussühl が行った超音波による測定結果をよく説明していた。

Ohno ら(1984)<sup>34)</sup> もまた KCN や NaCN 結晶の立方晶相から斜方晶相 I への相転移における弾性定数の異常を次のモデルで理論的な説明を与えた。彼らは CN<sup>-</sup>イオンの、 $\langle 111 \rangle_c$  や  $\langle 110 \rangle_c$  方向への回転の自由度と相互作用した弾性変形をモデルにこの相転移を説明した。すなわち、CN<sup>-</sup>イオンの取り得る回転状態によって、点群  $O_h$  の  $E_g$  と  $T_{2g}$  対称の歪み  $\{e_u, e_v\}$  と  $\{e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}\}$  が非線形的に結合し、その結果として相転移を説明した。その後、Ohno(1987)<sup>35)</sup> はこの理論に  $\langle 100 \rangle_c$  方向への回転の自由度をも加えて相転移に於ける可能な弾性変形を導いた。

このように、as-grown KCN 結晶の最初の冷却過程で起きる相転移“立方晶相→斜方晶相 I” (この過程を本論文では(A)過程と呼ぶ)を理論的に扱い、実験結果を説明した研究は多く見られる。しかし、温度履歴後の結晶に出現する“立方晶相→中間相 I'→斜方晶相 I”の相転移過程(この過程を(B)と記述する)を理論的に考察した研究はない。これは、§ I-4 と § I-6 で詳しく説明するが、(B)の過程に現れる中間相 I' の結晶構造に関する研究が不完全で、回折実験と物性測定との間の研究結果に一致がないためであると考えられる。

### I-3 高温相(立方晶相)の結晶構造

KCN、NaCN や RbCN 結晶などの立方晶相の NaCl 型結晶構造において、非常に興味をもたれた問題は、結晶を構成する直線状 CN<sup>-</sup>イオンが立方晶構造の対称性を満足するために、どのような状態にあるのかを明らかにする所にあった。この研究はその後、X線回折のみならず中性子線回折を取り入れて行われていて、さらに詳細な結晶構造解析を目的として、単結晶による解析が行われるようになった。

Bijvoet ら(1940)<sup>7)</sup> は単に CN<sup>-</sup>イオンが自由回転をして球対称に分布していると考えて NaCl 型結晶構造の説明を試みるに止まっていた。Siegle(1949)<sup>9)</sup> は CN<sup>-</sup>イオンの自由回転モデルの外に、以下に示す無秩序配向モデルを考え、この2つのモデルを NaCN 結晶に適用し、X線粉末写真の強度との比較からその決定を試みた。

(i) 自由回転モデル; CN<sup>-</sup>イオンがその重心の回りを自由回転するとした場合の結晶構造因子は

$$F = 4[f_{Na} \pm (f_C + f_N) \sin 2\pi hR / 2\pi hR]$$

(ii) 無秩序配向モデル; CN<sup>-</sup>イオンがその重心を格子点におき、立方格子の8つの  $\langle 111 \rangle_c$  方向を無秩序に占めているモデルで、この場合の結晶構造因子は

$$F = 4[f_{Na} \pm (f_C + f_N) \{ \cos 2\pi hR / \sqrt{3} a \\ \times \cos 2\pi kR / \sqrt{3} a \times \cos 2\pi lR / \sqrt{3} a \}]$$

と表される。ここで  $2R$  は C-N 間距離、 $a$  は格子定数、 $h k l$  はミラー指数で  $\theta$  は  $2\sin\theta/\lambda$  を表す。しかし、多結晶を用いた粉末 X 線回折法であったために、この実験から両モデルを実証することはできなかった。

Elliott ら(1961)<sup>11)</sup> は X 線回折では C と N 原子に対する X 線散乱因子がほぼ等しいためこの2つのモデルのいずれかを決定することはできないと考え、KCN の結晶構造解析に中性子線回折を利用することを考えた。これは中性子線に対する C と N 原子の散乱因子が各々 5.51 と 11.4 で、中性子線回折の回折強度は CN<sup>-</sup>イオンの配向方向に大変敏感であると考えられるためである。その結果、彼は CN<sup>-</sup>イオンの自由回転モデルが有力であることを示した。その後、同様な実験が Sequeira(1965)<sup>12)</sup> や Atoji ら(1971)<sup>13)</sup> により KCN 粉末試料を用いた中性子線回折で研究された。

Sequeira は両モデルに温度因子を取り入れて構造因子を計算し、測定した回折強度との比較から後者の無秩序配向モデルが有力である結果を得た。この点を明確



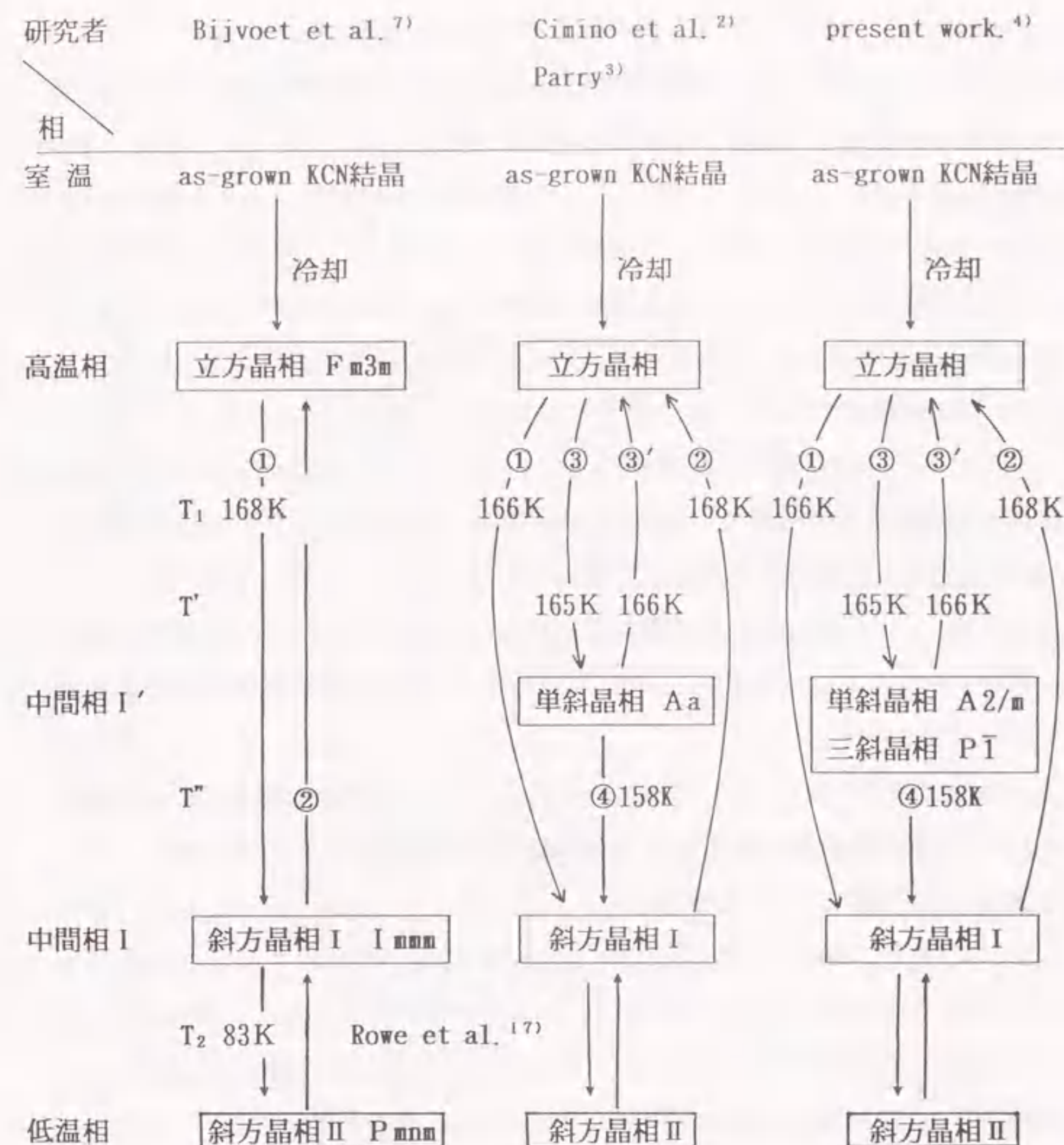
にしたのはPriceら(1972)<sup>36)</sup>やRoweら(1973)<sup>14)</sup>で、彼らはKCNやNaCNの単結晶を用いた中性子線回折実験を行い、得られたデータから、 $h^2+k^2+l^2$ が等しく $hkl$ が異なる反射について構造因子を調べ、その値が異なっていることを見いだした。すなわち、CN<sup>-</sup>イオンの自由回転モデルでは $h^2+k^2+l^2$ が等しければ $hkl$ が異なっても構造因子は等しい値をもつに対し、無秩序配向モデルでは $hkl$ が異なれば異なる構造因子をもつ。このことから、立方晶相ではCN<sup>-</sup>イオンが無秩序に配向した構造であると結論している。さらに、Roweら<sup>14)</sup>は種々の無秩序配向モデルを考え構造因子を計算する事により、KCNではCN<sup>-</sup>イオンが8つの $\langle 111 \rangle_c$ 方向を、NaCNでは6つの $\langle 100 \rangle_c$ 方向を無秩序に最も高い確率で占める構造であることを確かめている。その後、Yamamoto(1981)<sup>10)</sup>はNaCN単結晶を用いたX線回折実験を行いRoweらの結論を確かめている。

RbCNの立方晶構造はErhardtら(1983)<sup>37)</sup>により行われていて、CN<sup>-</sup>イオンがKCN結晶の場合と同様、8つの $\langle 111 \rangle_c$ 方向に最も高い確率で無秩序に配向した構造であると報告している。

#### I-4 中間相I'の発見

Ciminoら(1959)<sup>2)</sup>は、KCN単結晶を用い、X線回折(ラウエ法と振動写真法)で低温相の結晶構造の研究を初めて行った。彼らはas-grown結晶を冷却していくと166K( $T_1$ )以下で立方晶構造の反射が複雑に分裂する事を観察し、低温相の出現を確認すると共に、この分裂する反射はBijvoetら(1940)<sup>7)</sup>の示した斜方晶格子とその多分域構造を考えることで説明できることを示した。さらにこの報告で、結晶に図I-2に示す、斜方晶相Iにある結晶を立方晶相に戻し再び冷却する、温度履歴を与えると、その冷却過程の $T'=165K$ から $T''=158K$ の領域に、立方晶相の反射指数 $hkl$ に0.5加えた $h+0.5k+0.5l+0.5$ と指数付けできる超格子反射が観察できることを見だし、この温度領域に新たな結晶相(中間相I'と呼ぶ)が存在することを示唆した。中間相I'の存在は、その後Sugaら(1965)<sup>22)</sup>による比熱の測定や、Ortiz-lopezら(1988)<sup>26)</sup>の光散乱及び誘電率の測定によっても確認されている。

中間相I'は温度履歴を幾度繰り返しても出現するが、結晶の最初の冷却過程及び、斜方晶相Iからの温度上昇過程には出現しない、いわゆる'記憶効果'をもっている。Ciminoら<sup>2)</sup>は中間相I'が温度履歴を繰り返す事によって出現している所から、こ



図I-2 Ciminoら<sup>2)</sup>が示した温度履歴: 参考のためにBijvoet et al.と本研究の結果を示す。結晶を冷却していくと $T_1$ で立方晶相-①→斜方晶相Iに、さらに $T_2$ で斜方晶相Iに相転移する過程が(A)である。次に、斜方晶相I-②→立方晶相に戻し室温へ戻すことなく再び冷却すると、その冷却過程③に中間相I'が出現する。この相転移過程が(B)である。その温度領域は165K-158Kである。このとき、158Kは中間相I'-④→斜方晶相Iへの相転移点である。

の相は低温相での多分域構造を原因として発生する歪みによって安定化されたものであろうと説明している。中間相I'の結晶構造はParry(1962)<sup>3)</sup>、多分域構造の



解析は Cimino ら(1961)<sup>38)</sup> や Parry(1962)<sup>39)</sup> によって行われている。

Parry(1962)<sup>3)</sup> は中間相 I' の振動写真に現れる分裂した反射と超格子反射を、図 I-3 に示す単斜晶格子の逆格子により指数付けできるとし、空間群から決まる結晶構造の対称性、結晶格子のサイズ、 $K^+$  イオンや  $CN^-$  イオンのイオン半径を参考に  $CN^-$  イオンの配向方向を推定し、次のような結晶構造を提案した。彼が示した単斜晶格子と、その結晶構造の  $b_M$ -面への投影図をそれぞれ図 I-4(a) と 図 I-4(b) に示す。この結晶構造は空間群 Aa で、格子定数  $a_M=8.97$ 、 $b_M=4.53$ 、 $c_M=7.47 \text{ \AA}$ 、 $\beta=122^\circ 19'$  で、 $Z=4$  の単斜晶構造である。この構造において、 $CN^-$  イオンは立方晶格子のほぼ  $[111]_c$  方向に対応する  $[302]_M$  方向に配向していて、対称中心がない所から、結晶構造はその向きも決まった極性構造であ事が分かる。この構造モデルが現在まで中間相 I' の結晶構造として受け入れられて来たものである。しかし、求められている結晶構造は、§ I-6 の“物性からの相転移の研究”で説明するように、比熱や誘電率などの測定から予想されるものと一致しておらず、この相の結晶構造の見直しの必要性が指摘されている。

一方、KCN結晶の高圧相(C-相)、 $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$  ( $x>0.6$ )の混晶系、RbCN の低温相に中間相 I' の結晶構造と等価と推測される結晶構造が見いだされている。これらの結晶構造は、中間相 I' の結晶構造をモデルに中性子線回折を用いて、それぞれ Dultz ら(1981)<sup>19)</sup>、Rowe ら(1983)<sup>40)</sup>、Rowe ら(1984)<sup>41)</sup> により解析が行われている。しかしこの場合も、求められている結晶構造は対称中心がない極性構造となっていて、それぞれの物質の物性測定から予想されている結果と一致がとれていないのが現状で、ここでも中間相 I' の結晶構造の再検討が指摘されている。

本研究の目的は温度履歴後の“立方晶相→中間相 I'→斜方晶相 I”の相転移過程に出現する興味ある中間相 I' の結晶構造を X線回折を用いて明らかにすること、及び as-grown結晶の相転移過程の観察を加えて、中間相 I' の出現する機構を解明する所にある。

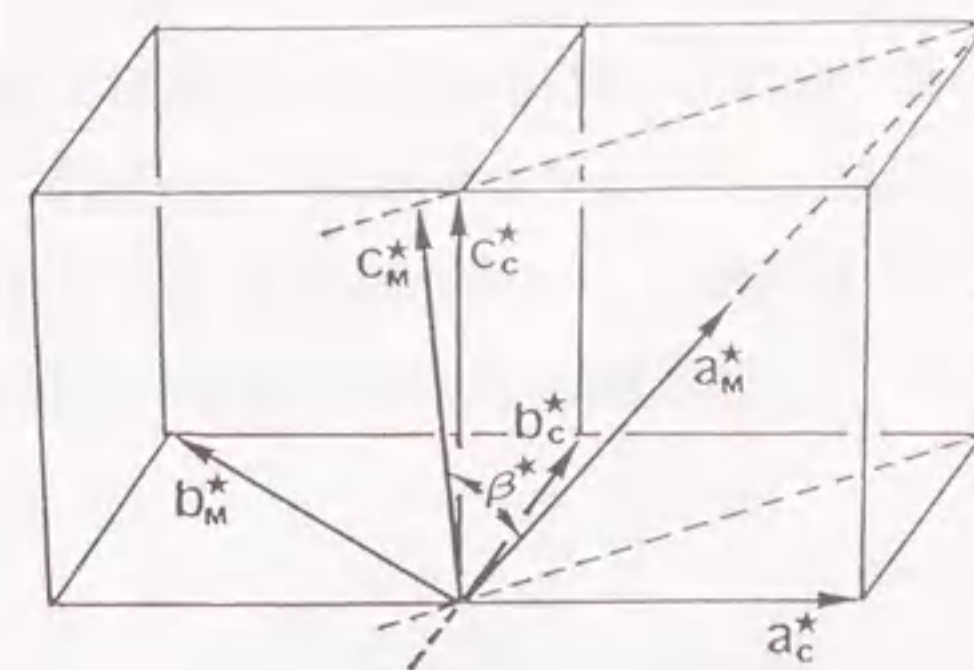


図 I-3 Parry が示した中間相 I' の単斜晶逆格子  
(G. S. Parry; Acta Crystallogra., 15(1962)601)

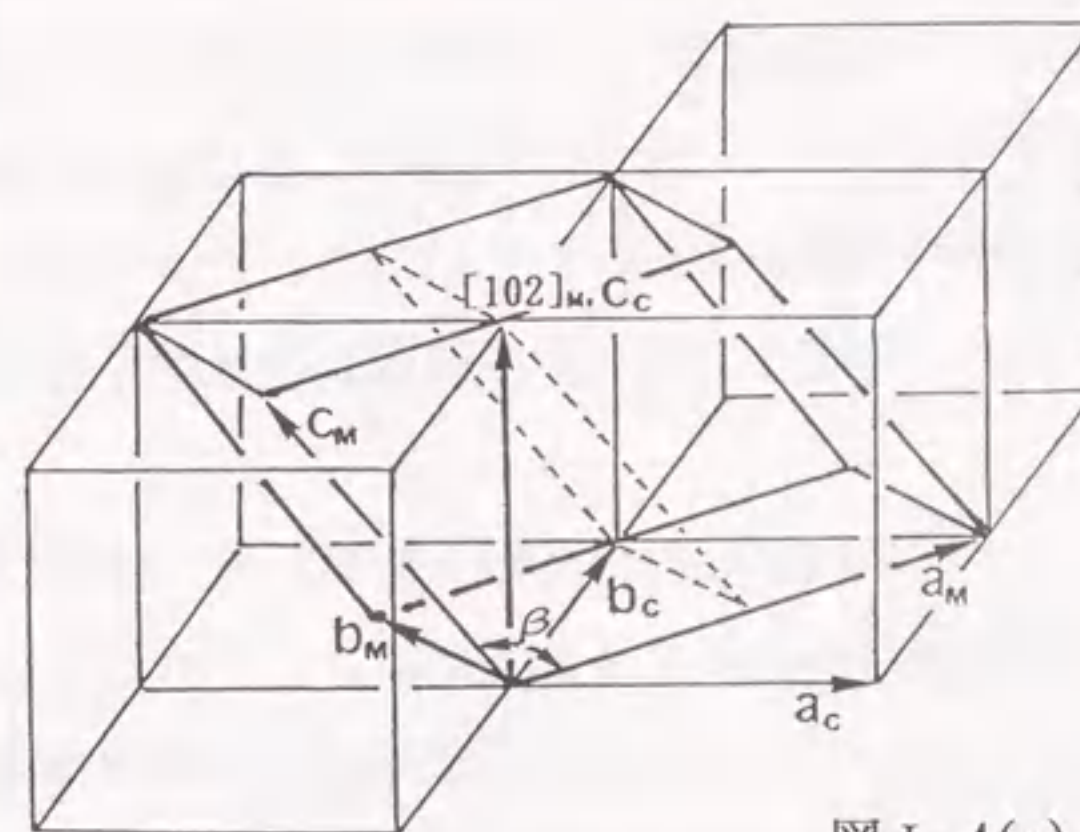


図 I-4(a) 図 I-3 から得た単斜晶格子

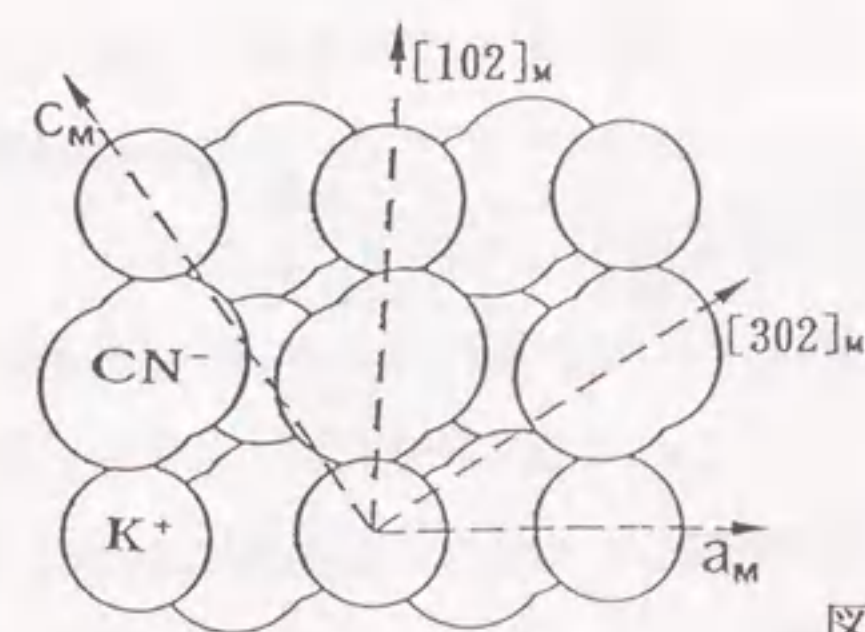


図 I-4(b) Parry が示した単斜晶相の  
結晶構造の  $b_M$ -面への投影図



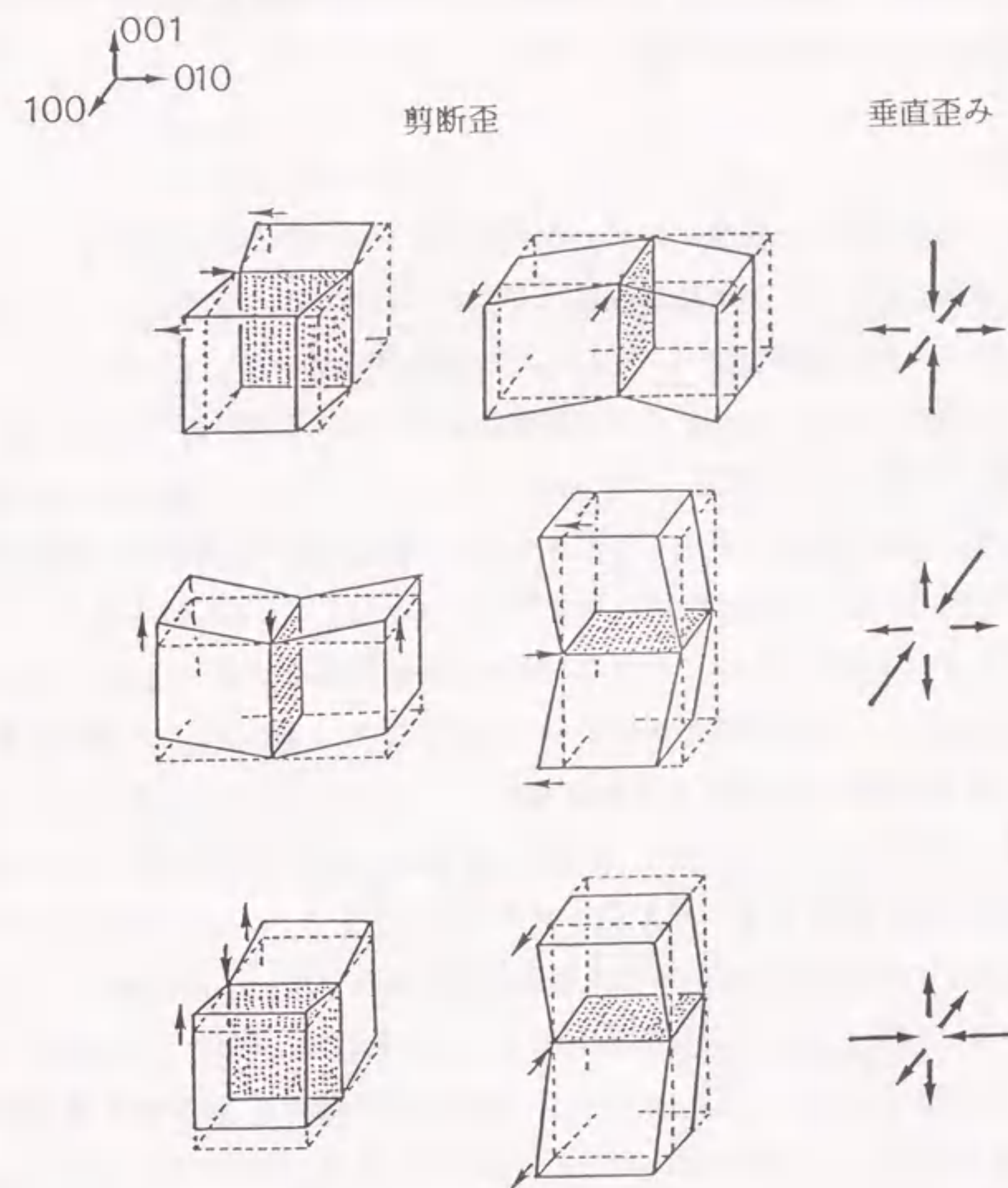
### I-5 分域構造

KCN結晶の構造相転移を回折実験で研究するとき、これを妨げるものとして双晶構造の発生がある。双晶結晶からの回折図形には、各分域からの反射が複雑に重なっている。本研究において、プリセッション法を用いる事により、各分域からの反射の重なりを正確に解析し、“立方晶相→中間相I'→斜方晶相I”の相転移過程を結晶構造の変化から研究する事ができた。ここで、KCN結晶の転移双晶の従来の研究について述べる。

転移双晶による分域構造は誘電体の強誘電相によく見られるもので、分域構造をとるほうが自由エネルギーを低くすることができるためと考えられている。KCN結晶の多分域構造の結晶学的な説明は、Ciminoら(1961)<sup>38)</sup>やParry(1962)<sup>39)</sup>によって、立方晶相から斜方晶相Iへの相転移に於ける対称性の変化に着目し、群論を用いてなされている。その結果によると、斜方晶相Iの双晶構造は圧縮歪みの方向が等しく、剪断歪みの方向が互いに反対な2つの分域の鏡映双晶で、また結晶には図I-5に示す{100}c面を双晶面とした6組の双晶が形成されていることを明らかにしている。したがって、結晶にはCN<sup>-</sup>イオンの向きの異なる12種類の分域が形成されている事になる。

Durandら(1980)<sup>42)</sup>はKCNとNaCN結晶の斜方晶相Iにおいて一軸応力を加えたラマン散乱の実験を行い、この分域が外力によって運動することを観察し、斜方晶相Iが強弾性相であると結論している。また、Gashら(1985)<sup>43)</sup>は偏光顕微鏡でKCN、NaCN、RbCN結晶の低温相の結晶表面に現れる組織から分域構造の観察を行い、分域の方位関係と大きさを見積もっている。Julianら(1980)<sup>44)</sup>やOrtiz-Lopezら(1988)<sup>26)</sup>は、相転移に伴って結晶が白濁する現象を光散乱を用いて研究し、相転移温度や分域の大きさを調べている。Gash(1983)<sup>45)</sup>はNaCN結晶の分域構造の発生を金属に於けるマルテンサイト相転移理論を適用して説明している。

KCN結晶の中間相I'の分域構造の解析はParry(1962)<sup>3)</sup>にり、結晶構造の対称性の変化に着目し、結晶学的に行われているが、これは誤った結晶データに基づいて行われている。この論文で明らかにした中間相I'の2つの結晶相の解析をもとに、この相の多分域構造を結晶学的に説明する。



図I-5 斜方晶相Iに発生する6組の双晶。2つの分域が{100}c面を双晶面として双晶して、したがって結晶は12の異なる方位の分域によって構成されている。



I-6 物性からの相転移の研究

KCN結晶の168Kの相転移がCN<sup>-</sup>イオンの回転状態の変化によるものであるという Bijvoet ら(1940)<sup>7)</sup>のX線回折実験の結果に刺激を受けて、物性測定からもこの相転移の機構が活発に研究されて来ている。次に、比熱、誘電率、超音波法による弾性定数の測定からこの相転移を研究した結果について述べる。

a) 比熱

Messer ら(1941)<sup>21)</sup>は比熱の温度変化の測定からこの相転移を研究している。彼らは伝熱型熱量計を用いて温度領域 100Kから 345Kで測定を行い、X線実験で見いだされていた相転移温度  $T_1$ (168K)に比熱異常を見いだしている。

Suga ら(1965)<sup>22)</sup>は Cimino ら<sup>2)</sup>が温度履歴を与えたKCN結晶の 165K ( $T'$ )近くに見いだした中間相 I'を比熱の測定によって研究している。彼らはメチールアルコール溶液からの蒸発法で育成した結晶を用い、低温用断熱型熱量計で温度範囲を 5Kから310Kに広げて定圧比熱の再測定を行っている。その結果を図 I-6 に示す。この図から Messer らが見いだした  $T_1=168K$ の比熱異常が確認できると共に、さらに83K ( $T_2$ )に新たな比熱異常が存在することが分かる。彼らはこの測定結果から  $T_1$ と  $T_2$ の比熱異常から推定される相転移のエントロピーの変化を求めている。その結果、それらが各々ほぼ  $R \ln 4$  と  $R \ln 2$  ( $R$ は気体定数)に等しい事を示し、低温相の結晶構造に対するCN<sup>-</sup>イオンの配向モデルを与えている。このモデルはその後 Rowe ら(1977)<sup>18)</sup>の中性子線回折による結晶構造解析によって確かめられた。さらに、彼らは、Cimino ら<sup>2)</sup>のX線回折実験で見いだされた、165( $T'$ )-158K ( $T''$ )の温度領域の中間相 I'を詳しく調べている。彼らの示差熱分析(DTA)や比熱の測定結果をそれぞれ 図 I-7 と 図 I-8 に示す。図 I-7 のDTA曲線を見ると、Cimino らと同じ温度履歴を与えたRUN6で、矢印で示した158Kの温度近くに幅広い吸熱ピークが見られ、中間相 I'が確認された。また、図 I-8 の比熱曲線から、立方晶相から中間相 I'への相転移温度は立方晶相から斜方晶相 Iへの温度168K ( $T_1$ )より低温側にずれて約165Kに現れていることが分かる。しかし、158Kでの比熱異常はこの曲線からは見る事はできない。彼らはこれらの測定結果から相転移のエントロピーの変化を求め、中間相 I'はCN<sup>-</sup>イオンが無秩序配向した結晶構造であると予想し、Parry<sup>3)</sup>が示した中間相 I'の結晶構造モデル、図 I-4、を疑った。

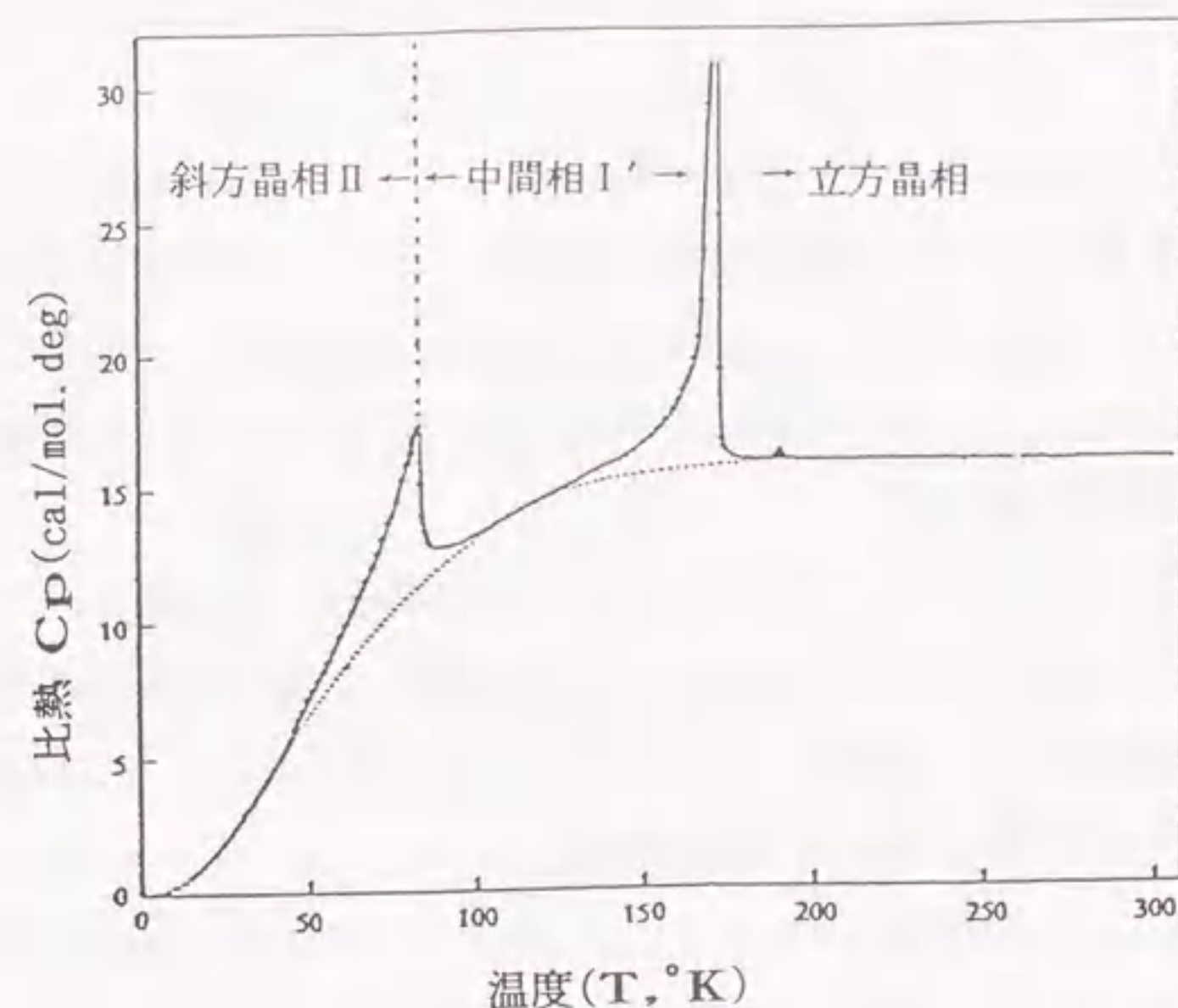


図 I-6 KCNの定圧比熱の温度依存性(Suga et al)<sup>22)</sup>

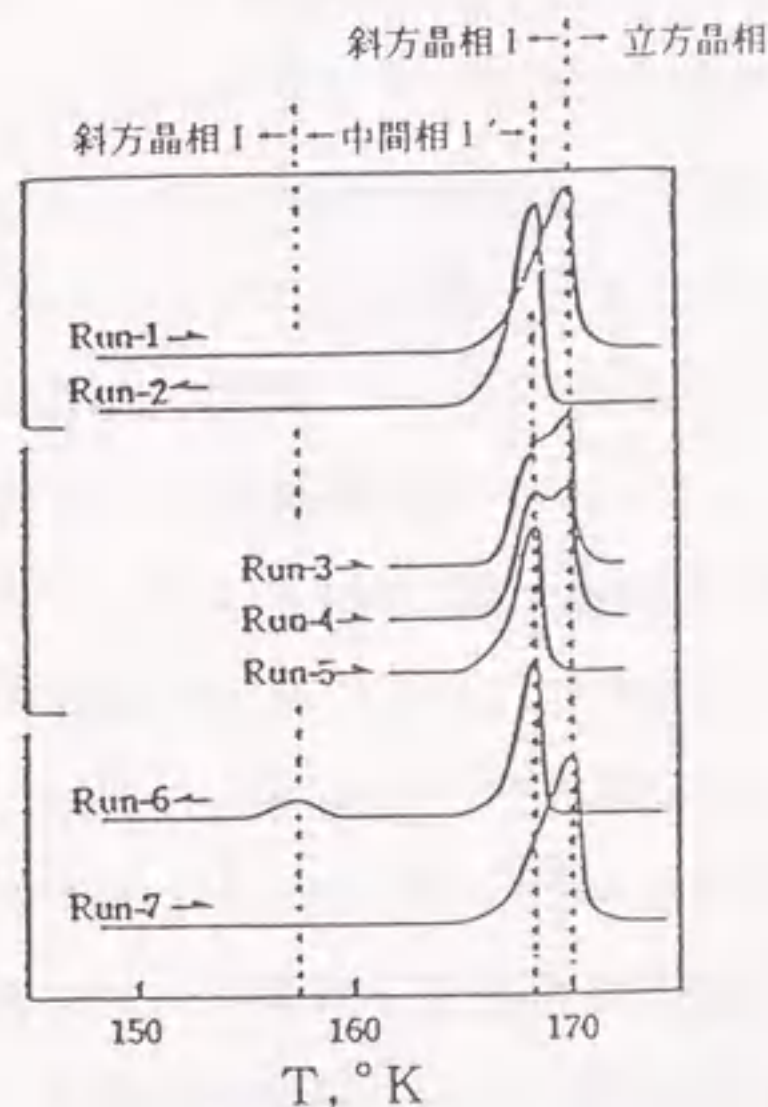


図 I-7 種々の温度履歴のもとでの KCN のDTA-曲線

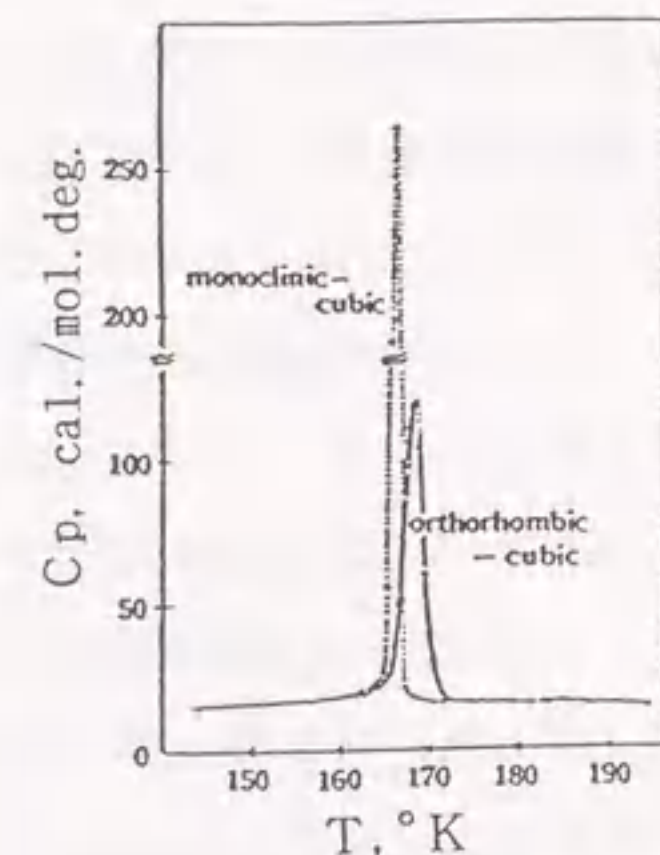


図 I-8 KCNの定圧比熱曲線。点線は温度履歴を与えた場合。



b) 誘電率

Gesi(1972)<sup>24)</sup>は Suga らによって見いだされたKCNの83K以下の最低温相が極性構造であるかどうかを誘電率の測定から研究した。彼はメチールアルコール溶液から育成したKCN結晶を用いて立方晶相の [100]<sub>c</sub> や [110]<sub>c</sub> 方向に沿った誘電率の温度変化を調べた。その結果、誘電率は相転移点168Kで約10%不連続に減少することを見いだした。しかし、この相転移温度と比熱の実験で見いだされていたT<sub>2</sub>(83K)の相転移点で、λ-型の誘電率の異常が見られない事から、低温相の結晶構造は非極性であることを予想した。

Jurian ら(1977)<sup>25)</sup>も誘電率の測定からKCN結晶の T<sub>1</sub>(168K)と T<sub>2</sub>(83K)の相転移を調べている。彼らは、Gesi が行った実験より測定温度の範囲を広げて、誘電率 ε' と誘電損失 ε'' を測定し、図 I-9 に示す結果を得た。T<sub>1</sub>での相転移に対する誘電率 ε' の不連続な減少は Gesiの結果と一致していた。しかし、この実験から、T<sub>2</sub>にも誘電率 ε' の不連続が存在すること、及びこの相転移には誘電損失 ε'' が伴うことを見いだした。このことは斜方晶相 II の結晶構造が極性をもっていることを示していて、比熱の測定から予想された結晶構造のモデル<sup>22)</sup>と合致していた。

Ortiz-Lopez ら(1988)<sup>26)</sup>は KCNの中間相 I' の誘電的性質を調べた。彼らは融液法で育成した単結晶を用いて、試料の温度履歴も考慮して誘電率の測定を行い図 I-10 に示す結果を得た。ここでも、試料の最初の冷却過程(1st cycle)に見られた相転移点T<sub>1</sub>(168K)での誘電率の異常は Gesi<sup>24)</sup>が得た結果と一致していた。一方、結晶に温度履歴を与えた 2nd cycle および 3rd cycle では、異常な誘電率の減少は166Kに見られるようになり、その減少は 1st cycle の冷却過程のものに比べて大きい。さらに 3rd cycle の冷却時で、約157Kから低温に向かうに従って徐々に誘電率が上昇している。3rd cycle の過程で、166Kと 157Kに現れた誘電率の異常は Cimino らがX線実験で見いだした(B)の相転移過程「立方晶相→中間相 I'→斜方晶相 I'」に対応する相転移温度 165Kと158Kにはほぼ一致していた。彼らはこの結果から、(B)の過程の各相転移点での誘電率の異常を議論し、中間相 I' の結晶構造は極性をもたないと結論して、Parry<sup>3)</sup>がX線回折実験で示した結晶構造のモデル、図 I-4、に疑いをもった。

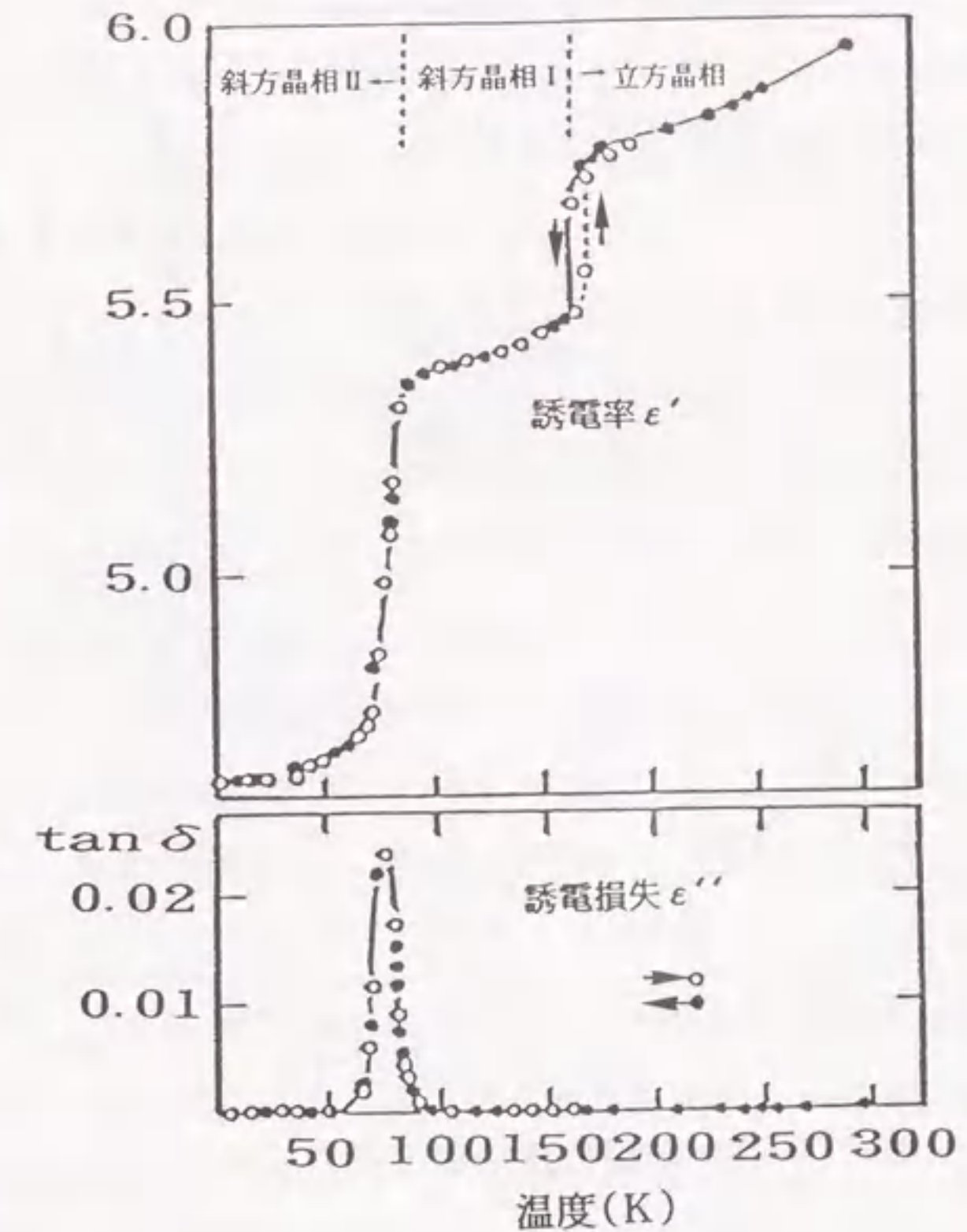


図 I-9 KCN 結晶の a)誘電率 ε' と b)誘電損失 ε'' の温度変化(Julian et al.)<sup>25)</sup>



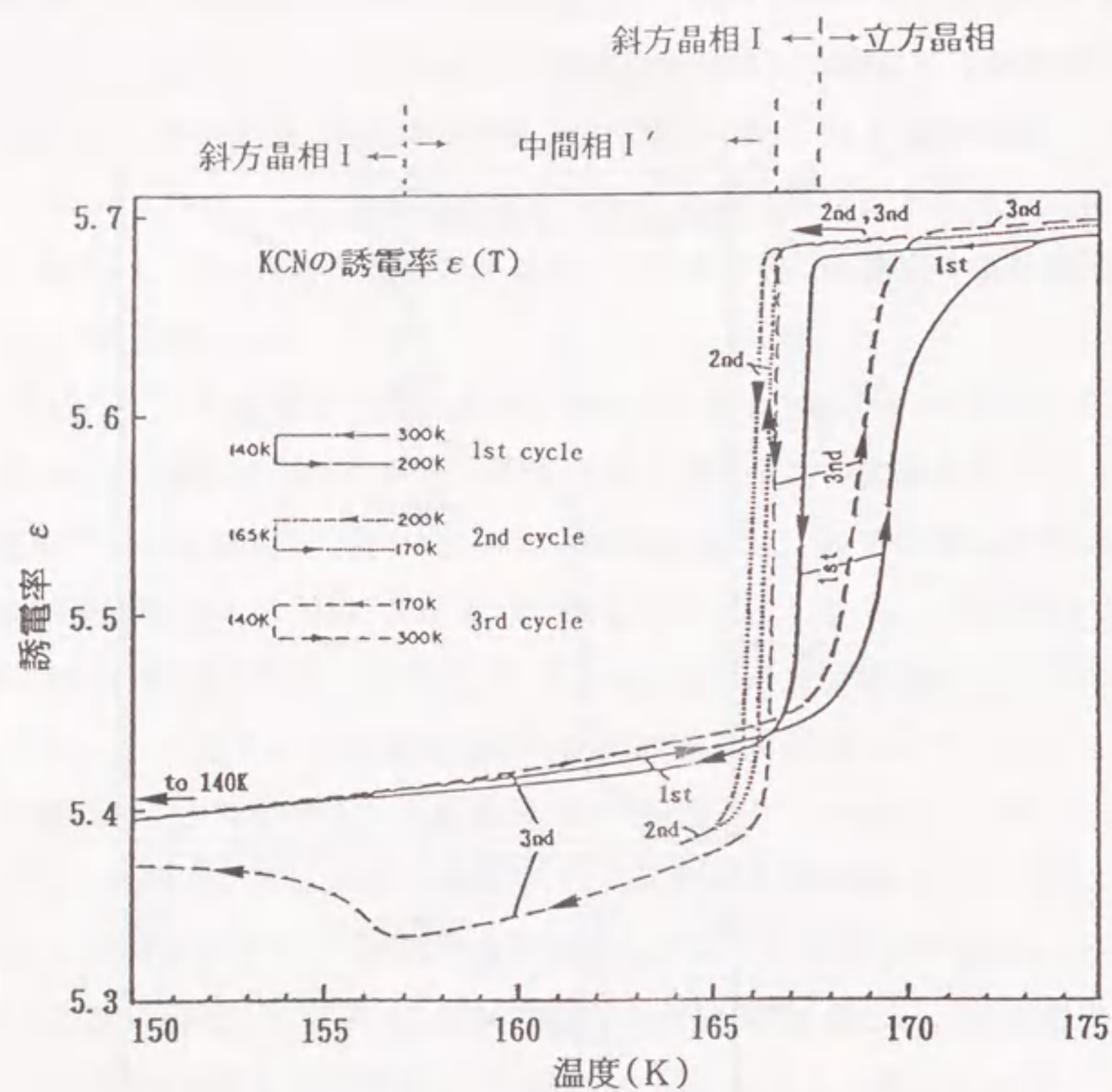


図 I-9 KCN 結晶の誘電率  $\epsilon$  の温度変化と温度履歴による変化(Ortiz-Lopez et al.)<sup>26)</sup>

### c) 超音波と中性子非弾性散乱

Haussühl(1973)<sup>28)</sup> は KCN の立方晶相の弾性定数を超音波法で 168 K から 473 K にわたって測定した。その結果、次のような熱弾性効果を見つけている。

- (i) すべての弾性波は広い温度領域にわたって、温度を上昇すると速度を増す。
- (ii) 弾性定数  $C_{11}$  と  $C_{44}$  (shear mode) は温度を下げると減少し、特に立方晶相から斜方晶相 I への相転移点  $T_1$  (168 K) に達すると  $C_{44}$  はゼロになる。

これらの結果から、立方晶相から斜方晶相 I への相転移は弾性定数  $C_{44}$  が相転移温度に近づくとソフト化するためと結論している。

Rowe ら(1978)<sup>46)</sup> は Haussühl が KCN 結晶の  $T_1$  相転移で見いだした弾性定数  $C_{44}$  のソフト化を確かめるために、 $[100]_c$  方向の縦波音響学的フォノン・モード(TA) を中性子非弾性散乱を用いて 169 K から 300 K の温度領域で測定している。その結果、相転移温度  $T_1$  に近づくと  $[100]_c$  方向の TA-フォノンがソフト化することを見つけ、Haussühl が弾性定数の測定から得た結果を確かめている。またこの結果から、彼らは  $T_1$  での立方晶相から斜方晶相 I への相転移が、温度の降下に伴う  $CN^-$  イオンの配向運動と、これと強く結合した  $C_{44}$  の減少とによって引き起こされていると説明している。 KCN 結晶の立方晶相から斜方晶相 I への相転移における弾性定数の異常、及び TA-フォノンのソフト化は § I-3 で述べたように、Michel ら<sup>32)</sup> や Ohno ら<sup>34)</sup> によって理論的に説明されている。一方、KCN 結晶の相転移過程(B) “立方晶相→中間相 I'→斜方晶相 I” の出現する機構を超音波や中性子非弾性散乱によって研究した報告はまだない。

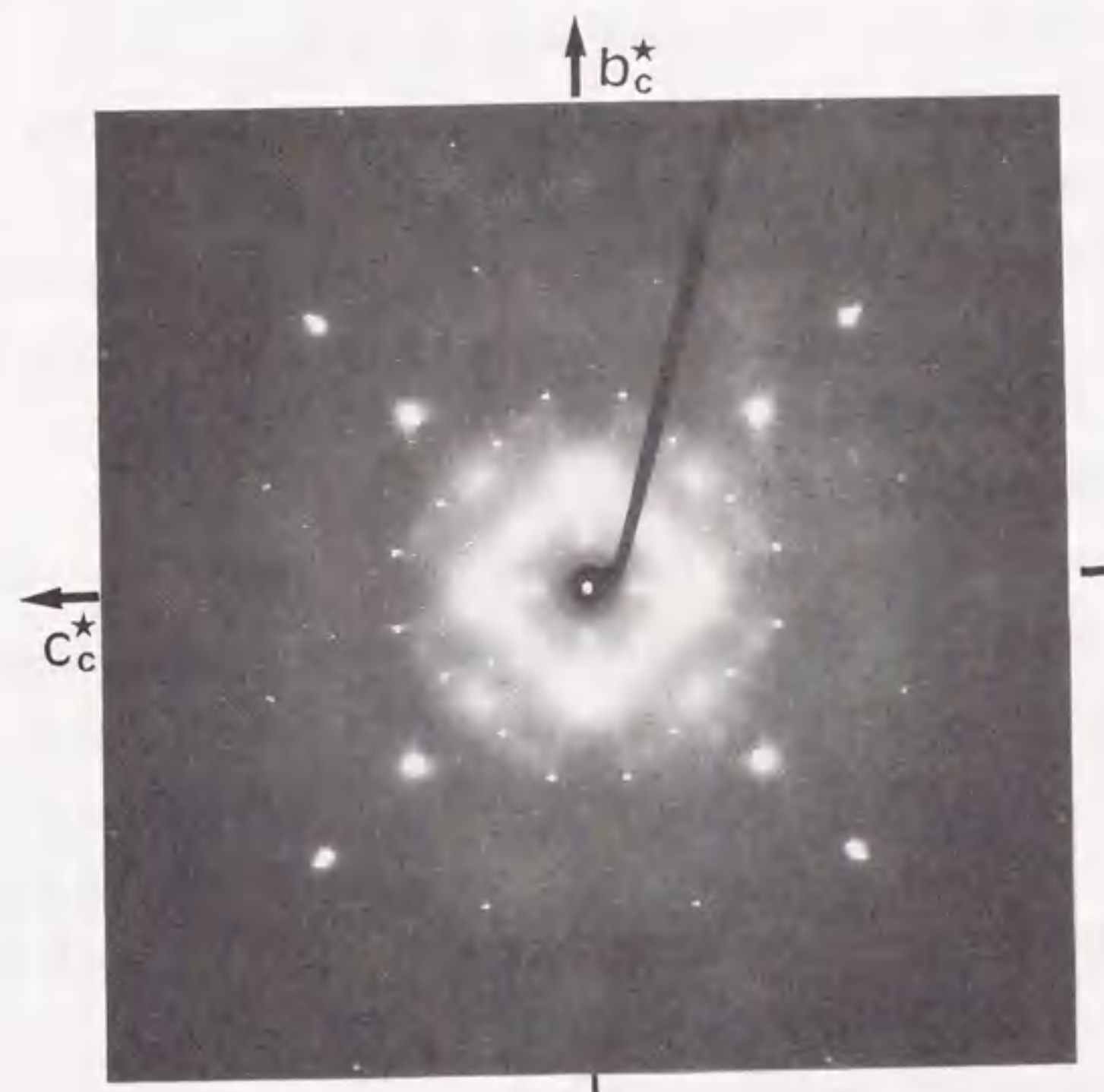


## § II X線回折実験

### II-1 KCN単結晶の育成

KCN結晶は化学的にも物理的にもアルカリハライドと類似な性質をもつイオン結晶である。そのためイオン性結晶の結晶育成でよく用いられる融液法と溶液法を用いて単結晶が作られている。シアン化アルカリ化合物の単結晶を融液から育成する方法は Hinks ら(1972)<sup>47)</sup>によって報告されている。彼らは、真空蒸留した後ゾーンメルティング法で精製したシアン化物を引き上げ法(Czochralski 法)を用いて単結晶の育成を行なっている。この方法で、大きさ約 $10\text{cm}^3$ の高純度の単結晶が作られている。これらの結晶は中性子非弾性散乱による相転移の研究(Rowe et al. (1975))<sup>48)</sup>、光散乱(Julian et al. (1980))<sup>44)</sup>、誘電率の測定(Ortiz-Lopez et al. (1988))<sup>26)</sup>などの研究に用いられた。一方、溶液からの単結晶育成法には温度を一定にしながら結晶を育成する蒸発法が用いられている。この方法では大きな単結晶は望めないが、一片 $0.5\sim 1\text{mm}$ の良質の結晶をうることができる。従って、この方法で作られた結晶はX線回折(Cimino et al.)<sup>2)</sup>、中性子線弾性散乱(Dultz et al. (1978))<sup>27)</sup>、熱測定(Suga et al. (1965))<sup>22)</sup>など小さな結晶で十分な研究に利用されてきた。

筆者はX線回折によってKCN結晶の相転移における結晶構造の変化を調べるため、蒸発法を用いて、次のような手順で単結晶の育成を行った。このとき、Cimino ら(1959)<sup>2)</sup>や Suga ら(1965)<sup>22)</sup>の報告を参考にした。まず、純度96%のKCN粉末試薬(半井化学薬品株式会社製)約5gを30ccのメチルアルコールに溶かし不溶物を濾過した。この溶液をシャーレに移し、それをデシケーター内に放置し、室温( $24^\circ\text{C}$ )で蒸発法によりKCN結晶を得た。ただし、デシケーター内には吸湿、吸アルコール剤としてシリカゲルとKOHペレットが入れている。このKCN結晶を再びメチルアルコールに溶かし、濾過した後、最初と同様な方法で再びKCN単結晶を育成した。透明で、一辺 $0.5\sim 1.0\text{mm}$ の立方体の単結晶が7~10日で育成した。KCN結晶は一般に吸湿性が強いので、乾燥剤として五酸化リンとシリカゲルを併用したグローブボックスの中でガラス毛細管の最先端に固定、封入してX線回折実験の試料とした。このとき、結晶のサイズは一片約 $0.5\text{mm}$ のものを選んだ。実験中、毛細管の中で試料が移動しないようにガラスファイバーを詰め込んだ。図II-1は得られたKCN



図II-1 as-grown KCN結晶の室温でのラウエ写真。X線は $[100]^*$ 軸に平行に入射している。X線源はZr-フィルター Mo  $K\alpha$ 、加速電圧50kV、管電流150mA。露出時間1時間。



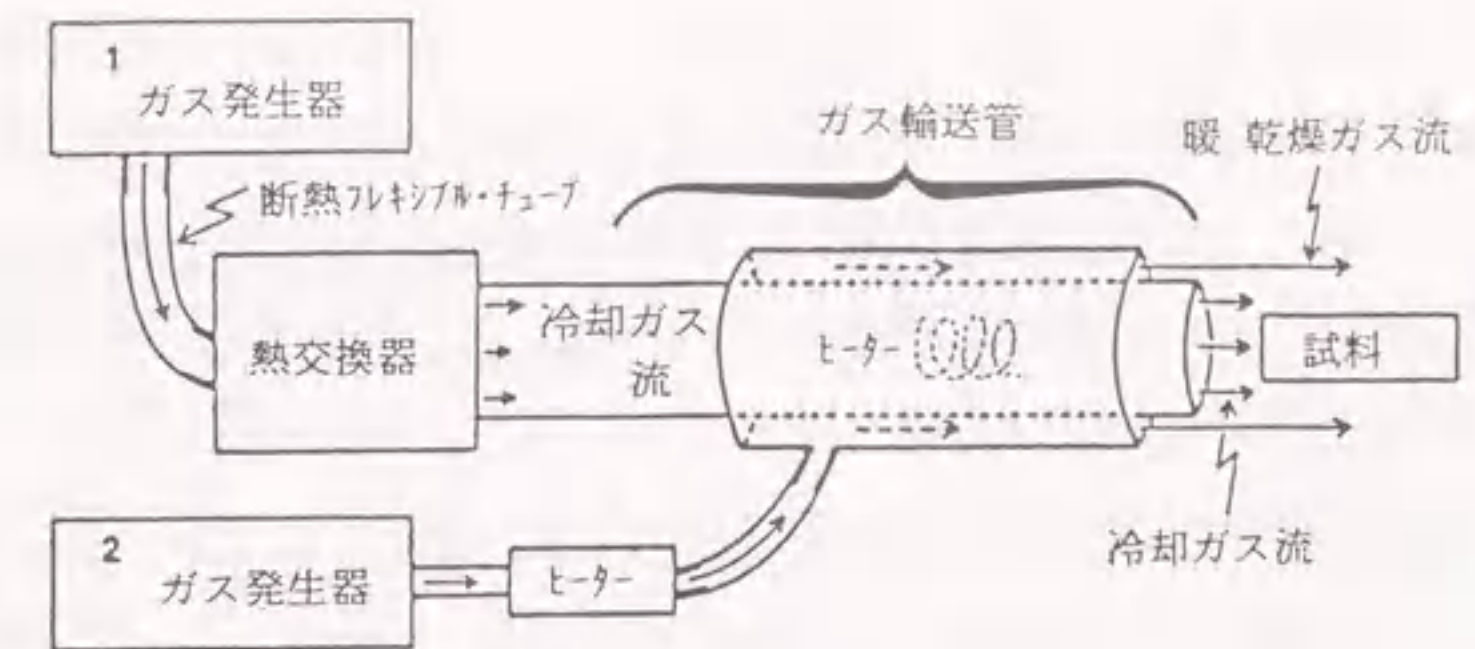
単結晶のLaue写真である。写真には熱振動による散漫散乱が強く見られるが、 $[010]^*$ や $[001]^*$ 軸に対するラウエ斑点の対称性や、各ラウエ斑点に広がりや伸びが見られないことから、X線回折実験に適した良質の単結晶が得られていると言える。また、この結晶の相転移温度や温度履歴による中間相1'の出現、及びその温度領域は過去と報告と一致していた。

## II-2 低温X線回折実験装置

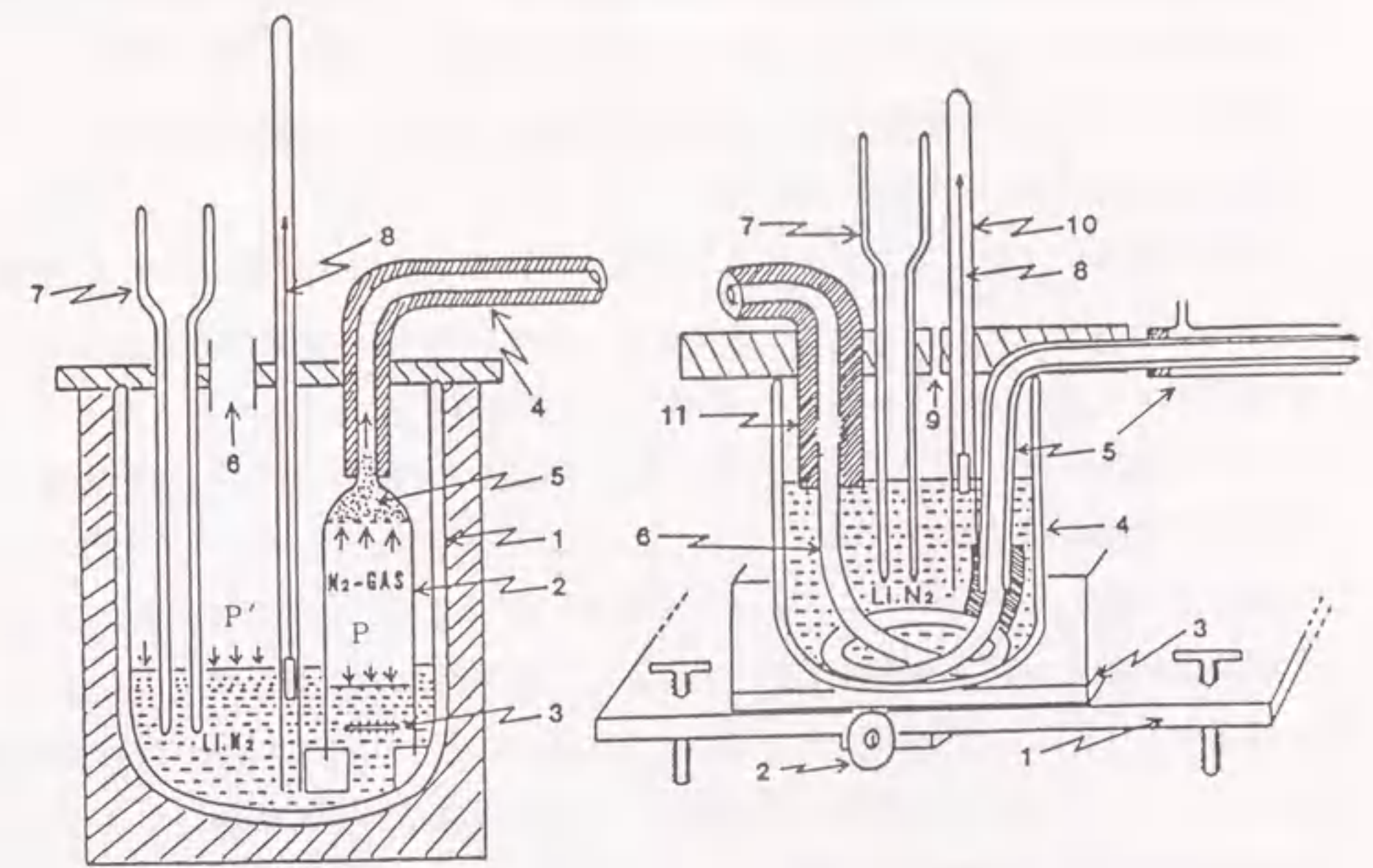
試料の温度変化をX線的に調べるための試料低温装置は結晶の構造相転移の研究や、熱振動の小さい条件下での電子密度分布の精密な解析に利用されるので、固体物理の研究でますます重要な装置になっている。低温を得るには冷却ガスを吹き付ける方法と熱伝導による方法があり、その技術は多くの文献で紹介されている。<sup>49)</sup><sup>50)</sup> 前者は逆格子空間を広く調べることができることから、大部分の装置でこの方法が取り入れられているが、温度の制御や試料に凝結する霜に対して配慮が不十分である。低温X線実験を目的とした市販の装置の紹介は木戸ら(1980)<sup>50)</sup>によって日本結晶学会誌にまとめられている。

今回、我々はKCN結晶の相転移に伴う結晶構造の変化を調べるため、ガス吹き付け法による低温装置を製作した。構造相転移の研究では一般に相転移温度近くでのX線回折像の変化を詳細に追究できること、またKCN結晶のように、結晶に温度履歴を与えて研究を行わなくてはならない物質に対しては、温度を安定に保つ工夫の外に、 $\pm 0.5^\circ\text{K}$ 以内の精度で容易に温度操作ができるようにしておく必要がある。ここで示す試料低温装置は、液体窒素の寒剤で冷却した窒素ガスを試料に吹き付ける、いわゆる「冷却ガス吹き付け法」の原理を利用し、プリセッションカメラ用に製作したものである。簡便な方法で上述の条件を満たす装置を製作することができた。<sup>51)</sup>

装置は、図II-2に示すように、2つの窒素ガス発生器とガス冷却部の独立した系で組み立てられている。各々の内部構造を図II-3(a)と図II-3(b)に示す。ガス発生器1で発生した窒素ガスは熱交換器で液体窒素温度近くの一定の温度に冷却された後、ガス輸送管内のヒーターで目的の温度に暖められノズル出口から試料結晶に噴射される。窒素ガス発生器1と同じ構造をもつガス発生器2は冷却ガスのまわりをエアー・カーテンするためのものである。ガス冷却部、図II-3(b)、はCu管でできた熱交換器6とガラス2重管で作った冷却ガス輸送管5からなり、これ



図II-2 低温装置の構成図



図II-3(a) ガス発生器

- 1) ガラス・ジュアー
- 2) ガス発生室
- 3) ヒーター
- 4) 断熱フレキシブルチューブ
- 5) フィルター
- 6) ガス抜き穴
- 7) 液体N<sub>2</sub> 補給 ジュアー管
- 8) フロート

図II-3(b) ガス冷却部

- 1) 台車
- 2) ダイヤル
- 3) 移動台
- 4) ガラス・ジュアー
- 5) ガス輸送管
- 6) 熱交換器
- 7) 液体N<sub>2</sub> 補給ジュアー管
- 8) フロート
- 9) ガス抜き穴
- 10) ガラス管
- 11) 断熱フレキシブルチューブ



らを液体窒素を満たしたジュア-4 内で接続してある。冷却ガス輸送管 5 の内部には、図 II-4 に示したように、ヒーターと熱電対がセットされている。

低温 X 線実験で最も困難な問題は長時間試料温度を一定に保つこと、および、実験中試料上に凝結する霜を防ぐことである。また、図 I-2 に示した温度履歴に従って X 線回折実験を行うには、一旦温度を下げたらその状態で連続的に測定が行わなければならない。長時間試料温度を一定に保つための温度制御は冷却ガス流量や冷却ガス加熱ヒーターの電圧を調節して行われるものが多いが、ここでは窒素ガスの流量とその温度を次に示す方法で制御した。

試料冷却用窒素ガスはガス発生器 図 II-3(a) のガス発生室 2 内のヒーター 3 に定電圧、電流を流し液体窒素を気化して作る。このとき、一定流量の  $N_2$  ガスを作るために、ガス発生器のガス発生室 2 内の液体窒素表面にかかる圧力  $P$  とガス室外の表面にかかる圧力  $P'$  の差を一定にすることが必要である。このため、 $P'$  が常に大気圧と等しく保たれるように、ガス発生器 2 の上部に約 25mm  $\phi$  のガス抜き穴 6 を設けた。このようにして得た一定流量の窒素ガス流は、一旦図 II-3(b) の熱交換器 6 で液体窒素温度近くの一定温度に冷却した後、ガス輸送管内のヒーターで目的の温度に暖め、一定温度のガス流にした。

低温実験時に試料に付着する霜の原因は大気中の水蒸気や炭酸ガス及び、冷却ガス中に含まれる氷片やドライアイスによるものがある。前者は通常行われているようにノズル出口近くを暖かい、乾燥した窒素ガスを流してエアー・カーテンすることで解決した。後者について種々の方法を試みた結果、ガス発生器 図 II-3(a) の窒素ガス発生室 2 内の上部にガラスファイバーを詰めたフィルターを作り、これで窒素ガス中の氷片やドライアイス片を濾過し取り除くことで解決できた。

試料低温装置の温度特性は 図 II-4 に示した試料結晶の位置に鉄-コンスタタン熱電対をセットして測定した。冷却ガス輸送管のノズル出口近くの拡大図を図 II-5 に示す。市販の装置(理学電機製)では、実験中の試料温度の測定をノズル出口の冷却ガス流中に熱電対の先端をセットして測定している。このとき、外部より熱電対を伝わってくる熱を補正するため、あらかじめ試料位置で測定して作った温度補正曲線を使っている。この装置では、外部から熱電対を伝わってくる熱伝導の影響を防ぐため、ノズル出口 a に取り付けた鉄-コンスタタン熱電対は 図 II-5 のように一度ノズルの中でラセン状に数回巻いた後、その先端をノズル出口の中心

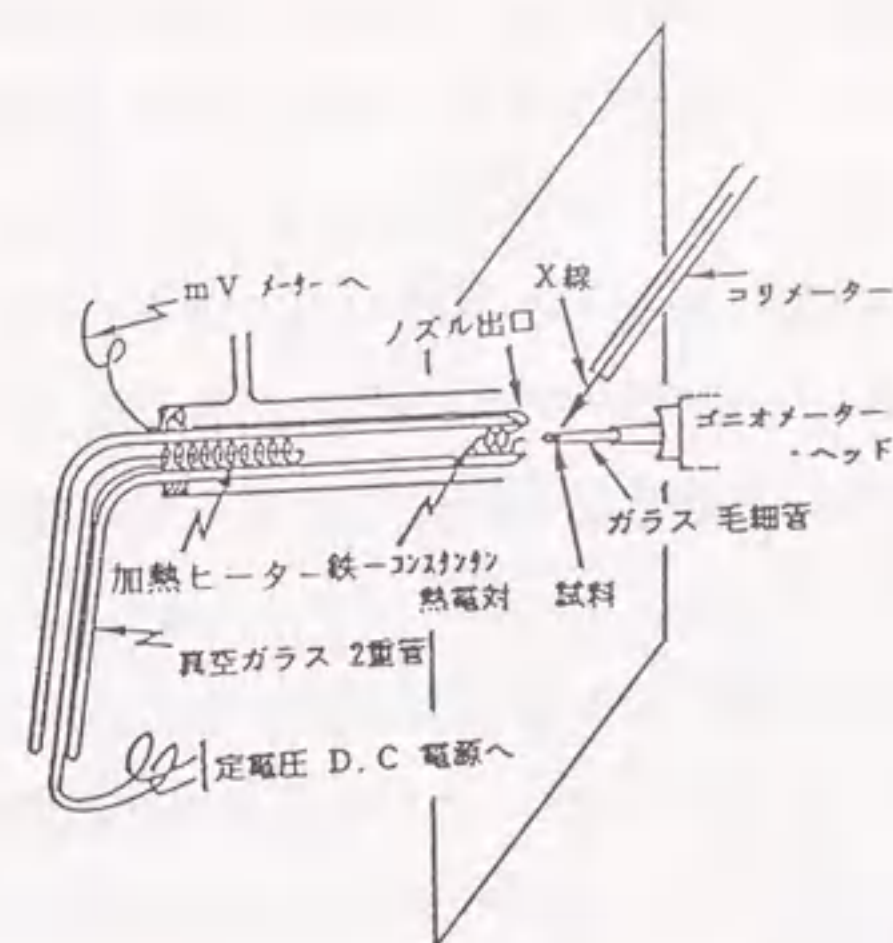


図 II-4 ガス輸送管と X 線、試料の関係を示す。

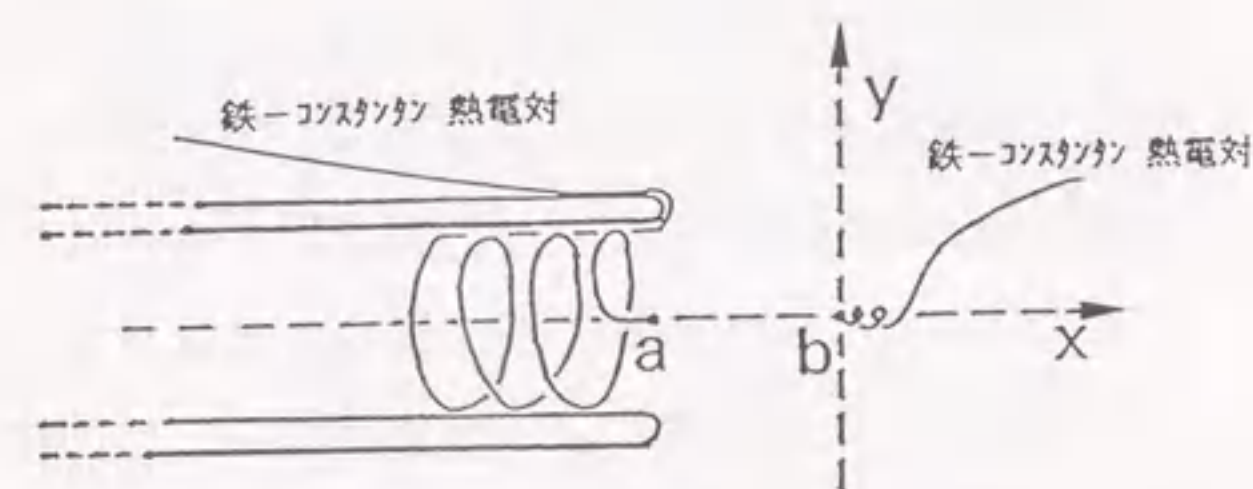


図 II-5 ノズル出口の拡大図。X, Y は冷却ガス温度の測定方向。

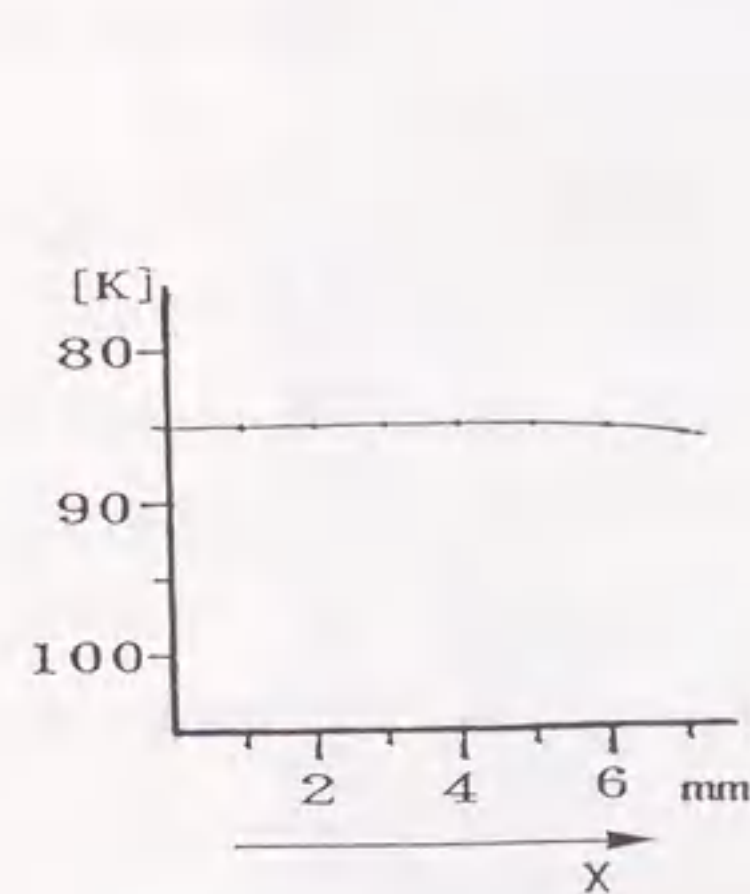


図 II-6(a) ノズル出口近くの温度分布(X-方向)。

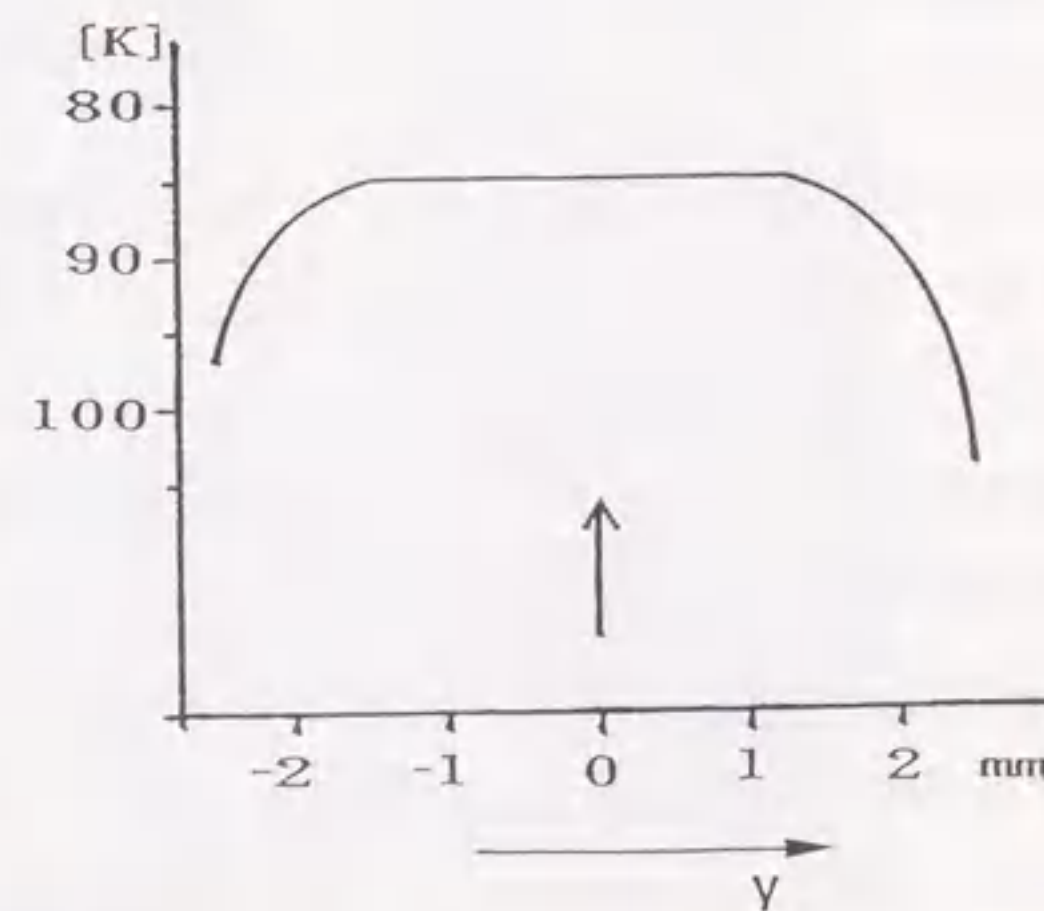


図 II-6(b) ノズル出口近くの温度分布(Y-方向)。

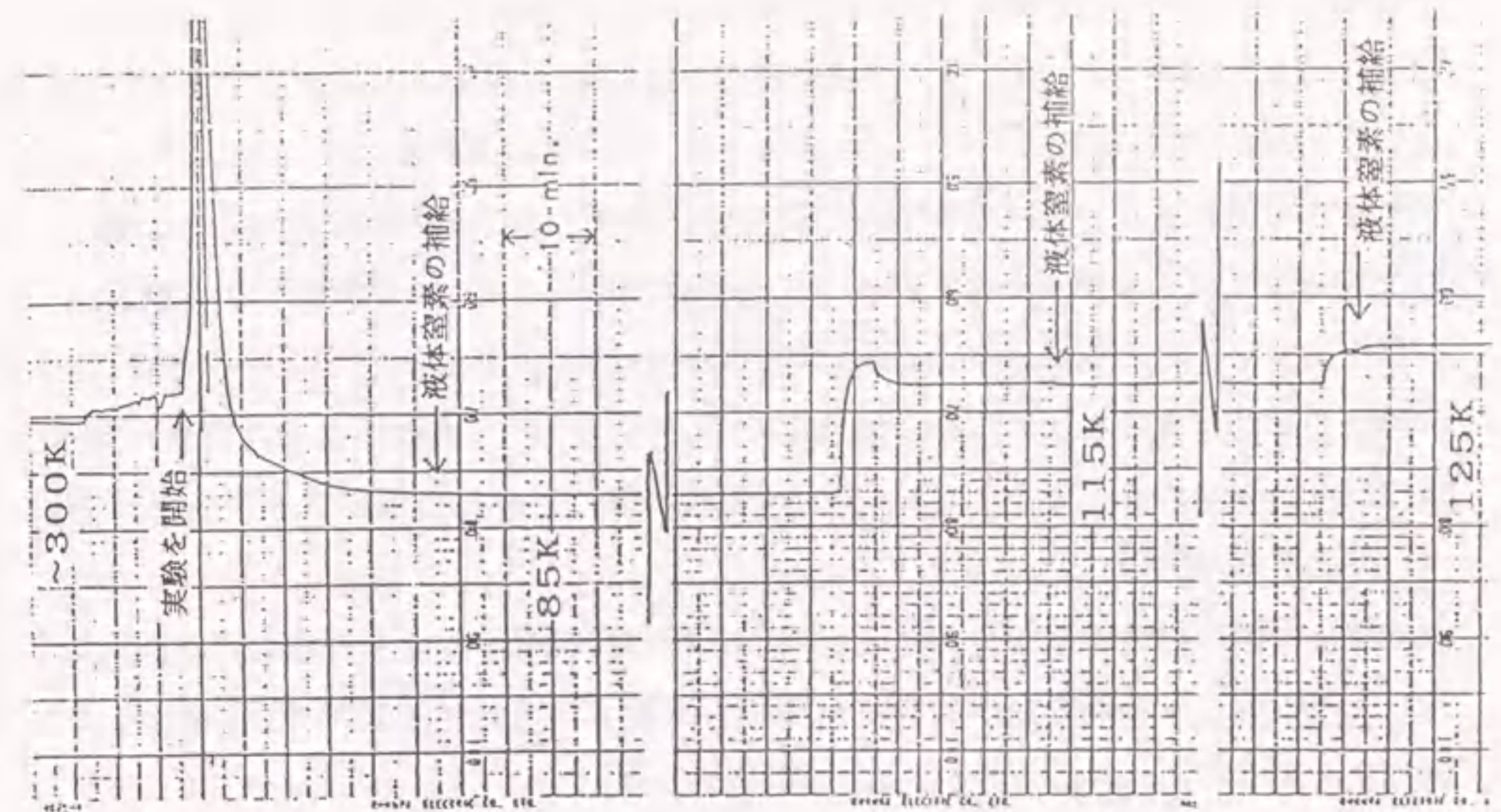


に来るようにしている。このようにすると、補正することなしに正確に試料の温度を測定できることが分かった。bの熱電対で測定したノズル出口付近の温度分布を図II-6(a), 6(b)に示す。図II-6(a)はノズル出口よりx軸(中心線)に沿って熱電対bを離していった場合である。図II-6(b)は熱電対bを出口よりx軸に沿って約5mm離れた位置を保ってy軸方向に移動した場合のものである。図II-6(a)はガス温度が出口から約5mm離れても一定であることを示し、図II-6(b)はノズルより5mm離れた位置で、y方向に $\pm 1.5\text{mm}$ の範囲にわたって温度一定の領域が得られていることを示している。従って、 $x < 5\text{mm}$ 、 $-1.5\text{mm} < y < 1.5\text{mm}$ の温度領域内に試料結晶をセットすれば、aの熱電対が示す温度で低温実験ができる。

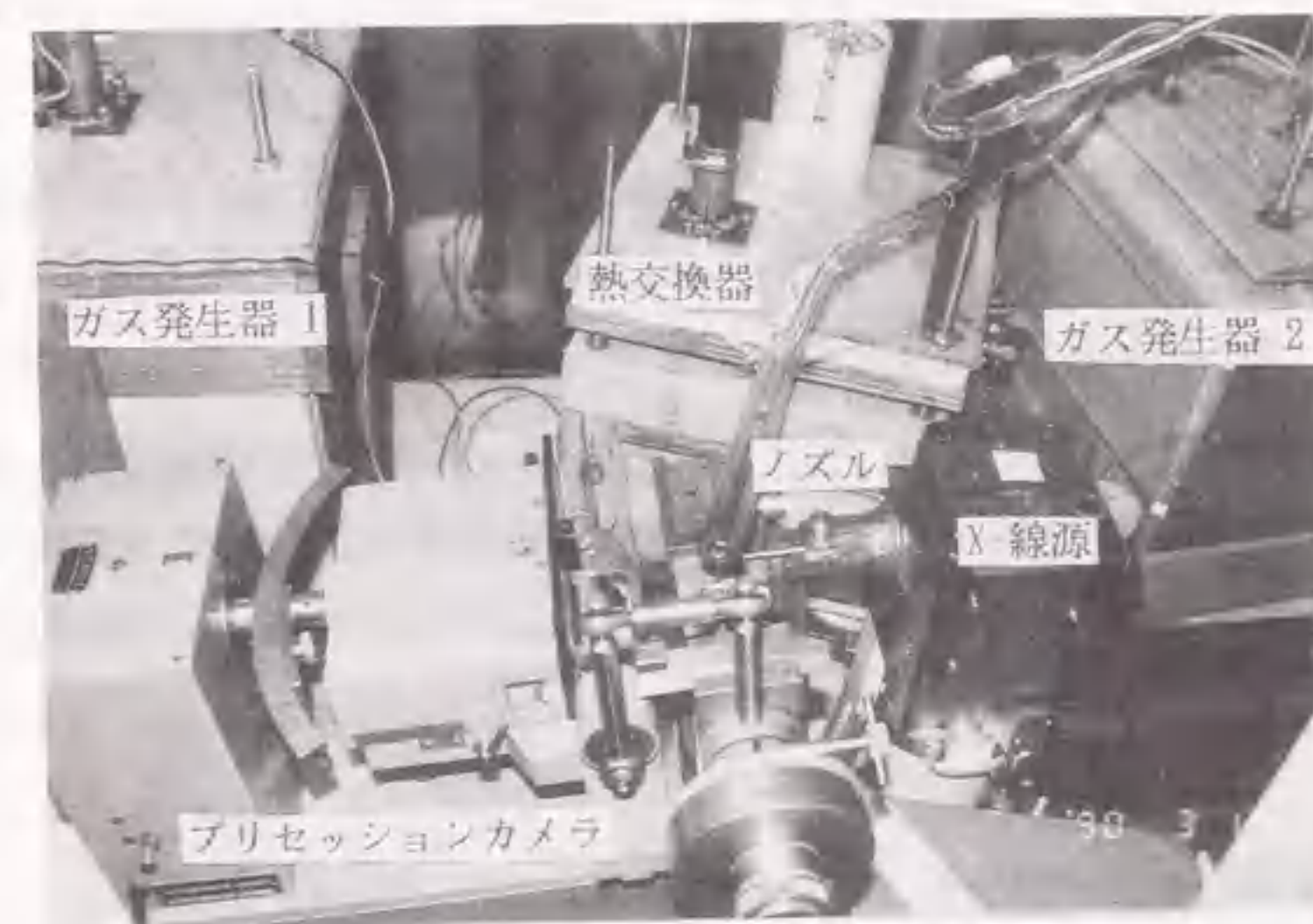
図II-7は低温実験中、図II-5の熱電対aでモニターした冷却ガスの温度である。実験を開始して約30分で85Kの一定な温度に達し、 $\pm 0.5\text{K}$ 以内の安定な温度で実験が行えることが分かる。図II-7の115Kと125Kの温度は図II-4の冷却ガス輸送管内のヒーターを作動したときのものである。このヒーターを作動すると、500~85Kの広範囲の温度領域で実験ができた。また、図II-7の矢印で示した三箇所でガス発生器に液体窒素補給チューブから液体窒素を補給しているが、この操作を繰り返すことで30時間以上連続して500~85°Kの間の任意の温度、 $\pm 0.5^\circ\text{K}$ 以内の精度で実験を行う事ができた。

写真法によって単結晶からのX線回折図形を得る方法には①ラウエ法 ②回転(振動)結晶法 ③ワイセンベルグ法 ④プリセッション法などがあり、それぞれ次のような特徴をもっている。

ラウエ法①はこれらの写真法の中で最も簡単なものである。この方法では、細く絞られた平行な白色X線を単結晶に入射し、それによる回折線がフィルムに記録される。図II-1にKCN結晶のラウエ写真を示したが、これから結晶の方位を決めたり、対称性を調べたりすることができる。②の回転(振動)結晶法は結晶の晶帯軸を回転(振動)軸と一致するようにセッティングし、フィルターを通し、細く絞ったX線を回転軸に垂直な方向から結晶に入射する。反射条件を満足した回折線は回転軸を軸とする円錐の母線方向に進み、回転軸のまわりに円筒状に置いたフィルムに記録される。したがって、回折斑点はフィルム上で層線と呼ばれる平行線上に並ぶ。一つの層線上の回折斑点の列は逆格子空間のある平面上の逆格子点を一次元に投影したものとなり、反射の重なりから逆格子点と回折斑点の1対1の対応が明らかにでき



図II-7 低温実験(85,115,125K)中 aの熱電対で測定した冷却ガスの温度。  
 图中、矢印の所でガス発生器に液体窒素を補給している。



図II-8 試料低温装置(ガス発生器、熱交換器、ノズル)、X線源、プリセッションカメラの配置



ない場合が起こる。この点を改善したものが③のワイセンベルグ法で、結晶の回転と同期してフィルムを移動し、回転写真では一つの層線上に並んだ反射を二次元平面に分解して撮影する。この方法は高次の逆格子面も撮影することができ、フィルム上のBragg反射の強度測定から $|F_o|$ をもとめ、結晶構造解析が行える。しかし、この方法は記録される逆格子面が歪むところに欠点があり、結晶構造のわずかな変化を伴う相転移や双晶を含んだ結晶の研究には向かない。逆格子を歪みなく観察するプリセッション写真法④は、結晶を歳差運動させて、一つの逆格子面そのものの回折図形を観察できるように工夫されたものである。この外に次のような特徴がある。

(i) 試料の回りに広くあいた空間があり、低温装置などの付属品のセッティングが容易である。

(ii) 結晶方位の調整が簡単に行える。これは低温実験中、試料に温度変化を与えたときに起こる結晶方位のわずかな変化を調整するために必要な操作である。

(iii) フィルムカセットの取り替えが簡単に行える。

このような特徴を持つプリセッション法は、相転移による結晶構造の変化、特に相転移に伴って発生する双晶構造の解析のためにX線回折法の中でも最も適した方法と言える。したがって、転移双晶をもつKCNの結晶相転移を研究するため、この4つの方法の内、第4のプリセッション写真法が適していると考え、それを用いた。

回折実験は Enraf-Nonius株式会社製 プリセッションカメラ に上で述べた試料低温装置を組み合わせて行った。実際のX線回折実験を行っているときの試料低温装置、X線源、プリセッションカメラの配置を図II-8に示す。X線源は理学電気株式会社製ローターフレックス RU-200を用い、加速電圧 50kV、管電流 150mA で使用した。ターゲットには Mo を用い、Zr フィルターで  $K\beta$ -線をカットした。用いたX線フィルムはフジ工業用X線フィルム150番とコダック診断用フィルム DEF5 である。現像液は富士レンドールを、定着液は富士レンフィックスを用い、現像温度と時間は、それぞれ 20°C、5分で行った。実験は空気の対流による冷却ガスへの影響を除くために、防X線をかねた小室内で行った。

## II-3 実験結果

KCN 結晶の相転移のX線回折による観察は、図I-2に示した温度履歴にしたがって行った。

a) as-grown KCN結晶の立方晶相の回折図形;

図II-9(a)と図II-9(b)に示す回折図形は as-grown KCN単結晶を用い、室温で得た  $0kclc$  と  $hchclc$  の逆格子面を示すプリセッション写真である。以下、ミラー指数  $hkl$  及び、格子ベクトル  $a, b, c$  やその逆格子ベクトルの下に付けた指数  $C, 0, M, T$  でそれぞれ立方晶格子、斜方晶格子、単斜晶格子、三斜晶格子の反射指数や格子ベクトルを区別する。図II-9(b)の逆格子面は図II-9(a)の逆格子面と  $c^*$  軸を共有していて、この軸を回転軸に45°傾いた面である。図中、主な回折斑点に指数が付けてある。反射の消滅則は空間群  $Fm\bar{3}m$  のものと一致している。また、両回折図形の斑点はプリセッション写真法の特徴である規則正しい配列をしている。図中、中心より外に向かって放射状にのびる‘すじ状散乱’はフィルターを通過した白色X線によるものである。図II-9(a)の  $c^*$  方向(あるいは  $b^*$  方向)の Bragg反射間隔の測定から(002) $c$ 面の面間隔  $d_{002}=3.266(8)\text{\AA}$  を求めることができる。これはKCN結晶の格子定数  $a_c=6.527\text{\AA}$  の  $\frac{1}{2}$  に対応している。

b) 立方晶相-①→斜方晶相Iへの相転移(冷却過程);

前述の試料冷却装置を用いて、室温から 2~10 度の温度間隔で  $0kclc$  プリセッション写真を撮影しながら試料を冷却していくと、168K ( $=T_1$ ) で立方晶構造による反射に分裂が生じ、立方晶相から斜方晶相Iへの相転移が観察できる。図II-10はこのとき163Kで得た回折図形である。図II-10と室温で得た図II-9(a)の回折図形を比較すると、図II-9(a)の全ての回折斑点の回りに数個に分裂した斑点が見られる。この分裂斑点は、従来より知られているところの、立方晶相から斜方晶相Iへの相転移によって発生する転移双晶(図I-5)を考えることにより、次のように説明できる。

図II-10と図II-9(a)から導いた立方晶格子と斜方晶格子との関係を図II-11(a)に示す。図は  $a_c, b_c, c_c$  で作る点線の立方晶格子と  $a_o, b_o, c_o$  で作る実線の斜方晶相Iの結晶格子の関係を示している。相転移によって  $c_c$  軸は収縮して  $c_o$  軸となる



がその方向は変わらない。  $a_c$  軸と  $b_c$  軸はそれぞれ斜方晶格子の  $[1\bar{1}0]$ 。方向と  $[110]$ 。方向として保存される。 このとき、 $a_c$  軸は剪断面を  $(001)_c$  面とした  $[010]_c$  方向の剪断歪みによって  $(001)_c$  面内で方位を変えている。 この剪断歪みを以後  $(001)_c[010]_c$  で表す。 このとき、転移双晶は  $(1\bar{1}0)_c$  面、すなわち立方晶格子の  $(100)_c$  面を双晶面として発生する。 このことは、立方晶格子の他の2つの主軸、 $a_c$ 、 $b_c$  軸、をそれぞれ斜方晶格子の  $c_c$  軸としてできる分域構造に対しても同様である。

このような斜方晶相 I の結晶構造に対し、立方晶相の逆格子の  $c_c^*$  軸方向、 $b_c^*$  軸方向、 $a_c^*$  軸方向から見た逆格子ネットを描くと、それぞれ 図 II-11(b)、図 II-11(c)、図 II-11(d) となる。 図 II-11(b) の実線は  $h_0 k_0 l_0$  逆格子ネットを示し、 $[1\bar{1}0]_c^*$  軸を共有し双晶関係にある  $h_0 k_0 l_0$  逆格子ネットは点線で示してある。 図 II-11(c) と図 II-11(d) は  $h_0 \bar{h}_0 l_0$  と  $2h_0 3k_0 l_0$  逆格子ネットである。 図 II-10 の回折図形はこれらの3つの逆格子ネットで指数付けできることが分かった。

図 II-10 の回折図形の解析から、斜方晶相 I の結晶には確かに上で述べた図 I-5 に相当する6種類の双晶が存在していることが分かった。 ただ、図 II-11(d) における逆格子ネットの重なりは図 I-5 の各々の双晶が双晶面に垂直な軸の回りに左右に回転させられている事を示している。

163Kでの観察の後、結晶をさらに冷却して85Kで得た回折図形を図 II-12 に示す。 この回折図形は図 II-10で見られたものと全く等価な斑点を示した。 したがって、この温度まで斜方晶相 I が安定であると言える。

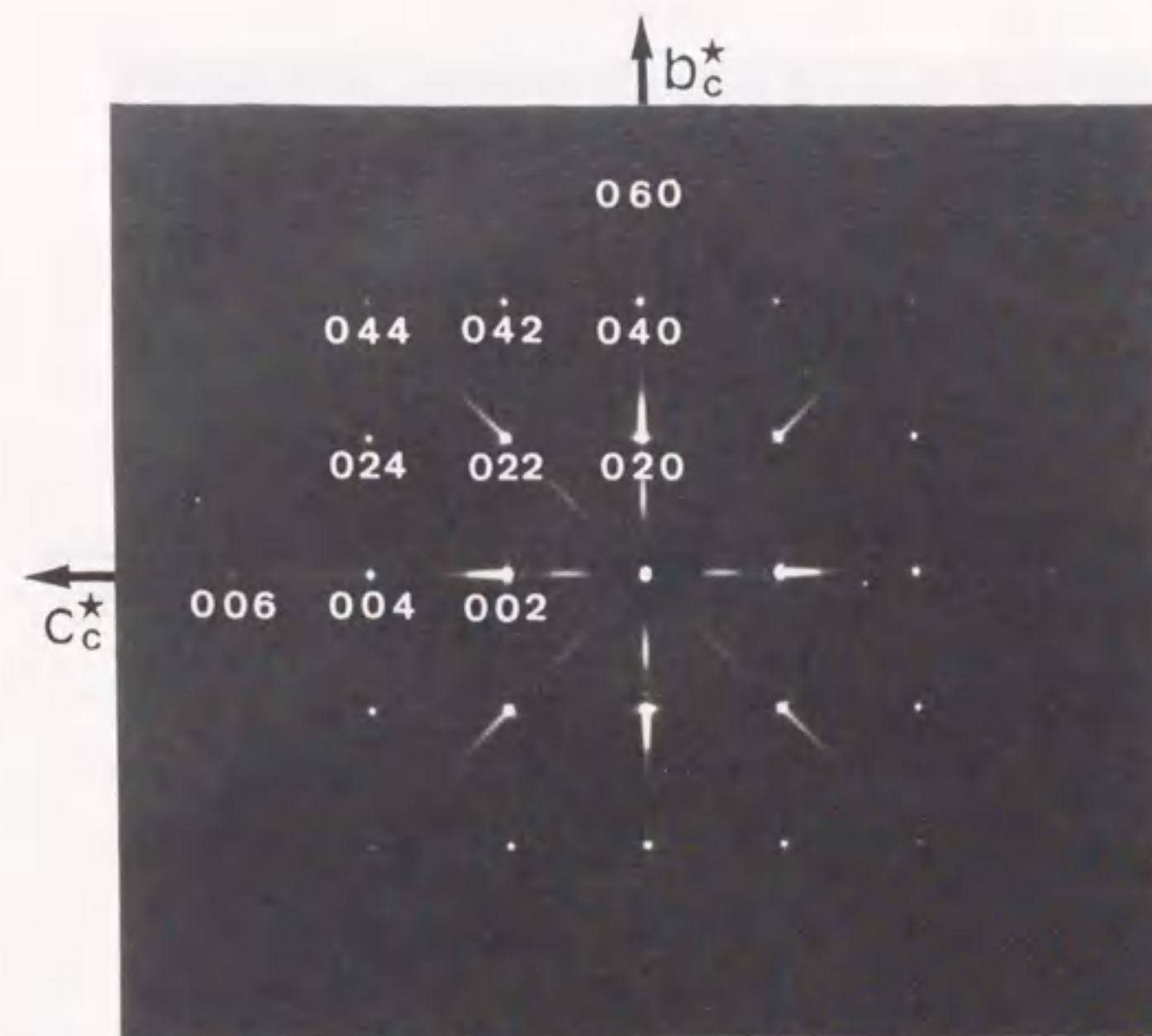


図 II-9(a) as-grown KCN結晶の室温の  $0kcl_c$  プリセッション写真。  
Zr-フィルター Mo  $K\alpha$ 、加速電圧 50kV、管電流 150mA。

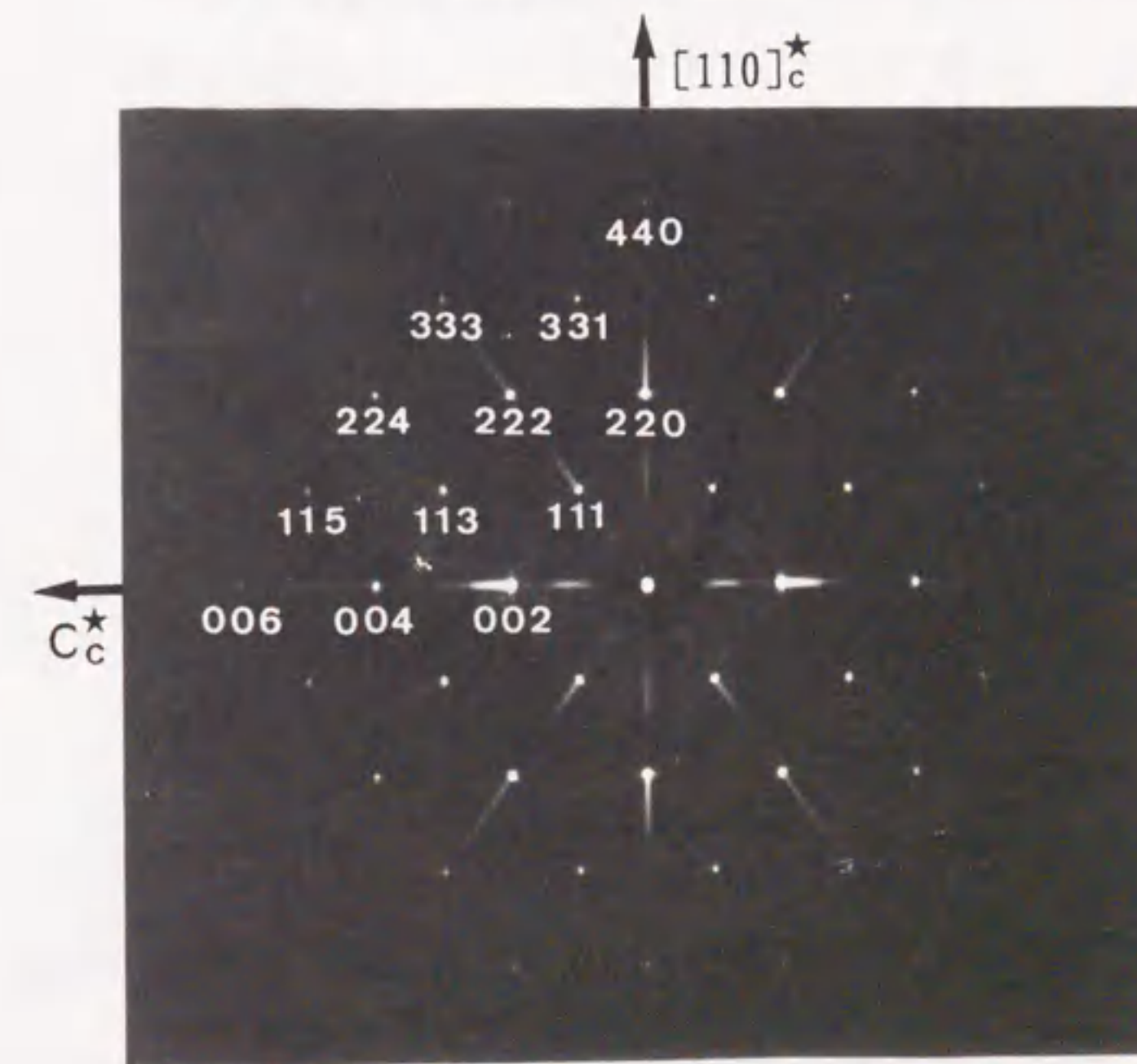
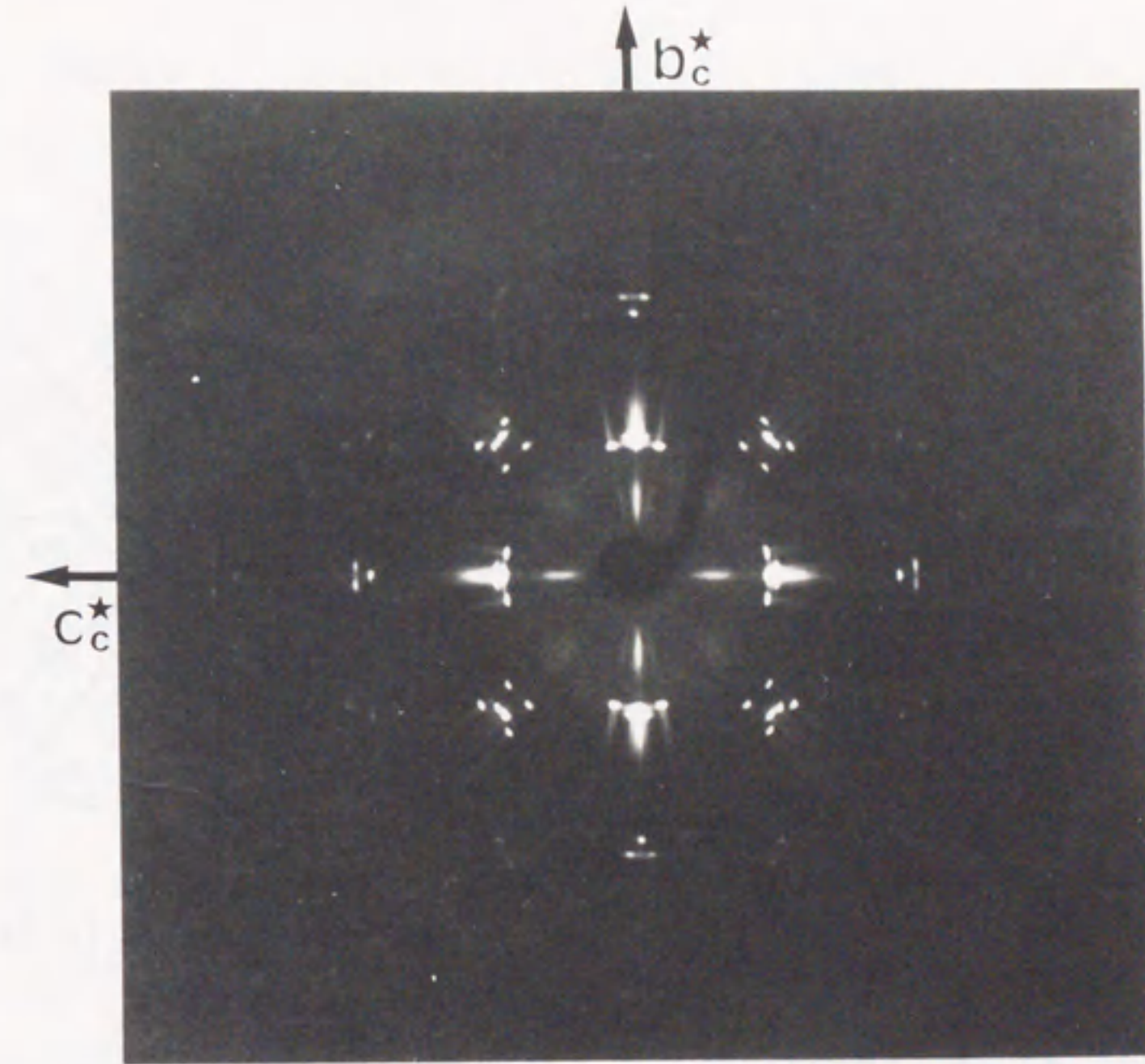
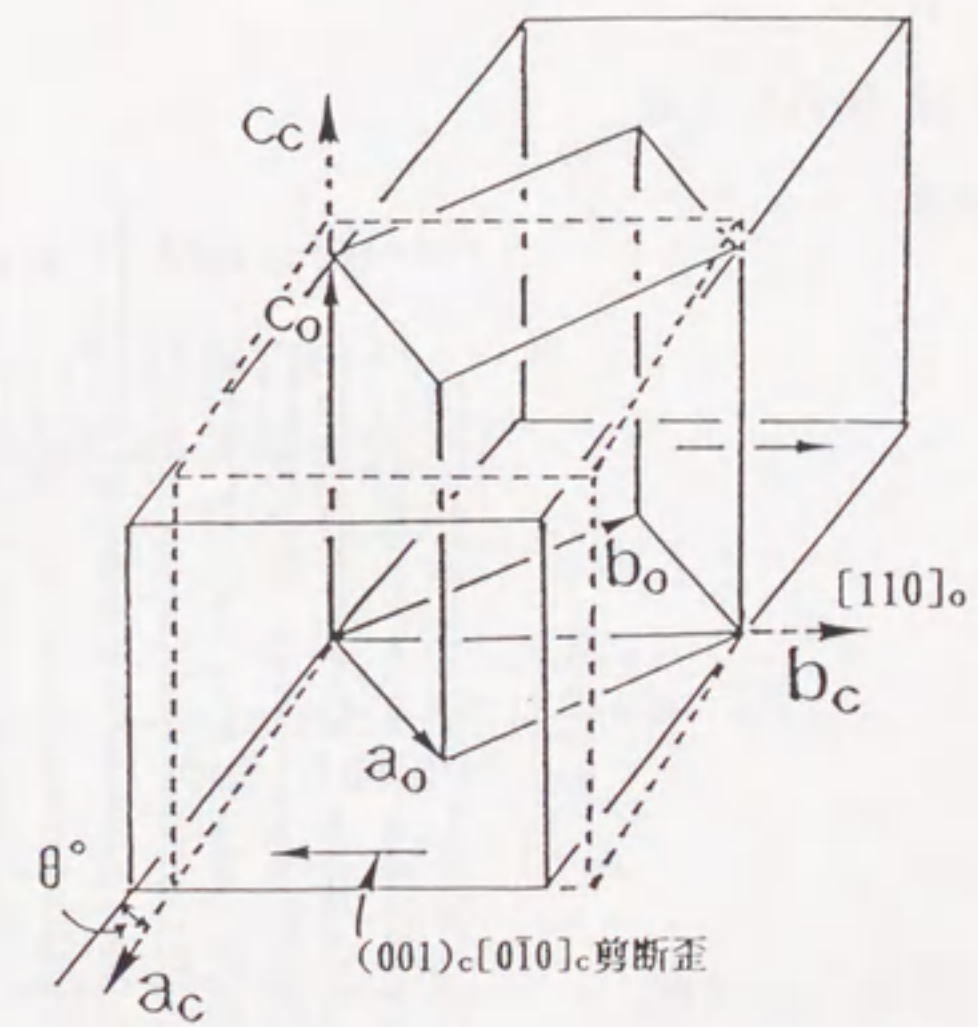


図 II-9(b) as-grown KCN結晶の室温の  $hchl_c$  プリセッション写真。  
Zr-フィルター Mo  $K\alpha$ 、加速電圧 50kV、管電流 150mA。



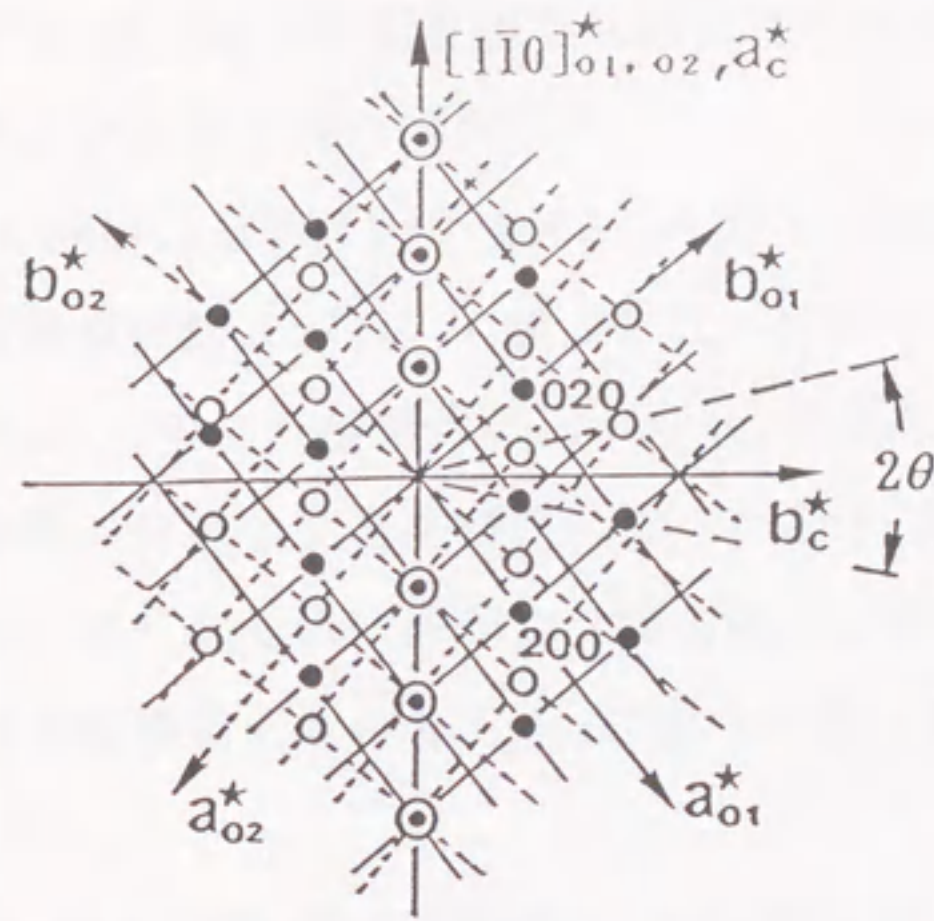


図II-10 立方晶相-①-斜方晶相 I の冷却過程の 163K で得た  
プリセッション写真

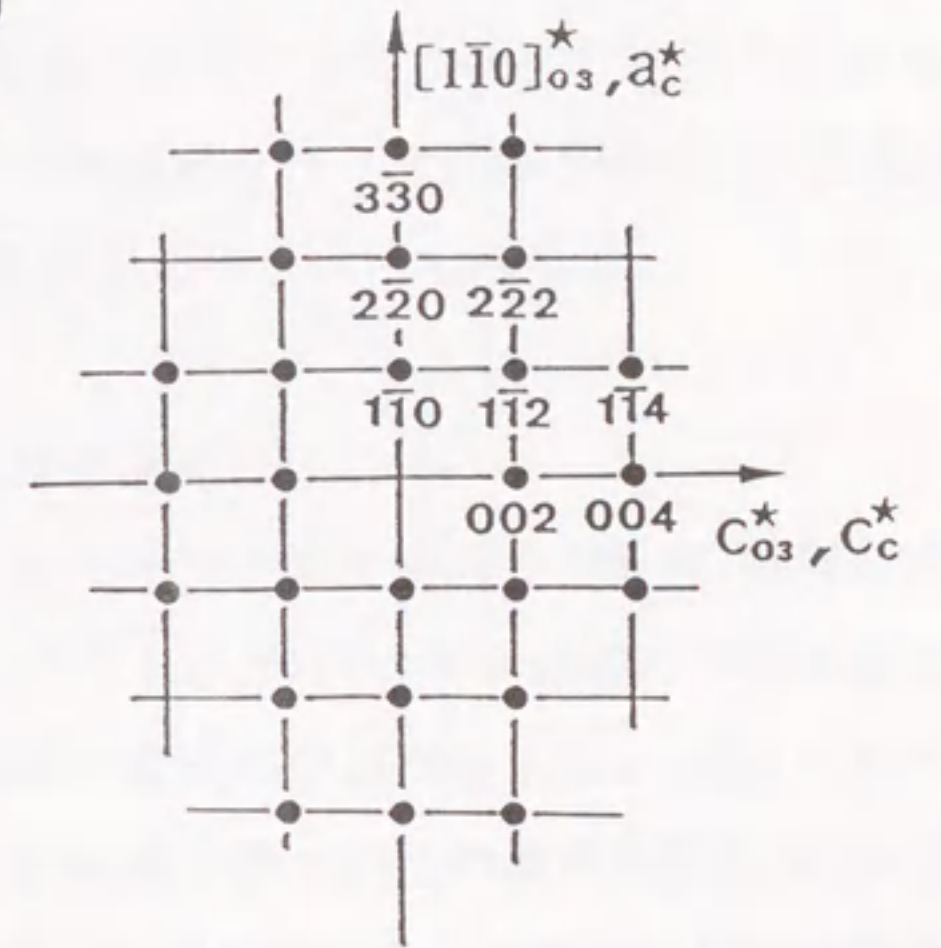


図II-11(a)  $a_c$ 、 $b_c$ 、 $c_c$  軸で作る立方晶格子と  $a_o$ 、 $b_o$ 、 $c_o$  軸で作る  
斜方晶格子との関係。点線で示した立方晶格子は  
(001)<sub>c</sub>[010]<sub>c</sub> 剪断歪を受けて実線で示す斜方晶格子  
に変形されている。

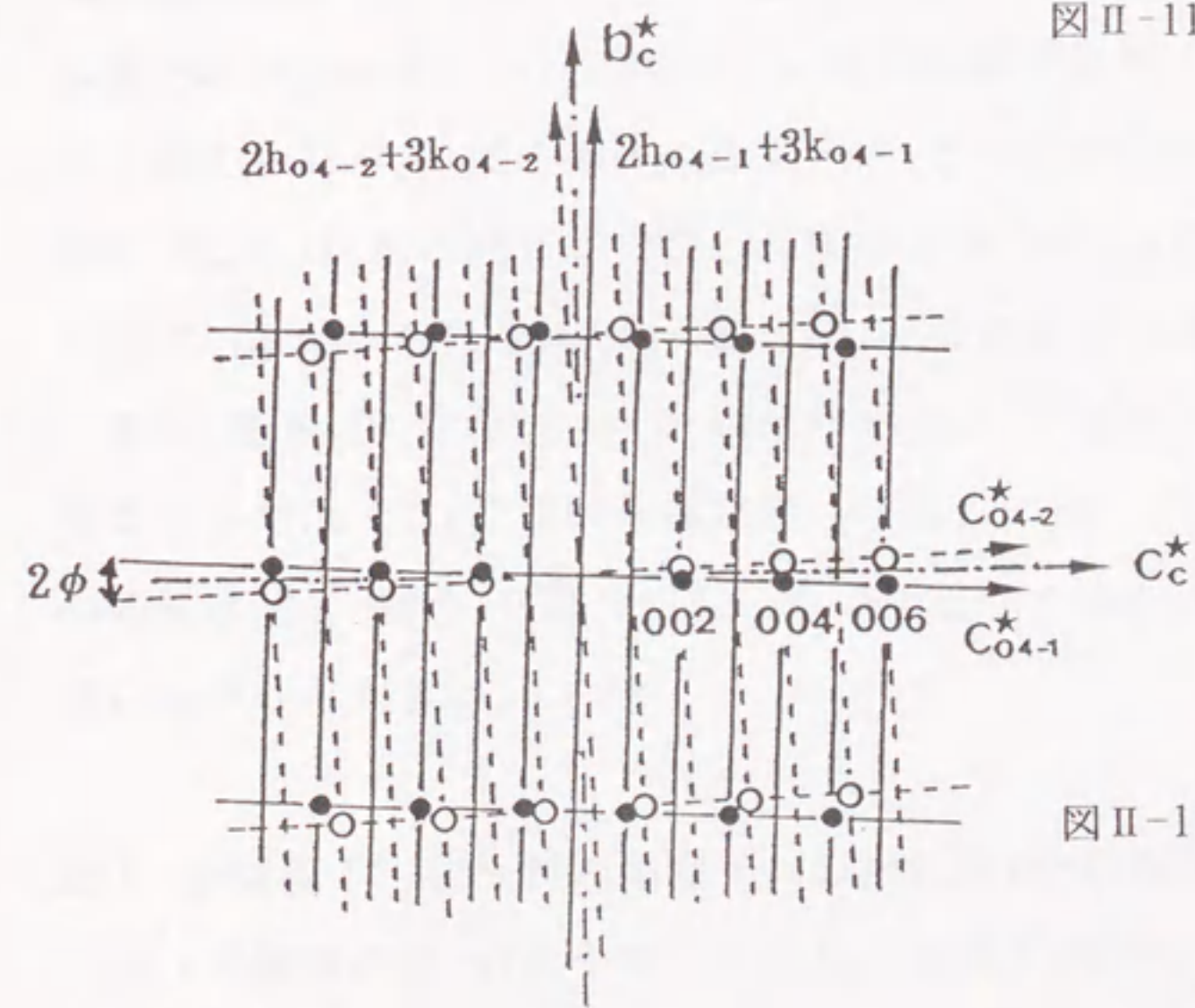




図II-11(b) 斜方晶相Iの  $h_0k_0l_0$   
逆格子ネット



図II-11(c) 斜方晶相Iの  $h_0k_0l_0$   
逆格子ネット



図II-11(c) 斜方晶相Iの  $2h_03k_0l_0$   
逆格子ネット



c) 斜方晶相 I-②→立方晶相 への相転移(昇温過程);

次に結晶の温度を上げ $T_1$ (168K)以上にすると、立方晶相の  $0kcl_c$  反射が再び観察でき、第一回目の温度履歴に対して $T_1$ 相転移の可逆性が確認できた。図II-13はこのとき室温で得た回折図形である。この回折図形は図II-9(a)と等価な立方晶相の  $0kcl_c$  逆格子面である。しかし、両回折図形を詳細に比較すると、図II-13の回折斑点は図II-9(a)の斑点に比べてわずかにディヒューズになっており、強度も弱い。このような斑点の広がり、低温相の斜方晶相 I で分域構造を取っていた結晶が単一分域の立方晶構造に戻ったとき、結晶のモザイク片に細分化が生じたため、あるいは三次元的に非等方な斜方格子で多分域構造を作った結晶が等方的な単結晶の立方晶構造に変わるとき、結晶内に歪みを残すためとも考えられる。

d) 立方晶相-③→中間相 I' への相転移(冷却過程);

図I-2に示した温度履歴に従って、この第一回目の温度履歴の実験後、試料を室温に戻すことなく立方晶相から再び冷却して行くと、最初の冷却過程での相転移温度  $T_1$ (168K)ではなく、165Kで立方晶相の回折斑点に分裂が生じる。図II-14に163Kで撮影した回折図形を示す。この回折図形と第一回目の温度履歴の163Kで撮影した図II-10と比較すると、立方晶相の  $0kcl_c$  回折斑点に対する分裂の仕方に違いがみられる。この結果から、結晶は斜方晶相 I とは異なる相に相転移していると考えられる。その相異点の第一は、どちらの回折図形も相転移によって立方晶相の  $0kcl_c$  反射の回りに分裂した斑点を作るが、分裂斑点間の間隔は図II-10に比べ図II-14のものは小さい。第二に、どちらも立方晶相の反射をそのまま保存しているが、図II-10では  $00lc$  反射だけが  $h\bar{o}l\bar{o}0$  反射として保存されているのに対し、図II-14では  $0kcl_c$  反射全部が保存されている。しかし、図II-14の  $0kcl_c$  反射の強度は図II-9(a)や図II-13のものに比べて弱く、特にこの違いは  $\sin\theta/\lambda$  が大きいものほど大きい。

e) 中間相 I'-④→斜方晶相 I への相転移(冷却過程);

d)の観察の後、引きつずいて結晶の温度を下げて行くと、こんどは約158K近くから斜方晶相 I への相転移を示す図II-10や図II-12と等価な回折図形図II-15が得られる。図II-15はこのとき85Kで得た回折図形である。この図と同じ温度で



得た図 II-12 の回折図形と比較すると、前者の斑点は円弧状に広がっていて、反射強度も逆格子原点から離れるにしたがって弱くなっている。このことは c) と同様に、結晶に残留する歪みや分域構造の細分化と関係していると考えられる。

f) 再び斜方晶相 I → 立方晶相 への相転移(昇温過程);

次に、この斜方晶相 I にある結晶の温度を上げ 163K で再び写真観察した。その結果、結晶構造は斜方晶相 I のままで変わらないことが分かった。さらに、結晶の温度を上げ、168K 以上にすると、図 II-13 に示した立方晶相の  $0k_c l_c$  反射が再び観察されるようになる。

これらの観察結果から、図 II-14 の回折図形は立方晶相 → 斜方晶相 I → 立方晶相 と第一回目の温度履歴が終わった後、立方晶相からの冷却過程で得られることが分かった。このことと、図 II-14 の回折図形が冷却過程の温度領域 '165K-158K' に観察されることを考えると、この温度領域に現れている低温相は Cimino ら (1959)<sup>2)</sup> が T' と T'' の温度領域に見いだした中間相 I' に対応する相であると考えられる。以上のように、我々の低温装置を取り付けて行ったプリセッション写真法によっても、Cimino らが報告した中間相 I' と、それを出現さず温度履歴 図 I-2 を確認することができた。そこで、回折図形の観察方位を  $h_c h_c l_c$  に変えて中間相 I' の結晶構造を調べた。次にその結果を示す。

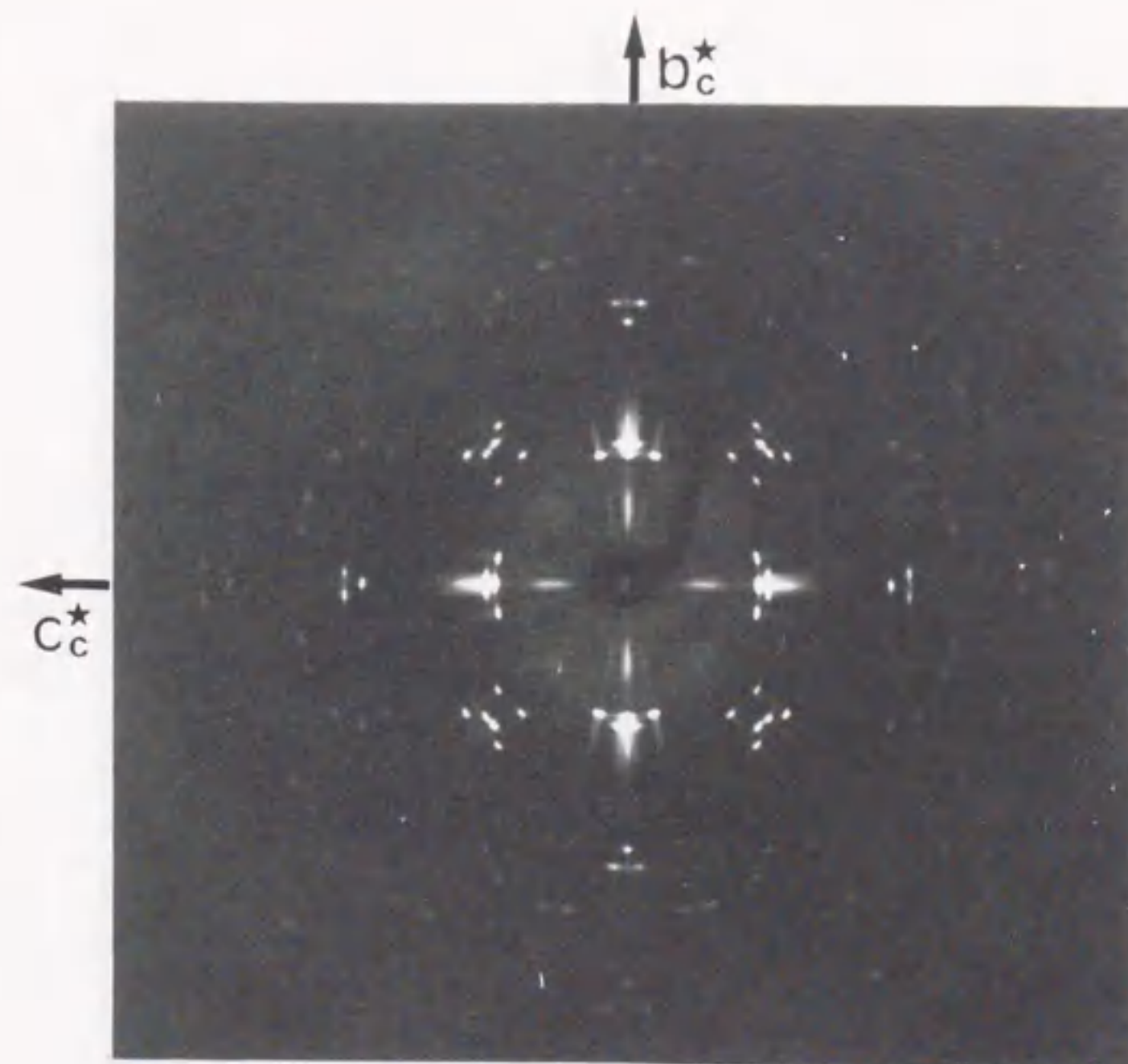


図 II-12 斜方晶相 I の 85K で得たプリセッション写真

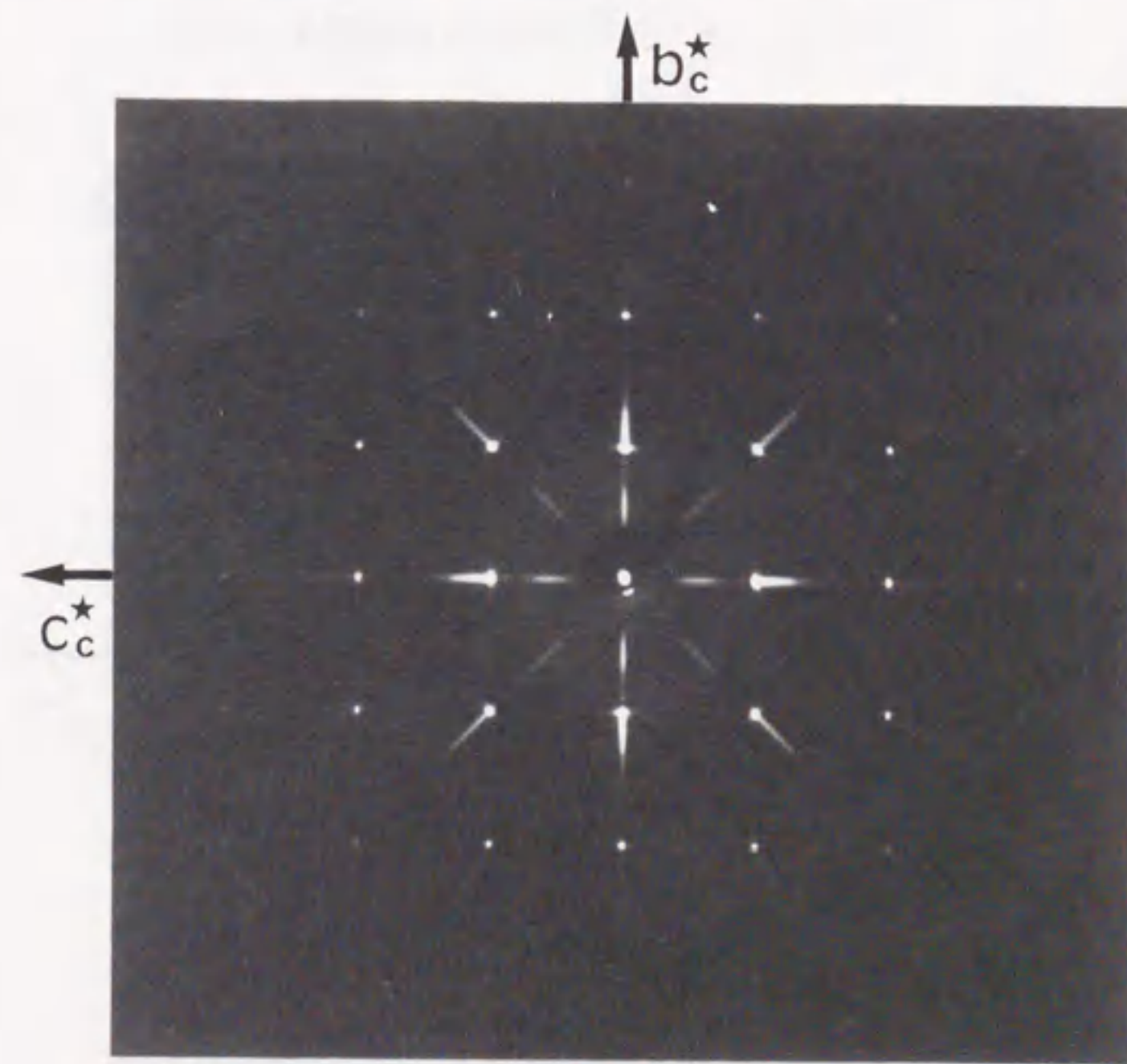


図 II-13 立方晶相-① → 斜方晶相 I への相転移後、図 I-2 の昇温過程②で立方晶相へ戻したときの回折図形



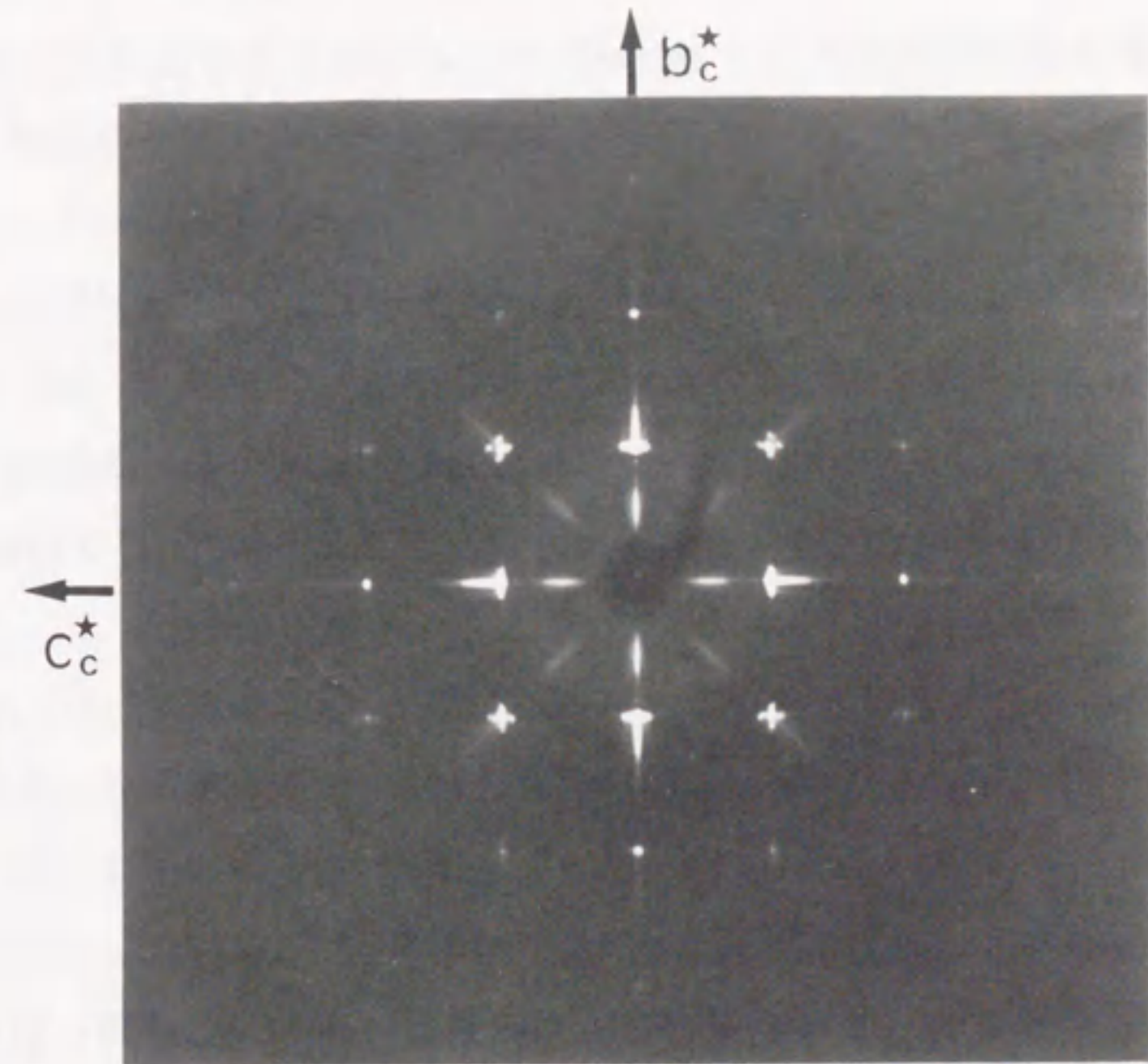


図 II -14 立方晶相-③-中間相 I' の冷却過程で、中間相 I' の 163 K で得た回折図形

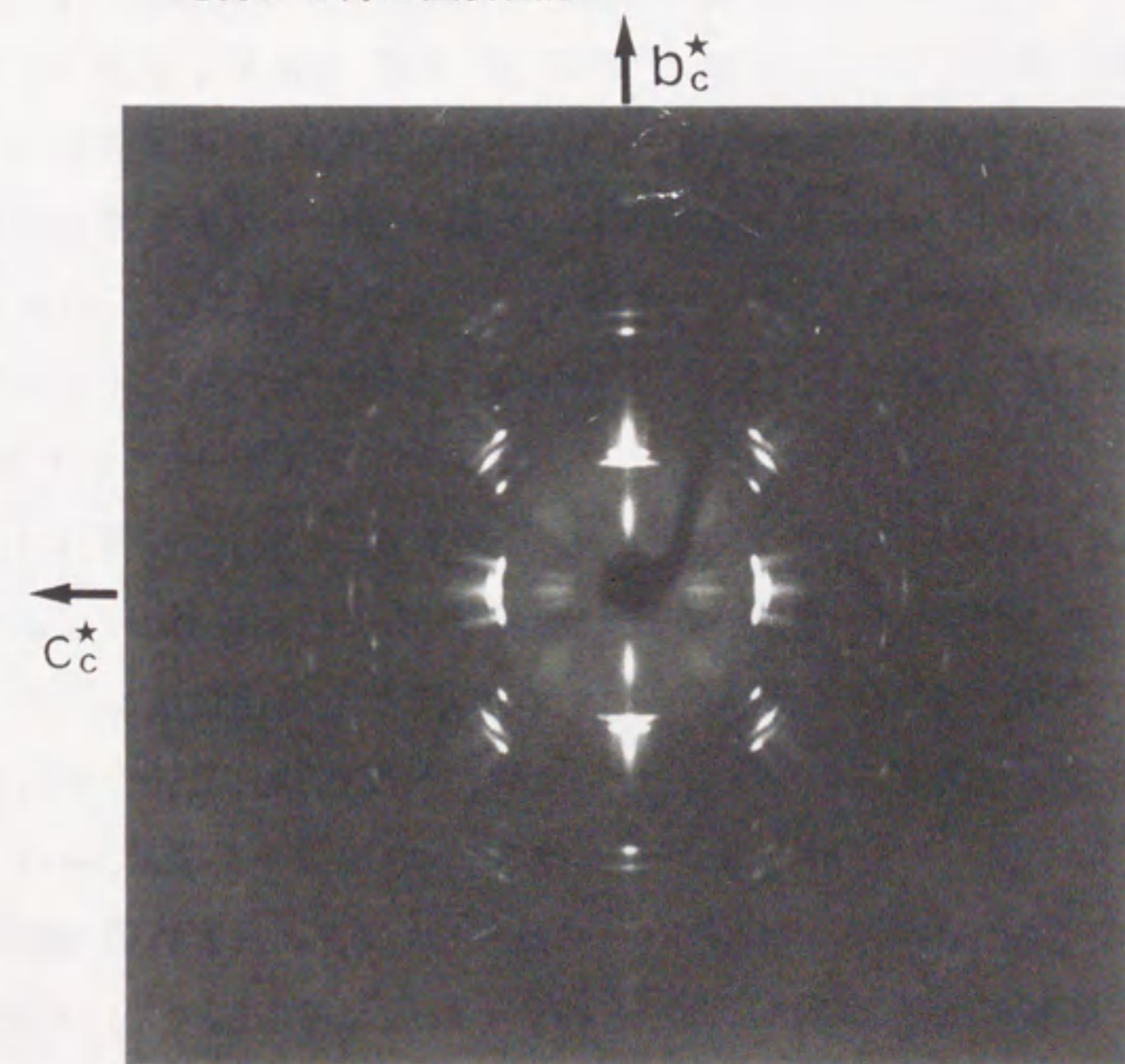


図 II -15 中間相 I' -④-斜方晶相 I の冷却過程で、85 K で得た回折図形



g) 中間相 I' の回折図形;

中間相 I' の結晶構造を調べるため、Cimino ら<sup>2)</sup> が振動写真法を用いて中間相 I' で観察した超格子反射の位置の測定を本研究でも試みた。彼らは超格子反射が立方晶相のミラー指数をもちいて  $h_c + \frac{1}{2}$   $k_c + \frac{1}{2}$   $l_c + \frac{1}{2}$  と指数付けできる位置に存在していると見なしていた。一方、Parry(1962)<sup>3)</sup> はこの振動写真に観測された超格子反射を 図 I-3 の単斜晶相の逆格子を用いて次の様に解釈していた。この逆格子は立方晶相の逆格子と  $a_c^* \rightarrow \frac{1}{2} [111]_c^*$ ,  $b_c^* \rightarrow [\bar{1}10]_c^*$ ,  $c_c^* \rightarrow c_c^*$  の関係にあり、 $a_c^*$  軸が  $[111]_c^*$  方向の  $\frac{1}{2}$  であることで Cimino らが見いだした超格子反射を説明できるとしていた。

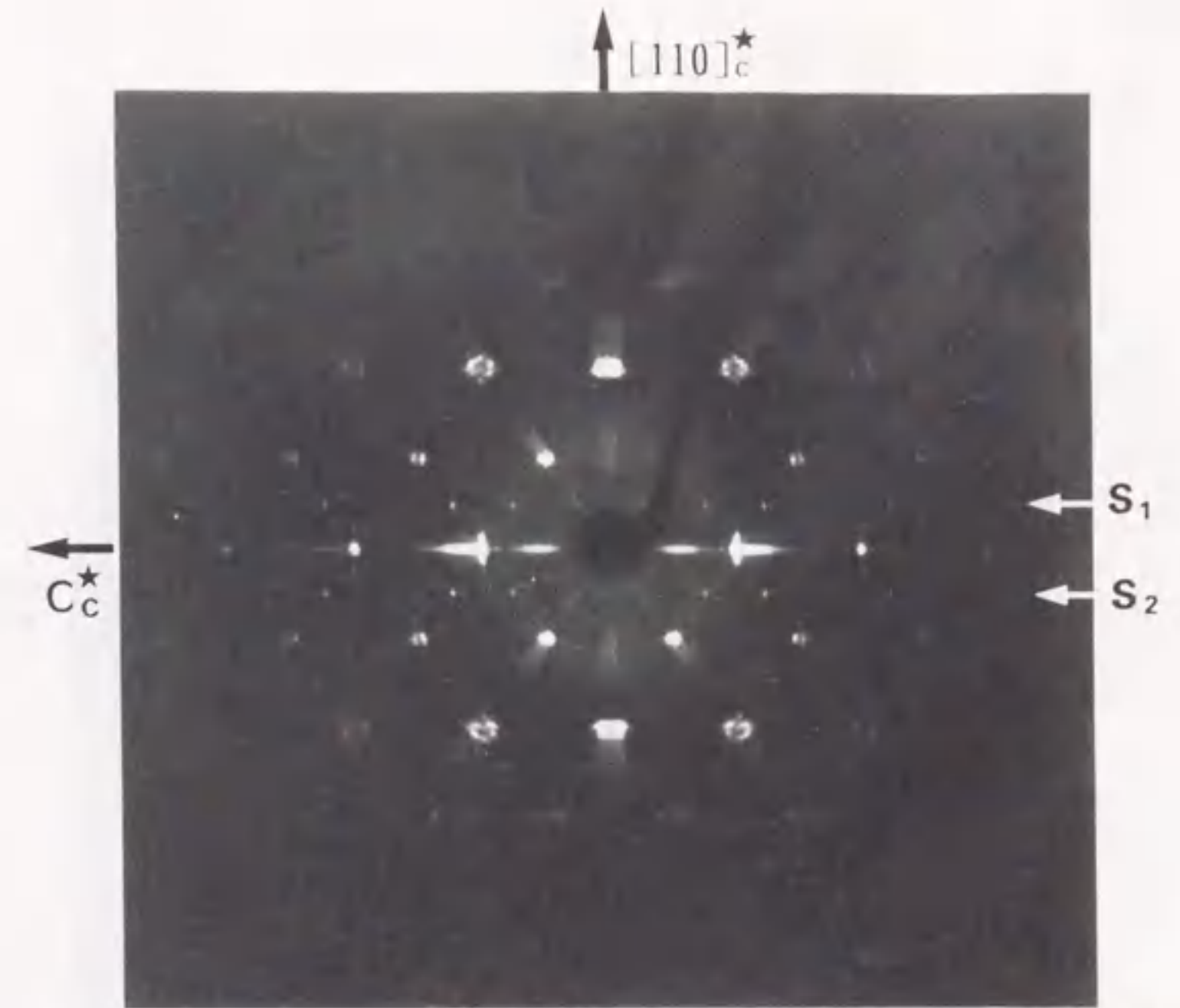
そこで、この '超格子反射' と呼ばれる反射が現れる位置を正確に測定するため、立方晶相の  $0k_c l_c$  逆格子面と  $c_c^*$  軸を共有して、この軸を回転軸に  $45^\circ$  傾いた  $h_c h_c l_c$  逆格子面を用いて中間相 I' の観察を行った。この逆格子面は 図 I-3 では  $a_c - c_c$  逆格子面に対応している。図 II-9(b) に立方晶相の  $h_c h_c l_c$  回折図形を示したが、この撮影方位を保ち、図 I-2 の温度履歴に従って繰り返し中間相 I' の出現条件を作り出し、そのたびに写真撮影を行った。この実験で得られた回折図形の一例を図 II-16 に示す。図 II-16 は中間相 I' の温度 163K で得た回折図形である。中間相 I' の出現を示す超格子反射は 図 II-16 の矢印  $s_1$  や  $s_2$  で示した  $c_c^*$  軸方向に観察できた。この回折図形で、立方晶相の  $h_c h_c l_c$  反射は  $00l_c$  を除きすべて分裂するが、どの超格子反射も斑点の分裂が認められない事は Cimino らの振動写真の観察<sup>2)</sup> と同じであった。ところが、図 II-16 の矢印  $s_1$  に沿って超格子反射が観察される位置をマイクロホトメーターで正確に測定すると、隣り合う超格子反射間の間隔は、図 II-17 に示すように、一定ではなかった。

図 II-17 に於いて、図 II-16 の矢印  $s_1$  に沿った超格子反射が a, b, c, d で示されている。それらは  $[110]_c^*$  方向の  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$  の位置に  $c_c^*$  方向に並んでいる。図 II-17 の下に記録用紙上で測定した超格子反射間の間隔を示す。図 II-17 の I、II、III は各々 163、162、159K で得た回折図形に対して測定したものである。図 II-17 から、各超格子反射の  $c_c^*$  方向の位置は  $l_c + \frac{1}{2}$  からずれていて、超格子反射が等間隔に現れるとしていた Cimino らの報告<sup>2)</sup> に誤りがあることが分かる。さらに、図 II-16 の超格子反射は Parry<sup>3)</sup> が示した単斜晶相の逆格子、図 I-3、を参考にして作った逆格子ネットでも指数付けできない。これらの超格子反射は、今仮

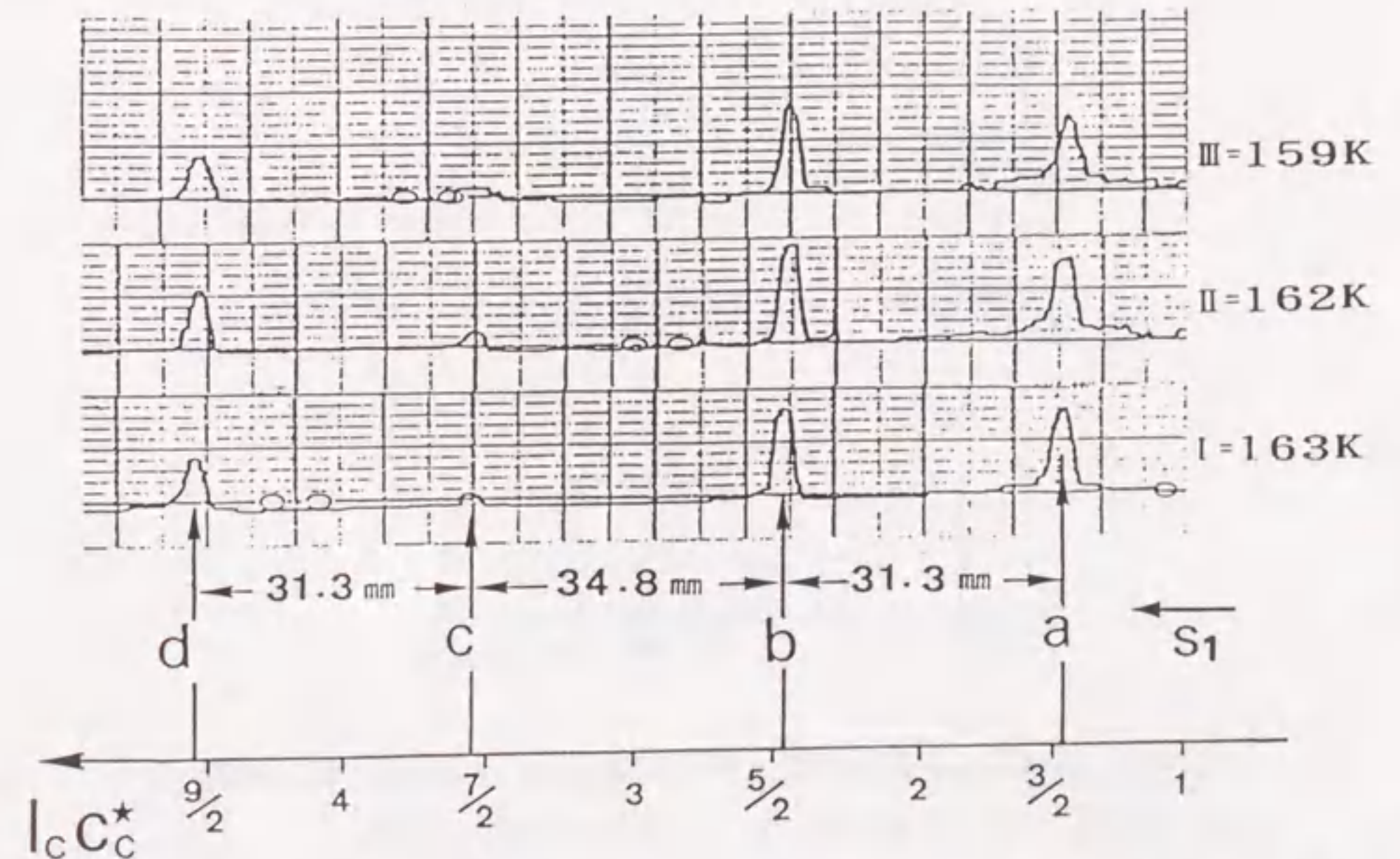


に立方晶相の逆格子を用いて指数付けすると、 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} l_c + (\frac{1}{2} \pm \delta)$  と表される。ここで、 $\delta$  は  $\frac{1}{2}$  からのずれを、また符号+は  $l_c$  が奇数のとき、-は偶数のときを表す。163Kでの  $\delta$  の値は 0.03で、一見不整合な超格子反射と理解されるが、 $\delta$  は温度変化せず、したがってゼロにはならなかった。また、図II-16 から分かるように、超格子反射に対する主格子反射が見つからない。したがって、図II-17 に a, b, c, d で示した反射を不整合な超格子反射と解釈することはできなかった。

図II-18 の回折図形もまた中間相 I' を作り出す同じ温度履歴を繰り返し行っているとき得た回折図形で、図II-16 と同じ  $hchcl_c$  方位、同じ温度 (163K) で撮影したものである。図II-18 にも 図II-16 で見た同じ超格子反射が見られるが、強度は弱い。さらに、立方晶相の  $hchcl_c$  反射のまわりでの分裂斑点に次のような違いが見られる。図II-9(b) に指数付けした立方晶相の  $(222)_c$  反射を例にすると、図II-18 と図II-16 の両図とも図II-19 に示すように、 $(222)_c$  反射の回りで6点に分裂しているが、図II-18 では ● で示す  $[110]^*_c$  軸に沿って2点に分裂した斑点の強度が強く、一方 図II-16 では ○ で示した残りの 4点に分裂した斑点の強度が強くなる。超格子反射や分裂反射に対するこれらの観察結果は Parry(1962)<sup>2)</sup> が行った中間相 I' の結晶構造に対する説明に間違いがあることを示すもので、この相の結晶構造の再検討を必要とすることを示している。



図II-16 立方晶相の  $hchcl_c$  の撮影方位を保って、中間相 I' の 163Kで得た回折図形。矢印  $S_1, S_2$  で示した方向に '超格子反射' が見える。



図II-17 ミクロフォトメーターによる図II-16 の  $S_1$  に沿った '超格子反射' 間隔の測定



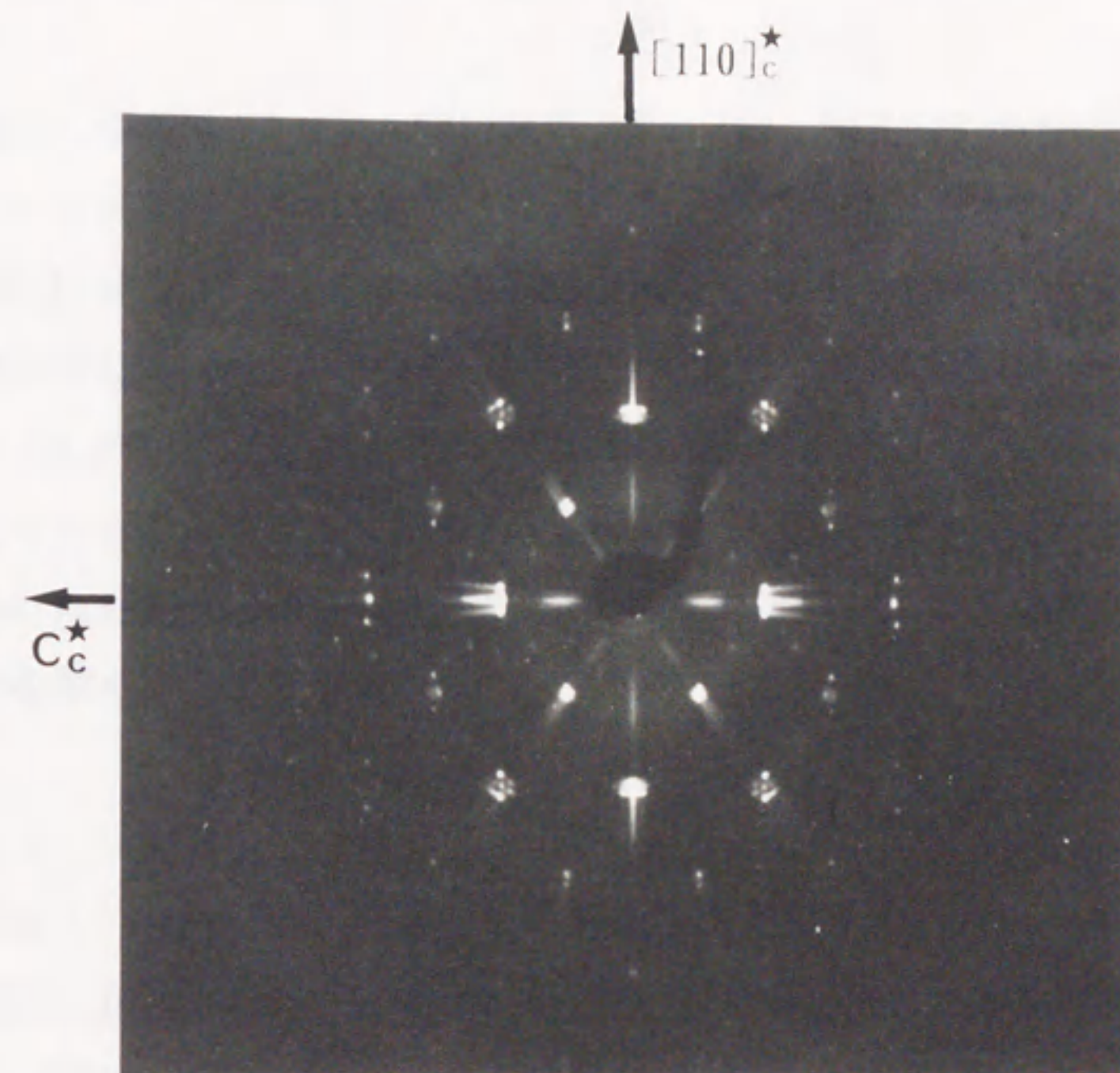


図 II-18 図 II-16 と同じ撮影方位、同じ温度の中間相 I' で得た回折図形

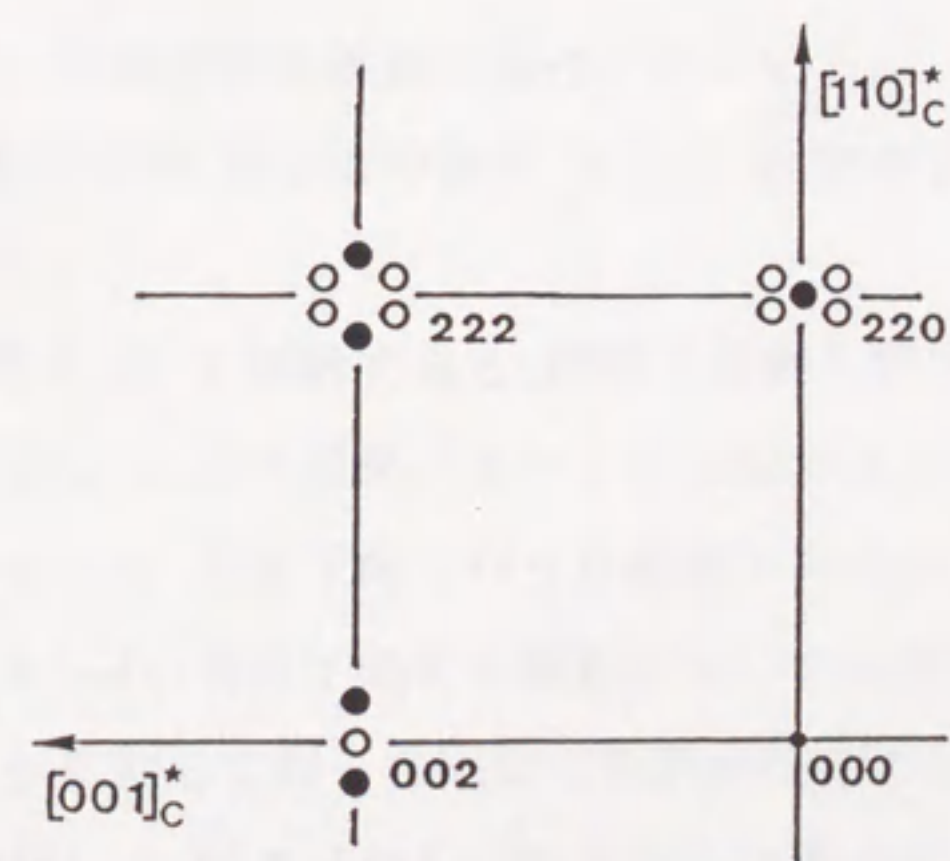


図 II-19 中間相 I' の回折図形の  $(222)_c$  反射の回りの分裂斑点の様子。○丸は図 II-16 で、●丸は図 II-18 で強度が強い。



### § III 中間相 I' の見直し

前節で、中間相 I' で得た回折図形 図 II-16 と図 II-18 の検討から、すでに報告されている中間相 I' の結晶構造のデータに間違いがあることを指摘した。ここでは、図 II-16 と図 II-18 の回折図形の解析を行い、中間相 I' の結晶構造とその温度領域の決定を行う。中間相 I' の同じ温度(163K)で2種類の回折図形、図 II-16 と図 II-18、が観察できることは、異なった結晶構造をもつ 2つの結晶相がこの相に共存していることを示している。解析の結果、図 II-18 からは Parry(1962)<sup>3)</sup> によって導かれたものとは異なった単斜晶相が、また図 II-16 からは新たな三斜晶相の結晶構造を導くことができた。

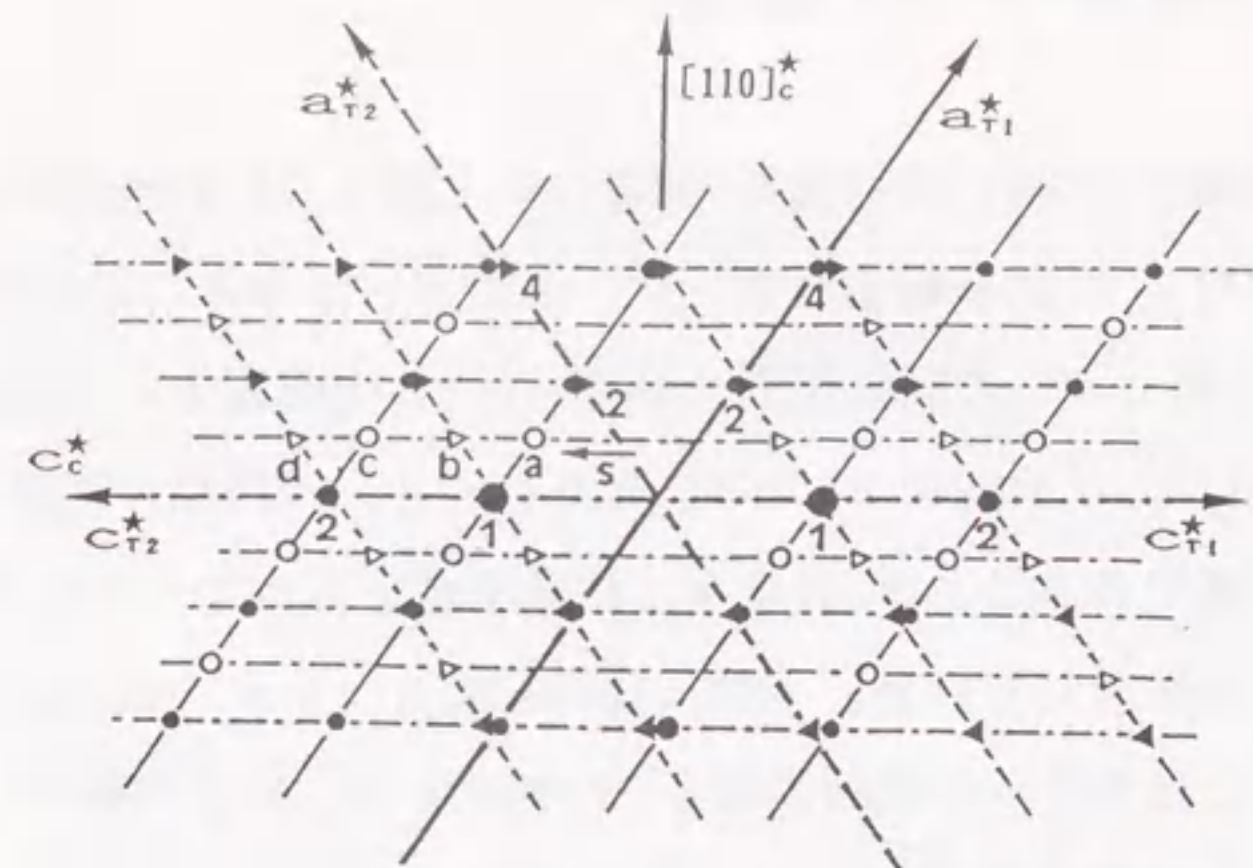
#### III-1 三斜晶相

中間相 I' の回折図形、図 II-16、の特徴を次ぎに示す。

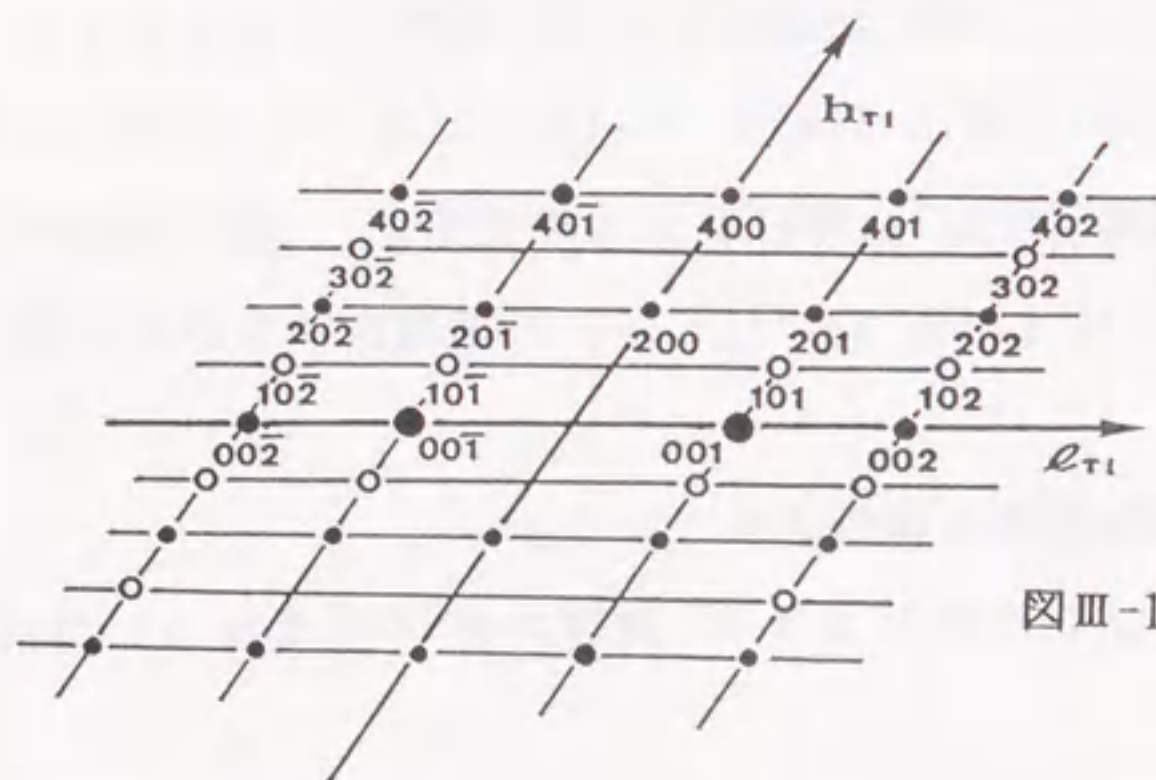
- (i) 図 II-16 の中に矢印  $s_1$  や  $s_2$  で示した層線上に立方晶相では存在しなかった反射が出現する。これらの反射は Cimino ら(1959)によって  $hc+\frac{1}{2} kc+\frac{1}{2} lc+\frac{1}{2}$  と指数付けされ、'超格子反射' と呼ばれたものである。前にも述べたように、これらの反射は  $hc+\frac{1}{2} kc+\frac{1}{2} lc+(\frac{1}{2}\pm\delta)$  と指数付けされる位置にある。
- (ii) 立方晶相の  $00lc$  反射が相転移後も保存されている。
- (iii) 立方晶相の  $222$  や  $220$  及びその他の  $hchcl_c$  反射が4つのスポットに分裂している。

この点に着目して図 II-16 を解析すると、超格子反射と呼ばれた反射や分裂反射は図 III-1(a) と図 III-1(b) に示す逆格子ネットに分解できることが分かった。図 II-16 は立方晶相の  $hchcl_c$  逆格子面で行った観察であるが、 $c^*$  軸を共通にもち、この逆格子面と垂直な  $\bar{h}chcl_c$  逆格子面での観察においても図 II-16 と全く同じ回折図形が得られ、図 II-16 に対して行った同様な解析が可能であった。これらの観察結果をもとに、図 III-1(a) と 図 III-1(b) に含まれる逆格子面を使って逆格子を作ると、三斜晶格子の逆格子が得られる。また、図 II-16 の回折斑点の分裂は、結晶中に  $(001)_r$  面を共有した三斜晶構造の双晶が4組形成されるためとして、次のように説明できた。

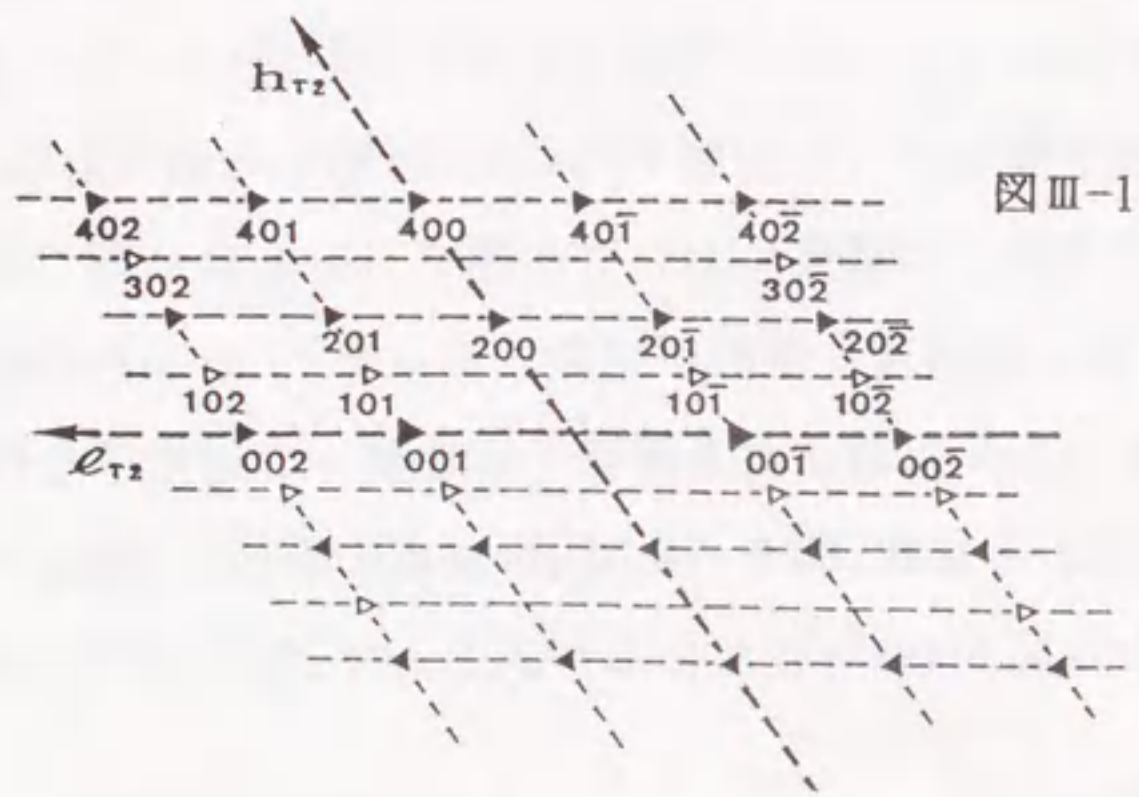




図III-1(a) 図II-16 に重なる4つの逆格子ネットのうち、 $a^*_1-c^*_1$ 軸(●)と $a^*_2-c^*_2$ 軸(▲)で作る2つの逆格子ネット。-----で示す横軸は両逆格子ネットで共通。図に矢印 s で示した方向に並ぶ○や▽で示した a, b, c, d の反射は Cimino et al. が超格子反射と呼んだものである。

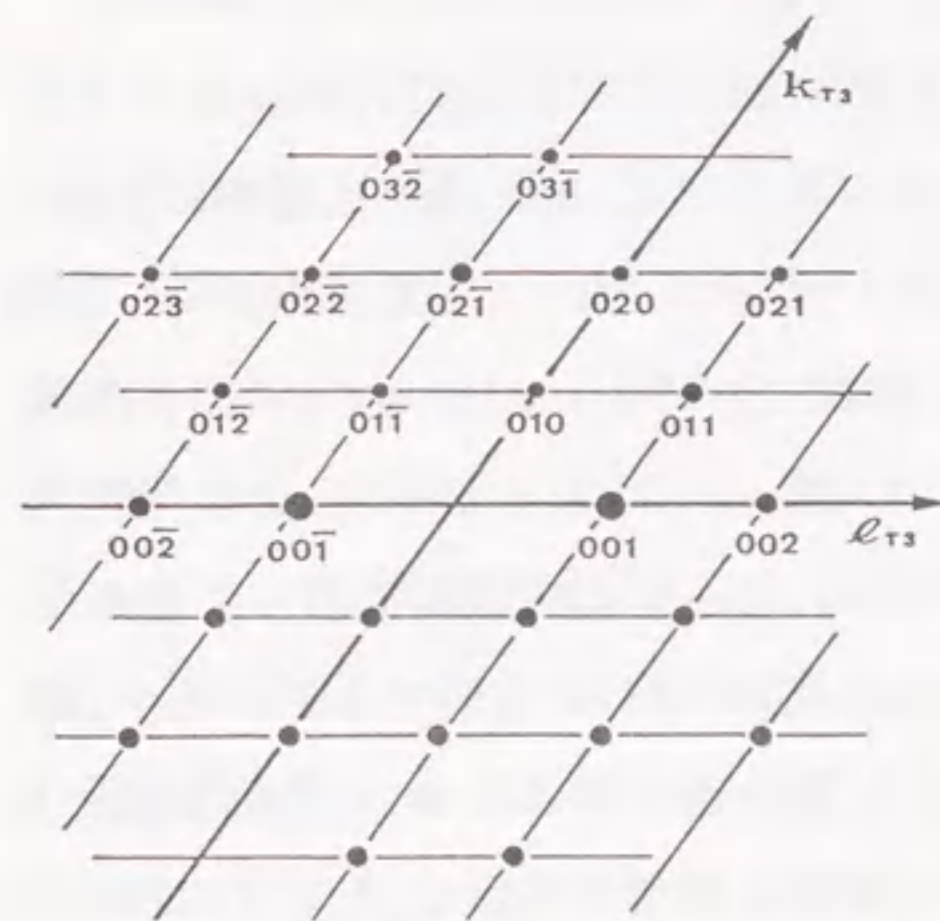
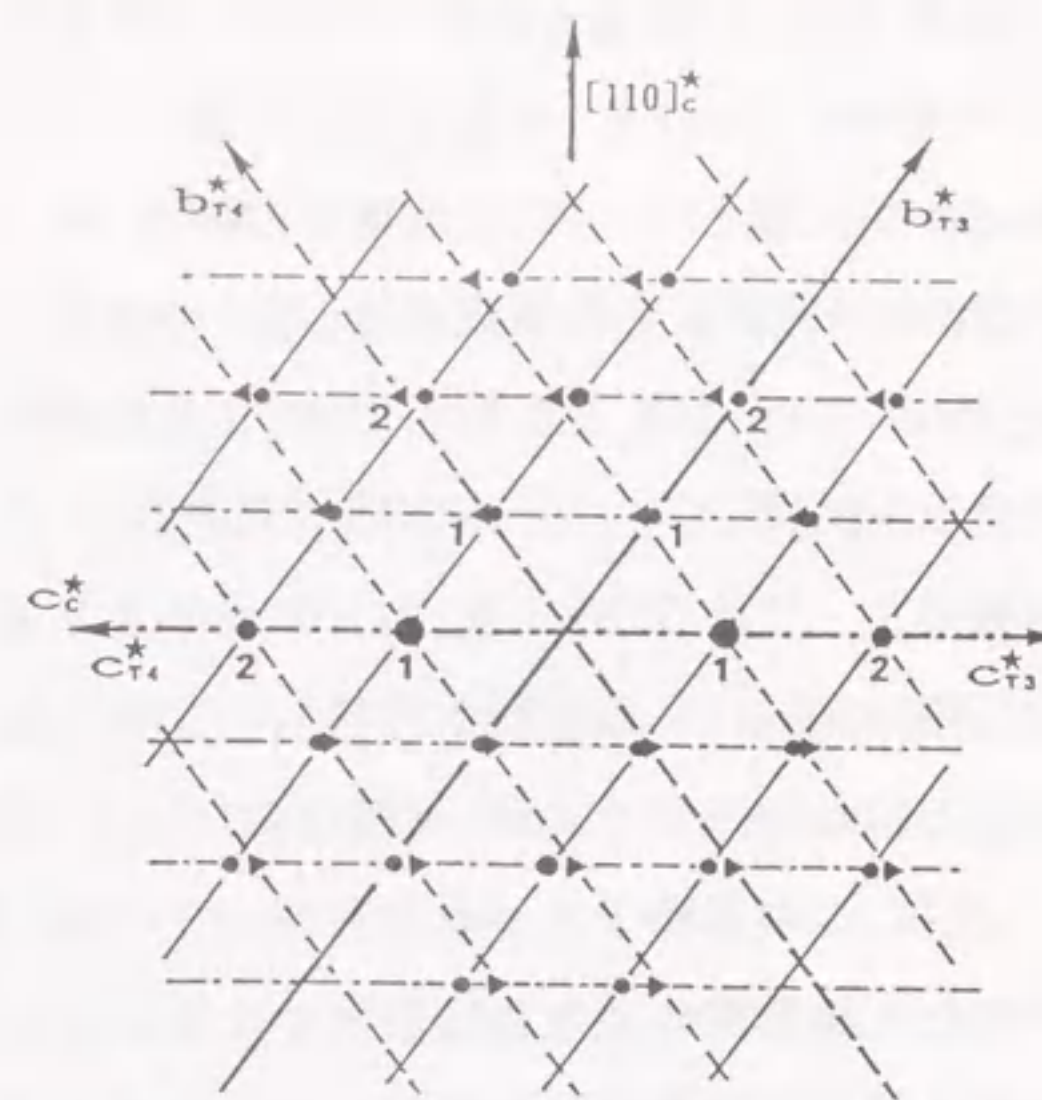


図III-1(a1) 図III-1(a)の  $a^*_1-c^*_1$ 軸(●と○)で作る逆格子ネット。各反射に指数が付けてある。

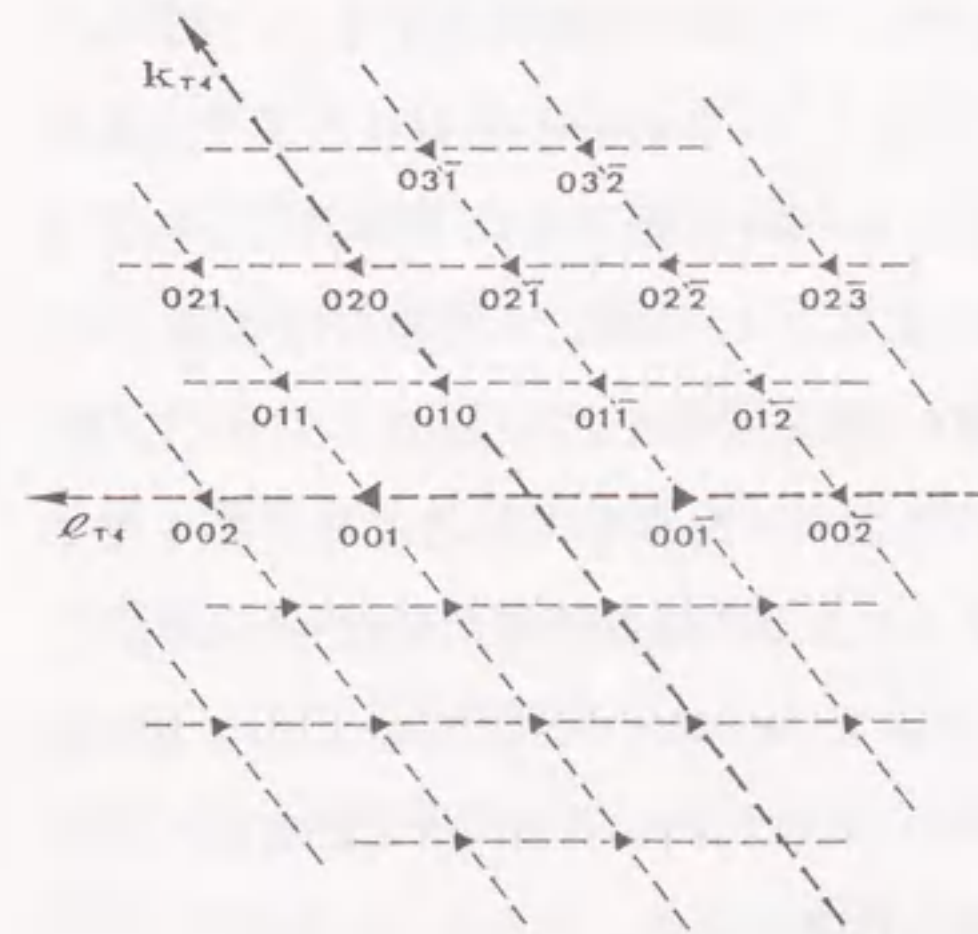


図III-1(a2) 図III-1(a)の  $a^*_2-c^*_2$ 軸(▲と▽)で作る逆格子ネット。

図III-1(b) 図II-16 に重なる4つの逆格子ネットのうち、 $a^*_3-c^*_3$ 軸(●)と $a^*_4-c^*_4$ 軸(▲)で作る2つの逆格子ネット。-----で示す横軸は両逆格子ネットで共通。



図III-1(b1) 図III-1(a)の  $a^*_3-c^*_3$ 軸(●)で作る逆格子ネット。各反射に指数が付けてある。



図III-1(b2) 図III-1(a)の  $a^*_4-c^*_4$ 軸(▲)で作る逆格子ネット。



図Ⅲ-1(a) に実線と点線で示した逆格子ネットは図Ⅲ-1(a<sub>1</sub>) と図Ⅲ-1(a<sub>2</sub>) の2つの逆格子ネットを  $c^*$  軸で重ねて描いたものである。各逆格子ネットに属する  $h_{T_1}0l_{T_1}$  反射と  $h_{T_2}0l_{T_2}$  反射は ● と ▲ で区別してある。従って、立方晶相の 222 反射が分裂して作る斑点は、各々の逆格子ネットに対して  $h_{T_1}0l_{T_1}$  では  $40\bar{2}$ 、 $h_{T_2}0l_{T_2}$  では 400 と指数付き、立方晶相の 220 に対するものはそれぞれの逆格子ネットと同じ  $40\bar{1}$  と指数付けできる。この指数付けは他の分裂反射についても同様であった。このとき、各々の逆格子ネットの共通軸  $c^*$  上に保存されている立方晶相の 002 や 004 反射は新しい逆格子ネットそれぞれ 001、002 及び  $00\bar{1}$ 、 $00\bar{2}$  と指数付けできるが、両者は重なっている。

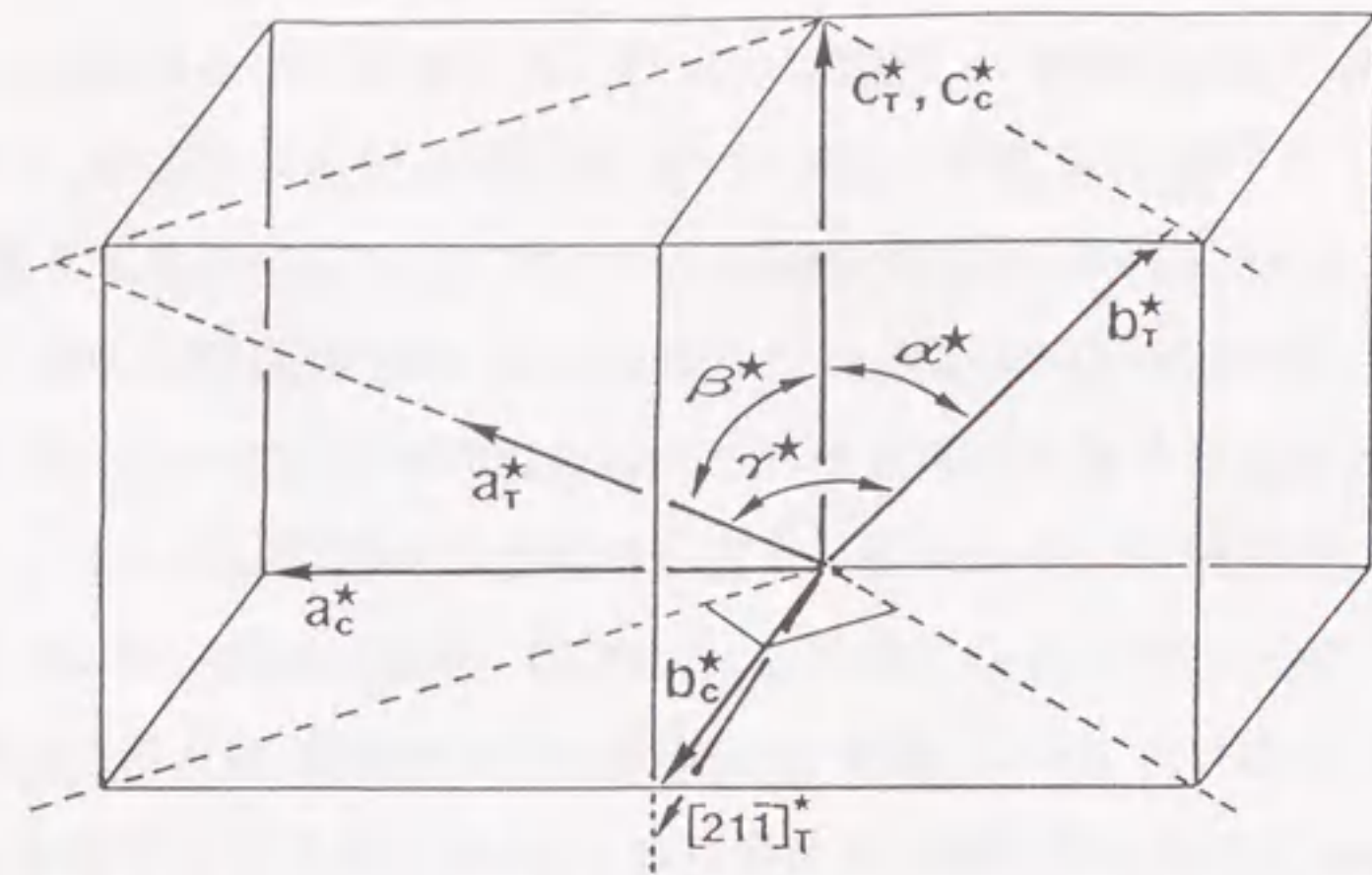
次に、この逆格子ネットをもちいて、 $[001]^*$  方向に平行に並んだ超格子反射と呼ばれた反射を次のように指数付けすることができる。図Ⅲ-1(a) には  $h_{T_1}0l_{T_1}$  反射に属する超格子反射が ○ で、 $h_{T_2}0l_{T_2}$  のそれが ▽ でそれぞれの逆格子ネットに示されている。したがって、立方晶相では存在しなく、相転移後低温相に出現するこれらの反射は、一般に理解されている超格子反射ではなく、立方晶相から三斜晶相への相転移によって新たに出現した反射と解釈できる。したがって、以後この論文ではこの反射を '新しい反射' と呼ぶことにする。§Ⅱ-3 において、この '新しい反射' の位置の説明に使った図Ⅱ-17 は図Ⅲ-1(a) に示した矢印  $s$  に沿って並んだ反射  $a, b, c, d$  間の間隔を測定したものである。図Ⅱ-17 の説明でも述べたが、隣り合う '新しい反射'  $a-b-c-d$  の間隔は  $|c^*|$  に近い値を取るため、一見等間隔に見える。しかし、 $b$  反射に対する左右の反射の間隔は異なっていて、たとえば Cimino ら<sup>2)</sup> が立方晶相の指数を使って行った方法で  $b$  反射を指数付けすると  $1/2 \ 1/2 \ 5/2$  となるが、この指数付けは誤っている。従って、これらの反射はここで示した図Ⅲ-1(a)の逆格子ネットを用いて、 $a$  と  $c$  は  $h_{T_1}0l_{T_1}$  面でそれぞれ、 $10\bar{1}$ 、 $10\bar{2}$  と、 $b$  と  $d$  は  $h_{T_2}0l_{T_2}$  面でそれぞれ  $101$ 、 $102$  と 2 組に分離して指数付けすることになる。このことは、立方晶相の  $hchcl_c$  反射が 2 点に分裂しているのと同じく、'新しい反射' も図Ⅲ-1(a) に示すように  $c^*$  方向に 2 点に分裂していることを示している。Cimino ら<sup>2)</sup> や Parry<sup>3)</sup> が  $c^*$  方向の '新しい反射' 間の間隔が異なっていることに気付かなかったのは、振動写真法を用いていて  $a-b, b-c$  間のわずかな違いを区別できなかったこと、及び立方晶相の  $hchcl_c$  反射 ( $00l_c$  を除く) の  $c^*$  方向への分裂がわずかであることに起因していると考えられる。

図Ⅲ-1(b) も図Ⅲ-1(a) と同様に、実線と点線で示した図Ⅲ-1(b<sub>1</sub>) と図Ⅲ-1(b<sub>2</sub>) の2つの逆格子ネットが重ねて描かれていて、各逆格子ネットに属する  $0k_{T_3}l_{T_3}$  反射と  $0k_{T_4}l_{T_4}$  反射はそれぞれ ● と ▲ で区別して示してある。ここでも、 $c^*$  軸は各逆格子ネットに対して共通である。この 2 つの逆格子ネットを用いて、立方晶相の 222 反射に対する分裂斑点は、 $0k_{T_3}l_{T_3}$  では  $020$ 、 $0k_{T_4}l_{T_4}$  では  $022$  と指数付けでき、220 に対するものはそれぞれの逆格子ネットと同じ  $021$  と指数付けできた。この指数付けは他の分裂した斑点に対しても同様に適用できた。一方、2 つの逆格子ネット  $0k_{T_3}l_{T_3}$ 、 $0k_{T_4}l_{T_4}$  もまた立方晶相の 002 や 004 反射を共通にして  $c^*$  軸上に保存していて、図Ⅲ-1(a)の場合と同様、 $0k_{T_3}l_{T_3}$  ではそれぞれ 001、002 と  $0k_{T_4}l_{T_4}$  では  $00\bar{1}$ 、 $00\bar{2}$  と指数付けでき、両者は重なっている。

次に、図Ⅱ-16 は立方晶相の  $hchcl_c$  逆格子面で行った観察であったが、 $c^*$  軸を共通にして、この逆格子面に垂直な関係にある  $\bar{h}chcl_c$  逆格子面に対する観察においても図Ⅱ-16 と全く同じ回折図形が得られた。このことは、 $hchcl_c$  と  $\bar{h}chcl_c$  に属する各々 2 種類の逆格子ネットの内、たとえば  $hchcl_c$  に属する図Ⅲ-1(a) の逆格子ネットと、 $\bar{h}chcl_c$  に属する図Ⅲ-1(b) の逆格子ネットが  $c^*$  軸を交線として、両面が  $90^\circ$  で交わってできる。図Ⅲ-2 に  $a^*, b^*, c^*$  軸で示した逆格子の存在を示している。この逆格子は三斜晶系のもので、その主軸  $a^*, b^*, c^*$  は  $a^* \rightarrow 1/2[111]^*$ 、 $b^* \rightarrow [\bar{1}11]^*$ 、 $c^* = c^*$  の関係で立方晶相の逆格子軸と対応付けることができる。この逆格子を考えることにより、図Ⅱ-14 の分裂した斑点や図Ⅱ-16 の '新しい反射' を指数付けすることができた。

図Ⅱ-14 の回折図形は  $0kcl_c$  で行った観察で、図Ⅲ-2 の  $b^*-c^*$  逆格子断面に対応している。この逆格子面の  $c^*$  軸は  $c^*$  軸として相転移後も保存されている。一方、 $b^*$  方向は図Ⅲ-2 に示すように、図Ⅲ-1(a) と図Ⅲ-1(b) の各々  $[40\bar{1}]^*$  軸と  $[02\bar{1}]^*$  軸で作る逆格子断面の  $[21\bar{1}]^*$  方向へわずかにずれていて、このため立方晶相の 020 反射は  $[001]^*$  方向へ分裂する。図Ⅱ-14 のほかの分裂斑点についても、三斜晶相の双晶構造を考えることにより説明できる。図Ⅲ-3 の回折図形は図Ⅱ-16 の観察でもちいた  $hchcl_c$  逆格子面と平行で、 $[1\bar{1}0]^*$  の  $1/2$  の位置にある(図Ⅲ-2 を参照)逆格子面を観察したものである。したがって、この逆格子面内には '新しい反射' だけが観察されていることになる。例えば、図Ⅲ-3 の赤道線に沿って並んだ '新しい反射' は、 $hchcl_c$  逆格子面の  $[\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0]_c$  の位置で  $c^*$  方向に並ぶ超格子反射



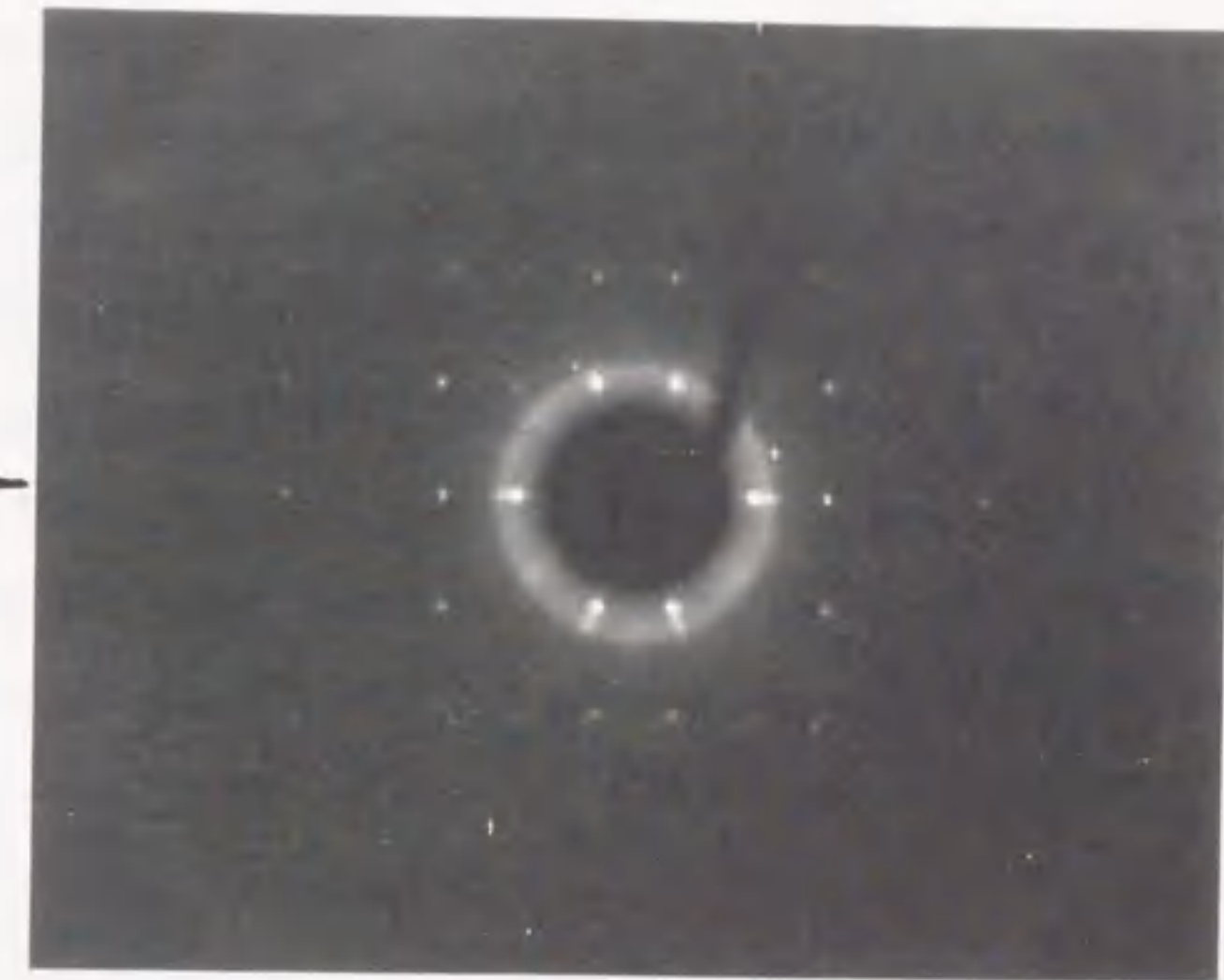


図Ⅲ-2 図Ⅲ-1(a<sub>1</sub>) と 図Ⅲ-1(b<sub>1</sub>)の逆格子ネットから求めた三斜晶相の逆格子ベクトル  $a_{\tau}^*$ 、 $b_{\tau}^*$ 、 $c_{\tau}^*$  を示す。  $a_c^*$ 、 $b_c^*$ 、 $c_c^*$  で立方晶相の逆格子が示してある。

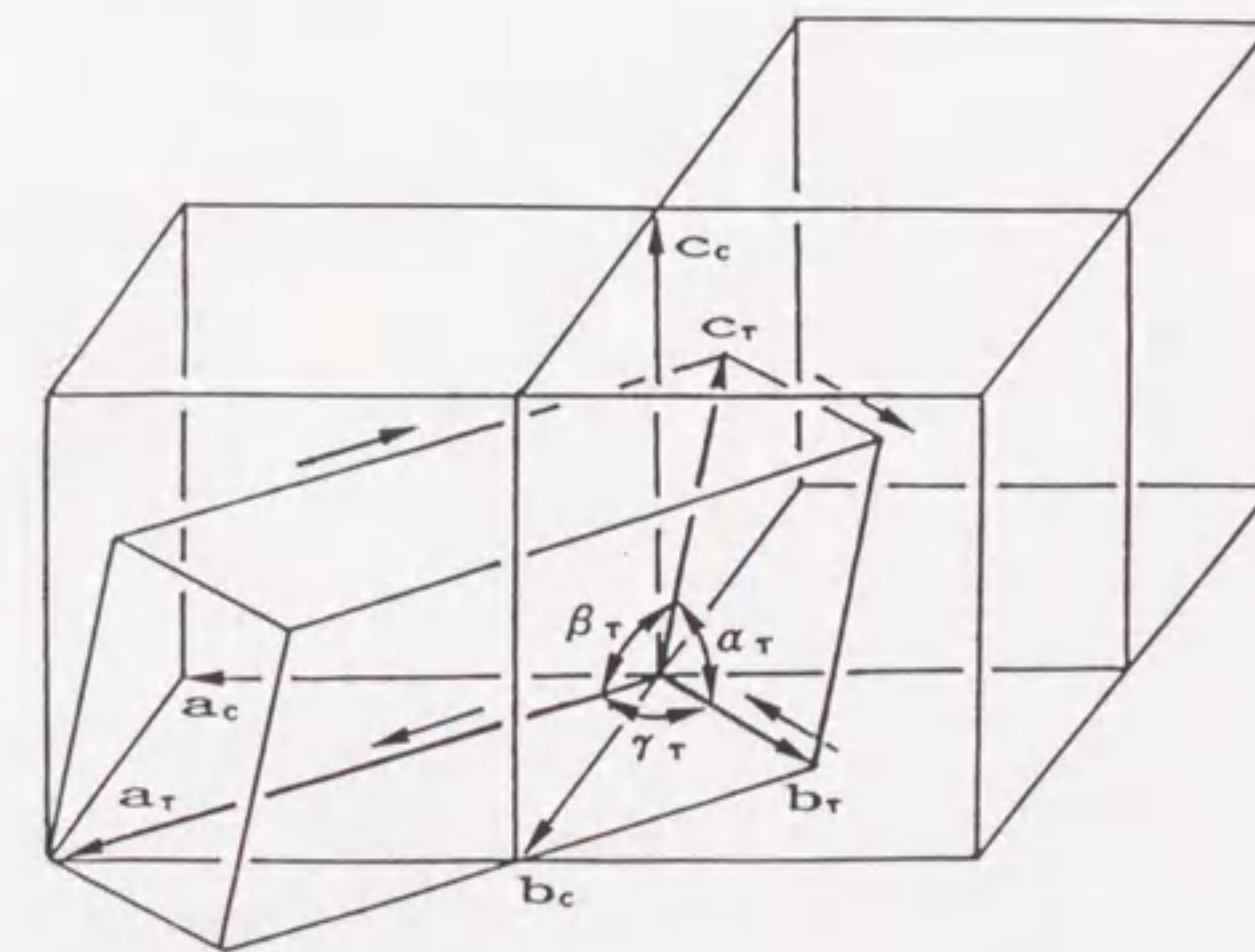
と考えられるが、この反射は  $\bar{1}hc\ell c$  逆格子面の  $[-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]_c$  の位置で  $c_{\tau}^*$  方向に並ぶ '新しい反射' でもある。

以上の説明から、図Ⅱ-16 の立方晶相の  $hch\ell c$  反射に対して起こる 4つの分裂斑点は 図Ⅲ-1(a)と 図Ⅲ-1(b) の逆格子ネットの重なりによって説明できた。各々の逆格子ネットが  $c_{\tau}^*$  軸を共通軸にしていることは、結晶中に三斜晶構造の  $(001)_{\tau}$  面を鏡像面(双晶面)とした双晶結晶が2組形成されているためであると説明できる。三斜晶格子の  $(001)_{\tau}$  面は立方晶格子の  $(001)_c$  面に対応していて、 $(100)_c$  や  $(010)_c$  面に対しても同様な双晶が形成される。したがって、立方晶相から三斜晶相への相転移によって形成される転移双晶は6組、結晶中には12の異なる方位の分域が形られている。

図Ⅲ-4 は図Ⅲ-2 を実格子に変換したもので、 $a_{\tau}$  軸が  $[110]_c$  方向にあって、その大きさが  $(110)_c$  面間隔の2倍で三斜晶構造を取っていることがわかる。  $a_{\tau}$ 、 $b_{\tau}$ 、 $c_{\tau}$  軸と立方晶相の格子軸  $a_c$ 、 $b_c$ 、 $c_c$  との間には  $a_{\tau} \rightarrow [110]_c$ 、 $b_{\tau} \rightarrow 0.5[\bar{1}10]_c$ 、 $c_{\tau} \rightarrow 0.5[0\bar{1}1]_c$  の関係がある。回折図形から求めた格子定数は  $a_{\tau}=9.34(1)$ 、 $b_{\tau}=4.43(1)$ 、 $c_{\tau}=4.56(1)$  Å、 $\alpha=121.15(10)^{\circ}$ 、 $\beta=118.53(10)^{\circ}$ 、 $\gamma=90.00(10)^{\circ}$  で、単位格子の体積  $V_{\tau}$  は  $134.07(\text{\AA}^3)$  で、単位胞中の KCN の分子数  $Z$  は 2 であった。ここで、 $a_{\tau}$  軸と  $b_{\tau}$  軸

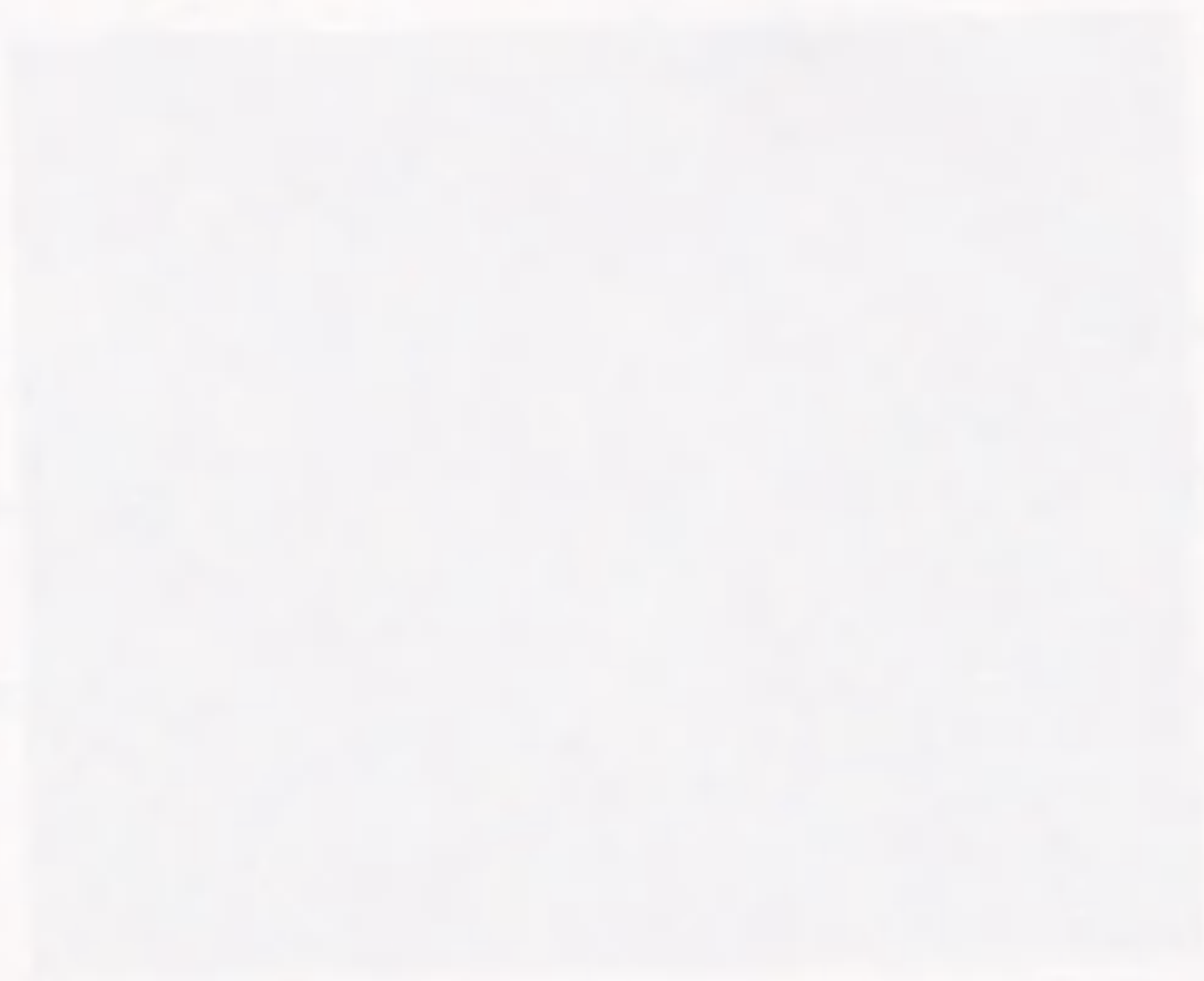


図Ⅲ-3  $hch\ell c$  逆格子面に平行に  $[110]_{\tau}^*$  方向に  $\frac{1}{2}[110]_{\tau}^*$  進んだ所で観察した中間相 I' の回折図形



図Ⅲ-4 図Ⅲ-2 より求めた三斜晶格子





は立方晶格子の(001)<sub>c</sub>面内にあり、各々の方向は立方晶相の [110]<sub>c</sub>方向と  $[\bar{1}10]_c$  方向に一致している。したがって、立方晶相から三斜晶相への相転移後も  $a_r$  軸と  $b_r$  軸のなす軸角  $\gamma$  は  $90^\circ$  として [110]<sub>c</sub> 方向と  $[\bar{1}10]_c$  方向のなす角  $90^\circ$  を残している。一方、 $\alpha$  に対応する  $[0\bar{1}1]_c$  方向と  $[\bar{1}\bar{1}0]_c$  方向のなす軸角、及び  $\beta$  に対応する [110]<sub>c</sub> 方向と  $[0\bar{1}1]_c$  方向のなす軸角は立方晶相で  $120^\circ$  であるが、これらは相転移後各々  $121.15^\circ$  と  $118.53^\circ$  に変わる。このことは立方晶格子が(111)<sub>c</sub>面を剪断面とした  $[\bar{1}\bar{1}0]_c$  方向の剪断歪みと、 $(1\bar{1}\bar{1})_c$ 面を剪断面とした [110]<sub>c</sub> 方向の剪断歪みの、2重の剪断歪みによって三斜晶格子に変形された結果である事を示している。この剪断歪みを以後  $(111)_c[\bar{1}\bar{1}0]_c + (1\bar{1}\bar{1})_c[110]_c$  で表す。このとき、剪断歪みの大きさは、 $e = \pi \theta / 180$  ( $\theta$  は軸角の変化する値) から求まり、(111)<sub>c</sub> 面に対し  $\theta_\alpha = 1.15^\circ$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})_c$  面に対し  $\theta_\beta = -1.47^\circ$  であるから、各々 0.020 と -0.026 と見積もることができる。



### III-2 単斜晶相

中間相 I' で得た回折図形、図 II-18、に見られる特徴は;

- (i) 立方晶相の  $hchc$  反射が  $[110]^*$  軸に沿って 2点に分裂しているところ、と
  - (ii)  $[110]^*$  軸と  $[001]^*$  軸に関してそれぞれ鏡対称をもっている所に見られる。
- このとき  $[110]^*$  軸上の 220 や 440 反射には分裂がなく、立方晶相の反射をそのまま保存している。

(i)と(ii)に着目して図 II-18 を解析すると、これらの反射は 図 III-5(a) の逆格子ネットで指数付けできることが明らかになった。また、この逆格子ネットは、図 III-5(b)に示した、 $|a_1^* - b_1^*|$ の間隔で観察した第一層の回折図形の指数付けにも利用できる。図 III-5(c) にこの回折図形に対する逆格子ネットを示す。このことは第二層の回折図形の指数付けに対しても同じであった。これらの回折図形の観察結果は結晶中に単斜晶相の双晶結晶が形成されたためと解釈でき、それらが単斜晶格子の逆格子の  $[10\bar{1}]^*$  軸 (立方晶格子の逆格子の  $[110]^*$  軸に対応)を共有するためとして次のように説明できた。

図 III-5(a) には  $[10\bar{1}]^*$  軸を共有して、実線 ( $h_{M1}0l_{M1}$ )と点線 ( $h_{M2}0l_{M2}$ )の2つの逆格子ネットが示してある。各々の逆格子ネットに属する反射はそれぞれ ● と ☆ で区別してある。したがって、立方晶相の 222 反射に対する2個の分裂斑点は  $h_{M1}0l_{M1}$ では 200と、また  $h_{M2}0l_{M2}$ では  $20\bar{4}$  と指数付けできる。一方、立方晶相の 002 反射に対するものはそれぞれの逆格子ネットで、002 と  $00\bar{2}$  と指数付けできる。この指数付けは他の分裂した斑点に対しても同様に適用できる。このとき、新しい逆格子ネット上に保存されている立方晶相の 220 や 440 反射はそれぞれ単斜晶逆格子の  $20\bar{2}$  と  $40\bar{4}$  に変わり、両者は 2つの逆格子ネットに重なっている。

図 III-6 に  $|a_1^* - b_1^*|$ の間隔で、室温で観察した第一層の回折図形を示す。この図と 図 III-5(b)を比較すると、図 III-6 に指数付けした立方晶相の 131反射に対応する 図 III-5(b) の 2 点に分裂する斑点は、 $h_{M1}1l_{M1}$ 逆格子面では  $21\bar{3}$ 、 $h_{M2}1l_{M2}$ 逆格子面では  $21\bar{1}$  と指数付けでき、立方晶相の  $\bar{1}13$  反射は各々の逆格子ネットで  $01\bar{3}$  と  $013$  と指数付けできることが分かる。他の分裂した斑点に対しても同様に指数付けできた。このとき、この逆格子ネット上に保存される立方晶相の 240 反射は各々の逆格子ネットで同じ指数  $31\bar{3}$  をもつ。同様な方法で第二層の回折図形も指数付けす

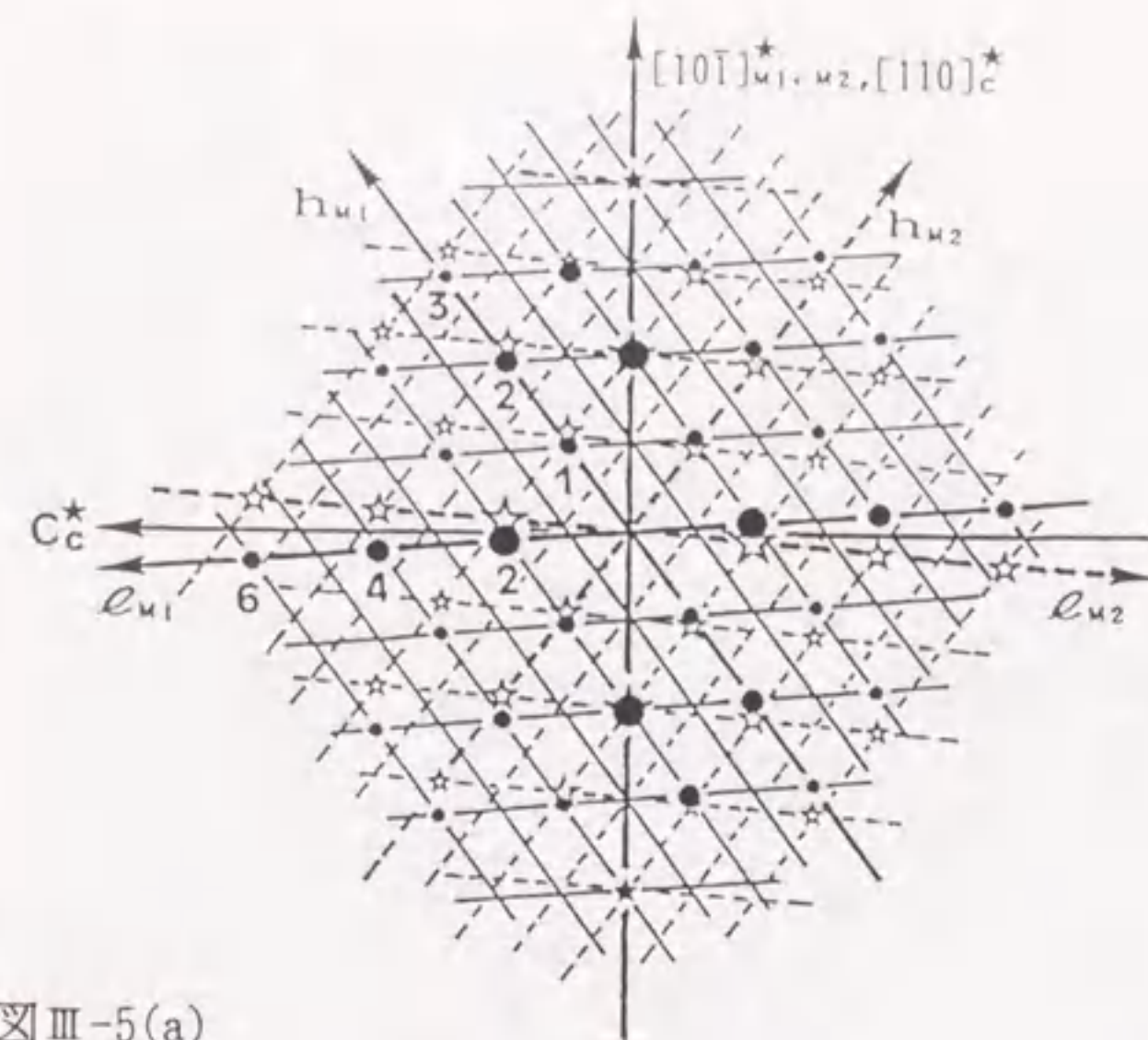
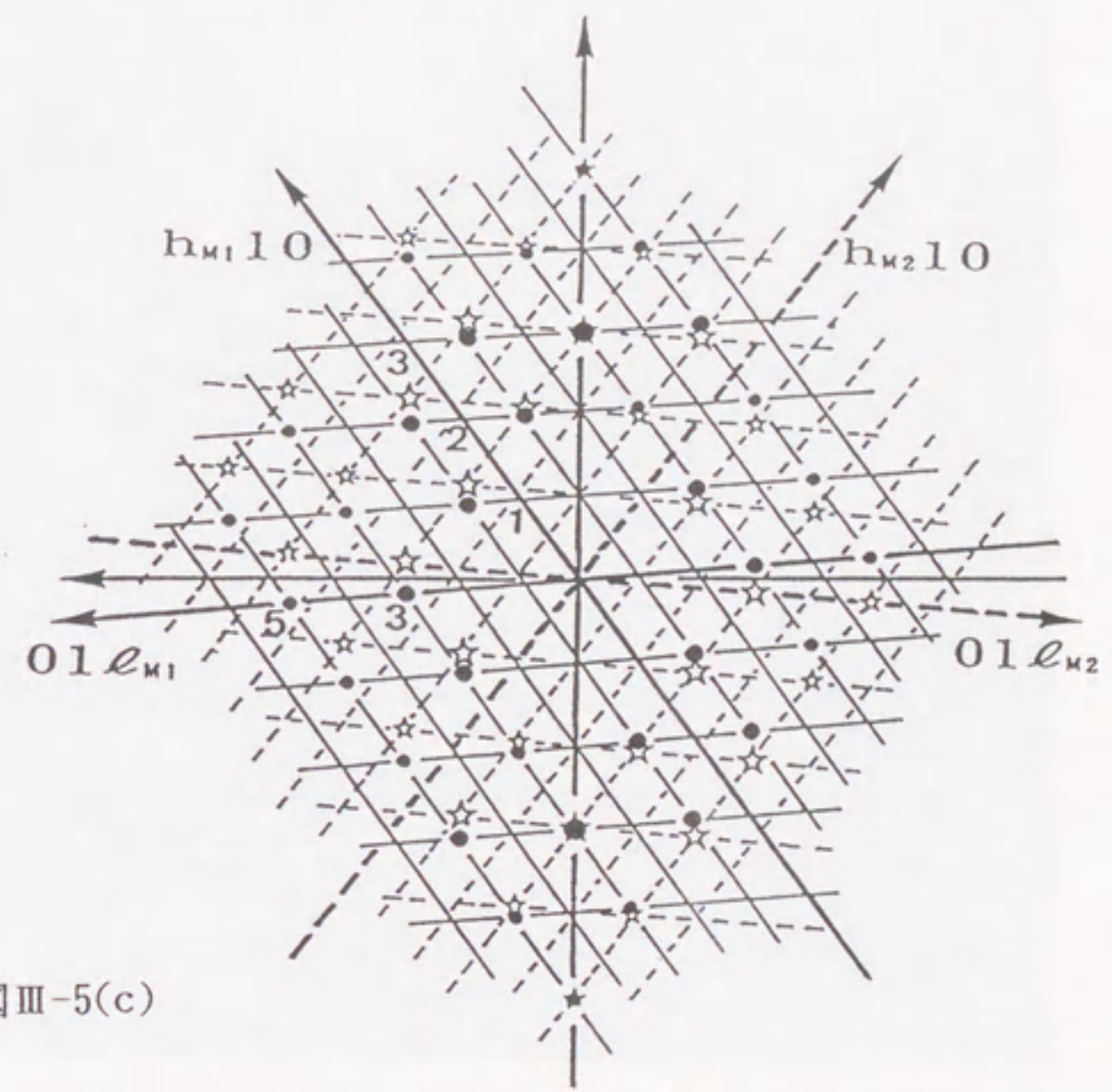


図 III-5(a)



図 III-5(b)

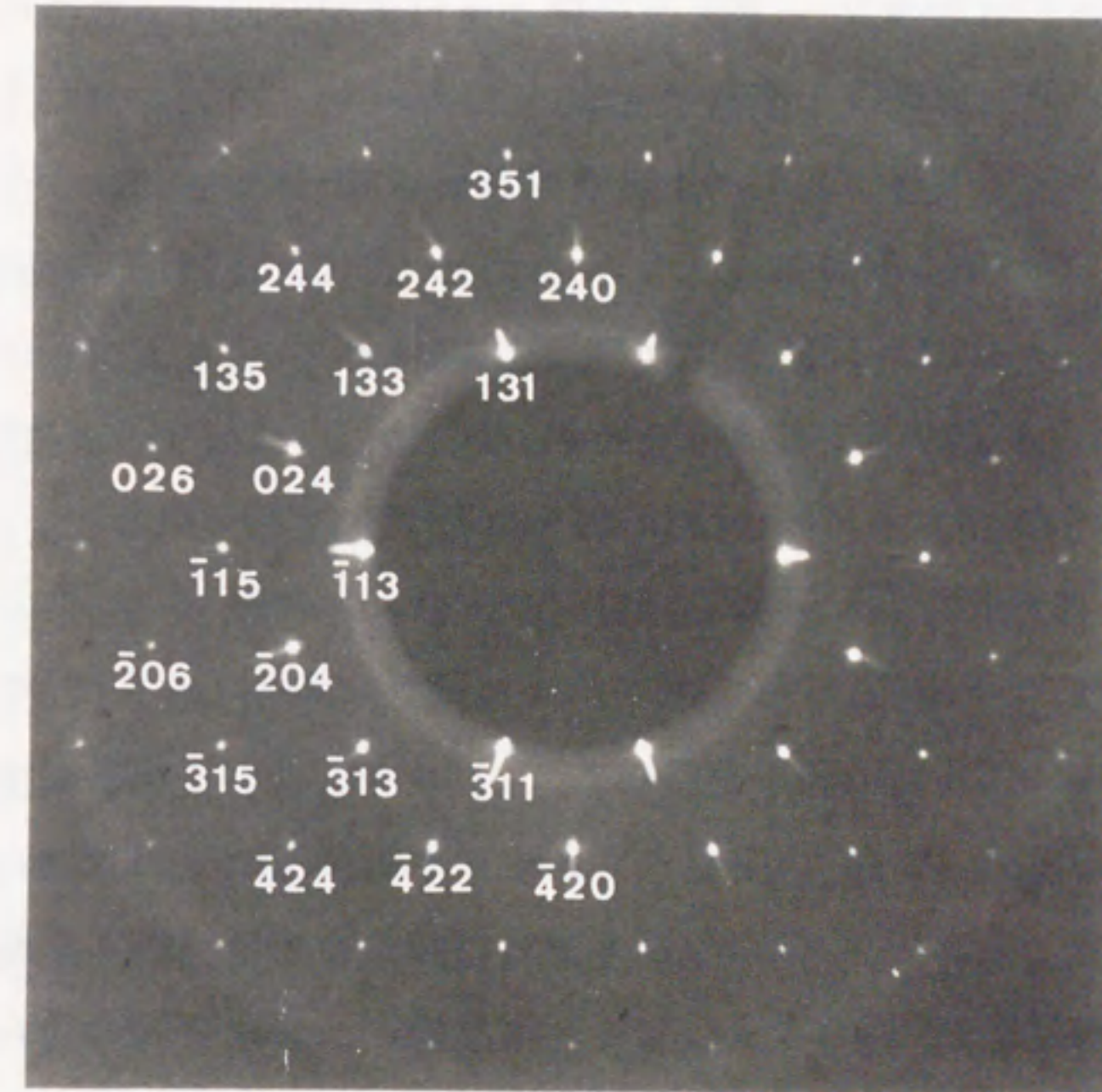




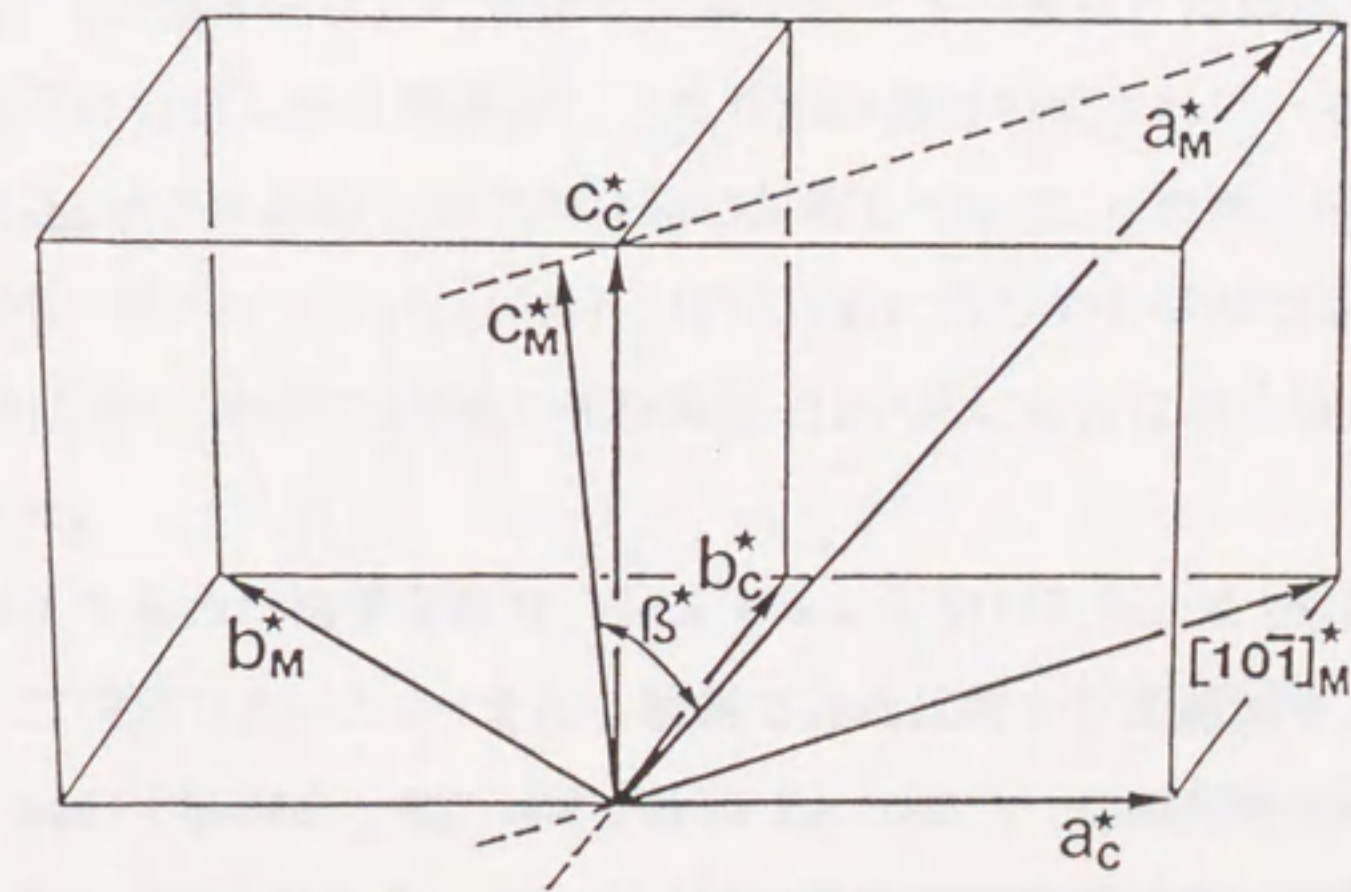
図III-5(c)

- 図III-5(a) 図II-18 に重なる2つの逆格子ネット。実線で示した  $h_{M1}-l_{M1}$  と点線の  $h_{M2}-l_{M2}$  のネットは  $[10\bar{1}]_M$  軸を共有している。
- (b) 図II-18 の第一層の回折図形。
- (c) 図III-5(b)に重なる2つの逆格子ネット。  
この逆格子ネットは図III-5(a)と等しい。





図Ⅲ-6  $hc$ 逆格子面に平行に  $|a_c^* - b_c^*|$  の間隔で観察した第一層の回折図形(室温)



図Ⅲ-7 図Ⅲ-5(a) や図Ⅲ-5(c) の逆格子ネットから得た単斜晶相の逆格子。図は立方晶相の逆格子と関係付けて描かれている。



ることができる。

以上の解析結果から、 $a_m^*$ ,  $b_m^*$ ,  $c_m^*$  軸で作る単斜晶格子の逆格子、図Ⅲ-7、を考えると、図Ⅱ-18 や、その高次の回折図形が全て説明できる。この逆格子の主軸  $a_m^*$ ,  $b_m^*$ ,  $c_m^*$  は  $a_m^* \rightarrow [111]_c^*$ ,  $b_m^* = [110]_c^*$ ,  $c_m^* \rightarrow c_c^*$  として立方晶格子の逆格子軸と関係付ける事ができる。ここで、 $b_m^*$  軸は  $a_m^*$  軸と  $c_m^*$  軸で作る逆格子面に垂直である。ここで求めた単斜晶相の逆格子、図Ⅲ-7、と Parry<sup>3)</sup> が示した逆格子、図Ⅰ-3、とを比較すると、その違いは  $a_m^*$  軸にある。彼は中間相Ⅰ' に現れる '新しい反射' を超格子反射と考え  $a_m^* \rightarrow \frac{1}{2}[111]_c^*$  としていた。しかし、Parry が超格子反射と考えた反射は三斜晶相の逆格子ネットに属するもので、図Ⅱ-18 の回折図形とは関係ない。

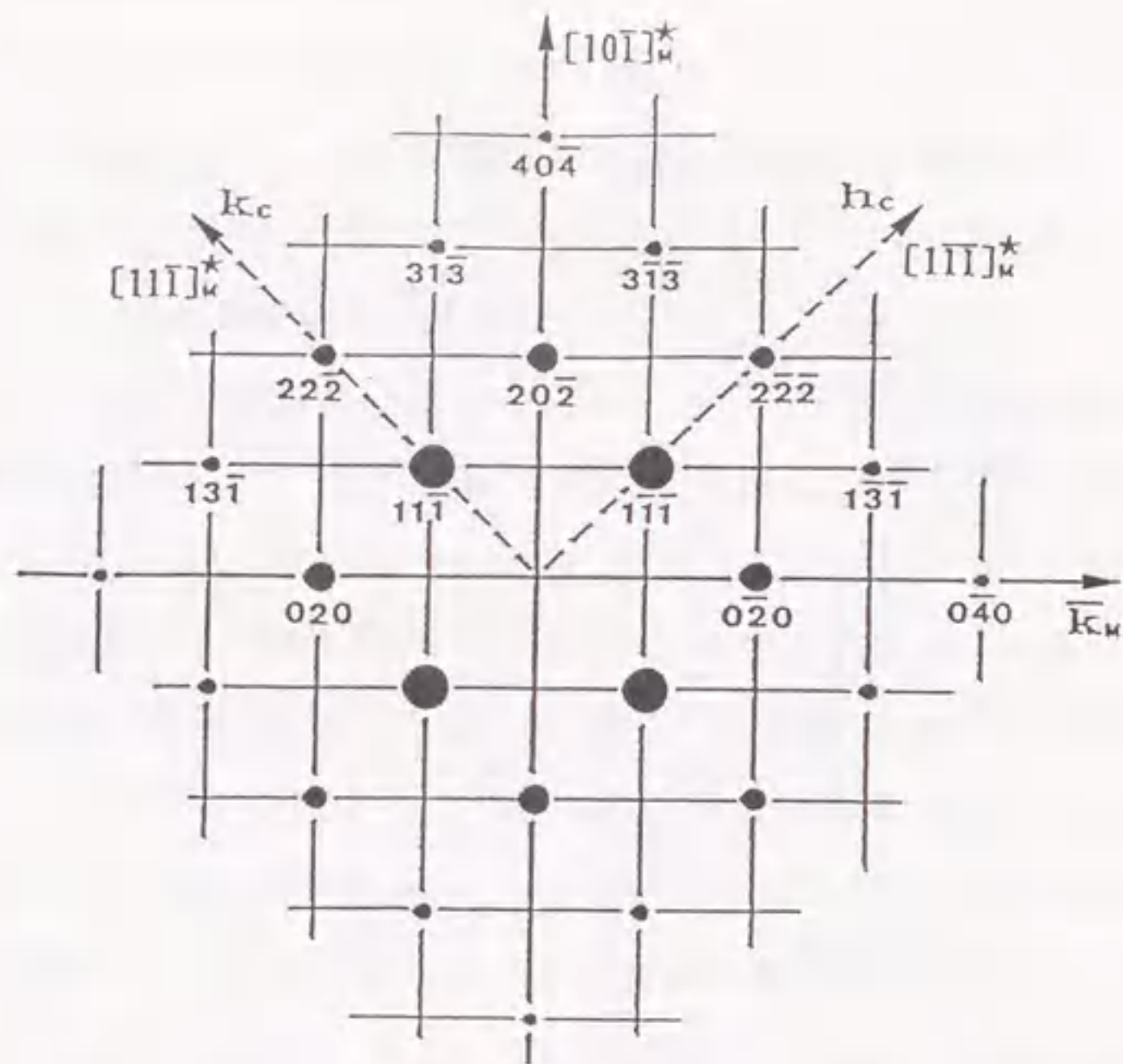
単斜晶格子の逆格子 図Ⅲ-7 に於いて、 $[10\bar{1}]_m^*$  軸 と  $b_m^*$  軸の逆格子ベクトルは長さが等しく、2つのベクトルのなす角は  $90^\circ$  であるから、逆格子の  $b_m^* - [10\bar{1}]_m^*$  断面は図Ⅲ-8 に示すように正方格子となる。この逆格子面が図Ⅱ-14 の回折図形に観察されているもので、回折図形に観察できる立方晶相の  $0kcl_c$  反射は、図Ⅲ-8 に示すように、単斜晶格子の逆格子で指数付けできる。

図Ⅲ-9 は 図Ⅲ-7 をもとに単斜晶格子を描いたもので、単斜晶格子と立方晶格子の主軸間には次の関係がある；  $a_m \rightarrow \frac{1}{2}[110]_c$ ,  $b_m \rightarrow \frac{1}{2}[\bar{1}10]_c$ ,  $c_m \rightarrow [\bar{1}\bar{1}2]_c$ 。この関係は Parry<sup>3)</sup> が提案した中間相Ⅰ' の単斜晶格子、図Ⅰ-4(a)、と対応するものであるが、 $a_m$  軸が彼のものと比べて  $\frac{1}{2}$  になっている。

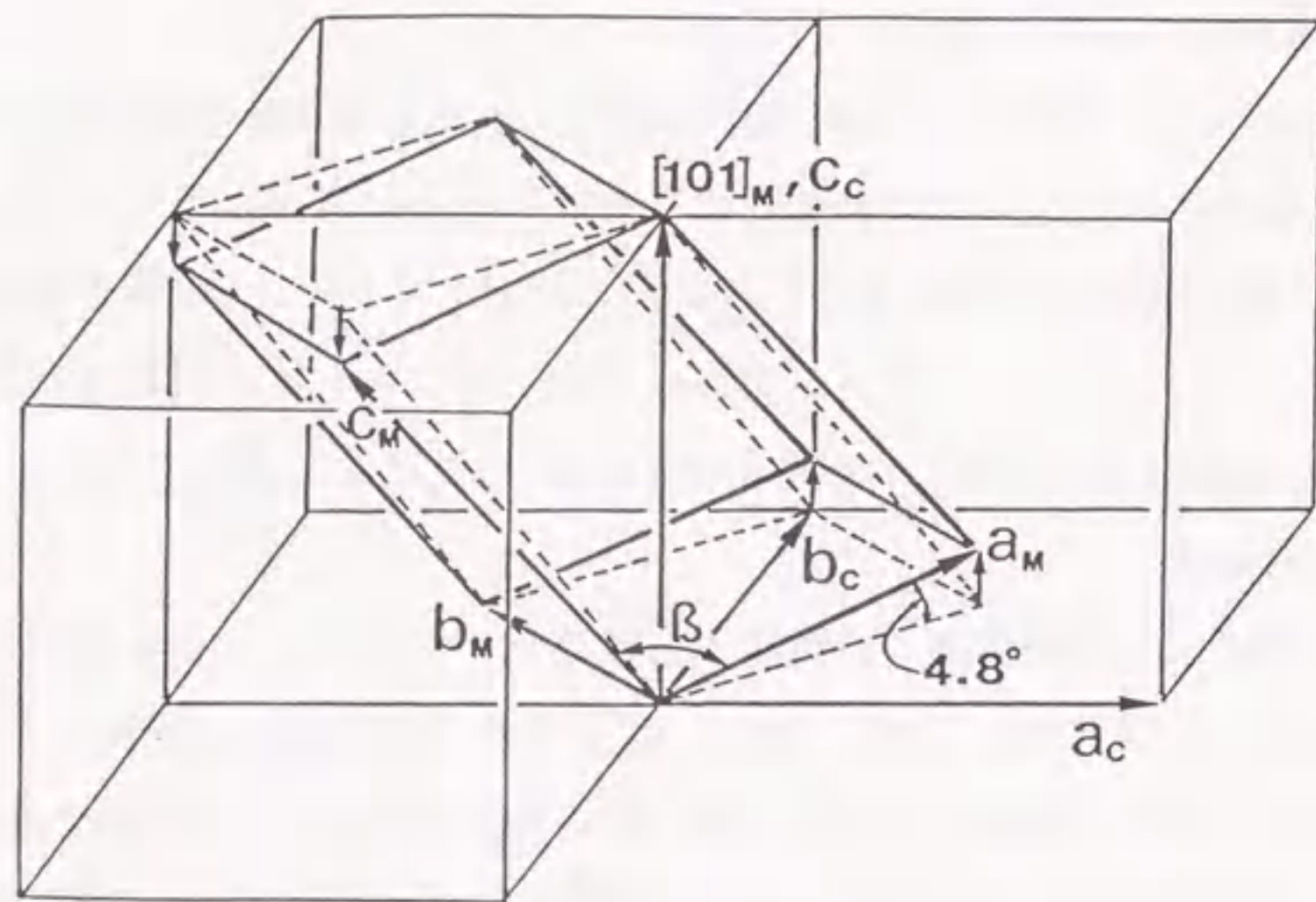
図Ⅲ-5(a) と 図Ⅲ-5(c) における逆格子ネットの重なりは結晶に図Ⅲ-9 に示した単斜晶格子の  $(10\bar{1})_m$  面を鏡像面にした双晶結晶が形成されているためと説明できる。 $(10\bar{1})_m$  面は立方晶格子の  $(\bar{1}\bar{1}0)_c$  面に対応していて、この面と等価な他の立方晶格子の  $(110)_c$ ,  $(101)_c$ ,  $(\bar{1}01)_c$ ,  $(011)_c$ ,  $(0\bar{1}\bar{1})_c$  面に対しても同様な双晶構造が作られるから、単斜晶相の結晶には6組の転移双晶、12の異なる方位の分域が作られていることが分かる。

回折図形より求めた格子定数は  $163\text{K}$  で  $a_m = 4.61(1)$ ,  $b_m = 4.58(1)$ ,  $c_m = 7.58(1)$  Å,  $\beta = 122.27(4)^\circ$  であった。また、観察できた反射から消滅則を求めると  $hmk_m l_m : k_m + l_m, \text{ odd} ; h_m 0 l_m : l_m, \text{ odd} ; 0 k_m 0 k_m, \text{ odd}$  で、この規則を満たす空間群は  $A2, A_m, A2/m$  の3つがある。Parryは単斜晶相の結晶構造の空間群を  $Aa$  と報告していて、筆者が求めたものとの間に違いが見られた。単位格子の体積は  $V_m = 135.32(\text{Å}^3)$  で、単位格子の中にある KCN の分子数  $Z$  は 2 である。





図Ⅲ-8 図Ⅱ-14 の回折図形の指数付け。この逆格子面は単斜晶逆格子の $h_m k_m l_m$ 逆格子面で、参考に図には立方逆格子軸  $a_c^*$  と  $b_c^*$  軸が示してある。



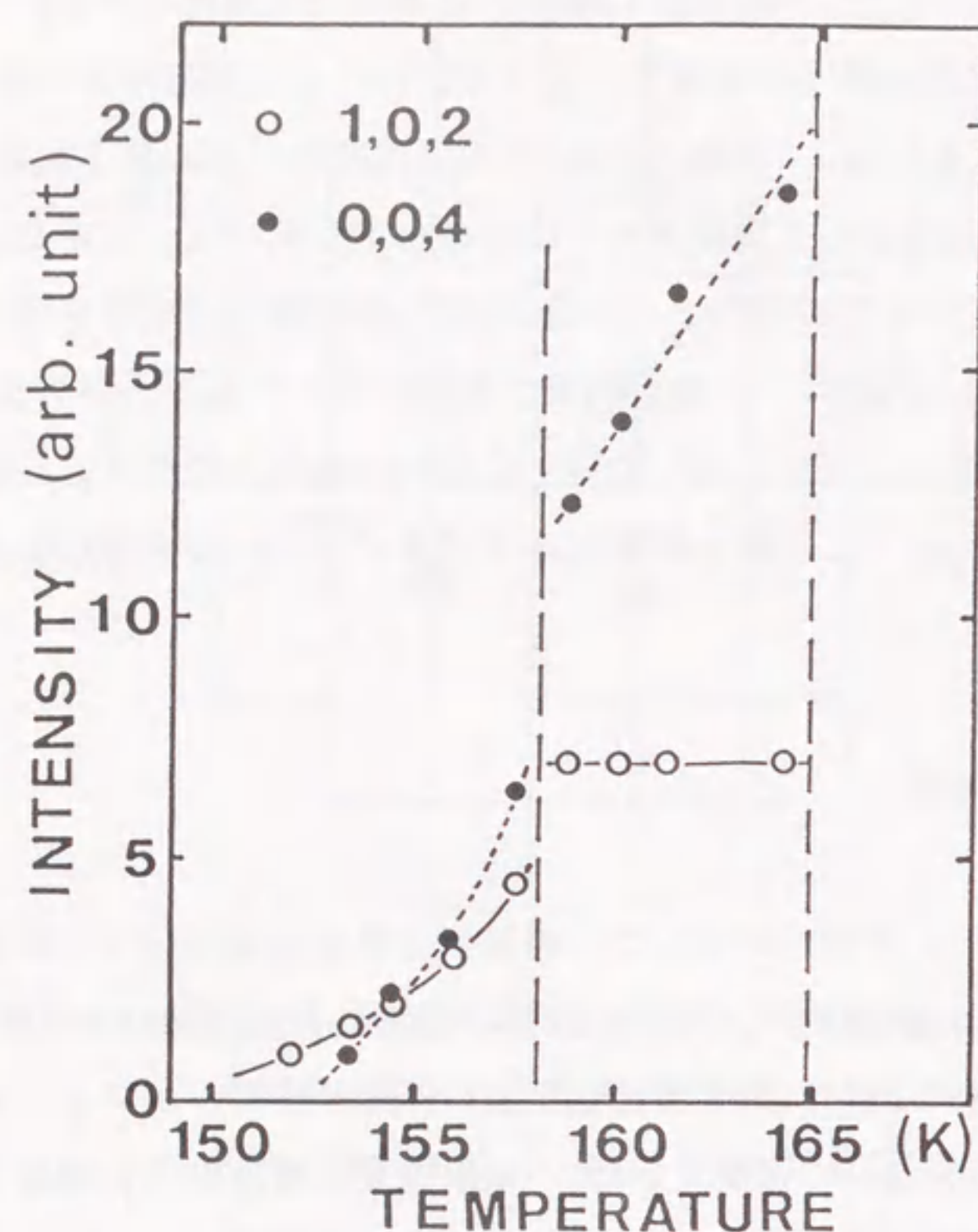
図Ⅲ-9 図Ⅲ-6 より求めた単斜晶格子。図には単斜晶格子が太い実線で立方格子と関係付けて描かれている。単斜晶格子の変形前の格子を点線で示す。

図Ⅲ-9 に示した単斜晶格子の  $b_m$  軸と  $[101]_m$  方向はそれぞれ立方晶格子の  $[\bar{1}10]_c$  方向と  $c_c$  方向に平行で、相転移後も保存される  $(110)_c$  面内にある。一方、図Ⅲ-7 に示すように、立方晶格子の逆格子ベクトル  $[\bar{1}10]_c^*$  は単斜晶格子の逆格子ベクトル  $b_m^*$  として残されている。このことは、立方晶格子の  $(\bar{1}10)_c$  格子面は相転移後も単斜晶格子の  $(010)_m$  面として保存されている事を示している。しかし、図Ⅲ-9 に示すように、立方晶格子はこの面内で  $(\bar{1}10)_c [001]_c$  剪断歪みで変形を受け、単斜晶格子が  $[110]_c \rightarrow a_m$  軸、 $[\bar{1}\bar{1}2]_c \rightarrow c_m$  軸の関係で形成されていることが分かる。回折図形より求めた剪断歪みによる  $[110]_c$  方向と  $c_c$  方向の軸角の変化  $\theta_m$  は図Ⅲ-9 に示すように、 $4.8^\circ$  である。この値を剪断歪み  $e$  で表すと、 $e = \pi \theta_m / 180$  であるから、 $e = 0.084$  となる。

### Ⅲ-3 共存領域

§Ⅲ-1 と §Ⅲ-2 で明らかにした三斜晶相と単斜晶相の 2 つの結晶相の温度領域を決めるために、三斜晶相の  $(102)_T$  反射と単斜晶相の  $(004)_M$  反射の '反射強度-温度' の関係を調べた。反射強度は回折点の黒化度をマイクロフォトメーターで測定し、そのピーク値をもって強度とした。反射強度の温度変化を図Ⅲ-10 に示す。図Ⅰ-2 の③の経路で示した中間相  $I'$  の現れる温度履歴にしたがって結晶を冷却すると、165K で立方晶相から中間相  $I'$  への相転移が起こり、 $(102)_T$  と  $(004)_M$  反射が両方とも同時に現れた。両反射の強度は温度を下げて行くと直線的な変化を示した。このとき、三斜晶相の  $102$  反射の強度はこの温度領域ではほぼ一定値を取っている。さらに温度を下げると、それぞれの反射強度は 158K で不連続を示し、この温度以下で急激に弱くなるが、完全には消滅しない。158K 以下では斜方晶相  $I$  の反射が現れくる。この斜方晶相  $I$  は図Ⅰ-2 で示したように、as-grown KCN 結晶の冷却過程①の 168K 以下、及び中間相  $I'$  を通った後の冷却過程④の 158K 以下で安定な相である。 $(102)_T$  反射と  $(004)_M$  反射が現れる温度は 165K ( $T'$ ) で、同じである。この温度から両反射の強度が不連続を示す 158K ( $T''$ ) の温度範囲は初期に報告されていた中間相  $I'$  が存在する温度領域と一致している。従って、中間相  $I'$  には三斜晶相と単斜晶相の 2 つの結晶構造が存在していると云える。また、 $T' = 165K$  と  $T'' = 158K$  の相転移温度では、回折強度はそれぞれ不連続な変化を示すので、これらの





図Ⅲ-10 中間相 I' の温度領域。○ は三斜晶相の 102 反射で、● は単斜晶相の 004 反射で測定した反射強度の温度変化。

相転移は一次の相転移であると云うことができる。

以上の実験結果より、中間相 I' には 2 つの結晶相が共存していることが分かった。しかし、これら 2 つの結晶構造は結晶中にどのような割合でできているかは決まっていない。例えば、ここで示した回折図形図Ⅱ-16 には三斜晶構造が、図Ⅱ-18 には単斜晶構造がおもに観察され、回折パターンは両者のどちらかに偏ったばあいに対応すると考えられる。本研究で得た中間相 I' のどの回折図形にも 2 つの結晶相をわずかであるが含んだものとなっていて、決してどちらかの相が単独に観察できることはなかった。中間相 I' の 2 つの結晶相は各反射がこの温度領域で温度と共に一様になることから、立方晶相→中間相 I' 相転移で一旦その構造が作られれば、

その構造は '165K ~ 158K' の温度領域で安定に存在する。

三斜晶相と単斜晶相の回折線の反射強度は相転移点 T' 以下で急激に弱くなるが、完全には消滅しない。しかし、この温度から斜方晶相 I の反射が現れて来るから、単斜晶相、三斜晶相、斜方晶相 I の 3 つの相が T' 以下数度にわたって共存していることになる。しかし、152K 以下では単斜晶相と三斜晶相の反射強度は急激に弱まり、低温相で安定な斜方晶相 I の反射だけが残った。



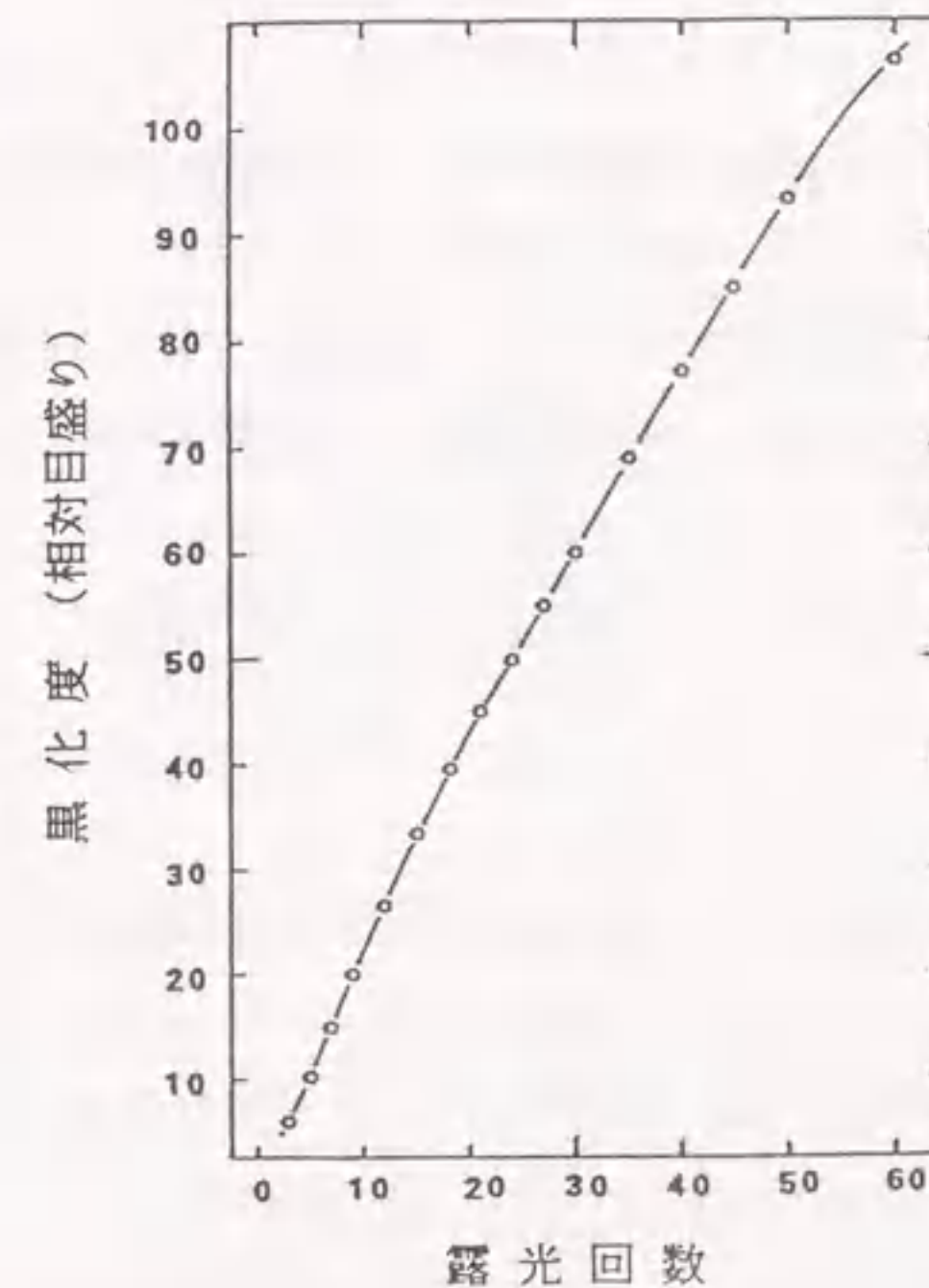
#### § IV 中間相 I' の結晶構造解析

§ IIIで、中間相 I'には単斜晶相と三斜晶相が共存していることを示した。この節で、これら2つの相の結晶構造解析について述べる。as-grown KCN結晶が示す立方晶相から斜方晶相 I への相転移は相転移点( $T_1$ )での誘電率や比熱異常から一次の相転移であることが知られている。この相転移は、図 I-1 に示すように、原子や分子の拡散を伴ったものではなく、 $\text{CN}^-$ イオンの配向の変化によって立方晶格子が圧縮歪みや剪断歪みを受けた結果として起こっている。KCN結晶の立方晶相から中間相 I'への相転移もまた一次の相転移であることを § III-3 で示した。このことは、相転移によって立方晶格子から単斜晶格子や三斜晶格子に結晶系を変えることから分かる。しかし、この中間相 I'は結晶をさらに冷却して行くと、中間相 I'から斜方晶相 I へと相転移する。このように相転移が連続して起こり、低温相で図 I-1 に示す結晶構造をとる事を考えると、立方晶相から中間相 I'への相転移は、立方晶相から斜方晶相 I への相転移の場合と同様、 $\text{K}^+$ イオンの変位や $\text{CN}^-$ イオンの配向の変化によって起こっていることが分かる。そこで、中間相 I'の結晶構造は、 $\text{CN}^-$ イオンの配向や $\text{K}^+$ イオンの変位によって立方晶格子が圧縮歪みや剪断歪みを受けた結果と考え、歪んだNaCl構造をモデルに結晶構造の解析を行った。

中間相 I'の結晶構造解析を行うとき、結晶が双晶構造を有していること、及び単斜晶相と三斜晶相の2相共存状態にあることに注意しなければならない。特に後者は、'混合構造'として存在していて、どちらかの結晶構造だけが単独に存在することはない。結晶構造解析に必要な積分反射強度を精度良く測定するために広く用いられているX線4軸回折計は単結晶に対してのもので、複数個の単結晶の集まりである、分域構造や'混合構造'をもつ結晶に対して利用することは困難である。一方、X線粉末法を用いた結晶構造解析は最近の電子計算機の発展に伴ってよく用いられるようになってきている。また、この実験法は中性子線回折によるシアン化アルカリ化合物の低温相の結晶構造の研究にもよく用いられてきている。この粉末法によって結晶構造解析を行うとき問題となるのは、2つ以上の反射曲線が重なるばあい、それをいかにして各反射曲線に分離するか問題がある。KCNの中間相 I'の場合はこの問題のほかに、異なった2つの結晶構造による回折線が更に重なることもあり、測定した回折曲線から各々の結晶構造に対する反射曲線に分解することは不可

能である。しかし、中間相 I'に共存する2つの結晶構造はプリセッション写真法を用いると、各々の回折図形に分離しうることを前節で示した。そこで、中間相 I'の結晶構造解析では、回折強度の測定に § II や § III で用いた回折図形を利用した。

回折斑点の強度測定は、写真法で得られた回折図形の斑点を強度尺の黒化度と比較する方法で行った。強度尺はワイセンベルグカメラを用いて、適当な強度の回折斑点を一枚のフィルム上に露光時間を変えて記録することにより作った。この肉眼による強度測定は、コンパレーター上に回折図形と強度尺を乗せ、両者を下から適当な明るさで一様に照明し、8倍のルーペで拡大して行った。図IV-1は強度尺の各斑点の黒化度をマイクロホトメーター(小西六写真工業 K. K.; PDS-15)で測定したものである。強度の強い所と弱い所でわずかなカーブが見られるが、露光回数15から50にわたって、黒化度と露光回数に比例関係がある。黒化度の濃い斑点や、薄



図IV-1 強度尺の黒化度



い斑点の濃度測定は、それらの斑点が強度尺の直線部分で測定できるように、露出時間を変えたプリセッション写真を用意した。結晶構造因子  $|F_o|$  は回折強度  $I_o$  にローレンツ因子  $L$  と偏光因子  $P$  の補正を行い求めた。結晶構造解析は、回折図形の検討から導いた結晶構造モデルを試験法でR-因子を計算した後、完全マトリックス最小二乗法で精密化することにより行った。強度データの処理、及び構造因子、最小二乗法による結晶構造解析の計算はすべて理科学研究所桜井敏雄により編集された「Universal Crystallographic Computation Program System(1)」のプログラムを利用して行った。プリセッション写真の解析、空間群の内容、原子散乱因子は「International Tables for X-Ray Crystallography」Vol. I, II, III を利用した。計算機は立命館大学計算機センターの HITAC M-260K を使用した。

表IV-1 にKCNの立方晶相、中間相 I' 及び斜方晶相 I の格子定数、単位格子の体積、単位格子中のKCN分子数(Z) 及び空間群を示す。§ IV-1 で単斜晶相の、§ IV-2 で三斜晶相の、結晶構造解析について述べる。

表IV-1 KCNの立方晶相、中間相 I' 及び斜方晶相 I の結晶データ

単結晶相		立方晶相	中間相 I'		斜方晶相 I
			三斜晶相	単斜晶相	
温度	(K)	300	163		163
格子定数	a (Å)	6.54(1)	9.34(1)	4.61(1)	4.23(1)
	b (Å)		4.43(1)	4.58(1)	5.24(1)
	c (Å)		4.56(1)	7.58(1)	6.15(1)
	$\alpha^\circ$		121.2(1)		
	$\beta^\circ$		118.5(1)	122.2(1)	
	$\gamma^\circ$		90.0(1)		
体積	V (Å <sup>3</sup> )	279.7	134.1	135.4	136.3
分子数	Z	4	2	2	2
空間群		Fm3m	P $\bar{1}$	A2/m	I mmm

#### IV-1 単斜晶相

##### a) 回折強度の測定

単斜晶相の結晶構造因子は  $h_m0l_m, h_m1l_m, h_m2l_m, h_mk_m\bar{h}_m$  の各回折図形の回折斑点の強度の測定から求めた。これらの回折図形から合計 94 個の独立な反射が測定できた。その内 72 個の反射が結晶構造解析に利用できた。残りの 22個は一個の逆格子点に異なる分域からの異なった指数の反射が重なって記録されているので、これらの反射は結晶構造決定の計算に含めなかった。

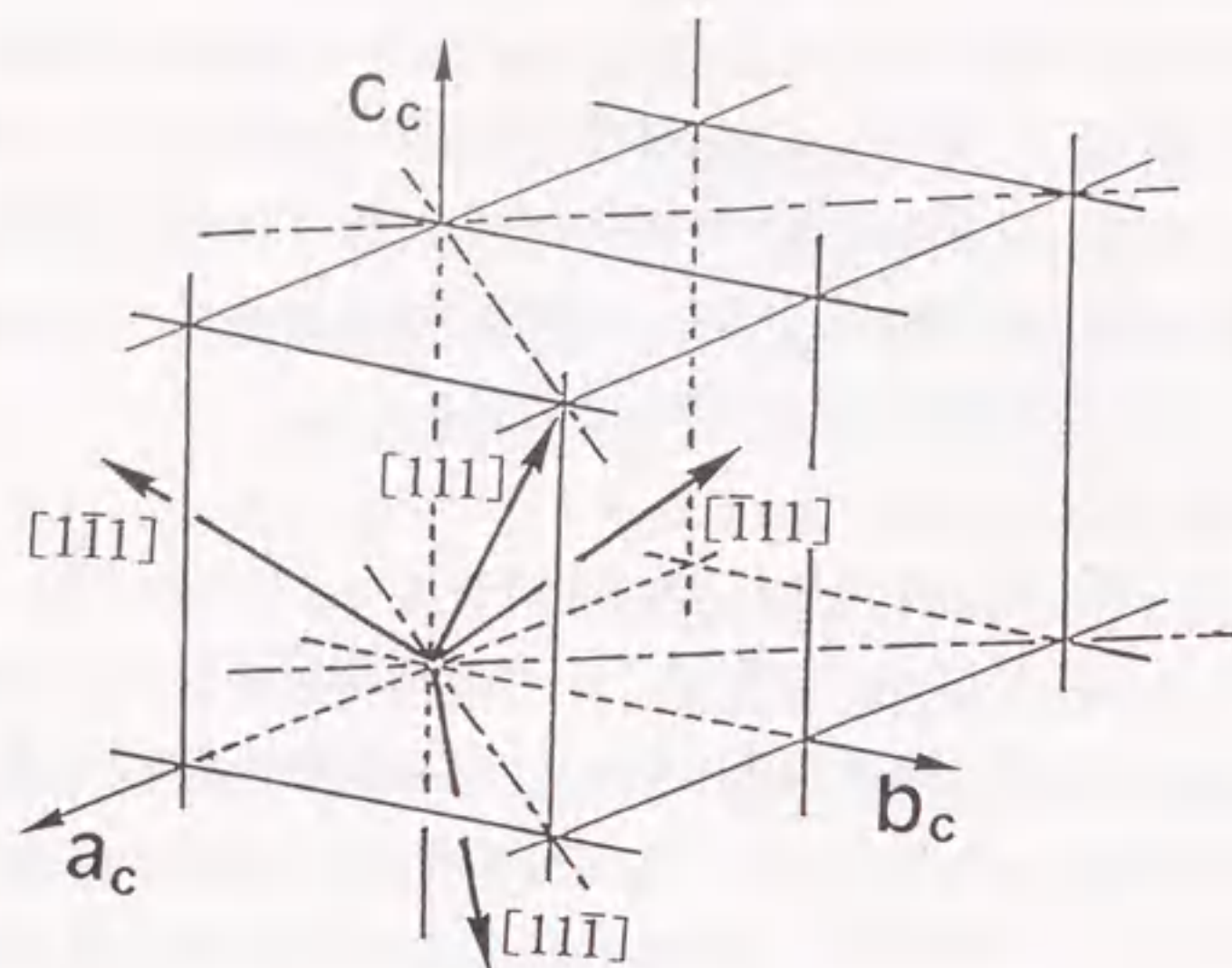
##### b) 空間群の決定

図III-7 と 図III-9 は単斜晶相の結晶格子をそれぞれ逆格子( $a_m^*, b_m^*, c_m^*$ )とその実格子( $a_m, b_m, c_m$ )で示したものである。この逆格子の特徴は、立方晶相の逆格子ベクトル  $[110]^*$  と  $[1\bar{1}0]^*$  が相転移後もそれぞれ単斜晶相の逆格子ベクトル  $[10\bar{1}]^*$  と  $b_m^*$  として保存されている所にある。従って、単斜晶相の逆格子の  $b_m^*-[10\bar{1}]^*$  断面は、立方晶相の  $0kcl_c$  逆格子面と等価である。この逆格子面のプリセッション写真は図II-14 に、また、その逆格子ネットは図III-8 に示した。このことは、単斜晶構造を  $[101]_m$  方向から投影した図形と立方晶構造の  $c_c$  軸から投影した図形とは等価であることを示している。すなわち、単斜晶構造は、立方晶構造と同様に、対称中心のある結晶構造であることが分かる。一方、回折実験より求めた単斜晶相の空間群は  $A2, A_m, A2/m$  と3つあり、このうち対称中心のあるものは  $A2/m$  だけである。したがって、中間相 I' の空間群は対称中心のある  $A2/m$  と一意的に決定できる。この空間群の決定は、誘電率の測定結果や転移エントロピーの測定から予想された結果と一致している。

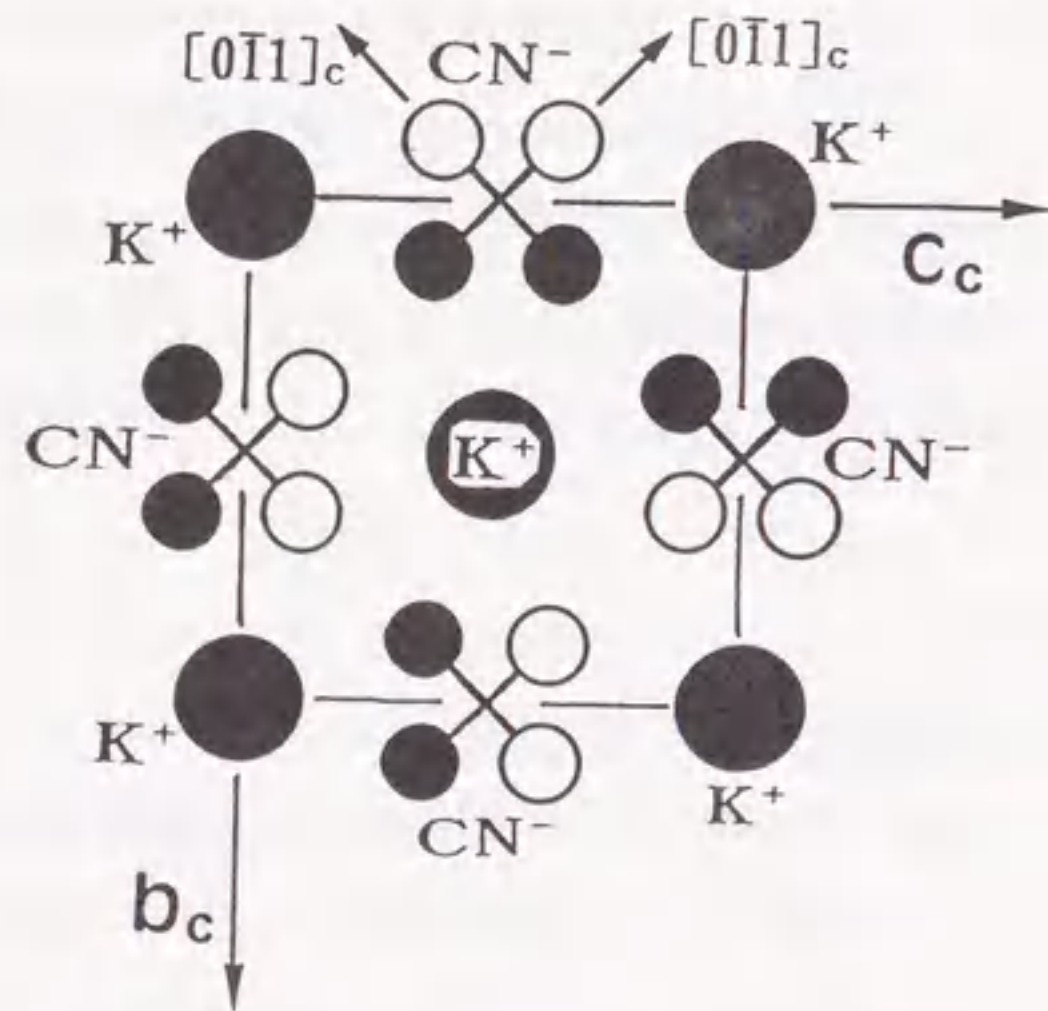
##### c) 結晶構造のモデル。

KCNの立方晶相の結晶構造はNaCl型で、 $CN^-$ イオンは対応する  $Cl^-$ イオンの格子点に重心を置いていて、図IV-2に示すように、8つの $\langle 111 \rangle_c$ 方向を統計的に最も高い確率で無秩序に配向した構造であることが知られている。<sup>14)</sup> 図IV-2 に、 $CN^-$ イオンの重心を原点に置いて、向きが逆なものを除いた、4つの $\langle 111 \rangle_c$ 方向を示す。この4つの $\langle 111 \rangle_c$ 方向の内、 $[1\bar{1}1]_c$ と  $[\bar{1}11]_c$ 方向は  $(110)_c$ 面内に、他の2つは  $(\bar{1}\bar{1}0)_c$ 面内にあり、これら2面は  $c_c$ 軸を交線として直交している。したがって、8つの $\langle 111 \rangle_c$ 方向を  $[100]_c$ 軸に垂直な  $(100)_c$ 面に投影すると十字型を作る。図IV-3はKCNの立方晶構造を  $(100)_c$ 面上に投影したもので、 $CN^-$ イオンは上で述べたように、重心を  $0\frac{1}{2}0$  や





図IV-2 立方晶格子の異なる4つの<111>c方向



図IV-3 KCN結晶の立方晶構造を[001]<sub>c</sub>軸に垂直な(001)<sub>c</sub>面へ投影した図。CN<sup>-</sup>イオンが+字状に描かれている。

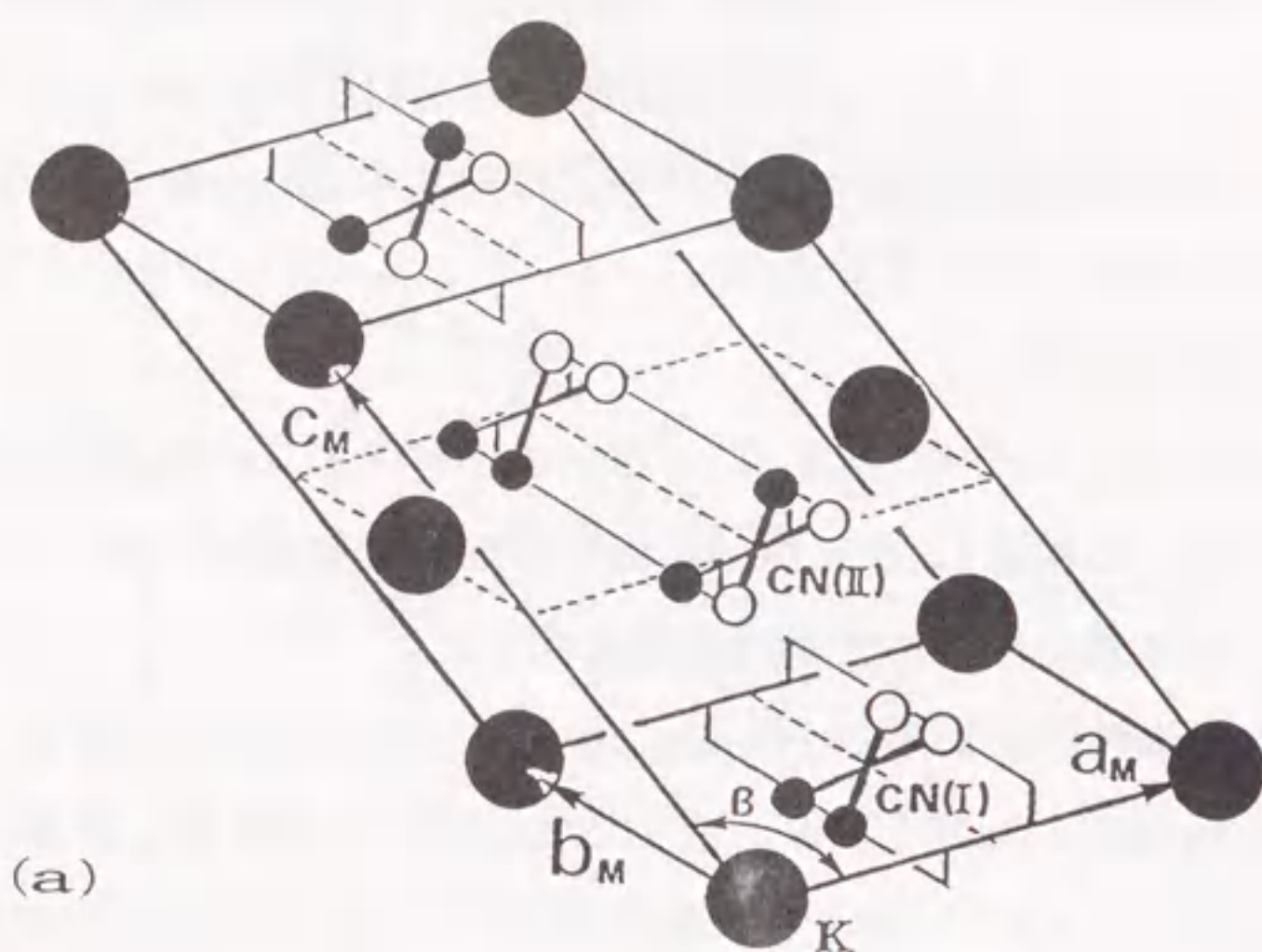
00½に置いて[011]<sub>c</sub>と[01-1]<sub>c</sub>方向を無秩序に占めた十字状の形をしている。単斜晶相の $h_m k_m l_m$ 回折図形は $0k_c l_c$ の回折図形と等価であるから、単斜晶構造を[101]<sub>m</sub>方向に沿ってその垂直面に投影すると、その投影面にCN<sup>-</sup>イオンが十字状の形で見られることになる。しかし、 $h_m k_m l_m$ の回折図形は $0k_c l_c$ の回折図形と等価ではあるが、両回折図形の個々の反射強度は異なっているから、十字の方向は立方晶相のものから変化していてもよい。

#### d) 結晶構造解析

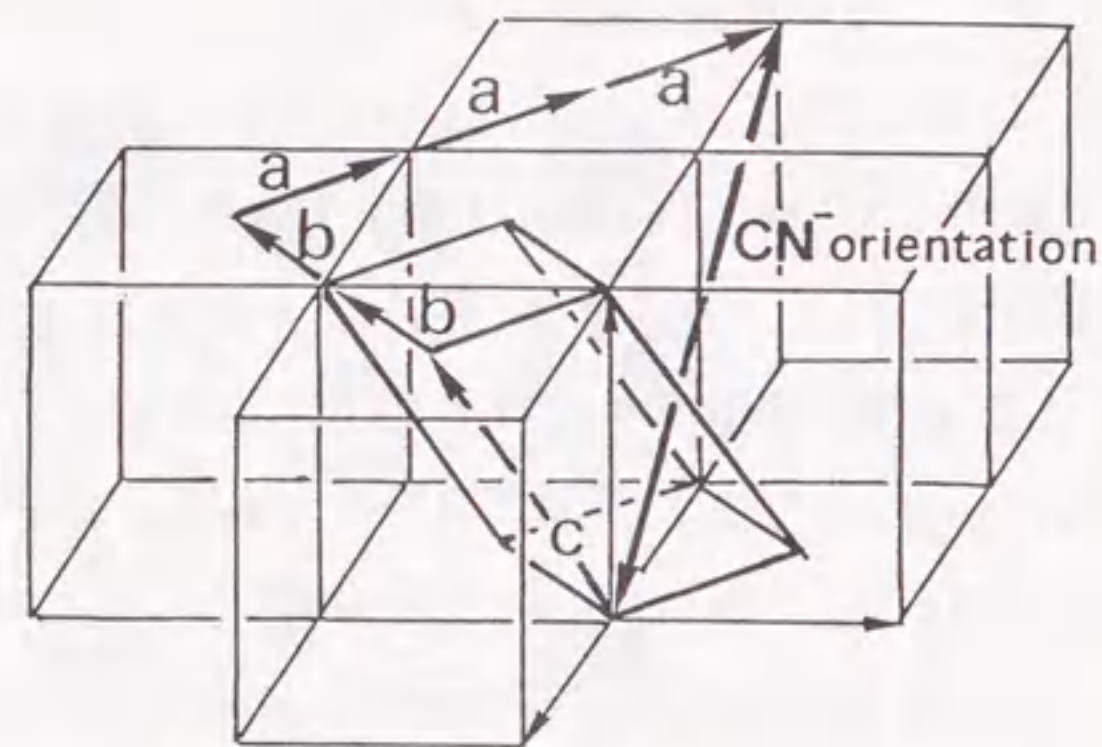
結晶構造は上で述べた空間群  $A2/m$  と CN<sup>-</sup>イオンの無秩序配向をモデルにして試謬法を用いて検証し、次に原子座標と非等方性温度因子をパラメーターとして完全マトリックス最小二乗法で構造を精密化した。CN<sup>-</sup>イオンは炭素 C と窒素 N の位置に関して無秩序であることから、両方とも同じ原子散乱因子  $f(C \text{ or } N) = 0.5(f(C) + f(N))$  を用いることができる。歪んだ NaCl の結晶構造をモデルに、K<sup>+</sup>イオンを原点 (2a) に固定、C (又は N) 原子を一般位置 (8j) に置いて、C (又は N) 原子の (x y z) 座標と K<sup>+</sup>イオンと C (or N) 原子の等方性温度因子、及び  $h_m 0 l_m, h_m 1 l_m, h_m 2 l_m$  から求めた構造因子に関する3つのスケール因子をパラメーターとして完全マトリックス最小二乗法を行った。その結果、最小二乗の計算を3サイクル行うと、結晶構造解析の信頼度を表す R-因子 ( $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ) は 0.12 に減少した。ここで、 $F_o = 0$  として測定していた 10 個の反射をデータから除き、温度因子を非等方化して精密化を続行した。その結果、最終の R-因子は 0.078、R<sub>w</sub>-因子は 0.084 に減少した。ここで、R<sub>w</sub> は重みを付けて最小二乗を行ったときのもので、 $R_w = [\sum \sigma^{-2} (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum \sigma^{-2} |F_o|^2]^{0.5}$  である。 $\sigma^{-2}$  は  $|F_o|$  の標準偏差値  $\sigma$  の二乗の逆数を用いた。 $\sigma$  は回折図形の等価な反射の平均値からのずれとして求めた。表IV-2 は結晶構造因子の計算値  $|F_c|$  と測定値  $|F_o|$  とを比較して示したものである。求めた原子座標と非等方温度因子をそれぞれ表IV-3 と表IV-4 に示す。

図IV-4(a) は求めた原子座標を用いて描いた KCN の単斜晶相の結晶構造である。ここで、大きな黒丸は K<sup>+</sup>イオンを示し、黒丸と白丸で示した垂鈴は CN<sup>-</sup>イオンを表す。K<sup>+</sup>イオンは A-底面心内にあり、歪んではいるが、NaCl-型構造を反影して、6個の CN<sup>-</sup>イオンによってとり囲まれている。C (or N) 原子は空間群  $A2/m$  の 8 つの等価点 (8j) を等しい確率で占めていて、図IV-4(a) に CN(I) と CN(II) で示した 2 つの位置で 2 次的に無秩序に配向していることが分かる。





(a)



(b)

図IV-4 (a) KCN結晶の単斜晶相の結晶構造

(b) 単斜晶格子と立方晶格子で示した CN<sup>-</sup>イオンの配向方向

CN<sup>-</sup>イオンの配向方向について見ると、各々の CN<sup>-</sup>イオンの重心は  $(0.5 \ 0.5 \ 0.0)_M$  と  $(0.5 \ 0.0 \ 0.5)_M$  にある。これらの座標はもとの立方晶格子の  $\{100\}_c$  面内にある。CN<sup>-</sup>イオンの重心の座標  $(0.5 \ 0.5 \ 0.0)_M$  を原点として C (又は N) 原子の座標を求めると、 $(-0.096 \ -0.083 \ -0.035)$  となる。この座標の比はほぼ 3:2:1 となるから、CN<sup>-</sup>イオンは単斜晶格子の  $[321]_M$  方向に配向している。この方向は図IV-4(b)に示すように、立方晶格子の  $[201]_c$  方向に平行である。空間群  $A2/m$  の鏡面对称の操作によって、 $[021]_c$  方向に配向する CN<sup>-</sup>イオンもまた存在する。2つの方向は  $(1\bar{1}2)_c$  面にあるから、CN<sup>-</sup>イオンは重心で直交した2次元的な無秩序配向を形成していると考えられる。この解析から求めた C-N 結合距離は  $1.07(13) \text{ \AA}$  で、この値は既に X線回折を使って求められている立方晶相や斜方晶相の C-N 結合距離<sup>7)</sup>  $1.05 \text{ \AA}$  とよく一致している。

表IV-2 結晶構造因子の計算値  $|F_{calc}|$  と測定値  $|F_{obs}|$

h	k	l	$ F_{calc} $	$ F_{obs} $	h	k	l	$ F_{calc} $	$ F_{obs} $	h	k	l	$ F_{calc} $	$ F_{obs} $
2	0	0	23.32	23.22	5	0	-2	6.68	6.82	2	1	1	11.77	12.30
3	0	0	12.20	13.13	5	0	-4	6.84	7.53	2	1	3	8.65	8.15
4	0	0	6.20	6.31	5	0	-6	5.62	6.78	2	1	5	4.49	4.46
0	0	2	45.39	42.43	0	2	6	3.15	3.30	2	1	-5	7.72	8.42
0	0	4	17.13	18.66	1	2	4	4.32	4.30	2	1	-7	6.19	4.97
0	0	6	7.32	7.39	1	2	-6	3.64	3.38	2	1	-9	3.18	2.53
1	0	-2	14.79	13.80	2	2	-6	4.61	5.26	3	1	1	8.16	6.94
1	0	-4	10.98	10.69	3	2	0	5.75	5.70	3	1	3	3.83	3.42
1	0	-6	6.95	6.83	3	2	2	4.61	3.91	3	1	-1	10.95	11.62
1	0	-8	2.86	3.63	3	2	-6	4.12	4.15	3	1	-5	11.45	11.50
2	0	2	12.41	11.95	3	2	-8	3.39	2.41	3	1	-7	8.76	6.99
2	0	4	4.67	5.11	4	2	-2	5.14	4.41	3	1	-9	4.44	3.48
2	0	-4	22.48	23.33	4	2	-6	3.83	4.06	4	1	1	6.19	5.70
2	0	-6	12.67	12.55	0	1	3	8.54	10.03	4	1	-1	8.27	8.07
2	0	-8	5.99	5.76	0	1	5	7.50	6.66	4	1	-3	10.35	9.00
3	0	2	8.11	8.97	0	1	7	4.38	3.64	4	1	-5	8.54	7.94
3	0	-2	15.69	14.98	1	1	3	11.50	13.50	4	1	-7	4.82	5.59



表IV-2 の続き

h k l	F <sub>calc</sub>	F <sub>obs</sub>	h k l	F <sub>calc</sub>	F <sub>obs</sub>	h k l	F <sub>calc</sub>	F <sub>obs</sub>
3 0 -4	12.04	12.81	1 1 5	6.90	5.37	4 1 -9	3.12	3.22
3 0 -6	7.85	8.75	1 1 -5	13.14	13.33	5 1 -3	4.66	5.45
3 0 -8	4.83	5.05	1 1 -7	6.90	5.73	4 0 -8	5.89	5.71
4 0 -2	8.75	9.43	4 0 -6	9.49	8.92			

表IV-3 原子座標とその標準偏差

$B_{0q}(\text{Å}^2)$ は等価温度因子  $B_{0q}=4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij}(a_i, b_j)$ で示す。

原子名	位置	x/a	y/b	z/c	$B_{0q}(\text{Å}^2)$
K	2(a)	0.0	0.0	0.0	8(2)
C or N	8(j)	0.404(5)	0.417(18)	-0.035(3)	8(2)

表IV-4 非等方性温度因子

温度因子は  $\exp[-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk \beta_{12} + 2hl \beta_{13} + 2kl \beta_{23})]$ で示す。

原子名	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
K	0.046(3)	0.189(28)	0.024(1)	0.0	0.021(1)	0.0
C or N	0.098(19)	0.102(67)	0.032(5)	0.0	0.008(8)	0.0

## IV-2 三斜晶相

## a) 回折強度の測定

三斜晶相の回折強度は図II-16(§II)の回折図形を使って求めた。図II-16には図III-1(a) ( $h\tau 0\ell\tau$ )と図III-1(b) ( $0k\tau\ell\tau$ )の2つの逆格子面が重なっている。各々の逆格子面から、35個と30個の逆格子点の強度が測定できた。このとき、 $h\tau 0\ell\tau$ には強度ゼロを含めて20個の‘新しい反射’が測定できた。 $00\ell\tau$ 反射は単斜晶相の $h\tau h\tau h\tau$ 反射と重なっているから、この強度データから除いた。

## b) 空間群の決定

図III-2と図III-3は§III-1で導いた三斜晶格子を立方晶格子と関係付けて、それぞれ逆格子と実格子で示したものである。図III-3の三斜晶格子は $a^*$ 軸方向に‘新しい反射’が出現するため $\frac{1}{2}a^*, b^*, c^*$ で作る立方体の2倍となっている。表V-1に示したように、立方晶格子の体積 $V_c$ と三斜晶格子の体積 $V_\tau$ の比はほぼ1:2であることがわかる。したがって、立方晶格子の単位格子の中にあるKCNの分子数は4であるから、三斜晶格子の単位格子中のKCNの分子数は2と決定できる。

三斜晶構造には表IV-4に示すように、対称中心のないP1と対称中心を持つ $P\bar{1}$ の二つの空間群がある。回折実験から求まる反射の消滅則はどちらも同じで、これからだけでは結晶構造がどちらの空間群を取っているかは決定できない。両空間群の等価位置とその個数は表IV-4に示すように、P1は等価位置が1個であるのに対し、 $P\bar{1}$ は対称中心の関係

表IV-4 三斜晶構造の二つの空間群

P1	$P\bar{1}$
origin on 1	origin at $\bar{1}$
1(a) x, y, z	2(i) x, y, z; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

により2個ある。一方、中間相I'における $CN^-$ イオンの配向状態が誘電率や比熱の測定によって研究されている。その結果によると、結晶構造は非極性で、 $CN^-$ イオンは無秩序に配向していると推定されている。このことは三斜晶相の結晶構造に対称中心があることを示している。従って、この相の構造解析において、空間群は $P\bar{1}$ として行った。



### c) 結晶構造のモデル

三斜晶格子の単位格子中の KCN 2分子は対称中心の関係にあるから、独立な分子は 1 分子である。結晶構造のモデルは三斜晶格子の逆格子空間に分布する‘新しい反射’に対して、定性的な分析をすることにより求めた。図 II-16 の回折図形は次の特徴を持っている。

① ‘新しい反射’は  $h_{\tau}0l_{\tau}$  (図 IV-1(a)) に観察されるが、 $0k_{\tau}l_{\tau}$  (図 IV-1(b)) には存在しない。

②  $h_{\tau}00$  軸上に ‘新しい反射’ は観察されない。

三斜晶構造の出現は、 $K^+$  イオンの変位や  $CN^-$  イオンの配向の変化によって立方晶構造が変形を受けた結果と考えられる。そうすると、①は ‘新しい反射’ を与える  $K^+$  イオンの変位や  $CN^-$  イオンの配向の変化によって作られる変調構造の波数ベクトルが  $a_{\tau}^* - c_{\tau}^*$  逆格子面内にあることを示している。しかし、 $0k_{\tau}l_{\tau}$  に ‘新しい反射’ が存在しないことから、この変調構造の波数ベクトルは  $b_{\tau}^* - c_{\tau}^*$  面内にはその成分を持っていない。②は  $x_{\tau}$  方向が直接変調構造に関係していないか、またあっても小さいことを示している。これらの事実は、 $a_{\tau} - c_{\tau}$  格子面内で  $c_{\tau}$  方向に変位ベクトルをもつ横波型の変調構造が ‘新しい反射’ を作っていることを示している。

三斜晶格子と立方晶格子の関係を示した図 III-4 から分かるように、両格子間には  $a_{\tau} \rightarrow [110]_c$ ,  $b_{\tau} \rightarrow [\bar{1}10]_c$ ,  $c_{\tau} \rightarrow c_c$  の関係があり、三斜晶格子の  $(010)_{\tau}$  格子面は立方晶格子の  $(1\bar{1}\bar{1})_c$  面に対応している。KCN の立方晶構造の  $(1\bar{1}\bar{1})_c$  面は図 IV-5 に示すように、(a)  $b_{\tau}=0$  にある  $CN^-$  イオンだけで作る面と、(b)  $b_{\tau}=\frac{1}{2}$  にある  $K^+$  イオンで作る面が交互に並んでいる。三斜晶構造は空間群  $P\bar{1}$  であるから、原点は対称中心にとることになる。図 IV-5 に示すように、原点は  $CN^-$  イオンの重心にとり、C 原子と N 原子が対称中心に対してどちらの格子点にも同じ確率で存在する無秩序構造をモデルに構造解析を進めた。

### d) 結晶構造解析

三斜晶相の結晶構造は空間群  $P\bar{1}$  と歪んだ NaCl 構造を出発点として試謬法によりモデルを検証、さらに完全マトリックス最小二乗法で各原子の座標と等方性温度因子を求めた。ここで、炭素 C と窒素 N 原子の原子散乱因子は、 $CN^-$  イオンがその重心を対象中心として、同じ確率で各々の原子位置を占めるので、両方とも同じ原子散乱因子  $f(C \text{ or } N) = 0.5(f(C) + f(N))$  を用いることができる。

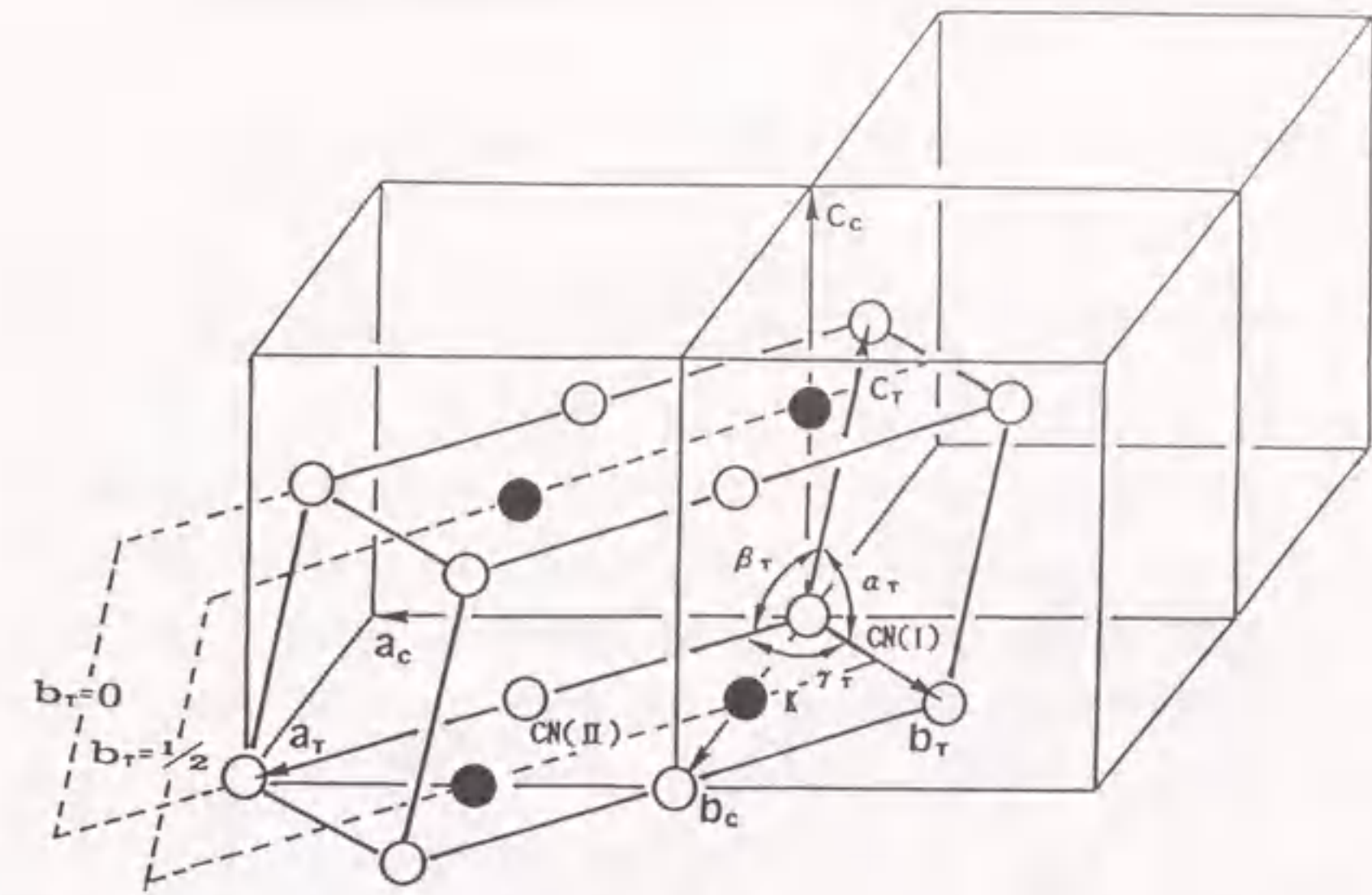


図 IV-5 KCN 結晶の立方晶格子と三斜晶格子との関係。立方晶相では、 $CN^-$  イオンと  $K^+$  イオンはそれぞれ、 $b_{\tau}=0$  と  $b_{\tau}=\frac{1}{2}$  の面内に位置している。

初めに、 $K^+$  イオンの座標を  $(0.25, 0.5, 0.0)_{\tau}$  に固定して、C(or N) 原子の座標に、上で述べた変調構造のモデルをあてはめ ‘新しい反射’ の構造因子と計算値の比較を行った。その結果、これだけでは ‘新しい反射’ がもつ構造因子の値ほど大きな値を作ることではできなかった。次に、 $K^+$  原子に対して上で述べた変調構造のモデルをあてはめ構造因子を計算したところ、座標  $(0.25, 0.5, -0.04)_{\tau}$  で ‘新しい反射’ がよく説明できることが分かった。

そこで、 $K^+$  イオンの座標を  $(0.25, 0.5, -0.04)_{\tau}$  に C(又は N) 原子の重心を  $(0.0, 0.0, 0.0)_{\tau}$  と  $(0.25, 0.0, 0.0)_{\tau}$  に置き、 $K^+$  イオンの  $z_{\tau}$  座標、C(又は N) 原子の  $(x, y, z)$  座標とそれぞれの等方性温度因子  $B_0$  及び、 $h_{\tau}0l_{\tau}$  と  $0k_{\tau}l_{\tau}$  から求めた構造因子  $|F_0|$  に関する 2 つのスケール因子をパラメータとして完全マトリックス最小二乗法を 3 サイクル行った。その結果、R-因子  $(\sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|)$  は 0.19 に減少した。この解析で得た原子座標、温度因子、スケール因子を用いて、さらに精密化を続行した。その結果、最終の R-因子は 0.13 に減少した。表 IV-5(a) と表 IV-5(b) に計算値  $|F_c|$  と測定値  $|F_0|$  の結晶構造因子を示す。また、求めた原子座標と等方性温度因子を表 IV-6 に示す。図 IV-6(a) に求めた原子座標を用いて描いた KCN の三



斜晶相の結晶構造を、図IV-6(b)に  $\text{CN}^-(\text{I})$  と  $\text{CN}^-(\text{II})$  イオンの配向方向を示す。

表IV-5(a) 結晶構造因子の計算値  $|F_c|$  と測定値  $|F_o|$  を示す

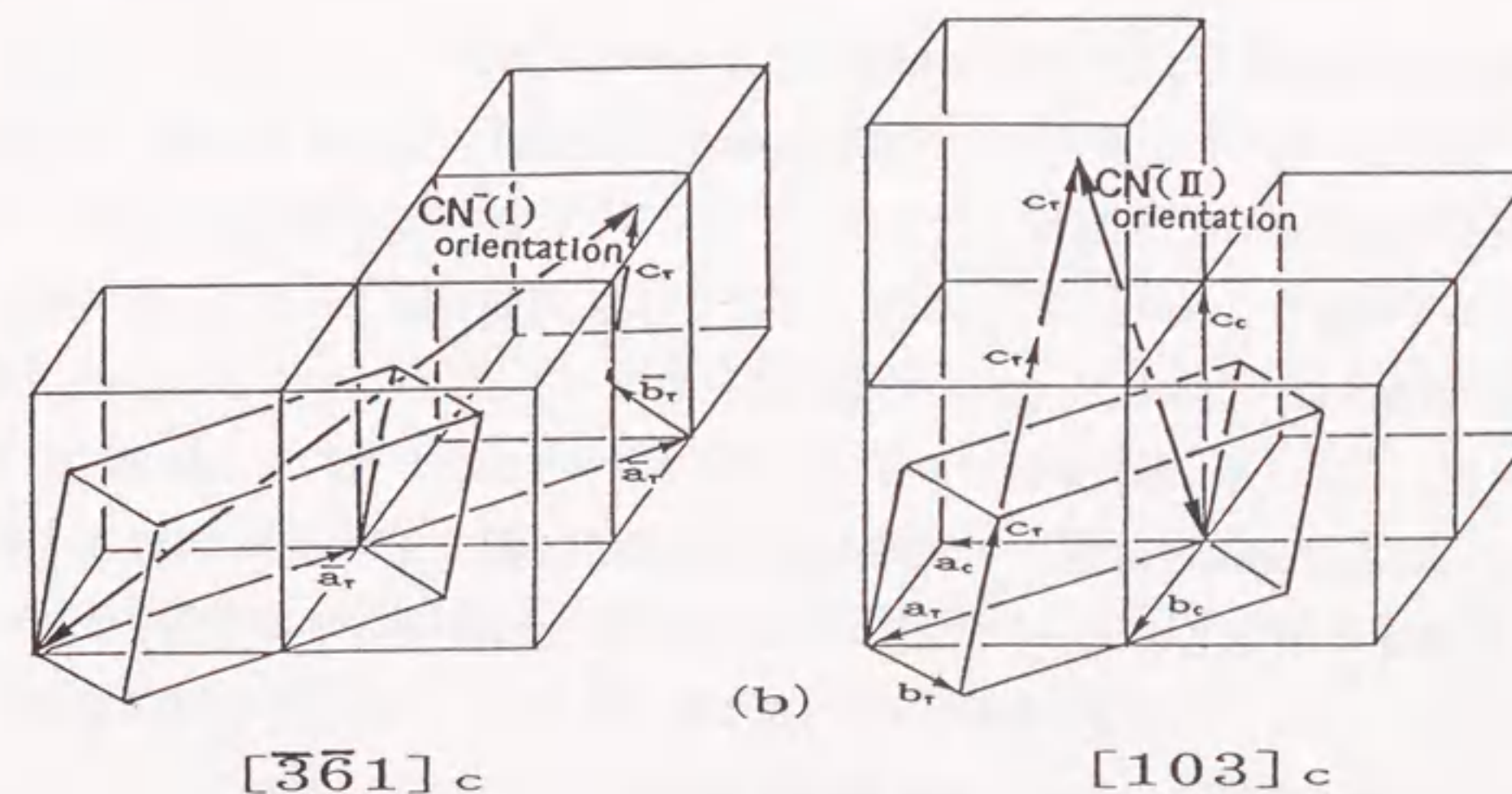
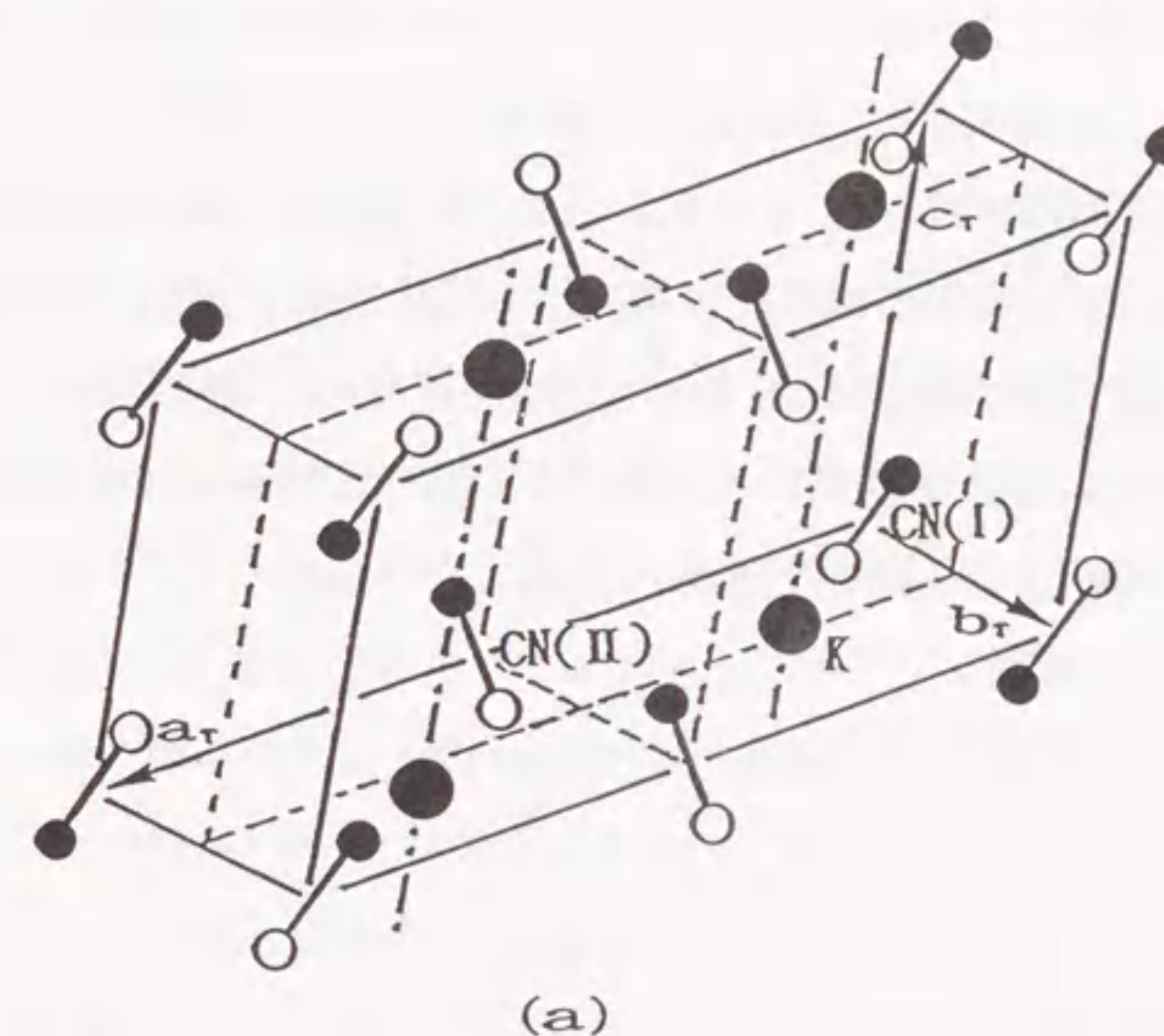
h	k	ℓ	$ F_c $	$ F_o $	h	k	ℓ	$ F_c $	$ F_o $	h	k	ℓ	$ F_c $	$ F_o $
2	0	0	15.73	15.31	6	0	0	9.83	6.91	0	1	2	7.93	9.14
2	0	1	15.41	15.83	6	0	-1	10.65	8.84	0	2	2	2.45	3.85
2	0	2	7.86	10.95	6	0	-2	7.31	6.12	0	2	-1	27.58	24.99
2	0	3	2.40	4.64	6	0	-3	4.11	4.02	0	2	-2	16.52	16.30
2	0	-1	13.55	13.12	8	0	0	2.88	0.0	0	2	-3	5.15	6.99
2	0	-2	11.93	11.37	8	0	-1	4.51	5.77	0	3	0	6.05	5.11
2	0	-3	5.87	7.00	0	1	0	12.26	12.09	0	3	1	3.68	2.69
2	0	-4	1.56	3.41	0	1	1	12.62	12.45	0	3	-1	7.08	6.54
4	0	0	17.75	17.06	0	1	2	6.90	7.17	0	3	-2	7.52	6.90
4	0	1	7.80	8.75	0	1	3	2.19	3.40	0	3	-3	6.07	5.02
4	0	2	3.11	3.94	0	1	-1	13.18	12.45	0	3	-4	2.78	2.87
4	0	-1	24.60	21.61	0	1	-2	13.26	13.35	0	4	0	2.85	0.0
4	0	-2	15.04	14.26	0	1	-3	6.47	8.24	0	4	1	1.07	0.0
4	0	-3	4.27	5.69	0	1	-4	1.68	2.15	0	4	-1	5.43	4.03
4	0	-4	0.54	2.01	0	2	0	20.03	20.16	0	4	-2	6.06	5.11
										0	4	-3	3.56	3.58

表IV-5(b) '新しい反射' に対する結晶構造因子の計算値  $|F_c|$  と測定値  $|F_o|$

h	k	ℓ	$ F_c $	$ F_o $	h	k	ℓ	$ F_c $	$ F_o $	h	k	ℓ	$ F_c $	$ F_o $
1	0	0	0.88	0.0	1	0	-4	1.87	2.54	3	0	-4	3.67	3.67
1	0	1	10.13	10.76	3	0	0	0.92	0.0	5	0	0	0.96	0.0
1	0	2	8.53	11.37	3	0	1	0.23	0.0	5	0	1	2.39	0.0
1	0	3	3.90	6.74	3	0	2	1.33	0.0	5	0	-1	10.32	6.65
1	0	-1	8.31	7.17	3	0	-1	2.88	2.89	5	0	-2	12.98	9.80
1	0	-2	5.62	7.17	3	0	-2	8.31	8.66	5	0	-3	7.50	5.69
1	0	-3	3.35	4.02	3	0	-3	7.46	7.52					

表IV-6 三斜晶構造の原子座標と等方性温度因子  $B_o(\text{\AA}^2)$

	x/a	y/b	z/c	$B_o(\text{\AA}^2)$
K	0.2535(11)	0.496(13)	-0.045(3)	5.3
C or N(I)	-0.0578(94)	-0.042(60)	0.030(2)	11.5
C or N(II)	0.5581(70)	0.064(31)	0.1742(13)	6.1



図IV-6 (a) KCN結晶の三斜晶相の結晶構造  
(b)  $\text{CN}^-(\text{I})$  と  $\text{CN}^-(\text{II})$  イオンの配向方向



K<sup>+</sup>イオンはほぼ $b_r = \frac{1}{2}$ 面内に位置していて、 $a_r$ 方向に並んでいるが、対称中心に対して $c_r$ 方向に互いに反対方向に変位した変調構造を形成している。中間相 I' に現れる '新しい反射' の構造因子は K<sup>+</sup>イオンのこの変調構造に大きく依存している。

CN<sup>-</sup>イオンの配向方向について見ると、CN<sup>-</sup>(I)と CN<sup>-</sup>(II)イオンの重心はそれぞれ(0.0 0.0 0.0)<sub>r</sub>と(0.50.0 0.0)<sub>r</sub>にある。重心の座標を原点としてC(or N)原子の座標を求めると、CN<sup>-</sup>(I)イオンに対しては(-0.0578 -0.042 0.030)で、この座標の比はほぼ-2:-1:1、CN<sup>-</sup>(II)イオンに対しては(0.0581 0.064 0.1742)となり、比は1:1:3となる。したがって、CN<sup>-</sup>(I)イオンは $[\bar{2}11]_r$ 方向に、CN<sup>-</sup>(II)イオンは $[113]_r$ 方向に配向していることが分かる。しかし、配向の向きに関しては無秩序である。これらの方向は図IV-6(b)に示すように、それぞれ立方晶格子の $[\bar{3}61]_c$ と $[103]_c$ 方向に対応している。C(or N)の座標から求めたCN<sup>-</sup>イオンの結合距離はCN<sup>-</sup>(I)に対して1.00 Å、CN<sup>-</sup>(II)に対して1.36 Åで、X-線回折から求められている1.05 Åに比べてCN<sup>-</sup>(II)の値は大きい。

## § V 考察と結論

### V-1 構造相転移とCN<sup>-</sup>イオンの配向

KCN結晶には、(A)as-grown 結晶が示す立方晶相→斜方晶相 I と、(B)温度履歴を与えた後の結晶が示す立方晶相→中間相 I'→斜方晶 I の、2つの相転移過程が存在する。(B)の過程に現れる中間相 I' は単斜晶相と三斜晶相の2つの結晶構造の共存相である。(B)の過程を結晶構造の対称性から見ると、対称性の高い立方晶相(Fm3m)から対称性の低い中間相 I' の単斜晶相(A2/m)や三斜晶相(P $\bar{1}$ )へ相転移した後、再び対称性の高い斜方晶相 I (I mmm)へ相転移していることになる。一般に、誘電体結晶の逐次相転移を見ると、(A)の過程の様に、温度を下げるにしたがって高い対称性の結晶構造から順に低い対称性の構造へと変化するが、この結晶の(B)の過程は特異に見える。しかし、CN<sup>-</sup>イオンの配向の乱れの秩序化から考察すると、次の事が分かる。

NaCl型の結晶構造をもつKCN結晶の立方晶相の構造は Rowe ら(1973)<sup>14)</sup>によって解析されている。それによると、CN<sup>-</sup>イオンの重心はCl<sup>-</sup>イオンに対応する格子点にあるが、CN<sup>-</sup>イオンの取り得る方位は統計的に8つの等価な $\langle 111 \rangle_c$ 方向と、6つの等価な $\langle 100 \rangle_c$ 方向および12の等価な $\langle 110 \rangle_c$ 方向にあり、その割合は 6:3:1 で、したがって三次元的に乱れている。この立方晶相の結晶を冷却すると、CN<sup>-</sup>イオンの配向に新しい秩序が生まれ、斜方晶相 I では、図 I-1に示すように、CN<sup>-</sup>イオンは $[010]_o$ 方向に一次的に配向している。

中間相 I' ではどのような配向が許されているのか § IVで示した構造解析の結果を見ると、図IV-4に示した中間相 I' の単斜晶相では、単格子内のCN<sup>-</sup>(I)、CN<sup>-</sup>(II)イオンはそれぞれ重心を(0.5 0.5 0)<sub>m</sub>と(0.5 0 0.5)<sub>m</sub>に置き、各々 $[321]_m$ と $[3\bar{2}1]_m$ 方向を等確率にとって2次的に乱れている。この二つの方向は立方晶格子の $[\bar{2}01]_c$ と $[021]_c$ 方向に対応していて、 $(1\bar{1}2)_c$ 面内にある。単斜晶相と斜方晶相 I において、CN<sup>-</sup>イオンの結合方向の向きが決まっていない点は共通している。これらの結果から(B)の過程の“立方晶相→単斜晶相→斜方晶相 I”の相転移過程を見ると、CN<sup>-</sup>イオンの配向に関する秩序性は、温度を下げるにしたがって、立方晶相、単斜晶相、斜方晶相 I の順で増し、この一連の相転移が秩序-無秩序型で起こっていることが分かる。一方、中間相 I' に共存する三斜晶相の結晶構造を見ると、単格子内の2個のCN<sup>-</sup>イオンは各々重心を(0 0 0)<sub>r</sub>と(0.5 0 0)<sub>r</sub>に置き、 $[\bar{2}11]_r$ 方向と、この方向には

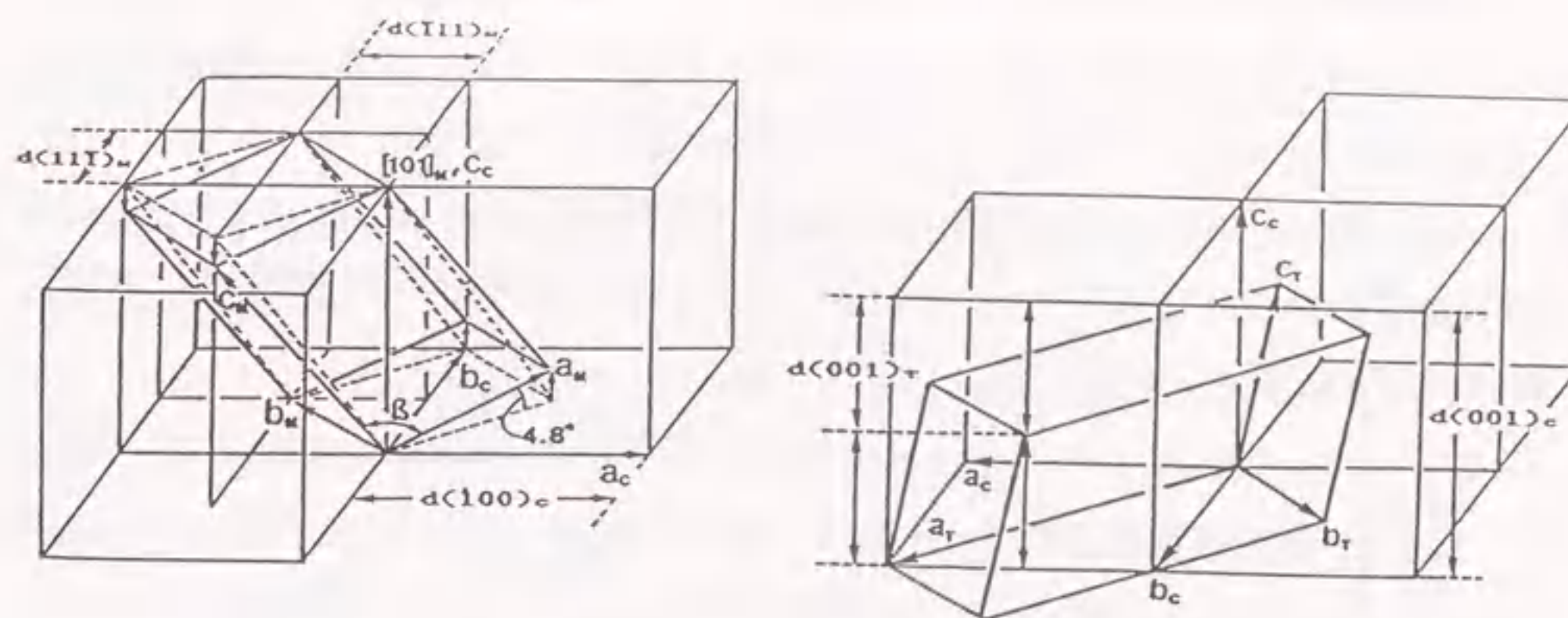


ぼ垂直な $[11\bar{3}]_r$ 方向に一次的に配向している。また、単格子内の2個の $K^+$ イオンは対称中心に対して反対方向に変位した変調構造を作っている。このことは、立方晶相から三斜晶相への相転移が $CN^-$ イオンに対しては秩序-無秩序型であるが、 $K^+$ イオンに対しては変位型であると言える。ここが $CN^-$ イオンの秩序化だけで説明できた“立方晶相→単斜晶相→斜方晶相 I”への相転移過程と異なっている。しかし、(B)のもう一つの“立方晶相→三斜晶相→斜方晶相 I”への相転移過程においても、 $CN^-$ イオンだけを見ると、配向に関する秩序性は温度を下げるにしたがって増している事が分かる。

### V-2 相転移過程における格子変形

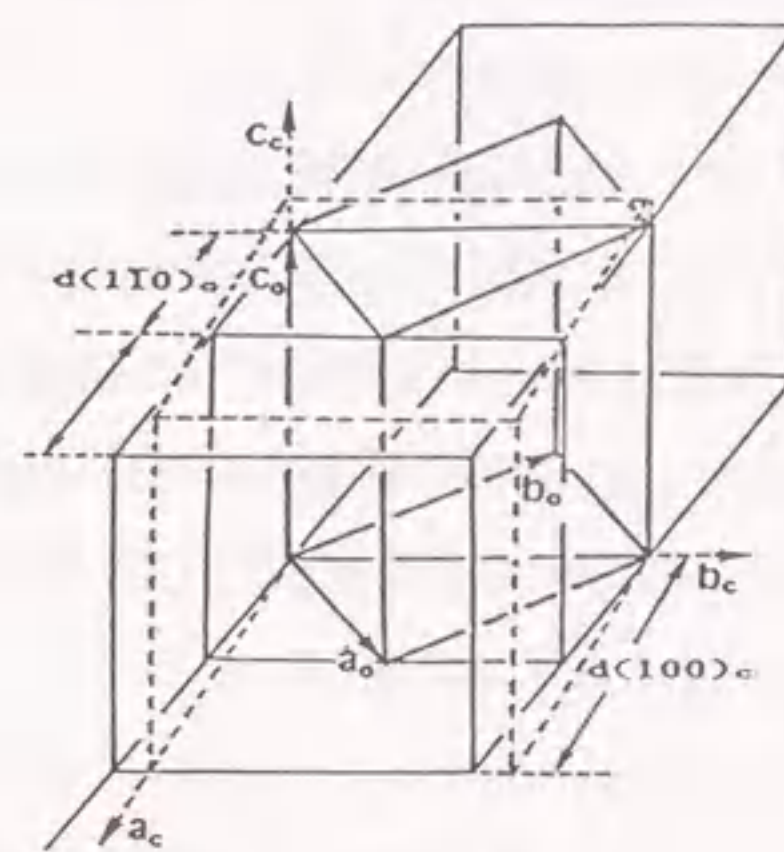
(B)の相転移過程を格子変形から見ると、中間相 I' の単斜晶相や三斜晶相の結晶構造は、§ III や § IV で示したように、 $CN^-$ イオンの配向の変化や $K^+$ イオンの変位によって剪断歪が生じ、その結果、立方晶格子が変形を受けるためと理解できる。この構造相転移の機構はこの物質の立方晶相から斜方晶相 I への相転移と同様である。回折図形の特徴は、立方晶格子→単斜晶格子では $00l_c$  や  $0kc0$  反射を  $h_m h_m \bar{h}_m$  や  $h_m \bar{h}_m \bar{h}_m$  反射として、また、立方晶格子→三斜晶格子では $00l_c$  反射を  $00l_r$  反射として、いずれも立方晶格子の $00l_c$  反射を残している所にある。このことは立方晶格子→斜方晶格子の変形においても同様で、 $00l_c$  反射が $\bar{h}_0 h_0 0$  や  $00l_0$  反射として保存されている。回折図形のこの特徴は、低温相のどの格子も立方晶格子の3つの $\{100\}_c$ 面の格子面間隔の少なくとも一つを保存している事を示している。図 V-1 に立方晶格子と関係づけて(a)単斜晶格子(b)三斜晶格子(c)斜方晶格子を示す。図から、立方晶格子→斜方晶格子の変形では $(001)_c$ 面間隔が斜方晶格子の $(\bar{1}10)_0$ 面間隔の2倍として、立方晶格子→単斜晶格子では $(11\bar{1})_m$ や $(1\bar{1}\bar{1})_m$ 面間隔の2倍として、また立方晶格子→三斜晶格子では $(001)_r$ 面間隔の2倍として保存されていることが分かるであろう。

そこで、これらの面間隔の温度変化を回折図形から求め整理すると、図 V-2 になる。この図で、as-grown結晶の立方晶相から斜方晶相 I への相転移における格子面間隔  $d(001)_c$ 、 $d(001)_0$ 、 $d(\bar{1}10)_0$  は●で示してある。図 II-11(a)から分かるように、斜方晶格子の $(001)_0$ 面と $d(\bar{1}10)_0$ 面の面間隔はそれぞれ立方晶格子の $c_c$ 軸方向と $a_c$ 軸方向の格子面間隔に対応している。169Kでの $(001)_c$ 面の面間隔は  $6.51(1) \text{ \AA}$  で、相転移温度  $T_1=168 \text{ K}$  以下の 167Kでは斜方晶格子の $(001)_0$ 面の面間隔  $6.24(1) \text{ \AA}$



(a)立方格子→単斜晶格子

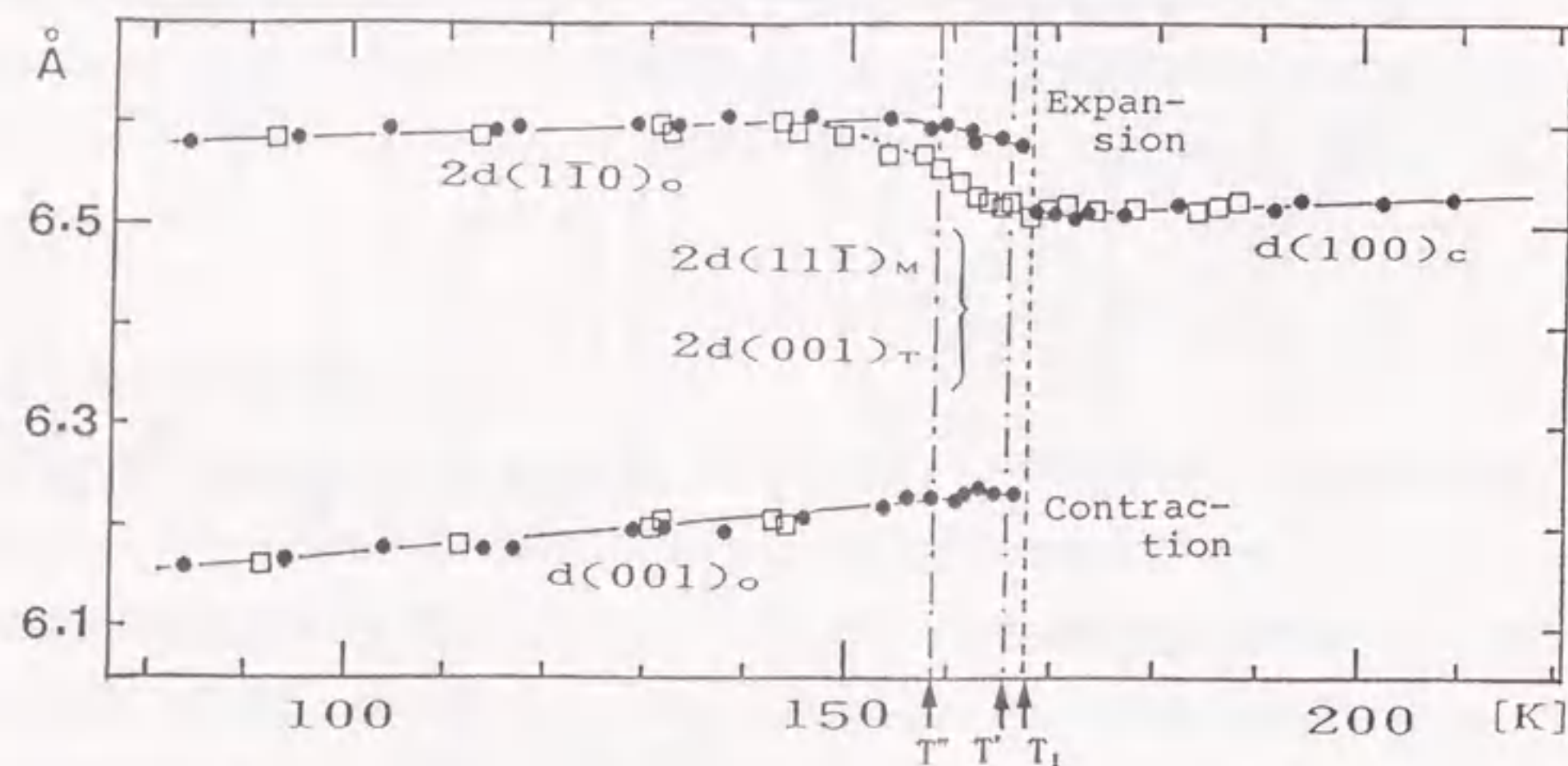
(b)立方格子→三斜晶格子



(c)立方格子→斜方晶格子

図 V-1 KCN結晶の(a)立方晶格子から斜方晶格子、(b)立方晶格子から単斜晶格子、および(c)立方晶格子から三斜晶格子への相転移における格子変形で保存される格子面間隔





図V-2 回折図形から求めた面間隔  $d(100)_c$ ,  $d(111)_m$ ,  $d(001)_t$ ,  $d(110)_o$  の温度変化。  $T_1$  は立方晶相から斜方晶相 I への相転移温度で、  $T'$  と  $T''$  はそれぞれ、立方晶相から中間相 I'、中間相 I' から斜方晶相 I への相転移温度である。 ● は as-grown 結晶の冷却過程を、□ は温度履歴後の結晶の立方晶相からの冷却過程で求めた。

と  $(\bar{1}10)_o$  面の面間隔の2倍  $6.53(1) \text{ \AA}$  となる。したがって、前者は約4.1%の収縮を、後者は0.3%の膨張を示す。このとき、両格子の体積は  $V_c=275.9 \text{ \AA}^3$ ,  $2V_o=272.6 \text{ \AA}^3$  であるから、約1%の体積の収縮が見られることになる。

温度を上げて、相転移点  $T_1$  以上になると、図V-2 の□で示した立方晶格子の  $d(001)_c$  面間隔に戻る。再び温度を下げて行くと、この面間隔の値は●の線上で変わる。このとき、中間相 I' への相転移は  $T'=165 \text{ K}$  で起こり、さらに冷却すると、 $T''=158 \text{ K}$  で斜方晶相 I に相転移する。単斜晶相の面間隔  $d(111)_m$  と三斜晶相の  $d(001)_t$  の値は等しく、図V-2 の  $T'$  と  $T''$  間に□で示した。  $T''$  以下に□で示す面間隔は斜方晶相 I の  $d(001)_o$  と  $d(\bar{1}10)_o$  の値である。立方晶相から斜方晶相 I への相転移で、格子面間隔  $d(100)_c$  は  $T_1$  で不連続的に斜方晶格子の  $d(001)_o$  と  $d(\bar{1}10)_o$  に変わっているが、立方晶相→中間相 I'→斜方晶相 I への相転移過程では  $d(001)_c$  の面間隔はほぼ連続的に変わっていることが分かる。ただ、 $T''$  以下約10Kの範囲は斜方晶相 I と中間相 I' の共存相である。このとき、単斜晶格子と三斜晶格子の体積は、表IV-1に示したように、 $2V_m=270.8 \text{ \AA}^3$ ,  $2V_t=268.2 \text{ \AA}^3$  であるから、立方晶相から中間相 I' への相転移でそれぞれ約2%と3%の体積の収縮が起こる。この値は斜方晶相 I への相転移の場合よりわずかに大きい。

相転移によって保存される格子面と  $\text{CN}^-$  イオンの配向方向を見ると、斜方晶構造では、図I-1に示したように、 $\text{CN}^-$  イオンは  $[010]_o$  方向に配向していて、この方向と  $[\bar{1}10]_o$  方向は  $(001)_o$  面、すなわち立方晶格子の  $(001)_c$  面内にある。単斜晶相の  $\text{CN}^-$  イオンの配向と  $[111]_m$  や  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_m$  方向の関係を見ると、いずれも立方晶格子の  $(001)_c$  面内にある。三斜晶相の  $\text{CN}^-$  イオンの配向と  $[001]_t$  方向を見ても、 $\text{CN}^-$  (I) イオンについては少しずれるが、 $\text{CN}^-$  (II) イオンは  $(010)_c$  面内にある。したがって、中間相 I' から斜方晶相 I への相転移においても、単斜晶相の  $(111)_m$  面や三斜晶相の  $(001)_t$  面が斜方晶相 I の  $(1\bar{1}0)_o$  面に変わるような格子変形が生じていて、(B)の過程においても立方晶格子の  $(001)_c$  面が保存された格子変形と言える。

### V-3 相転移と残留歪み

2つの結晶構造をもつ中間相 I' が出現する機構を明らかにするため、as-grown 結晶と、温度履歴を行った後の結晶について回折斑点を調べた。

立方晶構造をもつ as-grown KCN結晶を冷却すると、 $T_1=168 \text{ K}$  で多分域構造をもつ



斜方晶相 I へ相転移する。次に、結晶の温度を上げて斜方晶相 I から立方晶相へ戻すと、粉末にはならず、もとの立方晶構造の単結晶に戻る。再びこの結晶を冷却すると  $T=165\text{K}$  で多分域構造をもつ中間相 I' に相転移し、さらに温度を下げると、 $T=158\text{K}$  で斜方晶相 I へ相転移する。この斜方晶相 I にある結晶は温度を上げると中間相 I' をもたないで、 $168\text{K}$  で立方晶相へ相転移する。このときも粉末にはならず、もとの立方晶構造の単結晶に戻る。このことは、温度履歴を繰り返しても as-grown 結晶が与える回折図形と等価なものが得られること及び、格子定数が as-grown 結晶と同じであることから分かる。しかし、この温度履歴によって回折強度曲線には次のような変化が見られた。

図 II-9(a) と図 II-13 に示した回折図形は各々 as-grown KCN 結晶と斜方晶相 I から立方晶相へ相転移後に得たもので、実験ではこのような温度履歴の操作を繰り返して行い、回折図形を得ている。図 V-3(a) と図 V-3(b) に as-grown 結晶と三回相転移を繰り返す温度履歴を与えた後、立方晶相に戻したときの 004 反射の反射強度分布曲線を示す。このとき、反射強度分布曲線はマイクロフォトメーターで測定している。回折図形は全て  $174\text{K}$  で露出時間を一定にして得たにもかかわらず、両曲線のピーク値は (b) が (a) より約 10% 低い。また、矢印で示した半値幅は (b) が (a) の約 1.1 倍である。ここで、半値幅を  $w$  とし、反射曲線のピーク値を  $h$  とすると、この積は両者ではほぼ一定で、積分反射強度が一定の関係にある。

図 V-4 に温度履歴の回数に対する反射曲線のピーク値と半値幅の関係を示す。図では、as-grown 結晶の回折斑点から得たピーク値を 1 にし、他をその割合で表している。結晶に繰り返し温度履歴を与えるとピーク値は低くなる。その割合は 004 反射では、第一回目の温度履歴ではほとんど変化はないが、二回目、三回目のものはそれぞれ約 4%、10% 低くなっている。024 反射では、第一回目の温度履歴で約 2%、二回目、三回目のものはそれぞれ 7%、12% 低くなっている。すなわち、ピーク値の減少の割合は第一回目の温度履歴のものに比べて、“立方晶相→中間相 I'→斜方晶相 I→立方晶相”と、中間相 I' を通って温度履歴を繰り返したもののほうが大きい。また、004 と 024 の  $\sin\theta/\lambda$  はそれぞれ  $0.3027$  と  $0.3427\text{\AA}^{-1}$  で、 $\sin\theta/\lambda$  の値が大きな 024 反射で変化の割合が大きい。

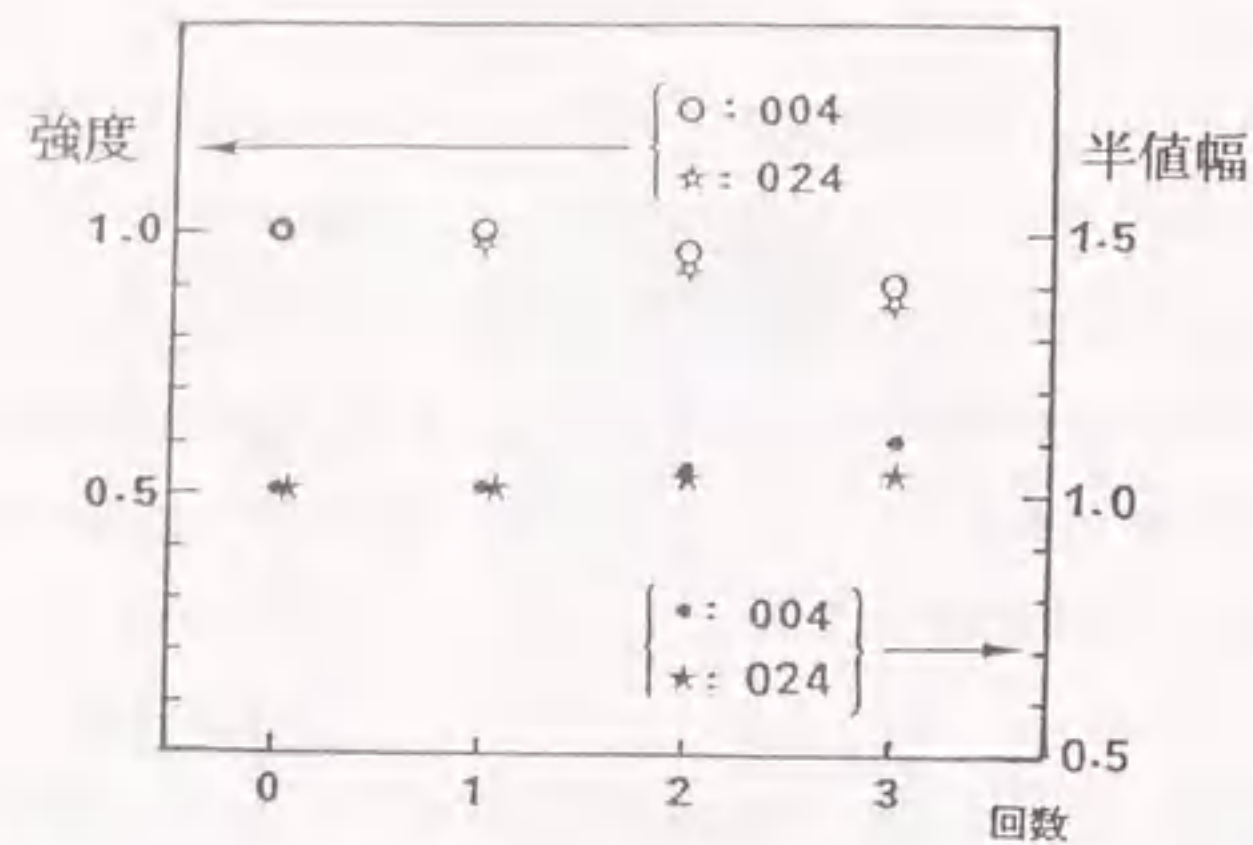
§ II-3 で明らかにしたように、as-grown 結晶を冷却すると、 $T_1 (=168\text{K})$  で 24 の異なる方位の分域構造をともなう斜方晶相 I へ一次相転移する。このとき、立方晶格子



図 V-3 立方晶相の 004 反射の強度分布曲線

(a) は as-grown 結晶を  $174\text{K}$  に冷却したときで、(b) は 3 回相転移を繰り返した後、立方晶相の  $174\text{K}$  に戻した時のもの。矢印のところで測定した半値幅は (a)  $3.5\text{mm}$ 、(b)  $3.9\text{mm}$  である。





図V-4 立方晶相の004と024反射の強度分布曲線のピーク値と半値幅の温度履歴による変化。0回はas-grown結晶によるもの。

の3つの主軸はそれぞれ4.1%収縮して $c_0$ 軸に、0.3%膨張して $[\bar{1}10]_0$ 軸に変わり、そして残りの軸が $b_0$ 軸として保存される。次に温度を上げて $T_1$ 以上にすると、一次相転移で立方晶相へ戻ると共に単結晶となる。P. Gashら(1985)<sup>34)</sup>はKCN結晶の斜方晶相Iの分域構造を偏光顕微鏡で観察し、双晶構造が $\langle 110 \rangle_c$ 方向に沿った細長い隆起と、 $\langle 100 \rangle_c$ 方向に沿って並んだV型のくぼみからなる複合構造で、したがって2つの双晶構造からなる事を示した。分域間の幅は約 $10\mu\text{m}$ であると見積もられている。この実験で、立方晶相のas-grown結晶の表面である(001) $_c$ 面はクロス偏光のもとで複屈折を示さないが、斜方晶相Iに相転移をさせた後立方晶相に戻した結晶には強い複屈折が残ることを見いだしている。彼らはこの複屈折が結晶中に生じた均質でない残留歪みによるものであると説明している。複屈折を生じる領域は繰り返して結晶に相転移を与えると小さくなるが、数は増大することを観察している。すなわち、多分域構造をとる斜方晶相Iの構造が単結晶の立方晶構造に戻る過程の格子変形が均一でないため、隣り合う分域間の境界となっていた所に格子欠陥が生じ、この欠陥に伴って歪みが生じ、複屈折を生じる領域が出現していると考えられる。

反射曲線の半値幅 $w$ に変化を与える要素としては微小応力、クリスタリットの大きさ、格子欠陥などが考えられるが、ここでは結晶中に残留した歪みによる応力にその原因が存在すると考え、図V-3の解析を行った。反射曲線の半値幅 $w$ は装置の

幾何学的条件に左右されるが、温度履歴に起因して結晶中に残留する歪みによって生じる半値幅の変化 $\beta$ は図V-3(b)の温度履歴後の半値幅 $B$ から図V-3(a)の無歪みのas-grown結晶から得た半値幅 $b$ を差引く事によって求められる。それを $\beta$ とすると、

$$\beta = B - b \quad (1)$$

Stokesら(1944)<sup>52)</sup>は $\beta$ と格子歪み $\epsilon$ の間には次の関係があることを示している。

$$\beta = \epsilon \tan \theta \quad (2)$$

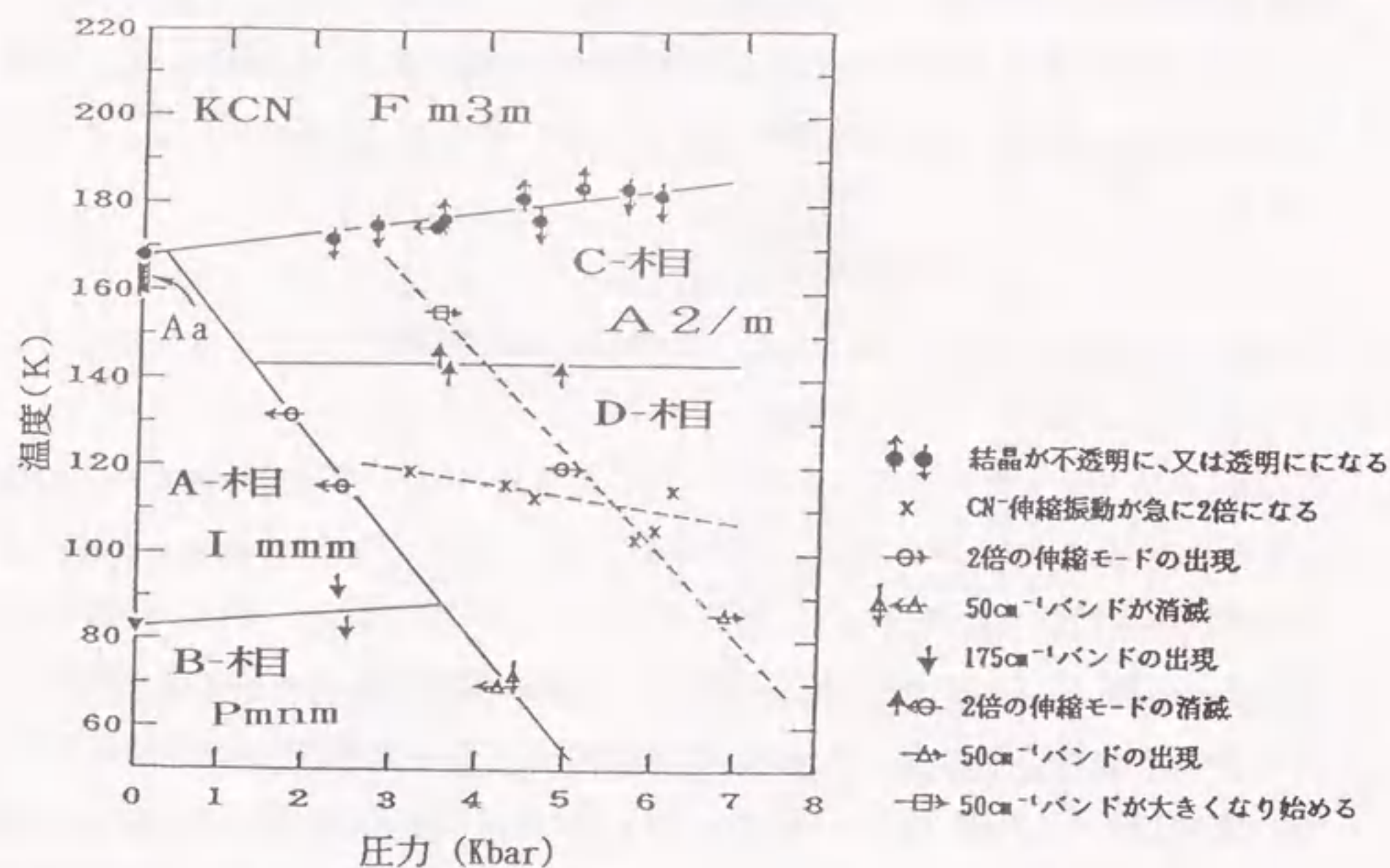
ここで、 $\theta$ はブラッグ角である。図V-3(a)と図V-3(b)の強度分布曲線から半値幅を求めると、それぞれ $B=0.46\text{mm}$ 、 $b=0.42\text{mm}$ となり、①式より $\beta=0.04\text{mm}$ と決定できる。この値は角度に直すと、 $0.042^\circ$  ( $7.3 \times 10^{-4}$ ラジアン)に相当する。②式に004反射のブラッグ角 $\theta_{004}=12.61^\circ$ を代入すると、結晶に残留する $[001]_c$ 方向の歪みは $\epsilon=3.3 \times 10^{-3}$ と決定できる。Haussühlが超音波法によって測定したKCN結晶の173Kでの弾性定数 $C_{11}$ の値 $C_{11}=1.742 \times 10^{11} \text{dyn/cm}^2$ を用いると、応力 $\sigma=C_{11} \times \epsilon$ から残留応力 $\sigma=5.75 \times 10^8 \text{dyn/cm}^2$ が求まる。次節で、この残留応力を用いて中間相I'の出現する機構を説明する。

#### V-4 中間相I'の発生の機構

KCN結晶の立方晶相は等軸晶系であるから、立方晶格子の3つの主軸方向に均等に残留応力が加わると考えると、温度履歴によって圧力の加わった状態が生まれている事になる。求めた残留応力は $\sigma=5.75 \times 10^8 \text{dyn/cm}^2$ であるから、3つの主軸方向に等しくこの残留応力が加わっていると考え、 $0.575\text{Kbar}$ の静水圧が結晶に加わっている事になる。

W. Dultzら(1978)<sup>27)</sup>は静水圧下でKCN結晶のラマン・スペクトルを測定し、A、B、C、Dの記号で示される4つの相の存在と、図V-5に示す'温度-圧力'相図を求めている。この図で、A相とB相はそれぞれ0気圧の斜方晶相Iと斜方晶相IIに対応し、C相とD相が新たに見いだされた高圧化で安定な相である。図V-5で、0気圧、165K近くに空間群Aaで示した領域が中間相I'で、立方晶相、A相、C相の三重点は約170K、0.3Kbarである。彼らはC相のラマン・スペクトルを検討し、この相は空間群A2/mをもつ単斜晶構造で、その単位格子のサイズはParry<sup>3)</sup>によって示された中間相I'の単斜晶格子の半分であると予想した。このように、Parryによって

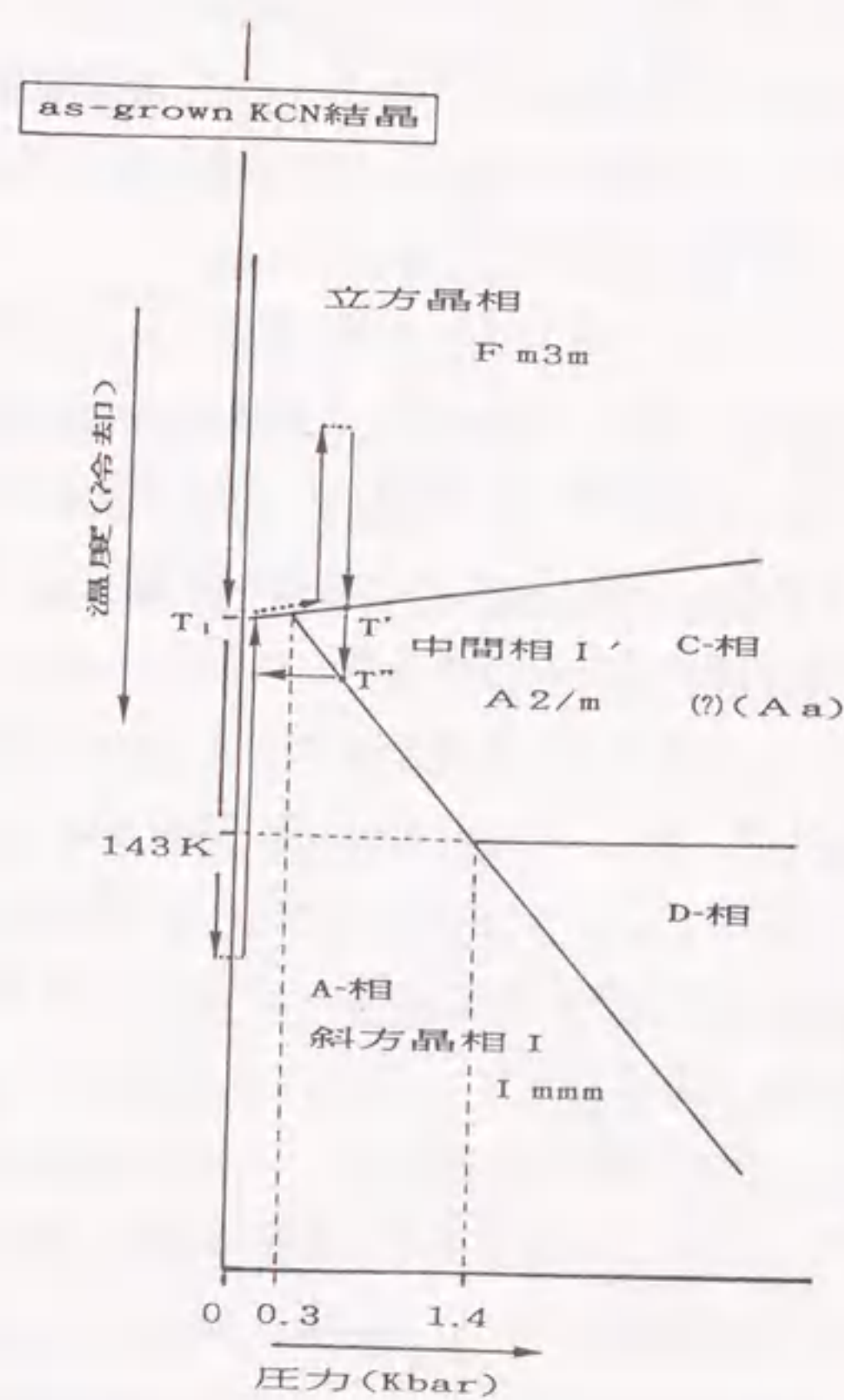




図V-5 ラマン・スペクトルの測定から求められた KCN結晶の‘温度-圧力’相図 (W. Dultz et al., Phys. Rev. B18, (1978)394)<sup>27)</sup>

示された空間群  $Aa$  をもつ中間相 I' と、C-相の結晶構造が食い違っているにもかかわらず、彼らは中間相 I' が三重点の近くに存在する事から、両相は等価な結晶構造であろうと推測している。この矛盾は Parry<sup>3)</sup> が示した中間相 I' の結晶構造に間違いがあるためである。著者が得た結果から、中間相 I' の単斜晶相が C-相であるとすると、次のように相転移の機構を説明することができる。図V-5 の‘温度-圧力’相図に、温度履歴によって結晶が受ける圧力効果を記入すると図V-6 になる。室温にある as-grown 結晶を冷却して行くと  $T_1$  で斜方晶相 I に相転移する。次に、温度を上げて  $T_1$  以上にすると立方晶相に戻るが、この温度履歴を3回繰り返すと、KCN 結晶には 0.575 K bar の静水圧が加わる事になる。この状態を保って結晶を冷却すると、C-相を  $T'$  と  $T''$  で横切って斜方晶相 I へ相転移することが分かる。この  $T'$  と  $T''$  の間が中間相 I' に対応する温度領域である。次に、斜方晶相 I へ相転移した結晶の温度を上げると、中間相 I' に帰らずそのまま立方晶相に戻る。これは、中間相 I' から斜方晶相 I への相転移で、結晶中の応力が緩和されるためと考える事ができ

る。このように、半値幅から求めた残留応力と結晶相の関係を用いると、中間相 I' の出現する機構を説明することができ、中間相 I' が図V-5 に示した高圧相の C-相に対応しているものと結論できる。また、この研究で見いだした中間相 I' の単斜晶相は空間群  $A2/m$  をもつ結晶構造で、単位格子のサイズも Parry<sup>3)</sup> によって示された単斜晶格子の半分であるから、ラマン・スペクトルの検討から推測されている結晶構造<sup>27)</sup> とよく一致している。この結晶構造に対する両者の一致、及び中間相 I' に対する他の物性測定(比熱、誘電率)から推定されている CN<sup>-</sup>イオンの無秩序配向した結晶構造との一致は、中間相 I' の単斜晶相が高圧化で安定な C-相に対応していると仮定したこの結論が妥当であることを裏付けている。



図V-6 ‘温度-圧力’相図と温度履歴



#### V-5 中間相 I' に共存する三斜晶相

KCN結晶の中間相 I' には単斜晶相の外に三斜晶相も共存している。KCN結晶の高圧相には、図V-5 に示したように、C-相とD-相がある。このうち、空間群  $A2/m$  をもつ単斜晶相が高圧相である C-相に対応していることは §V-4 で示した。次に、三斜晶相を高圧相の D-相に対応させて考える。図V-5 または図V-6 の相図から分かるように、斜方晶相 I、C-相、D-相の三重点は約143K、1.4K barである。したがって、中間相 I' が出現する温度、圧力の領域はともに D-相の領域と異なっている。また、Dultz ら(1981)<sup>19)</sup> は中性子線回折実験で D-相が単斜晶構造であろうと推定していて、中間相 I' の三斜晶相が D-相に対応していない事が分かる。しかし、三斜晶相が単斜晶相と同じ温度領域 T' と T'' の間に出現している事を考慮すると、この相の出現も結晶に残留する歪みに関係している事が分かる。今まで応力が等方的に働くとして単斜晶相の出現を説明してきたが、応力が不均一に働く場合も存在すると考えられる。この推測の裏付けは中間相 I' で得た回折図形や、§V-2 で考察した格子変形に求めることができる。

この実験では、図II-10 や図II-14 と同じ観察方位、温度で、温度履歴を繰り返して回折図形を撮影している。そうすると、単斜晶相と三斜晶相の結晶構造で説明できる分裂斑点の外に、強度は弱いが 図II-10 の斜方晶相 I による分裂斑点も重なった回折図形も得られる。従って、斜方晶相 I も中間相 I' の単斜晶相や三斜晶相と共に T' と T'' の温度領域に共存し得る事を示している。このことは、温度履歴後の立方晶相の結晶に、残留応力を受けていない as-grown 結晶と同じ状態の領域が存在していることを示している。すなわち、結晶に残留する歪みは等方的に、また、均一に分布していないと言える。一方、§V-2 で考察した各相の格子変形を見ると、単斜晶格子(図III-9)は立方晶格子の3つの主軸方向をそれぞれ単斜晶格子の  $[1\bar{1}\bar{1}]_w$ 、 $[11\bar{1}]_w$ 、 $[101]_w$  方向に一致して保存していて、立方晶格子に等方的な応力が働いた結果と理解できる。これに対し、斜方晶相 I への相転移での格子変形には  $[1\bar{1}0]_o$  軸の回りでの回転が伴っていて、立方晶格子の主軸方向を一軸しか保存していない。また、図III-4 に示した三斜晶格子は、立方晶格子を2つの方向からそれぞれ 0.020 と -0.026 の異なった大きさの剪断歪によって変形した結果のものであって、いずれも等方的でない歪みによって立方晶格子が変形を受けている。すなわち、立方晶相の結晶に残留する歪みが、等方的あるいは均一でないことが、中間相 I' の温度領域 T'

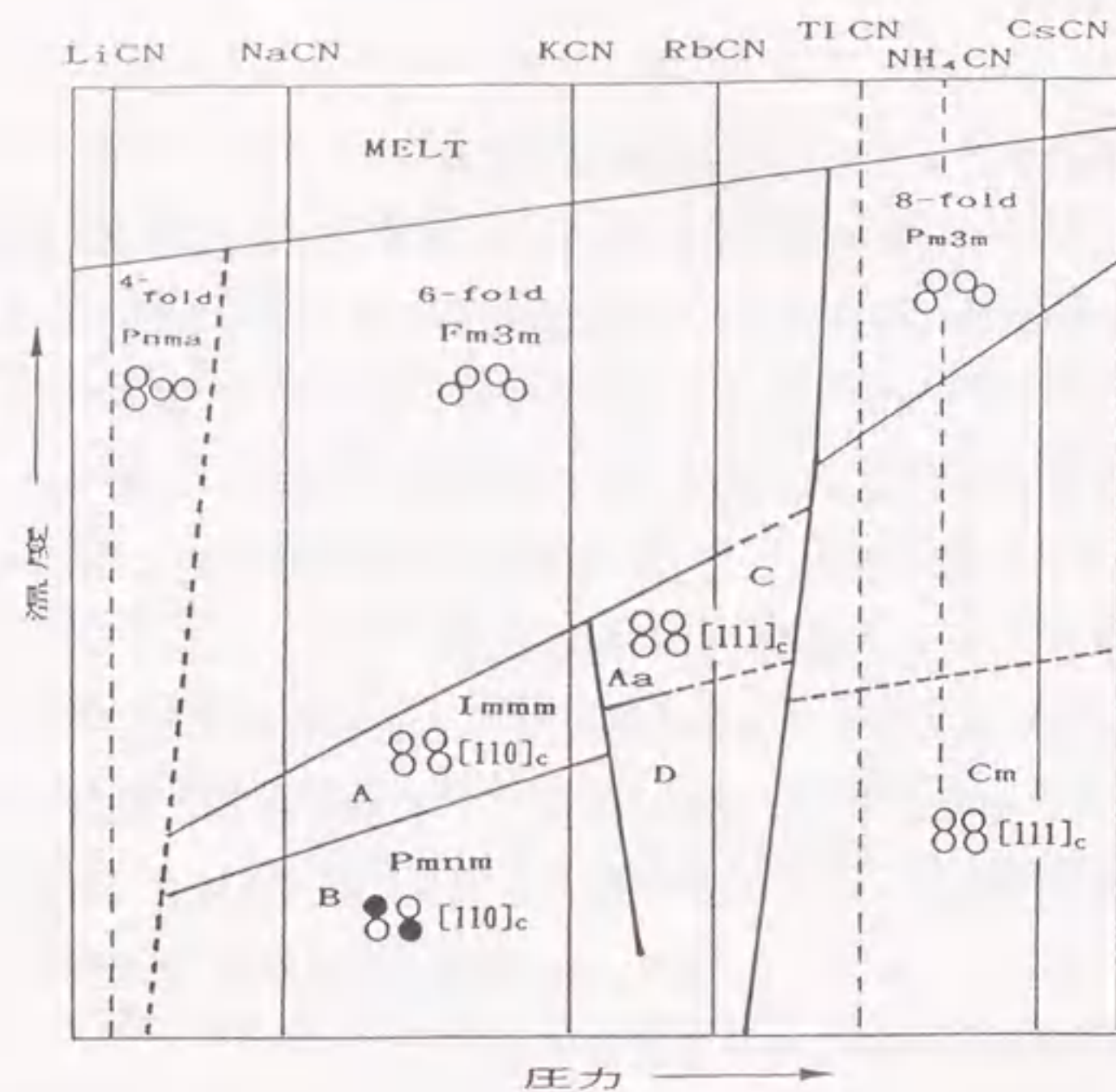
と T'' に単斜晶相の外に、三斜晶相や斜方晶相 I の結晶構造を共存さず原因を作っていると考えられる。

#### V-6 他のシアン化アルカリの結晶相転移

シアン化アルカリ化合物、LiCN, NaCN, RbCN, TlCN, NH<sub>4</sub>CN, CsCN、は KCN 結晶と同様に、CN<sup>-</sup>イオンの配向の変化によって構造相転移をすることが知られている。Dultz ら<sup>27)</sup> は各シアン化アルカリ結晶の構造相転移が図V-7 の '温度-圧力' 相図で分類できることを示した。図の点線で示した相境界はまだ決定されていない部分である。各シアン化アルカリの 0-圧力の相転移は温度軸と平行に引いた直線に相当したところにある。KCNの '温度-圧力' 相図は図V-5 に示したラマン、スペクトルの測定結果によるものである。KCN結晶の 0-圧力の相転移は各シアン化アルカリ化合物の 0-圧力の相転移のほぼ中間にある。この図から、NaCN結晶は KCN結晶の(A)の相転移過程、すなわち '立方晶相 - 斜方晶相 I - 斜方晶相 II'、と同じ構造相転移をする領域に存在していること、また、RbCN結晶の低温相は KCN結晶の高圧で安定な C-相や D-相の領域に存在していると言える。

Parry(1962)<sup>3)</sup> はKCN結晶の中間相 I' の研究で、NaCN結晶は温度を下げると、KCNの相転移過程(A)と同じ立方晶相から斜方晶相 I へと相転移するが、中間相 I' をもたないこと、およびRbCNの低温相の結晶構造はKCN結晶の中間相 I' と等価な構造であろうと推定している。図V-7 を見ると、立方晶相、A-相、C-相の3重点(170K, 0.3 K bar)はKCNの 0-気圧近くにあるのに対し、NaCNに対してはかなり離れている。すなわち、NaCN結晶もKCNと同様、相転移を繰り返すことによって結晶中に残留歪みを生じるが、この歪みが C-相や D-相に相転移するほど大きな応力を生じないため、中間相 I' は出現しないと考えられる。KCN結晶の C-相の結晶構造は Dultz ら<sup>19)</sup> により中性子線回折を用いて行われている。この論文で報告された C-相の結晶構造は、筆者がC-相の結晶構造であるとした中間相 I' の単斜晶相の結晶構造と異なっている。これは彼らの結晶構造解析において、C-相の結晶構造が Parry(1962) が示した中間相 I' の結晶構造と等価として解析したところに問題があると考えられる。RbCNの低温相の結晶構造も図V-7 から、KCNのC-相と等価な構造と考えられる。しかし、この相の結晶構造の解析においても、Parry(1962) が示した中間相 I' の結晶構造が解析のモデルとして使われているので(Rowe et al. (1984))<sup>41)</sup>、KCN結晶の高





図V-7 '温度-圧力' 相図で分類したシアン化アルカリ化合物の構造相転移。各シアン化アルカリ化合物の 0-圧力の相転移は化学式の下に温度軸と平行に引いた直線の所にある。

[W. Dultz and H. Krause; Phys. Rev., B18(1979)394]<sup>27)</sup>

圧相である C-相の構造解析と同様、この相の再度の解析が必要と考えられる。この場合、筆者が示した中間相 I' の単斜晶相の構造解析が参考になるであろう。

## § VI 結 語

シアン化カリウム(KCN)結晶は室温(高温相)でNaCl型の立方晶構造を取っている。この高対称の結晶構造は亜鈴型 CN<sup>-</sup>イオンがCl<sup>-</sup>イオンに対応する格子点に重心を置き、無秩序に配向することによって実現している。as-grown KCN結晶を冷却すると、CN<sup>-</sup>イオンの三次元的な配向の乱れに秩序化が生じ、168 K (T<sub>1</sub>)で立方晶相より斜方晶相 I に相転移し、さらに 83 K (T<sub>2</sub>)で斜方晶相 II に相転移する。本論文では、この過程を(A)としている。次に、立方晶相より斜方晶相 I へと相転移させた結晶を立方晶相に戻し、再び冷却して行くと、165 K (T')で立方晶相から中間相 I' へと相転移し、さらに158 K (T'')において斜方晶相 I へと相転移した後、T<sub>2</sub>で斜方晶相 II に相転移する。この過程を(B)としている。以後、この温度履歴を幾度繰り返しても(B)の経路を通る。

本研究は、相転移過程(B)の温度領域 T' から T''間に準安定相として存在する、中間相 I' の結晶構造を解析し、立方晶相から中間相 I' への相転移に伴って生じる格子変形と双晶構造をX線回折法を用いて明らかにし、中間相 I' の出現機構を解明したものである。以下に、各省ごとの内容と得られた結果をまとめる。

§ I 章の序論ではKCN結晶の構造相転移の研究の経緯を述べると共に、本研究の目的を示している。

§ II 章ではKCN単結晶の育成、試作の低温X線回折実験装置について述べ、高温相、中間相 I' と中間相 I のX線回折実験の結果について示している。また、中間相 I' の回折図形を検討した結果、次の2点を明らかにしている。

- 1) 回折図形に現れる超格子反射の位置を正確に測定した結果、既報に間違いがあることを明らかにし、中間相 I' の見直しの必要性を示している。
- 2) 中間相 I' (163 K) に2種類の回折図形が存在することを示している。

§ III 章では中間相 I' の温度領域を再確認し、2種類の回折図形の解析から、この相が単斜晶相と三斜晶相の2つの相の共存相である事を示している。単斜晶相の結晶構造は既報の中間相 I' の構造と比べると、単位格子は半分で、空間群は Aa ではなく A2/m、A2、Am のいずれかで、異なっている。三斜晶相はこ



の研究で新たに見いだしたもので、中間相 I' に現れる超格子反射はこの三斜晶構造によるものであることを明らかにしている。また中間相 I' の2つの相の双晶構造についても明らかにしている。

§ IV章では単斜晶相と三斜晶相の結晶構造解析の結果を示している。単斜晶相は  $Z=2$ 、空間群  $A2/m$  で、 $CN^-$  イオンは立方格子の  $(1\bar{1}2)_c$  面内で  $[201]_c$  と  $[021]_c$  方向に十字型の2次元的な無秩序配向した構造であることを明らかにしている。三斜晶相は  $Z=2$ 、空間群  $P\bar{1}$  で、 $a_r$  軸方向に並ぶ  $K^+$  イオンと  $CN^-$  イオンがある特定の変調をもつ結晶構造として解析できる事を明らかにしている。

§ V章では、以上の結果と相転移過程(A)及び高温相の観察結果を加えて、結晶構造から見たKCN結晶の相転移の特徴を述べ、さらに中間相 I' の出現する機構を検討している。それによると、'立方晶相→単斜晶相→斜方晶相 I' の相転移過程は  $CN^-$  イオンの配向の秩序-無秩序型で起こって、これは直接 '立方晶相→斜方晶相 I' へ相転移する相転移過程(A)の場合と同様であることを明らかにしている。これに対し、'立方晶相→三斜晶相→斜方晶相 I' の相転移過程は  $CN^-$  イオンに対しては配向の秩序-無秩序型で起こっているが、 $K^+$  イオンに対しては変位型であることを明らかにしている。

2つの結晶構造が共存している中間相 I' が出現する機構を明らかにするため、*as-grown* 結晶と、温度履歴を行った後の結晶について回折斑点の強度を調べ、残留歪みを推定している。その結果、 $[001]_c$  方向の歪みは  $3.3 \times 10^{-3}$  と決定でき、超音波法によって測定された KCN 結晶の弾性定数  $C_{11} = 1.742 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  を用いて、残留応力として  $5.75 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  を求めている。KCN 結晶の立方晶相は等軸晶系であるから、立方晶格子の3つの主軸方向に均等に残留応力が加わると考えると、温度履歴によって圧力が加わった状態が生まれていることになる。求めた残留応力が立方格子の3つの主軸方向に等しく加わっていると考えると、0.575Kbarの静水圧が結晶に加わっている事になる。中間相 I' の単斜晶相の結晶構造はKCN結晶の高圧化で行われたラマン散乱の実験から推測された結晶構造と一致していることを示す。一方、中間相 I' に共存する三斜晶相は残留歪みが等方的あるいは均一でないために出現する結晶構造として説明している。

## 謝 辞

本論文をまとめるに当たり、御指導と御教示を賜りました立命館大学理工学部島岡公司教授、名古屋大学工学部原田仁平教授に対し、謹んで深謝の意を表します。また、本研究を進めるにあたって有益な御助言と御討論を頂きました京都工芸繊維大学電子工学部 堀内千尋助教授 ならびに 斎藤嘉夫助手に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行、本論文の執筆は以上の先生方に支えられましたが、さらに、著者が勤務している立命館大学理工学部物理教室の先生方、大学院生、卒研究生の多くの方々にも大変お世話になりました。ここに、心から感謝の意を表します。



## 参考文献

- 1) W. G. Wyckoff; 『Crystal Structures』 (Vol. 1, Second Edition. 96p)
- 2) A. Cimino, G. S. Parry and A. R. Ubbelohde; Proc. Roy. Soc.,  
A252(1959)445.
- 3) G. S. Parry; Acta Crystallogra., 15(1962)601.
- 4) Y. Yoshimura and K. Shimaoka; Acta Crystallogra., A43(1987)C-93.,  
J. Phys. Soc. Jpn., 57(1988)3052.
- 5) Y. Yoshimura; J. Phys. Soc. Jpn., 58(1989)3993.
- 6) H. J. Verweel and J. M. Bijvoet; Z. Krist., 100(1938)201.
- 7) J. M. Bijvoet and J. A. Lely; Rec. Trav. chim. Pays-Bas., 59(1940)908.
- 8) J. A. Lely; Dissertation, Utrecht., (1942)84.
- 9) L. A. Siegel; J. Chem. Phys., 17(1949)1146.
- 10) S. Yamamoto; J. Phys. Soc. Jpn., 50(1981)2695.
- 11) N. Elliott and J. Hastings; Acta Crystallogr., 14(1961)1018.
- 12) A. Sequeira; Acta Crystallogr., 18(1965)291.
- 13) M. Atoji; J. Chem. Phys., 54(1971)3514.
- 14) J. M. Rowe, D. G. Hinks, D. L. Price, S. Susman and J. J. Rush;  
J. Chem. Phys., 58(1973)2039.
- 15) D. L. Decker, R. A. Beyerlein, G. Roullet and T. G. Worlton;  
Phys. Rev., B10(1974)3584.
- 16) D. Fontaine, R. Pick and M. Yvinec; Solid State Commun.,  
21(1977)1095.
- 17) J. M. Rowe, J. J. Rush and E. Prince; J. Chem. Phys., 66(1977)5147.
- 18) J. M. Rowe, J. J. Rush, E. Prince and N. J. Chesser; Ferroelectrics,  
16(1977)107.
- 19) W. Dultz, H. H. Otto, H. Krause and J. L. Buevoz; Phys. Rev.,  
B24(1981)1287.
- 20) T. Schröder, A. Loidl and T. Vogt; Phys. Rev., B39(1989)6186.
- 21) C. E. Messer and W. T. Ziegler; J. Ame. Chem. Soc., 63(1941)2703.
- 22) H. Suga, T. Matsuo and S. Seki; Bull. Chem. Soc. Japan, 38(1965)1115.
- 23) T. Matsuo, H. Suga and S. Seki; Bull. Chem. Soc. Japan, 41(1968)583.
- 24) K. Gesi; J. Phys. Soc. Jpn., 33(1972)561.
- 25) M. Jurian and F. Luty; Ferroelectrics, 16(1977)201.
- 26) J. Ortiz-Lopez and F. Lüty; Phys. Rev., B37(1988)5452.
- 27) W. Dultz and H. Krause; Phys. Rev., B18(1978)394.
- 28) S. Haussühl; Naturwiss., 44(1957)325.
- 29) S. Haussühl; Solid State Commun., 13(1973)141.
- 30) S. Haussühl, J. Eckstein, K. Rcker and F. Wallrafen;  
Acta Crystallogra., A33(1977)847.
- 31) T. Matsubara and T. Nagamiya; Sci. PaPers Osaka Univ., 14(1949)1.
- 32) K. H. Michel and J. Naudts; Phys. Rev. Lett., 39(1977)212.
- 33) K. H. Michel and J. Naudts; J. Chem. Phys., 67(1977)547.
- 34) E. Ohno and K. Yoshimitu; Prog. Theor. Phys. Suppl., 80(1984)180.
- 35) E. Ohno; J. Phys. Soc. Jpn., 56(1987)4414.
- 36) D. L. Price, J. M. Rowe, J. J. Rush, E. Prince, D. G. Hinks and S. Susman;  
J. Chem. Phys., 56(1972)3697.
- 37) K. D. Ehrhardt, W. Press and G. Heger; Acta Crystallogra.,  
B39(1983)171.
- 38) A. Cimino and G. S. Parry; Nuovo Cimento, 19(1961)971.
- 39) G. S. Parry; Acta Crystallogra., 15(1962)596.
- 40) J. M. Rowe, J. J. Rush and S. Susman; Phys. Rev., B28(1983)3506.
- 41) J. M. Rowe, J. J. Rush and F. Luty; Phys. Rev., B29(1984)2168.
- 42) L. C. Durand, L. C. Scavarda do Carmo, A. Anderson and F. Lüty;  
Phys. Rev., B22(1980)4005.
- 43) P. Gash and F. Luty; J. Microsc., 140(1985)351.
- 44) M. D. Julian and F. Lüty; Phys. Rev., B21(1980)1647.
- 45) P. Gash; J. Appl. Phys., 54(1983)6900.
- 46) J. M. Rowe, J. J. Rush, N. J. Chesser, K. H. Michel and J. Naudts;  
Phys. Rev. Lett., 40(1978)455.



- 47) D. G. Hinks, D. L. Price, J. M. Rowe and S. Susman; *J. Cryst. Growth*, 15(1972)227.
- 48) J. M. Rowe, J. J. Rush, N. Vagelatos, D. L. Price, D. G. Hinks and S. Susman; *J. Chem. Phys.*, 62(1975)4551.
- 49) Reuben Rudman; [Low-Temperature X-ray Diffraction Apparatus and Techniques] 1976 Plenum Press
- 50) 木戸真美、金野美智子; 日本結晶学会、23(1980)330.
- 51) Y. Yoshimura, N. Tsuda and K. Shimaoka; *Mem. Res. Inst. Sci. Eng. Ritumeikan Univ.*, 41(1982)21.
- 52) A. R. Stokes and A. J. C. Wilson; *Proc. Phys. Soc.*, 56(1944)174.

発表論文

(\*; 関連研究)

- [1]\* Y. Yoshimura, N. Tsuda and K. Shimaoka:  
"A Simplified Sample Cooling System for X-ray Diffraction Experiments",  
*Mem. Res. Inst. Sci. Eng. Ritumeikan Univ.*, 41(1982)21.
- [2] N. Nakamura, Y. Yoshimura, K. Shimaoka and S. Yano:  
"Incommensurate Phase Transition of Cholesteryl 2, 2, 3, 3-Tetrafluoropropionate(CTFP)",  
*Ferroelectrics Lett.*, 44(1982)155.
- [3] N. Nakamura, Y. Yoshimura, K. Shimaoka and S. Yano:  
"X-ray Study on the Successive Phase Transition in Cholesteryl 2, 2, 3, 3-Tetrafluoropropionate(CTFP)",  
*J. Appl. Cryst.*, 17(1984)100.
- [4] S. Yano, N. Nakamura, Y. Yoshimura and K. Shimaoka:  
"Dielectric Studies of the Successive Phase Transitions in Cholesteryl 2, 2, 3, 3-Tetrafluoropropionate(CTFP)",  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 108(1984)277.
- [5] N. Nakamura, Y. Yoshimura and S. Yano:  
"Studies of Thermal Expansion and Diffuse Scatterings in the Successive Phase Transitions of Cholesteryl 2, 2, 3, 3-Tetrafluoropropionate(CTFP) by X-ray Diffraction Method",  
*Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 63(1985)186.
- [6] S. Yano, T. Turuta, N. Nakamura and Y. Yoshimura:  
"Phase Transitions of Cholesteryl Perfluoropropionate(CFPF)",  
*Solid State Communications*, 55(1985)653.
- [7] Y. Yoshimura, K. Shimaoka, N. Nakamura and S. Yano:  
"Interference Line Pattern Caused by Diffuse Scattering of X-ray in a Cholesteryl 2, 2, 3, 3-Tetrafluoropropionate(CTFP)",  
*J. Appl. Cryst.*, 19(1986)246.
- [8]\* Y. Yoshimura and K. Shimaoka:  
"X-ray Diffraction Study of the Metastable Phase of Potassium Cyanide",



J. Phys. Soc. Jpn., 57(1988)3052.

- [9]\* Y. Yoshimura:  
"Structure Determination of the Monoclinic Form of KCN",  
J. Phys. Soc. Jpn., 58(1989)3993.
- [10] T. Kawai, Y. Yoshimura, K. Shimaoka, N. Nakamura and S. Yano:  
"Crystal Structure of 6-(4-n-propoxybenzoyloxy)-flavone",  
Acta Crystallogra., C in press.
- [11] C. Kaito, Y. Yoshimura and Y. Saito:  
"A Collection Method for Ultrafine Particles Produced by the Gas  
Evaporation Technique",  
Jpn. J. Appl. Phys., 30(1991) in press.

### Proceeding

- [1] K. Shimaoka, N. Tsuda and Y. Yoshimura:  
Acta Crystallogra., A28(1972)S187  
"The Structure and Phase Transition in Potassium Selenate,  $K_2SeO_4$ "
- [2] N. Nakamura, Y. Yoshimura, K. Shimaoka and S. Yano;  
Ninth International Conference on Liquid Crystal, (1982)B-28P.  
"Crystal Structure of Cholesteryl 2, 2, 3, 3-tetrafluoropropionate(CTFP)"
- [3] Y. Yoshimura, N. Nakamura, K. Shimaoka and S. Yano:  
Acta Crystallogra., A40(1984)C-137.  
"The Structure and Successive Phase Transition in Cholesteryl 2, 2, 3, 3  
-tetrafluoropropionate(CTFP)"
- [4] S. Yano, T. Turuta, N. Nakamura and Y. Yoshimura:  
The Sixth International Meeting on Ferroelectricity, (1985)P15-401-44  
"Phase Transition of Cholesteryl Perfluoropropionate"
- [5]\* Y. Yoshimura and K. Shimaoka:  
Acta Crystallogra., A43(1987)C-93.  
"X-ray Structural Study of Low Temperature Phase of Potassium Cyanide"



