結晶の多形と相転移

Polymorphism and Phase Transition Phenomena in Crystals

関 集 三^{*} (Syûzô Seki)

I. 序

物質の相転移 (phase transition, phase transformation) (又は相変化) は、古くから知られている現象であるが、この現象は、統計力学の立場からは、今日でも未だ原子論的な統一的解釈のむずかしい、しかも興味ある問題である。

さて、熱力学的な立場から、可逆的な相変化をくわしく研究したのは J. Black の氷の融解現象が最初のもといわれている (1755)。この研究はその後、有名なクラウジウス・クラペイロンの式に発展し、第二法則の実験的裏付となり、熱力学的相転移の研究の基礎を与えた。

一方、結晶の多形 (polymorph) については Klaproth (1788) の方解石とあられ石の研究以来、次第に多くの鉱物・結晶学者、冶金学者、物理・化学者の関心を惹き、19世紀に入ってから、外形的な観察と生成方法、その熱力学的考察がすすめられ、きわめて多数の物質について多形の存在が明らかにされた。

多形現象 (元素から出来ている結晶の場合には、allotrope^{**}の中にそれをふくめている) の内容の説明として、既に1809年、H. Davy は、ダイヤモンドと石墨の差異を結晶内原子の配列の差として説明しているが、20世紀になってX線的方法が用いられてから、相変化の原子論の説明が一層くわしく行なわれるようになって、この問題は再び新しい立場からみられるようになった。

今日では、ほとんどあらゆる物質構造決定方法、物性測定方法が相転移の研究に利用されており、同時に、特定の性質、性能をもった材料をつくるマテリアル・サイエンスの立場からも相変化の研究はゆるがせに出来ないものとなっている。結晶の多形とその相変化

* 大阪大学理学部化学教室

** 参考文献: W. E. Addison, The allotropy of the Elements, Oldbourne Press London (1964)

の研究は、多くの他の相変化即ち、結晶の直接関係しない相変化に比べて、特に原子、分子の配列の相互の関係が明らかにできる点で理論的にも実験的にももっともくわしい研究がなされて来たわけである。

II. 相変化の種類

さて、結晶相間の相変化について話をすすめるに先立って結晶状態というのが純物質の種々の相変化においてどのような位置をしめているかを主として温度変化に重点をおいて図1に示しておこう。

第 1 図

この図について蛇足ではあるが二、三の点を注意しておこう。まず気体と液体との間には臨界点があるが、液体と固体の間には臨界点がない。中間状態にはスメクチック・ネマチック或いはユレステリック等の相があり、これらは互変二形のものも隻変二形のものもあり、また中間相をしめす物質が必ずしもこれらのすべての相を示す場合もあれば、そうでないものもある。液体が過冷状態からさらに冷却されるとガラス転移点 (T_g) を経てガラス状態にうつるものが多く知られているが、これは果して相変化であるか緩和現象であるか、むしろ後者であろうという見方が強い。液体が凝固して結晶になりながら、しかもガラス転移を示す物質も最近注目されており、或いみでガラス性結晶 (glassy crystals) とも呼ぶことが出来る相が柔粘性結晶 (plastic crystals) において知られている。

次に結晶相間の相転移にうつるが、今回は結晶の間の互変二形 (enantiotropic) な相変化の熱的变化を中心に話を限ることをおゆるしいただくことにし、その前に、分子又は原子の運動状態と相変化の相互の関係に若干ふれておこう。

第2図(a) 結晶状態

第2図(c) 気泡の出初めた液体

第2図(b) 融点直上の液体状態

第2図(d) 気相～液相共存状態

第2図に最近、カリフォルニア大学の Alden と Wainwright 等が行なった分子運動の電子計算機によるモデル研究の結果を示してある。彼等はアルゴンの分子間力についての知識 — 通常分子間力としていわゆる Lennard-Jones potential の名で知られている $-Ar^{-12} + Br^{-18}$ のポテンシャルを用いて、数百個の分子集団についてその分子運動と分子配列をしらべた。その結果については、絶えず熱的平衡状態としてのボルツマン分布を考慮してたしかめて計算機へかけてその分子運動の軌跡をブラウン管上に撮影したのがこの第2図である。もちろん二次元的相状態であるが、(a)は、結晶状態に対応して分子の重心は規則正しく配列され、分子運動としては重心を中心に振動が観測される。(b)は融解直後に対応し、未だ結晶に近い格子構造がのこっている、いわゆる短距離秩序性 (short-range order) がのこっているが、既に一部の分子は他の分子のしめていた位置と互に位置の交換を行っており、振動運動が發展して移行運動がみられる — 即ち自己拡散 (self-diffusion) がおこっている。温度が上昇するとこの short range order は、拡散的移行運動で益々減少し、格子的性格がみられなくなり(c)図に見るように液体の一部に逆に空隙がみられ、気泡の発生、即ち蒸発現象がおこっている。秋空の飛行機雲のような分子の長距離の直線飛行運動が観測される。

以上は極めて簡単な単原子分子 (球形対称) の数百個程度の集団の二次元モデルにすぎないが、しかし、分子運動と相変化の関係を眼でみたように示している点で甚だ教育的であろう。実際の 10^{23} 個もの、しかも球対象からずれた多原子分子の集団としてのマクロスコピックな物質では勿論、これよりもはるかに複雑な挙動をしめすからこそ、第1図に示したようなさまざまな結晶の多形転移や他の多くの中間状態等が実現されるわけである。

Ⅲ. 物質の集合状態 — 相の熱力学的考察

よく知られているように物質の安定状態は一定圧力下では Gibbs エネルギー最低の状態として熱力学的に導かれる。ある相が、他の相に比べてより安定であるかどうかを知るためには Gibbs エネルギーを測定してより低いことを知ればよい。通常圧力と温度のみの関数として G - 値をしらべると第3図に示したような Gibbs エネルギー曲面が得られ、曲面の交線として蒸発、融解、昇華曲線、またこれらの曲線の終点としての臨界点、交点としての三重点がえられる。これらの G 値を一定にして二次元 (P , T 座標) に投影したものが通常、状態図 (phase diagram) とよばれる。

さて、 G の値を実測するにはどうするかというと、これも熱力学の初歩的問題で恐縮であるが、一応第4図によって説明しておこう。

図で明らかのようにエンタルピー、 H は温度と共に上昇し、たとえばある T_1 の温度で一次の相変化 (クラウジウス-クラペイロンの式が成立する) をおこすと潜熱 $4H_1$ を伴って高温相にうつる。この H - 曲線の温度勾配は C_p であるから、定圧比熱を測定することにより、エンタルピー又は転移熱を決定できる。

第 3 図 (a) $G - P - T$ 関 係 図

第 3 図 (b) 気 - 液臨界点付近の Gibbs エネルギー曲面想像図

第 4 図

一方、Gibbs エネルギーは温度上昇と共に降下することは、その温度勾配が $-S$ であることから容易にわかる。転移点 T_t で G 曲線は交叉して別の曲線にうつるが、これも一次の相転移の場合である。 $G = H - TS$ の熱力学的関係から明らかになるようにある温度での H -曲線と G 曲線の値の差は TS である。ところで $S = \int (C_p/T) dT$ の関係から明らかになるように S は C_p の測定から求められる。このようにして H も S も C_p から求められるので結局、ギブスエネルギーは C_p を精確に測定することに帰せられる。

比熱を極低温から目的の温度までの温度領域に亘って測定するのは現在でも可成り面倒な仕事である。くわしいことは一切省略するが、低温領域では今日、断熱型のカロリメーターが多く利用されており、高温領域でも次第にこの型が普及しつつある。しかし、高温ではいろんな制約のため、いわゆる投下式恒温カロリメーターもよく利用されている。特に比熱測定で大切なことは、温度を国際実用目盛に準拠して正確に定めること、熱エネルギーの供給源としての電気量の精密測定、物質の純度の吟味等であろう。第 5 図には我々の研究室で用いているカロリメーターの一部と測定装置の一部を示してある。また第 6 図は、この種比熱計の精度検定のための国際標準物質の安息香酸の比熱から見た装置の精度

第5図(a) 低温($12^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{K}$)用自働制御式断熱カロリメーター

第5図(b) 筆者研究室の比熱測定台 (左側 : 温度記録, 右側 : 温度制御装置)

第 6 図 比熱標準物質の安臭香酸（国際標準）を用いて検定した測定装置の
精度曲線（縦軸が平均偏差を示す）

表ともいべき曲線である。この比熱計を用いて測定した一例として $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ の比熱曲線と $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ のそれを同一の第 7 図に示した。この二つの結晶は同形であるが、アンモニウム塩の方では後述のようにアンモニウム基の回転的振動の自由度の変化に伴う高次の相転移（約 200 °K 付近）（一次の相転移のように比熱が無限大にならないものの総称）を伴うことが見られるであろう。

尚、カロリメーターの話を終るにあたって、鉱物等にみられる非常にゆるやかな徐々に発熱又は吸熱を伴う相転移の研究に利用できる Calvet 型カロリメーターの一例を第 8 図に示しておこう。この図のものでは 0.001 cal/hr 程度のきわめて長時間に亘っての微量の熱の出入を測定できるが、形式としては双子型熱伝導式恒温壁カロリメーターとよぶことができる。

第7図(a) $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ の熱容量の温度変化曲線

第7図(b) $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ の比熱曲線

第8図 カルペ型双分子式熱伝導カロリメーター

IV. 私共の研究室での研究とそれに関連した研究例

我々の研究室でこれまで無機、有機の多数の結晶について比熱の測定を行なってきたが、こゝではその中から、時間の関係もあるので歴史的順序には必ずしも従わないで、簡単な例からやや複雑な例に亘ってのべることにしよう。もっとも、複雑といっても、鉱物学者の皆様の取扱われる物質からみればはるかに簡単なものしか研究していないことを予めお断りしておゆるしをいただきたいと思う。

先ず単原子分子としてのアルゴンとキセノンの低温比熱に簡単にふれておこう。これらの結晶の内での分子間の振動は光学的方法では観測されないからどうしても熱的方法が有力となる。比熱測定の結果から振動数の分布をしらべる方法が最近次第に発展してきているが、このような簡単な分子でも、その振動数の分布 — 即ちどのような振動がどの位の割合で存在するか — をしらべると Debye が提出した振動数分布式 (即ち、振動数 ν と $\nu + d\nu$ の間に存在する振動子の数を $f(\nu) d\nu$ とすると $f(\nu) \propto \nu^2$ で与えられる) から可成りづれている。ここでは相転移に関連した問題として、アルゴン結晶の前融解現象 (premelting) についてだけふれておこう。即ち、この結晶の極めて純度の高いものでもその比熱曲線が融点より可成り低温よりその値が正常値より立上りをしめすのである。この現象は、金属にも見られる場合が知られており、これを格子欠陥 (lattice defect)

の生成として説明するとその格子欠陥の数 n_s と格子点の数 N との間に $N_s/N = 30 \exp(-1280/RT)$ の関係がみちびかれ、融点直下で欠陥は 1.5%，欠陥をつくるに必要なエネルギーは 1280 cal/mol となる。おそらくこのような欠陥の生成と共に自己拡散も生じているであろうことは他の多くの例からも想像できる。

二原子分子の例にうつる。かつて我々の研究室でやられた千原教授等のハロゲン分子性結晶についての興味ある結果については講演会では紹介したが、ここではむしろその時に余りくわしくふれなかった同様の考え方の一例として、むしろ鉱物学者の関心の深いイオン結晶のアルカリシアン化物の場合を説明する。

先ず KCN の例を説明しよう。この結晶の比熱を低温から測定すると第 9 図のようになり、二つの比熱異常を伴う高次の相転移が見出された。室温では等軸晶系の結晶であり、

第 9 図 KCN 結晶の比熱曲線

CN^- イオンの見掛け上の対称性が上っている。このことと転移のエントロピー変化 ΔS_t とを結びつけて、少しくわしくのべよう。先づ高温側ピーク面積からの ΔS_t を比熱から求めると、この値は Boltzmann の関係式 $S = k \ln W$ を用いると $W \cong 4$ の値になる。即ち、 CN^- 基は等軸晶系の単位格子の体中心にあって 4 つの体対角線に統計的に同等に分布していることがわかった。この時の CN^- 基の運動は決して自由回転ではないことはこ

のことからもわかるが、その一つの向きから他の配向にうつる時に越えねばならないポテンシャルの山の高さも比熱値の解析から求められ、約 1350 cal/mol となる。これを低温に下げると分子の四つの配向の自由度が失われ、斜方晶系の結晶に転移するが、更に転移を起して最低温相にうつる。この時の $4S_1$ の値をしらべると $W \approx 2$ となり、このことは CN^- 基の頭と尻尾の見別けのつかなかった状態から C と N の見別けのつく状態に移ることをいみしていると考えられ、高温相で CN と NC の区別のない disorder の状態から CN が一方向に整列した order の状態に移ることになる。尚、最低温相の比熱を解析すると、C-N 基の格子内での "くびり運動" の振動数も計算され、約 160 cm^{-1} の値が得られた。

アルカリ金属としての K と代りに Na にした NaCN の場合にもこれと同様の比熱曲線が得られる (第 10 図参照) が、Cs 塩、Rb 塩になるともはや転移点は一つになってしまう。この場合は $4S_1 = R \ln 4$ の転移のみしか観測されないで、おそらく CN と NC の区別は disorder のままで極低温まで凍結されてしまうものと考えられる。尚アルカリ金属の代りに Tl^+ を入れかえたものでは、三つの相転移点が見出され、この場合 Tl 原子核の核磁気共鳴の研究の結果、イオン間相互作用に共有結合性が示されるので転移の様子も大きく変化することが推定された。

第 10 図 NaCN 結晶の比熱曲線

二原子分子の例から三原子分子の例にうつる。 CN^- の代りに SCN^- でおきかえた KSCN 結晶の例を説明しよう。実はこの物質を手掛けたのは、イギリスの Ubbelohde の一派がこの結晶の熱膨張の異常と前融解現象を発表していたからである。第 11 図に示すように彼等のデータでは 150°C 付近で測定点が可成りみだれており、この付近から m.p. まで異常な熱膨張がある。彼等はこれを説明するのに格子欠陥の生成とイオンの自己拡散とをしていたが、我々は充分精製したものについて測定した結果、 150°C 付近に新しい転移を見出した。しかもこの転移は 4S_1 から $\text{Rln}2$ に等しいことを見出し CN^- と NC^- の場合のように SCN^- と NCS^- の order-disorder 転移であることを推定し、さらに X 線的にもこのことが裏書きされた。一方、前融解現象は全く見出されず、Ubbelohde 等の試料が不純物の影響を示していることがわかったのである。試料を純粋にすることがいかに

第 11 図 KSCN 結晶の体積温度変化

重要かわかる。

次にアンモニウム塩の相転移について研究した一例にふれておこう。よく知られているように NH_4^+ 基の格子内の配向の order-disorder 転移は歴史的にももっとも古くから研究され、比熱測定以外にもほとんどあらゆる物性研究、構造研究方法が利用されて今日に到っている。我々もこの塩類の種々のものについて研究を行なって来たが、紙面の都合もあり、講演会で最後に取上げた NH_4NO_3 の場合だけをここに紹介しておこう。

この場合は四面体の NH_4^+ イオンの配向の乱れと NO_3^- 正三角形イオンの配向の乱れが相互に関連しておくるために多くの転移点がいられている*。その結果、示差熱分析 (DTA) を行なう研究者は、その使用する装置の性能をしらべるために一度は必ずこの物質の相転移をしらべる程によくしられた相変化である。にもかかわらず、未だにすべての相転移について一貫した精密な測定が行なわれていなかった。しかし低温の比熱については MIT の Stephenson 等の精密な信頼しうる測定があったので測定の必要性はそれほどなかった。ところが昨年 (1965) になってドイツの Eichenauer 等は Stephenson の上記のデーターは誤っているとのべて新しい結果を発表した。たまたま、我々の研究室ではこの結晶の IV 相, III 相, II 相の出現条件と過冷, 過熱の関係をしらべる興味もあって上記の二人のデーターの何れが正しいかを早急に決定する必要に迫られた。また III, IV 相がしばしば実現されないのはこの相が不安定相であるかどうかということもきめることにも興味があった。実測の結果は、我々のデーターは低温では Stephenson のデーターとほとんど完全に一致したので Eichenauer のデーターは誤っていることがたしかめられた (第 12 図)。我々は更に高温用カロリメーターを用いて高温側の転移のエネルギーとエントロピーをも決定した。その他、IV, III 相の核生成が微量の水分によって大きく支配されることを意識的にしらべるため、きわめて微量の表面活性剤 (オクタデシルアセテート) を表面に付着させて測定したところ、第 12 図に示すように IV, III 相を通過して V 相と II 相が大きいピークのある比熱曲線で直接むすばれることをも見出した。このことは Amoros の低温結晶構造の解析と山口大の新中博士の研究された高温相 (II 相) の構造との類似点からもうなづかれる結果である。尚、序ながら、我々は I 相については、直流電気伝導度と高分解能 NMR の研究から、この相では NH_4^+ イオンの自己拡散の起っていることをもたしかめた。この物質の話を終るにあたり一言付け加えておきたい。よく、多形の安定、準安定の議論において、単にその生成の難易からのみ自由エネルギーを推定して、適当な自由エネルギー曲線の想像図を書いて定性的な議論をすることが多い。しかしこれはあくまでもスペキュレーションであることに注意しなければならない。本結晶の IV 相や III 相の出現の難易から、この相が不安定相であると考える人もあった。この様な議論は、その相の比熱値から Gibbs エネルギーを直接決定すれば明らかにされるわけで、われわれは第 13 図のように Gibbs エネルギーを求めたところ、明らかに IV 相も III 相も安定な相であることがたしかめられたのである。この曲線からも曲線の交叉している相変化は $\text{V} \rightarrow \text{II}$ の直接変化を別としてすべて一次の相転移であることがわかる。

講演会ではアンモニウム塩と関連してアニリン臭化水素化物の相転移の典型的な高次相転移の比熱曲線、半結晶性結晶としての種々の有機化合物の結晶内分子回転による相転移の話をしたが、多くの鉱物学者はこれら有機化合物の相転移について余り御興味がないと

* 高温側から数えて、I, II, III, IV, V 相が常圧で知られ、他に高压安定相 VI も知られている。

第12図 NH_4NO_3 の比熱曲線

NH_4NO_3 の比熱曲線

○ 純 NH_4NO_3 , ● 表面活性剤をふくむ NH_4NO_3
 ▲ Stephenson 等, △ Eichenauer 等

第13図 NH_4NO_3 結晶の各相の Gibbs エネルギー曲線

思うのでここに再録することはひかえることにしよう。

最後にこれも有機化合物の例で恐縮であるが、ガラス性結晶 (glassy crystal) とも呼ぶべき相状態を示す物質について我々が最近興味をもって研究したシクロヘキサノール ($C_6H_{11}OH$) の話しをしておこう。

この物質については可成り古くから K. K. Kelley による比熱測定が行なわれており、彼は融点直下の結晶相 (これを I 相とよぶ) は過冷されやすくガラス転移に形がよく似た比熱異常をしめすことをのべている。この I 相は今日の立場からみれば柔粘性結晶 (plastic crystal) であるが、この相は徐々に冷却すると別の結晶相 (これを II 相) に安定化することを見出した。彼は更に I 相のエントロピーと II 相のエントロピーの比較から過冷却された I 相はいわゆる残余エントロピー (residual entropy) をもたない熱力学的な内部平衡にある相で、ガラス状の転移は熱力学的な平衡相間の高次相転移とのべている。その後、当時東北大金研の大坪・菅原博士は、上述のガラス転移は安定な相間の相転移ではなくて緩和現象であろうとした。しかし彼等は残余エントロピーの問題にふれるほどの精密な実験を行っていない。しかし、他方、I 相から II 相にうつる中間でいくつかの準安定相が存在することを X 線にたしかめ、その準安定相の中でも、もっとも安定な相を III 相と命名している。

我々は、従来の測定のかいちがいを明瞭にするため、先づ充分物質を精製した処、果して、融点はこれまでのものより $3^{\circ}K$ も高い 99.975% のものを作製することが出来、これを用いて測定をやったのが第 14 図である。我々は更にこの物質の理想気体状態のエン

第 14 図 シクロヘキサノールの比熱曲線

○ : I 相 ● : II 相 △ : III 相

トロピーを分子論的に計算し、上述の比熱値に蒸気圧、昇華エンタルピーを組合せて求めたエントロピーと比較した結果、I-相は明らかに $4.72 \pm 0.51 \text{ J/(mol deg K)}$ の残余エントロピーをもつことをたしかめ、Kelleyの考が誤りであることをたしかめ、またガラス転移点が緩和現象であることを再確認した。尚、準安定相のⅢ相を100%純粋にとり出すことに成功、これについても比熱を測定して(図参照)、この相も準安定相であるにもかかわらず残余エントロピーをもたない熱力学的内部平衡にあることをたしかめた。

このようにして、我々は結晶であるにもかかわらず、緩和現象としてのガラス転移をしめす相が一つの物質集合状態として実現され、その状態を仮にガラス性結晶と名付けるならば、その様な状態では残余エントロピーが存在し、熱力学的な内部平衡にないことをたしかめたのである。

分子の重心は三次元的に結晶格子を形成しても、分子の配向その他の運動の自由度がガラス状に凍結してでたらめになっている物質については今後、次第に多くの例が見出されることが期待され、我々の研究室でもそのような物質を探究している。

以上、極めて限られた紙面で、昨年の講演会で報告しました内容の一部について紹介した次第です。何等かお役に立つことが出来たら望外の喜びと存じます。

〔 討 論 〕

定 永: 結晶における vibrational entropy の point defect による増減について御教示いただきたい。

藤 田: 定永先生の御質問に関してコメントを申し上げます。格子欠陥が生じた場合に振動数が低い側に移って振動のエントロピーが増加すると考えるのは原子空孔の場合には恐らく正しく、その状況は単純な質量とバネでつくった格子モデルの中で一つの質量球を抜いた場合で考えるとうなづけますが、同じモデルで格子間原子を入れてみると、まわりの原子の振動数は逆に上り、エントロピーは減ることになりますので、結局格子欠陥の種類によって振動エントロピーの変化は増減どちらになるかは必ずしもいえないということになります。

第二に Ubbelohde の粗雑な測定について不純物の影響で転移がずれたということは、不純物の存在によって転移の、例えば規則度といった様なもの、が大きく変化を受けたと考えるべきなのでしょう。あるいは不純物の存在によって、例えば原子空孔のような、格子欠陥の形式の自由エネルギーが非常に下ってその濃度が非常に上昇したと考えてもよいのでしょうか？

関: 藤田先生のお話しになったのと全く同意見です。尚、Ubbelohde の物質は defect が出来ているといった程度の不純物の混入ではなく、もっと多量の不純物が入り、

混晶的になったものと想像されます。そのことは融解曲線の立上りが極めて低温から起っていることから推察できます。

小 泉：最初に黒板にかかれた diagram のうち、あとで説明するといわれた " ガラス結晶 " について説明して下さい。セラミックスで扱かう結晶化ガラスとはちがうのですか。

関：これについては本文でややくわしく補足しておきました。シクロヘキサノールの例ですと、この I - 相は柔粘性結晶で、明らかに Laue 斑点を示す三次元空間格子を形成していますが、分子のはげしい熱運動のため、そのスポットの数は限られています。これを低温に急冷しますと図にみられるように比熱が、あたかもガラス転移と同様になり、その温度 T_g 以下ではガラス状であることは、残余エントロピー（絶対 0°K でもエントロピーが 0 にならないこと）をもって、この原因は分子の配向等が乱れたままで 0°K まで凍結していることを示しています。御質問の結晶化ガラスでは Laue spot を示さないのでしょうか。よくしりませんが、おそらくし Laue spot を示すとしても結晶部分とガラス部分の heterophase ではないでしょうか。丁度結晶性高分子固体のようにになっているのではないのでしょうか。したがって一つの純相ではないと考えられます。