

ガラス性メタリン酸カリウムの低温物性

融点より低温にある液体は過冷却液体と呼ばれ、ガラス転移点以下の温度に冷却することにより（結晶化を避けて冷却することができることの話ですが）ガラス状態となります。これまでガラス状態に関しては構造緩和現象や低エネルギー励起などについて数多くの研究がなされており、過去の本レポートでも紹介されています。しかしながら、低温でのガラス状態の誘電物性は我々のグループでもこれまで取り上げませんでした。誘電物性は格子振動に深く関与していることから秩序だった構造を持たないガラス状態には特有の現象が見られるかもしれません。そこで今回、ガラス性メタリン酸カリウムを調製し、その熱容量と誘電率を測定しました。ガラス状態と誘電率の組み合わせからは分子配向緩和を誘電損失の振動数依存性の測定で研究することがまず頭に浮かびますが、この研究ではその問題ではなく、ガラス転移点よりはるかに低い液体ヘリウム温度においてガラスと結晶の誘電率に目立った相違があることに主眼をおいています。

まず市販のメタリン酸カリウム (KPO_3)_n を加熱し、融解したものを銅板で挟んで急冷しました。この方法で透明なガラス状態の試料が得られました。また比較のためこの試料を約 300 °C でアニールして結晶化させた試料も得ました。ガラス化および結晶化が完全であることは DSC による測定と X 線回折パターンから確認してあります。この2つの試料の熱容量と誘電率をそれぞれ測定しました。

Fig. 1 にガラス性 KPO_3 と結晶性 KPO_3 の熱容量を示します。この2つを比較すると、常にガラス性 KPO_3 の熱容量が結晶性 KPO_3 の熱容量を上回っています。特に低温部においてその差は顕著なものになっています。ガラス性 KPO_3 の熱容量から結晶性 KPO_3 の熱容量を差し引くと Fig. 2 のプロットになります。温度が上がるにつれガラスと結晶の熱容量差は増加し、26.4 K で極大値をとったのちに減少していき、熱容量のこのような温度依存性はショットキー型の熱異常として知られています。Fig. 2 の実線は励起エネルギーが 40.8 cm^{-1} のショットキー型の熱容量の計算値で、実験値をよく再現しています。励起エネルギー $h\omega$ のショットキー型熱容量は振動数 ω のアインシュタイン熱容量から振動数 2ω のアインシュタイン熱容量を差し引いたものになりますので、ここで得られた結果は 80 cm^{-1} の振動数をもつ分子内振動の一部が 40 cm^{-1} の振動数をもつ分

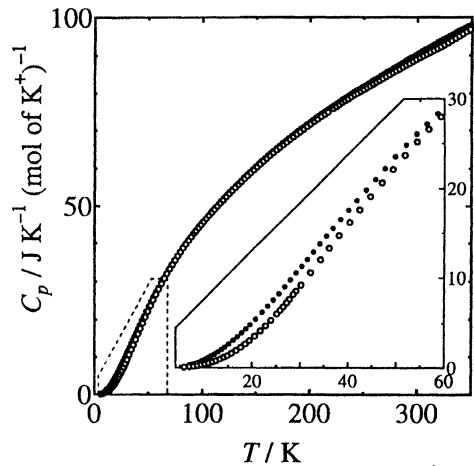


Fig. 1 Heat capacity curves of glassy KPO_3 (●) and crystalline KPO_3 (○). The heat capacity of glassy KPO_3 is larger than that of crystalline KPO_3 , the largest difference occurring at 25 K.

子内振動と置き換わっていることに相当します。つまり結晶では比較的高い振動数の格子振動がガラス状態では低い領域に移動するとして解釈されます。

Fig. 3 に結晶性 KPO_3 の誘電率の実数部を示します。一方、Fig. 4 はガラス性 KPO_3 の誘電率の実数部を示したものです。ガラス性 KPO_3 と結晶性 KPO_3 の誘電率を比較すると、まず目につくのが低温部分の温度変化の違いです。熱力学第三法則によると 0 K 付近で誘電率は漸的に一定値に近づくはずですが、結晶性 KPO_3 の誘電率ではこの現象が見られ、30 K 以下の温度で温度変化の勾配が急激に減少していきます。一方、ガラス性 KPO_3 の誘電率は高温部から 6 K まで直線的に減少しており、温度の一次の項が残ったままになっています。このことはガラス状態の物質に特有の誘電極値のメカニズムが存在していることを示しています。また誘電率の絶対値は結晶性 KPO_3 に比べてガラス性 KPO_3 の方がかなり大きく、その差は 6 K では約 20 %、200 K では約 35 % となっています。さらに 200 K での温度変化の勾配をそれぞれの 200 K での誘電率の絶対値で割ったもの ($\frac{1}{\epsilon'} \frac{d\epsilon'}{dT}$) も結晶性 KPO_3 の $2.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ に対してガラス性 KPO_3 では $8.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ と 4 倍ほど大きくなっています。一般的な結晶として KBr の

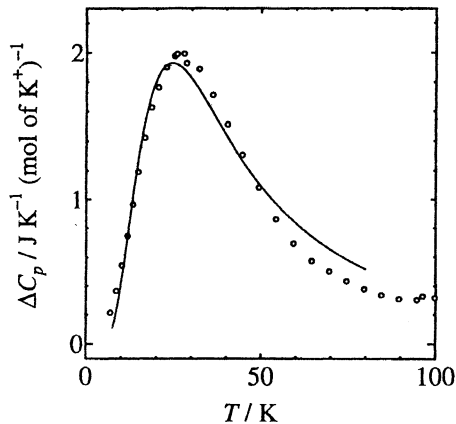


Fig. 2 Difference between the heat capacities of glassy and crystalline KPO_3 (O) compared with a 0.53 mole of Schottky function with the excitation energy of 40.8 cm^{-1} (solid line). This may indicate that there is a large excess phonon density of states at 40 cm^{-1} and deficient state density around 80 cm^{-1} for glassy KPO_3 relative to crystalline KPO_3 .

誘電率から同じものを計算すると $2.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ となり、結晶性 KPO_3 の $2.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ に匹敵する値となっています。これら低温部の温度変化、誘電率の絶対値、200 K での勾配は、ガラス状態には構造が乱れているため結晶にはない何らかの特別な電気分極メカニズムが存在していることを物語っていますが、今のところそれが何かは明らかになっていません。熱容量の過剰部分との関係も今後考察したいと思います。

最後に X 線回折測定を行っていただきました本研究科高分子科学専攻の田代孝二教授に深く感謝いたします。

(尾原秀樹)

参考文献

H. Obara, O. Yamamuro and T. Matsuo, to be published.

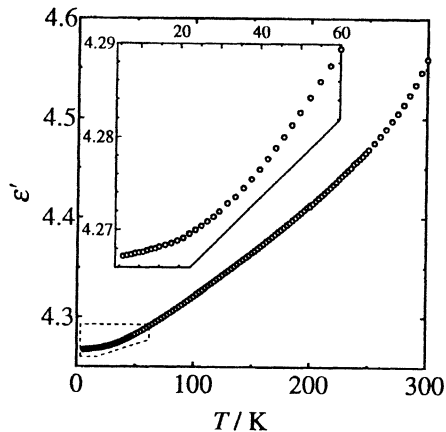


Fig. 3 Real part of the permittivity of crystalline KPO_3 at 10 kHz. The permittivity of crystalline KPO_3 approaches a constant value near zero K. This agrees with the third law of thermodynamics which predicts a zero temperature coefficient of permittivity.

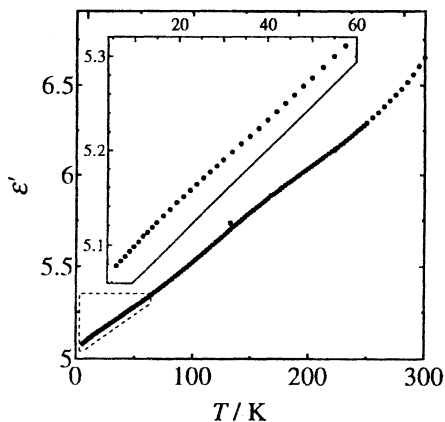


Fig. 4 Real part of the permittivity of glassy KPO_3 at 10 kHz. The permittivity of glassy KPO_3 is linear in temperature down to 6 K, the lowest temperature of the present experiment. Structural disorder of glassy KPO_3 allows it to have a mechanism of dielectric polarization to disobey the third law.