

水素を含むリン酸カリウムガラスの熱および誘電物性

水素を含む結晶では、分子内水素結合のプロトトンネリング運動や重水素誘起相転移(重水素置換体のみに生じる相転移)など、水素原子の小さい質量に基づく特有の興味深い現象が見られるものもあり、過去の本レポートでも紹介されています。それでは結晶のような秩序だった構造を持たないガラス状態でも内部に水素原子が存在することにより何か特有の現象が生じたりはしないのでしょうか。構造が乱れているからこそまた別の現象が見られるかもしれません。そこで我々はガラス状態中における水素のふるまいを理解することを目的として、いくつかのリン酸カリウムのガラス状態の物性を研究しています。

まず水素を含むリン酸カリウムのサンプルとして、強誘電体として有名なリン酸二水素カリウム KH_2PO_4 (KDP) を加熱し、融解したものを銅板で挟んで急冷しました。この方法で透明な板状のガラス状態の試料が得られました。KDP は加熱すると一部分子内脱水を起こすので得られた試料は KDP そのもののガラス状態ではありません。熱重量分析により、得られた試料の組成は $\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$ であることがわかりました。これは約 33% の KDP が分子内脱水を起こしているのに相当しますが、残り 67% ももはや KDP として存在しているわけではないと思われます。この試料を用いて誘電率および熱容量の測定を行いました。また、熱容量測定終了後、試料を取り出し、約 420K でアニールして結晶化させた試料についても熱容量測定を行いました。さらに比較のため、水素を含まないサンプルとしてメタリン酸カリウム $(\text{KPO}_3)_n$ についても、同様に液体急冷法により調製したガラス状態の試料の熱容量を測定し、その後約 550K でアニールして結晶化させた試料の熱容量の測定も行いました。

図 1 にガラス状態にある $\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$ の誘電率の実部を示します。20K 以下の温度において温度減少に伴って誘電率が減少しています。またこの温度領域でわずかに振動数依存性があり

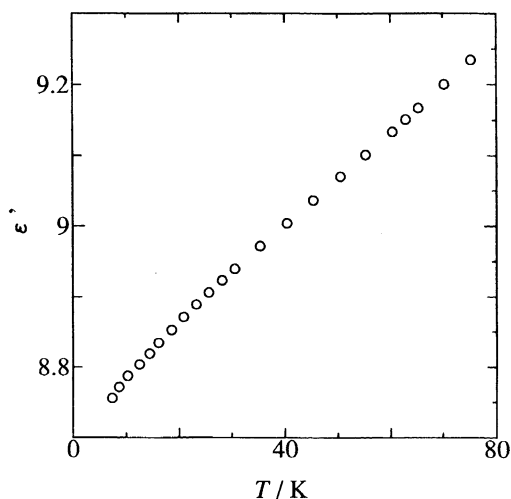


Fig.1 The dielectric constant of glassy $\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$ at 10kHz.

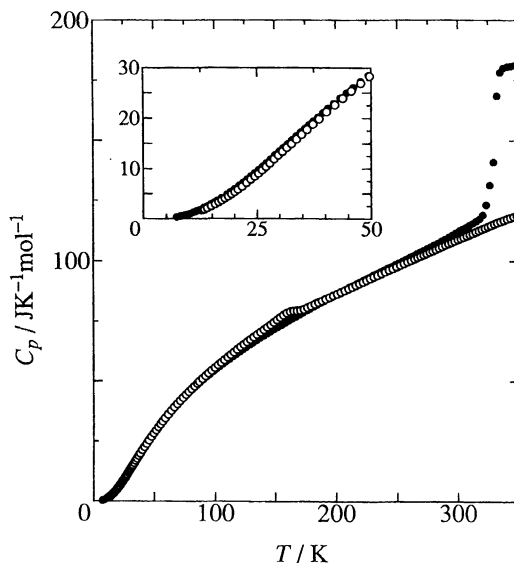


Fig.2 Molar heat capacities of $\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$.
●, glass; ○, crystal.

ました。一般的な原理にもとづくと誘電率は低温において漸近的に一定値に近づくはずですので、ここで得られた結果は、20K という温度がこの物質にとって未だ十分に低温とはいえないことを示しています。図 2 にガラス性

$\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$ の熱容量と結晶性 $\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$ の熱容量を示します。ガラス性 $\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$ の熱容量は低温においては滑らかに温度に依存し、323K において著しく増大しています。この温度はガラス転移温度です。一方、結晶性 $\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$ では 323K における熱容量の増大は全く生じておらず、結晶化が完結していることを示しています。また 157K に高次相転移による熱容量変化が生じています。図3にはガラス性 $(\text{KPO}_3)_n$ と結晶性 $(\text{KPO}_3)_n$ の熱容量を示します。ガラス転移温度はもっと高温側にあるのでこの測定では観測されませんでしたが、DSC での測定によりガラス転移の存在とアニール後に結晶化が完結していることは確認されています。

ガラス性 $(\text{KPO}_3)_n$ の熱容量はガラス性 $\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$ より小さくなっています。その差は $\text{O}_{0.669}\text{H}_{1.338}$ の運動自由度によるもので 460K, 130K, 155K の特性温度を持つ振動子として再現されました (図4の上)。また低温領域において $\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$, $(\text{KPO}_3)_n$ ともにガラス状態の熱容量はそれぞれの結晶の熱容量に比べて小さくなっています。この差はどちらも励起エネルギー約 40cm^{-1} のショットキー型の熱異常で再現されました (図4の中, 下)。励起エネルギー

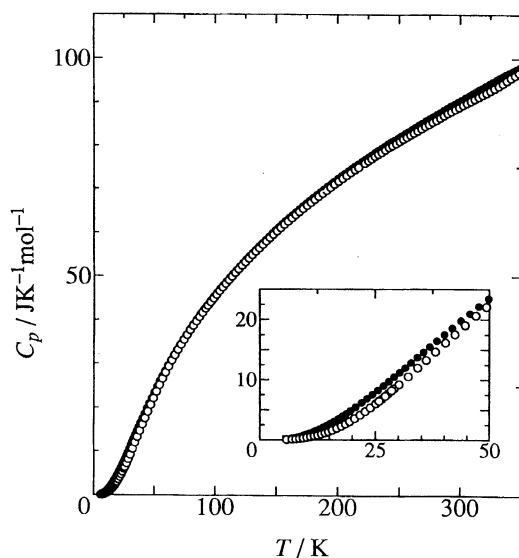


Fig.3 Molar heat capacities of $(\text{KPO}_3)_n$. ●, glass; ○, crystal.

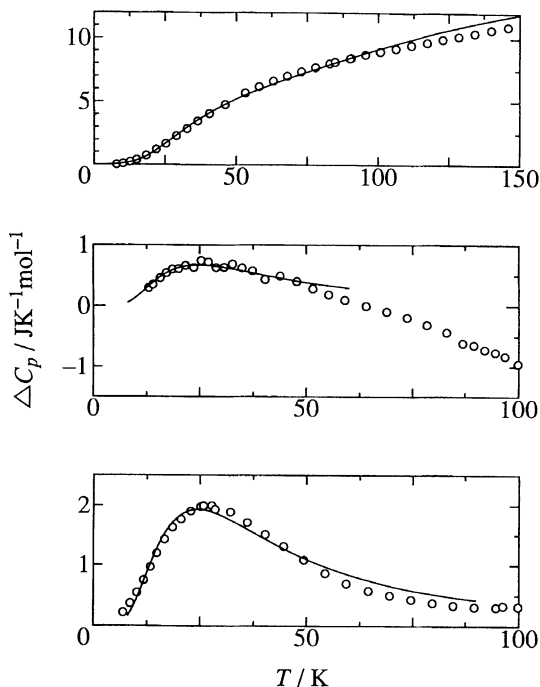


Fig.4 Heat capacity differences.

upper curve, (glassy $\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$) – (glassy KPO_3); middle curve, (glassy $\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$) – (crystalline $\text{KPO}_{3.669}\text{H}_{1.338}$); lower curve, (glassy KPO_3) – (crystalline KPO_3).

ω のショットキー型熱異常は振動数 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。したがってここで得られた結果は 80cm^{-1} の振動数をもつ分子内振動の一部が、 40cm^{-1} の振動数をもつ分子内振動と置き換わっているということに相当します。つまりこれは非晶質固有の低エネルギーにおける過剰の状態密度を示しているとも考えられます。 $\omega - 2\omega$ の関係がガラスと結晶の状態密度について成立するという必然性はありませんが、実験結果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。

(尾原秀樹)

参考文献

尾原秀樹, 山室 修, 松尾隆祐
第32回熱測定討論会(つくば), B113(1996)