

KH₂PO₄ の相転移における氷条件の役割

構造相転移を研究するうえで転移エントロピーの担い手を知ることは研究の出発点であり、場合によっては最終的な到達目標でもある。エントロピーの由来としてはスピン自由度を考えるイジングモデルはもともと強磁性を表すモデルであったが様々の変形をともなって分子結晶やイオン結晶の構造相転移のモデルとしても活躍している。分子の配向が磁気スピンと同じように 2, 3……ととびとびであることがイジングモデルの有用性の理由である。水素結合系の相転移もその意味でイジングモデルでよく表現されそうである。水素結合系の代表として氷を考えると、氷の半水素モデルは、個々の水素結合に 1/2 の大きさを持つスピンを割り当てて、その無秩序状態を作ることによって再現できる。この無秩序状態のエントロピーは何ほどであるか？ それは一義的に答えることはできない。最大 $2R \ln 2 = 11.5 \text{ J}/(\text{K mol})$ から最小ゼロまで様々の値を取りうる。その理由は、空間平均で見た水素原子の分布が、半水素モデルで表現できるとしても、短距離的にはもっと秩序立っていることがありうるからである。エントロピーの実験データによると、氷は中性の水分子の集まりであるという条件のもとで許されるもっとも無秩序な状態にある。表題に挙げた氷条件とは中性の水分子の集まりであるという以外に条件を付けないことをいう。これだけの制約でエントロピーは $11.5 \text{ J}/(\text{K mol})$ から $3.37 \text{ J}/(\text{K mol})$ にまで減少する。実験値は $3.37 \text{ J}/(\text{K mol})$ という値と一致するのである。

もう一つ氷条件に関して実験的にテストできる帰結がある。それは秩序化した水素結合系で、氷条件を満たしつつどのような熱励起が可能であるかという点である。それには 2 通りの場合がある。その一つは普通のイジングモデルの特徴を残して、有限のエネルギーギャップで表される励起が可能な場合である。このような水素結合系では、転移点より低い温度から秩序が徐々に失われる。ラムダ転移と呼ばれるのはこのタイプである。もう一つの振舞いは励起が転移温

度に至るまで全く起こらない場合である。このように振る舞う系では、完全秩序状態の中に氷条件を満たしつつ励起配置を作ろうとすれば無限大のエネルギーが要る。(結晶を端から端まで横切るに要する数の水素結合の配向を変えろという意味で事実上無限大である。)このような系の熱力学的性質はもとのイジングモデルと大変違っていて相転移は一次となる。そして転移点にいたるまで完全秩序のままである。与えられた水素結合系がどちらに属するかは水素結合の連結構造とそこに生じる秩序構造によって決まる。完全秩序状態から励起状態を作るとき、励起配置が閉じたループとしてできるか否かでこれら 2 グループが区別される。氷 Ih は単純なイジングモデルと似てもにつかない方に属する。

強誘電体リン酸 2 水素カリウム KH₂PO₄ は氷 Ih と違って正方晶の結晶であるが、水素結合だけに注目するとその無秩序性について氷と同じ議論が当てはまる。氷では酸素原子のまわりの水素の配置を考えたが、ここでは PO₄ イオンのまわりで同じことを考えるのである。

図 1 に KH₂PO₄ のモル熱容量を示す。古く 1944 年に Stephenson と Hooley が熱容量を測定した。そのデータを最近再測定した結果と一緒にプロットした。これらは完全に一致する。この比較にはカロリーからジュールへの換算だけが必要であった。温度目盛の違いも気にならない(この 50 年間の進歩は単位を変えたことだけかといえば、その通りである。絶対測定を求めて成功するとそのような運命になる)。熱容量曲線からすぐ分かることは、低温相で徐々に励起が起こることである。転移点の下の温度ですでにかなりの過剰熱容量がある。

次にエントロピー変化を実験から決定しよう。それには振動熱容量を決定しなければならない。50 年前の Stephenson らの研究との違いはここで生じる。彼らは 123K のピークを挟んで高温相と低温相の熱容量を直線で結んでベースラインとしたが、現代では分光光学の進歩のおかげで

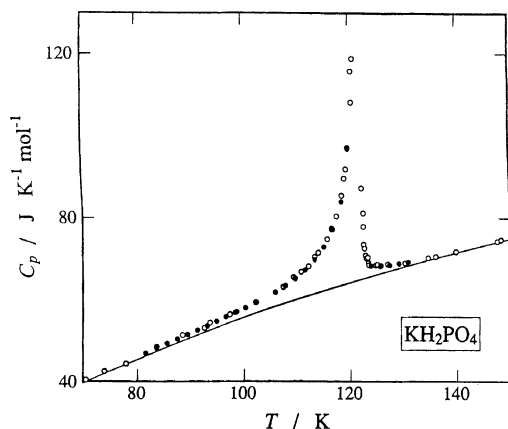


Fig.1 Heat capacity curve of potassium dihydrogen phosphate around the ferroelectric transition temperature.

客観的な方法をとることができる。ここでは、赤外吸収とラマンスペクトルで内部振動の規準振動を決め、格子振動を熱容量の実験値へのフィッティングで決めた。その結果を同図に実線で示した。こうして決められた過剰熱容量を積分すると転移エンタルピーが得られ、温度で割り算してから積分すると転移エントロピーが得られる。図2にその値を図示する。StephensonとHooleyのデータの再解析も示した。両者はよく一致する。このような再解析ができるのは昔の論文に熱容量データが数表として測定の温度幅の値まで与えられているからである。高温相のエントロピーは $3.9 \text{ J}/(\text{K mol})$ であって、氷条件の値 $3.37 \text{ J}/(\text{K mol})$ より少し大きい。つまり僅かに氷条件は破られている。しかしここでは氷条件がかなりよく満たされていることの方を強調すべきであろう。なぜなら分光学的実験では氷条件があろうとなかろうと関係のない場合が多く氷条件はとかく無視されることが多いからである。転移温度やエンタルピーを論じようとするれば氷条件を無視することはできない。

しかし氷条件が破れていることも低温相の熱容量から明らかである。過剰熱容量から氷条件の破綻の程度を量的に論じることができる。図3に低温相の熱容量の対数を温度の逆数に対してプロットした。これからリン酸が一つまたは3つの水素原子をもつ状態のエネルギーが 810 K と得られる（氷条件下ではつねに2つの水素原子をもつ）。氷 Ih ではこれに相当するエ

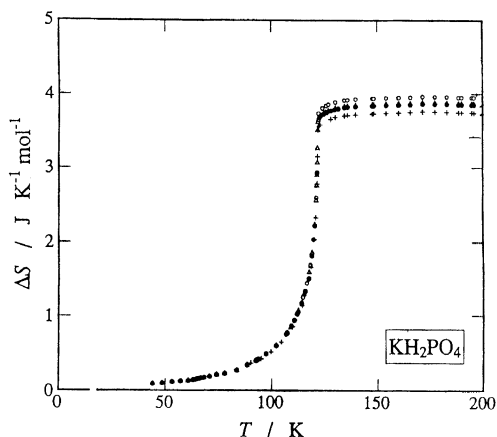


Fig.2 The excess entropy of potassium dihydrogen phosphate determined from the recent experimental data and by re-examination of Stephenson and Hooley's 1944 data.

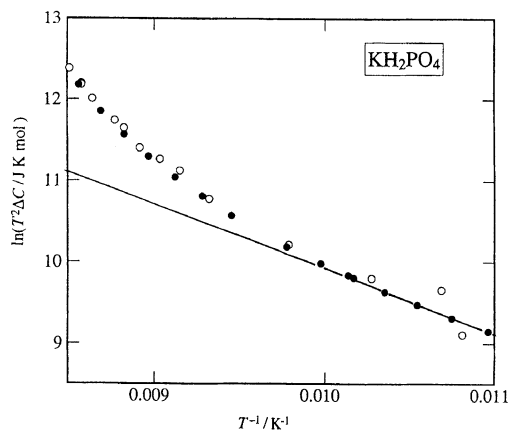


Fig.3 A van't Hoff plot of the excess heat capacity of potassium hydrogen phosphate below the transition temperature showing an effect of partial violation of the ice rules.

ネルギーははるかに大きく氷条件を破る状態は事実上出現しない。その違いは頂点（酸素原子とリン酸イオン）の大きさの差にあるのだろう。

エントロピーや過剰熱容量を温度の関数として描くと、多くの強誘電体（その多くは普通のイジングモデル風である）と KH_2PO_4 で曲線の形がずいぶん違っている。そこには氷条件の役割とその部分的破綻の効果が現れている。

（松尾隆祐）