

メタリン酸アルカリ塩ガラスの低エネルギー励起

石英ガラスのような非晶物質は固体として固いので、弾性体としても結晶に似た性質を持っている。弾性連続体の内部に生じる波をすべて集めると結晶のデバイモデルになる。ガラスは等方的であるから、デバイモデルがよく合いそうである。確かにガラスを打てば音がするから、長波長の弾性波があることがわかる。また低温におけるガラスの熱容量は過冷却液体状態の熱容量よりも結晶性固体の熱容量に近い値を持っている。ところが詳しく見ると、ガラス状態にある物質の熱容量は結晶より少し大きい。その差は低温において目立つものとなる。このような比較ができるのは同じ物質の結晶状態とガラス状態いずれも熱容量測定が可能である場合に限られる。しかし十分に低温までデータがあればデバイ T^3 則からのずれとして過剰な熱容量の存在が認められる場合もある。

非晶質の研究は何事もクリアーカットに行かないものである。しかしその中で、非晶状態と結晶状態の熱容量に実験誤差を遥かに超える差が現れるのはクリアーカットな結果と言わねばならない。そこでメタリン酸アルカリ塩 (NaPO_3 , KPO_3 , RbPO_3 , CsPO_3) の結晶と非晶質の熱容量を測定し、その差を解析した。メタリン酸塩は $\text{M}_n(\text{PO}_3)_n$ という多量体である。融解すると様々な重合度のポリリン酸ができて、結晶化が妨げられ、ガラス化するとされている。ナトリウム塩とカリウム塩の測定についてはす

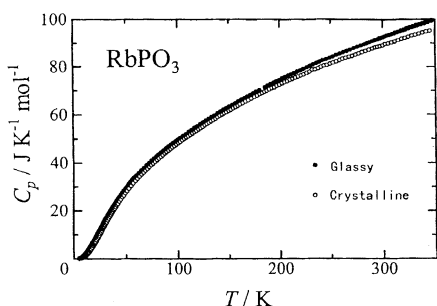


Fig. 1. Heat capacities of rubidium metaphosphate in crystalline and glassy modifications.

で述べた。(本レポート 1997 年)。今回はルビジウム塩とセシウム塩について述べる。ルビジウム塩の試料は以下のようにして得た。炭酸ルビジウムをリン酸に溶解し、(オルソ)リン酸 2 水素ルビジウム結晶を得た。これを真空中で 300°C に熱すると脱水縮合してメタリン酸塩が得られる。減量から計算すると 1 分子の水が失われることが分る。このようにして結晶性 RbPO_3 を得、これを融解、急冷してガラスを得た。同様にして炭酸セシウムを使ってメタリン酸セシウム CsPO_3 の結晶と非晶質を得た。

熱容量測定の結果を Fig. 1 に示す。全温度にわたってガラス状態の熱容量の方が大きいことが分る。差は Fig. 2 のように 30 K 付近で極大を示す。また 100–300K において徐々に増大する過剰部分がある。これらのことから過剰熱容量の原因が 2 つあると考えられ、低温の寄与を調和振動の熱容量で解析した。同じ化学物質のモル熱容量を調和振動子として比較するのであるから、振動数分布関数の差に全てを負わすことになる。自由度の数も同じである。したがって熱容量の差は異なる振動数をもつ調和振動子の熱容量の差であると考ええる。結晶の幾つかの固有振動がガラスでは低い振動数に移るの

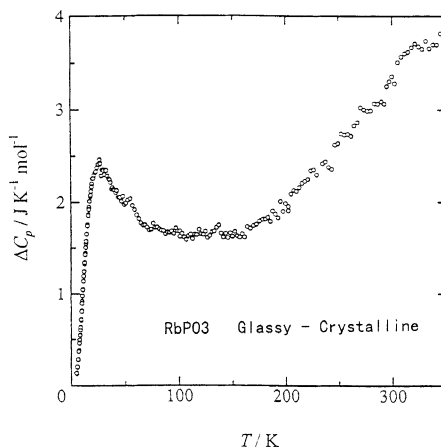


Fig. 2. The difference between the heat capacities of glassy and crystalline rubidium metaphosphate.

である。実際にフィットしてみると3つのパラメーターでよくあらわされることが分った。すなわち、ガラスにおける振動数、結晶における振動数および、ソフト化する振動子の1モルあたりの数である。40 Kまでのデータを使ってフィットした結果を Fig. 3 に示す。調和振動子とする限りこのモデルで十分である。ボーズ規格できることで調和振動子はよい近似とされる。(この系ではボーズ規格の実験されていないが他の系で同じ温度領域の実験がある)。熱測定役割はモルあたり(あるいは化学単位あたり)の振動子の数を決めるところにある。これは分光法から得られない量であり、しかも非晶質における励起の本質に関する量である。分光実験だけをしていると、低エネルギー振動子の数という概念の重要さになかなか思い至らない。吸収強度、散乱強度の絶対値という手の届かない量としてはじめから諦められるのであろう。3パラメーターフィットの結果を表1に示す。結果は全ての試料についてガラス状態の振動数のほうが低い。これらの振動数はデルタ関数的な単一振動ではなく、幅のある分布の平均値であると考えていただきたい。面白いのは化学単位あたりの振動子の数である。ナトリウム塩は少し小さいが他は0.3から0.5のあいだにある。MPO₃は15自由度の振動子よりなるから、振動自由度あたりにすると1/30ないし1/50の振動子がソフト化するといえる。しかしP=O伸縮などもともとソフト化すると思えない自由度をはじめから除外すると1/10くらいの自由度がソフト化するといえるだろう。これはたいへん大きい数であるが、構造上の乱れによって周囲と比較的弱く結合したイオンがこの程度の濃度で実際に存在するのかも知れない。なお結晶の方で削られる振動数の方は誤差が大きいので議論の対象にはしにくい。またNa塩

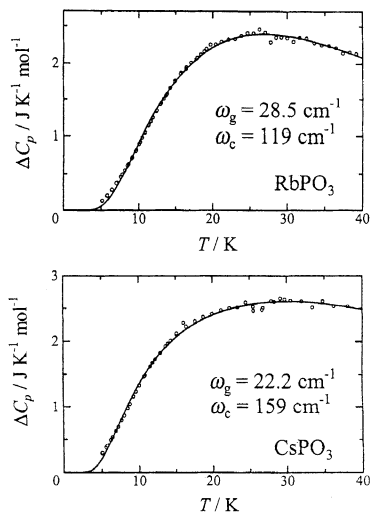


Fig. 3. The difference between the heat capacities of glassy and crystalline rubidium and cesium meta-phosphates at low temperatures and the best-fit reproductions by harmonic oscillator functions.

Table 1. Best-fit parameters involved in the harmonic model of the glassy - crystalline difference of the heat capacities of alkali meta-phosphates.

	Glass ω_g/cm^{-1}	Cryst. ω_c/cm^{-1}	Weight
NaPO ₃	36.6	265	0.155
KPO ₃	37.8	93.0	0.426
RbPO ₃	28.5	119	0.381
CsPO ₃	22.1	158	0.355

ではNaイオンが軽いためスペクトルの結晶とガラスの差が小さいのであろう。

(山本孝誠, 尾原秀樹, 松尾隆祐)

発表

K. Yamamoto, H. Obara and T. Matsuo, 16th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics (Halifax, Canada), P2b-TUE-7 (2000).

Low-energy Excitations in Alkali Meta-phosphates

Rubidium and cesium meta-phosphates were prepared in crystalline and glassy forms and their heat capacities measured. The results were analyzed along with those on analogous sodium and potassium salts in terms of the difference in the normal mode frequencies of the glassy and crystalline modifications. Non-linear least squares fitting using the data between 5 and 40 K gave a result that 0.3-0.5 vibrational modes per chemical unit come down from above 100 cm⁻¹ in the crystals to 20-40 cm⁻¹ in the glasses. These rather large numbers of the displaced modes may actually represent the number of loosely bound ions in the disordered glassy structure.

(by K. Yamamoto, H. Obara & T. Matsuo)