

博士論文

$C_5NH_6(BF_4)_{1-x}(PF_6)_x$ 結晶におけるダイポールガラス
状態の発見とその熱および誘電的特性化

野本雅樹

群馬大学大学院理工学府 物質・生命理工学領域

2020年 6月

目次

1. 序	1
1.1. 研究の背景	1
1.2. 研究の目的	7
2. 実験	10
2.1. 交流誘電率測定	11
2.2. 精密熱測定	17
2.2.1. 断熱型熱量計	17
2.2.2. 熱容量の算出	19
2.2.3. ガラス転移とその熱的観測	21
3. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体の形成とダイポールガラス状態の発現	24
3.1. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 結晶試料の合成	25
3.2. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 結晶の組成	27
3.3. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 系における固溶体の形成	34
3.4. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体におけるダイポールガラス状態の発現	40
4. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体におけるダイポールガラス状態の熱および誘電的 特性化	41
4.1. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体における精密熱測定とガラス転移の観測	42
4.2. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体の誘電緩和特性	56
4.3. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体におけるガラス転移と誘電緩和現象との相関	63
5. $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ 固溶体におけるダイポールガラス状態の再検討	69
5.1. $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ 固溶体の合成と組成	70
5.2. $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0.24, 0.32, 0.37$) 固溶体の熱容量	72

5.3. $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ 固溶体におけるダイポールガラス転移についての 再検討.....	78
6. 総括.....	84

1. 序

1.1. 研究の背景

強誘電体 RbH_2PO_4 (RDP) と反強誘電体 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) により形成される $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (RADP) 固溶体において、Courtens は低温域で誘電率が著しく低下することを見出し、この状態をダイポールガラスと名付けた [1]。そして、強誘電と反強誘電の短距離秩序領域が温度の低下とともに発達しながら混合し、強誘電相互作用と反強誘電相互作用が拮抗して凍結する新しいタイプの相転移によって実現する状態であることを提案した。ダイポールガラスはスピンガラスの誘電的類似状態とも考えられ、互いに拮抗する相互作用を有する系の物性に対する興味、さらに、新たな相の出現に対する期待から広く研究が行われてきた [2-13]。

固溶体は異なる物質が互いに均一に溶けあった結晶相であり、置換型固溶体の形成条件としては、2つの物質の結晶構造が同じで、これを構成する原子・分子・イオンがほぼ同じ大きさをもつことがあげられる。図 1.1 に RDP、ADP それぞれの室温における結晶構造を示す [14,15]。RDP と ADP は、室温において $I42d$ の同じ結晶対称性をもち、 Rb^+ イオンと NH_4^+ イオンがほぼ等しいイオンサイズをもつことから、固溶体形成の理想的な系であり、RADP 固溶体は置換型固溶体の典型物質である。

図 1.2 に RADP 固溶体の相図を示す [13]。RDP は 147.0 K で強誘電-常誘電相転移を起こし、低温相において強誘電性を示す [16-21]。一方 ADP は 147.9 K において反強誘電-常誘電相転移を起こし、低温相で反強誘電性を示す。強誘電、反強誘電のいずれのダイポール相互作用も、結晶中の水素結合の配向秩序化によってもたらされるものと考えられており、したがって RADP 固溶体の中間組成領域においては、強誘電・反強誘電の 2 種類のダイポール相互作用が低温で拮抗することになる。

図 1.3 に、Courtens による ADP 組成 $x = 0.34$ の RADP 固溶体の交流誘電率測

定結果を示す [1]。この試料においては、RDP 純物質の強誘電-常誘電相転移は消失し、30 K 付近で誘電率 ϵ' が急激に減少することが観測された。Courtens は、この誘電率の減少を "random ferroelectric ordering" によるものと考え、ここで相転移が起こっているものとして解釈した。すなわち、ダイポールガラス状態は、高温常誘電相から相転移を経て実現される "熱力学的平衡状態にある一つの相" であると考え、誘電率 ϵ' が極大となる温度をダイポールガラス転移温度 T_g として定義した。さらに、 ϵ' の温度依存性がキュリーワイス則から逸脱し始める 100 K 付近から低温に向かって複屈折や X 線散漫散乱の異常が観測されており、その異常は、ダイポールガラス "相" における短距離の秩序形成として捉えられ、そしてダイポールガラス転移が相転移であるとする考えを支持する結果として解釈された [22-24]。この「ダイポールガラス状態 = 相」とする解釈は、リラクサーや電荷移動錯体の誘電緩和現象についての研究においてもみられ、他分野にも少なくない影響を与えている [25-29]。

一方で、RADP 固溶体、その重水素置換体 (D-RADP) また Rb^+ イオンを K^+ イオンとした KADP 等の低温域での誘電率測定において、ダイポールの再配向運動に関する誘電緩和時間の温度依存性が報告されている [30-37]。このことは、ダイポールガラス状態が、一般的なガラス転移の場合と同様に、電気ダイポールを持つ分子の再配向運動の緩和時間が温度の低下とともに測定時間スケールを上回ることによって凍結して観測される "熱力学的非平衡状態" という捉え方ができることを示唆している。

つまり、ダイポールガラス状態の解釈には、二つの異なるシナリオが存在する。一つは、ある温度で生じるダイポールの配向に関する相転移のような何らかの協同的な現象であり、相転移の低温側で "熱力学的平衡状態" として形成されるというもの、もう一つは、ダイポールの再配向運動の緩和時間が温度の低下に伴って増大し、熱活性化過程に支配されたダイポールの再配向運動が事実上凍結した "熱力学的非平衡状態" というものである。

ダイポールガラス転移に関して相転移としての解釈が行われながらも、本来は非平衡状態から平衡状態への緩和現象を議論するためのアプローチも適用さ

れており、ダイポールガラス状態に対する解釈は混乱した状態にある。またそこでのダイポール相互作用の詳細についても、その理解は不十分であり、あいまいな部分を残している。

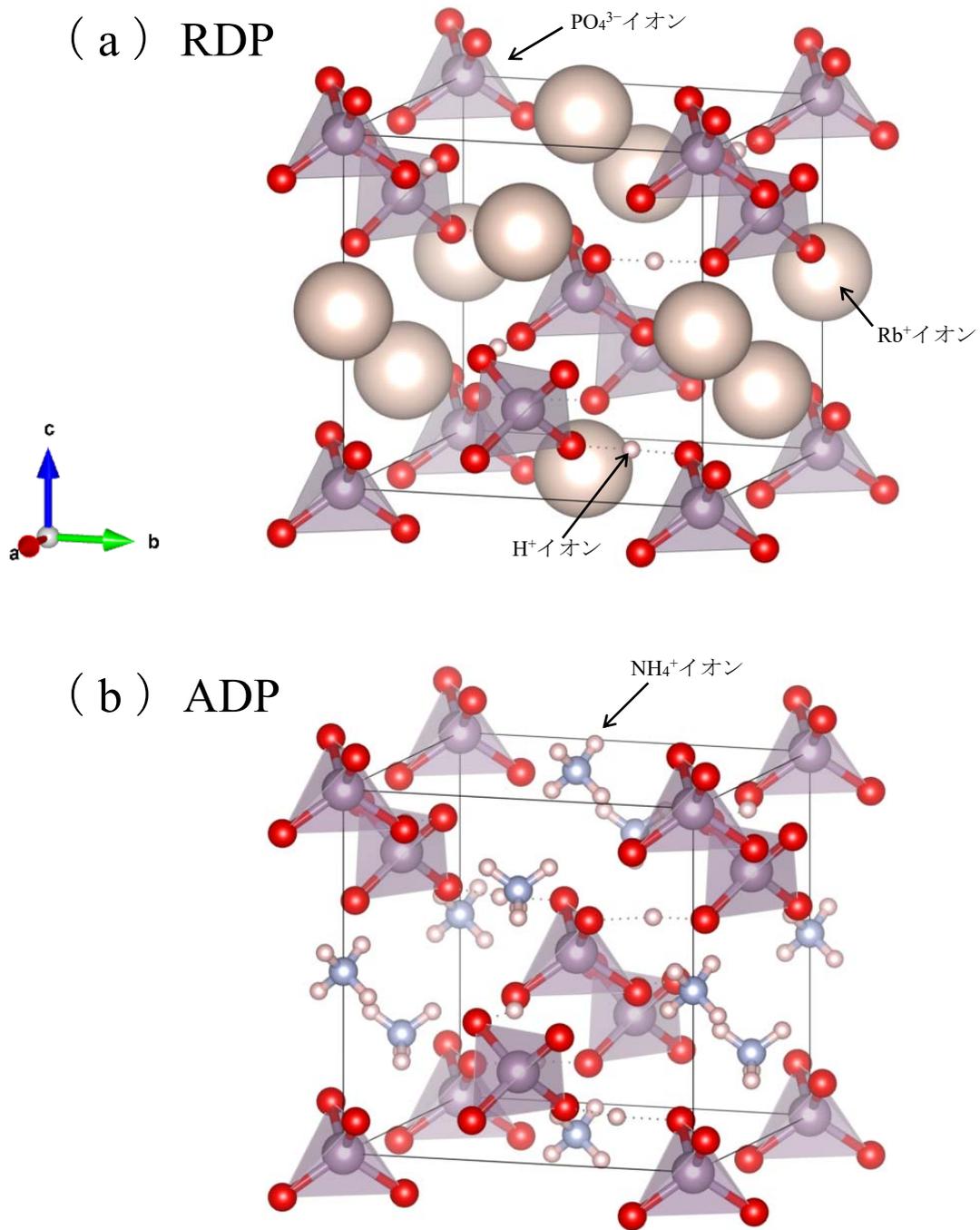


図 1.1 RbH₂PO₄ (a) および NH₄H₂PO₄ (b) の室温における結晶構造 [14,15].

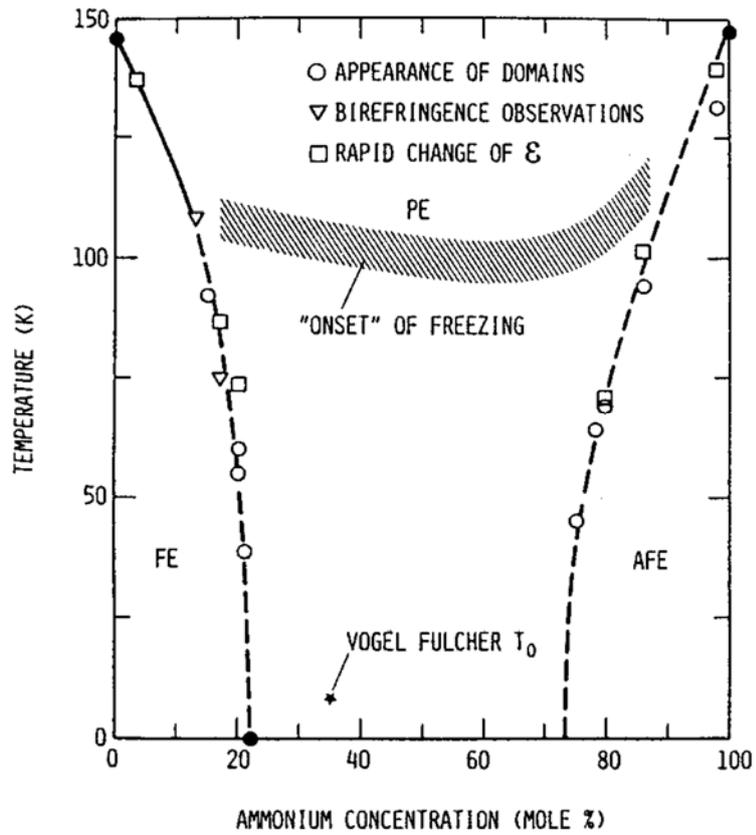


図 1.2 RADP 固溶体系の相図 (Copyright: *Jpn. J. Appl. Phys.* 1985, 24 (Suppl. 24-2), 71 [13]).

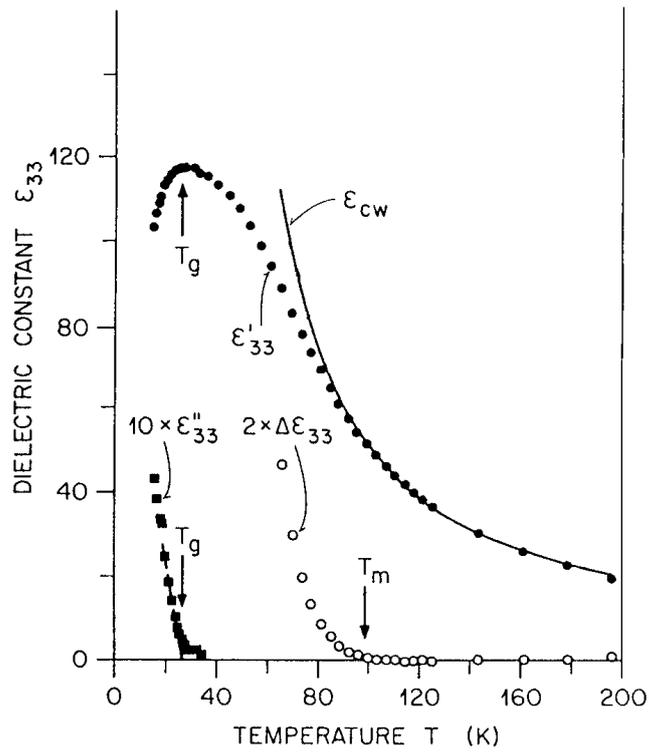


図 1.3 ADP 組成 $x = 0.34$ の RADP 固溶体における交流誘電率 (1 kHz) の温度依存性 (Copyright: *J. Phys. Lett.* **1982**, 43, L200 [1]).

1.2. 研究の目的

ダイポールガラスを理解する上で、ダイポールガラス転移の性質を解明し、ダイポールガラス状態の本質を明らかにすることが最も重要な課題であろう。これに対して、精密熱測定は非常に有力な研究手段となりうる。すなわち、ダイポールガラス転移が熱的に相転移現象として観測された場合には、ダイポールガラス状態は、熱力学的平衡状態にある安定な相であることが示される。また、ダイポールガラス転移が熱的にガラス転移現象として観測された場合には、ダイポールガラス状態の本質が、熱活性化過程の緩和時間が温度の低下とともに増大したことによる非平衡凍結状態であることが明らかとなる。

しかし、ダイポールガラス転移が、熱的に観測された例は、これまでにない。RADP 固溶体におけるダイポールガラス転移が、熱測定を高精度で行うことが比較的困難である 30 K 付近の低温で起こることがその一因であろう。またこれまでのダイポールガラスの研究は、専ら RADP 固溶体に対して行われている。したがって、ダイポールガラス転移を精密熱測定によって直接観察するために、またダイポールガラスに関するより一般的かつ詳細な情報を得るという立場から、ダイポールガラス転移温度の高い新たな固溶体系を見出すことは非常に有用である。

近年、テトラフルオロほう酸ピリジニウム (PyHBF_4 ; $\text{Py} = \text{C}_5\text{NH}_5$) は結晶相において 240 K に強誘電-常誘電相転移を示し [38,39]、室温の常誘電相においては単結晶の X 線回折により図 1.4 (a) に示す $R\bar{3}m$ の結晶対称性をもつことが報告されている [40]。そして、精密熱測定によって相転移温度は 238.9 K と決定され、詳細な転移エントロピーの解析から、この相転移が PyH^+ および BF_4^- イオンの配向の秩序-無秩序過程に基づくことが報告されている。さらに、強誘電性の発現の起源は BF_4^- イオンの配向秩序化と連携した PyH^+ イオンの配向の秩序化によるものと理解されている [41]。また、ヘキサフルオロりん酸ピリジニウム (PyHPF_6) は、室温で図 1.4 (b) に示すように PyHBF_4 と同じ $R\bar{3}m$ の結晶対称性を持ち、217.83 K で秩序-無秩序型の相転移を示すが [42-44]、 PyHPF_6 は低温

の秩序相において PyHBF_4 のように強誘電性を示さない。

この 2 つの物質は結晶対称性が同じで、 PyH^+ を共通のカチオンとしてもち、 BF_4^- と PF_6^- のイオンサイズがほぼ等しいことから、 PyHBF_4 - PyHPF_6 混合系は固溶体を形成することが期待される。そして生成する固溶体は、RADP 系固溶体と同じように、結晶中で強誘電と反強誘電の秩序化が拮抗し、中間組成領域において低温でダイポールガラス状態が発現するものと期待される。また、 PyHBF_4 と PyHPF_6 の相転移温度は RDP (147K) および ADP (147.9K) よりも高温である。したがって、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体系において、ダイポールガラス状態は RADP 固溶体系よりも高温で発現することが期待され、ダイポールガラス転移に対する誘電率測定、熱測定等による詳細な検討とダイポールガラス状態の特性化が可能となる。

そこで本研究ではダイポールガラスについてより詳細な知見を得ることを目的として、初めに PyHBF_4 - PyHPF_6 混合系の固溶体形成の可能性を探った。そして、生成した固溶体について交流誘電率測定を行い、液体窒素温度領域以下の低温域でダイポールガラス状態が発現することを見出した。さらに、このダイポールガラス転移温度領域において精密熱測定ならびに誘電緩和測定を行い、ダイポールガラス状態の熱および誘電的特性化を試みた。さらに、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体において得られた結果に基づき、ダイポールガラスの典型物質である RADP 固溶体について、そのダイポールガラス転移に関する再検討を行った。

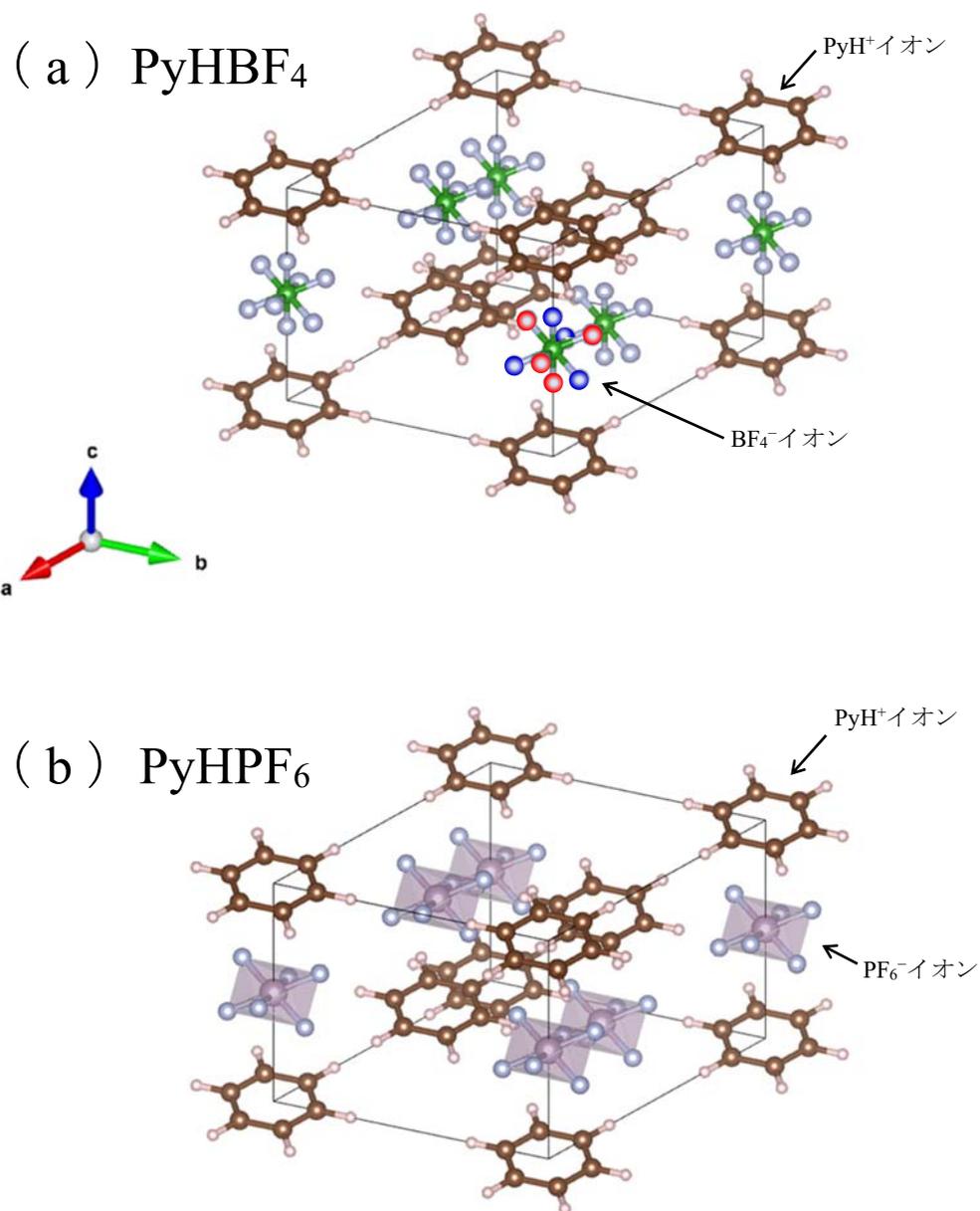


図 1.4 PyHBF_4 (a) およびの PyHPF_6 (b) の結晶構造 [40,43] : (a) において BF_4^- イオンについては、F 原子を赤丸で示す配向と青丸で示す配向の 2 つの配向を重ねて示す.

2. 実験

【概要】

本章では、本研究において用いた主要な測定手法である交流誘電率測定と精密熱測定の詳細について述べる。交流誘電率測定は、He 冷凍機を搭載したクライオスタットを作製することで、25 K の低温から室温までの測定温度範囲での測定が可能となり、検出系にインピーダンスアナライザおよびロックインアンプを用いることで 0.1 Hz ~ 1 MHz の周波数領域での測定が実現し、試料の誘電異常の検出に用いた。精密熱測定は、断熱条件下における高精度な温度計測により、試料の相転移ならびにエンタルピー緩和等の熱異常の検出に用いた。

2.1. 交流誘電率測定

誘電率測定用クライオスタットの模式図を図 2.1 (i) に示す。クライオスタットはトップロード型の構造をもち、誘電率測定セル(A)は、測定用ロッド(B)の下に取り付け電気配線を施した後に、クライオスタット内に導入される。クライオスタットの内部は、Oリング(G)により外部と遮断されており、熱交換用Heガスで充たされている。断熱真空層はターボ分子ポンプにより排気されており、このクライオスタットによって25~320 Kでの測定が可能である。

図 2.1 (ii) に測定用セルの模式図を示す。試料は調製した粉末結晶試料をペレタイザーにより直径10φ、厚さ~1 mmのペレット(a)に成形し、この両面に導電性銀ペーストを塗布して電極(b)が接着され、電極はセルの蓋に形成されているハーメチック端子(d)に配線され、外部と電氣的に結合している。セルの内壁には絶縁性の被膜が張られ、試料とセルとが接触した場合の電流の漏洩を防いでいる。セルにはHeガスが充填されており、試料温度はセルの表面に設置された熱電対(f)によって検出している。

交流誘電率の測定は、測定用セル内部でキャパシタ構造とし、ハーメチック端子を介してクライオスタット外部の測定器と接続し、インピーダンスアナライザとロックインアンプとを併用して実施した。実験の周波数領域が~1 MHzの場合にはインピーダンスアナライザ(Solartron SI1260)によって測定し、0.1 Hzの低周波数からは、ロックインアンプ(EG&G DSP7260)によって複素キャパシタンスを測定した。2つの測定器を相補的に使い、測定周波数レンジは0.1 Hzから1 MHzに至る。いずれの測定においても試料には1 V_{rms}の電圧が印加される。

インピーダンスアナライザを用いた場合、測定されるアドミッタンスと複素キャパシタンスの間には次の式(2.1)が成立する。

$$Y^* = j\omega C^* = j\omega(\epsilon' - j\epsilon'') \frac{\epsilon_0 S}{d} \quad \dots \quad (2.1)$$

ここで、 d は電極間距離、 S は電極面積、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ' と ϵ'' は比誘電率の実部と虚部を表す。図 2.2 に用いた測定回路の模式図を示す。インピーダンスアナライザは、設定周波数に応じた回路のアドミッタンスを 4 端子対法により測定しており、上式を基に複素誘電率が算出可能である。

ロックインアンプは、フーリエ変換によって対象周波数の信号だけを増幅するため、印加電圧に対する応答電圧の振幅・位相を高精度で測定することができ、0.1 Hz からの低周波数領域もカバーしている。Kim らは [31]、図 2.3 に示す回路構成によって、試料のキャパシタンスよりも著しく大きな 100 nF の静電容量を持つ標準キャパシタンスの応答である複素電圧を測定することにより、複素キャパシタンスを測定しており、本研究においてもその測定方法を参考に測定系を構築した。試料は標準キャパシタンスと直列に接続され、その両端に交流電圧 V_{in} が印可されている。試料のキャパシタンスが標準キャパシタンス C_{std} に比べて十分に小さいことを利用し、試料のキャパシタンス C_{sample}^* は標準キャパシタンスの両端の複素電圧 V_{out}^* から、以下の式 (2.2) により算出される。

$$C_{sample}^* \cong C_{std} \frac{V_{out}^*}{V_{in}} \quad \dots \quad (2.2)$$

図 2.4 に、誘電率測定システム全体の概略図を示す。コンピュータはプログラムによって測定システム全体を制御しており、半自動的な測定が可能となっている。クライオスタットの温度は、温度コントローラ (Oxford ITC503 あるいは Neocera LTC21) により制御されており、誘電率測定用セルの温度は、セルの熱電対からの信号をデジタルマルチメータ (Keithley DMM2000) によって検出し測定される。誘電率測定用セルと接続されているインピーダンスアナライザおよびロックインアンプの出力電圧、周波数の設定もコンピュータから行われており、温度、誘電率のすべての測定データはコンピュータに蓄積される。

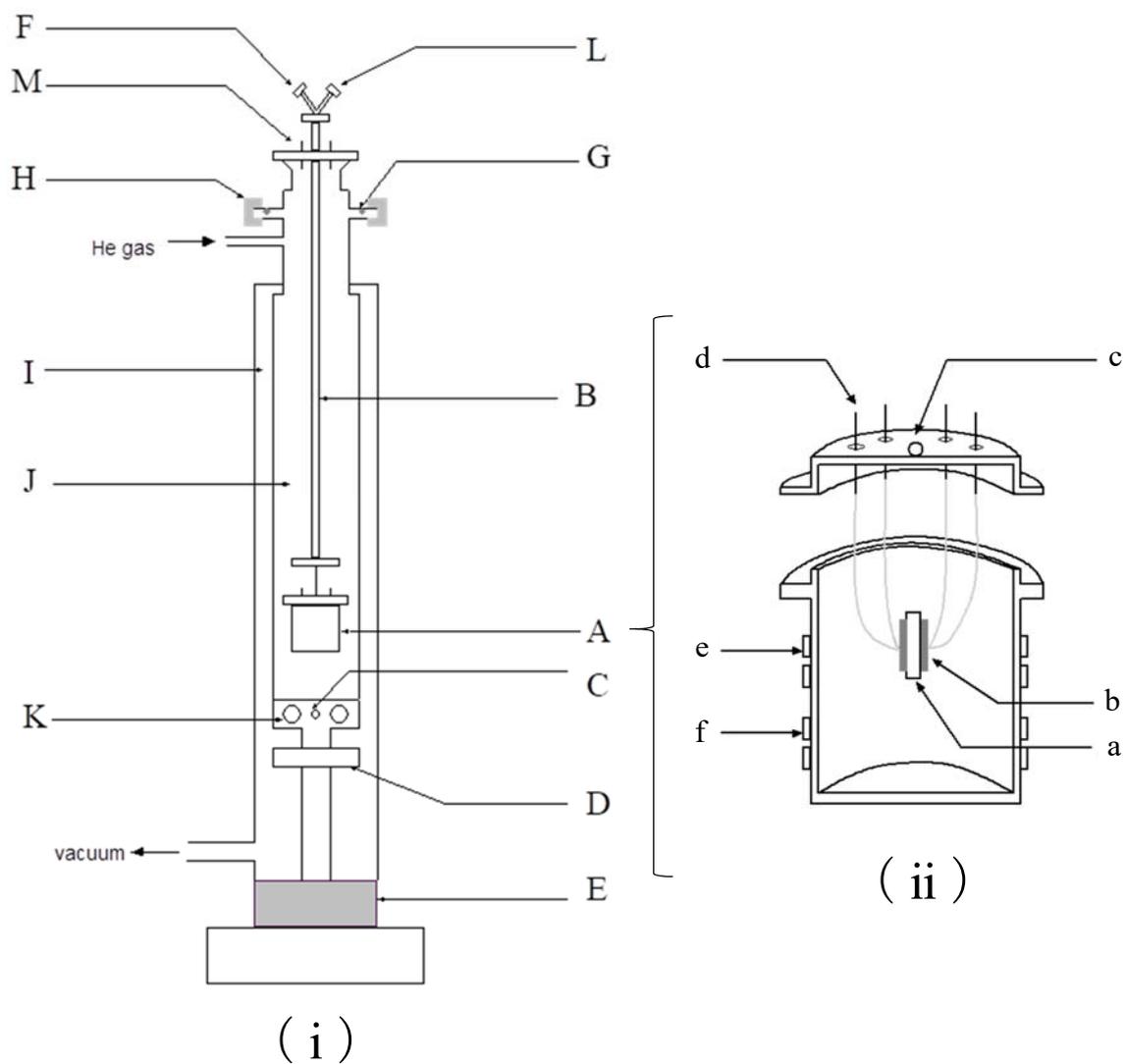


図 2.1 (i) 誘電率測定用クライオスタットの模式図：A, 測定用セル；B, 測定用ロッド；C, 温度センサー；D, 冷却ステージ；E, 冷却システム（He 冷凍機）；F, 熱電対用コネクタ；G, O リング；H, 留め金；I, 断熱真空槽；J, チャンバー；K, 加熱ヒーター；L, セルヒーター用コネクタ, (ii) 誘電率測定用セル A の模式図：a, ペレット状試料；b, 電極；c, 吊り下げ用リング；d, ハーメチック端子；e, 熱電対；f, ヒーター線。

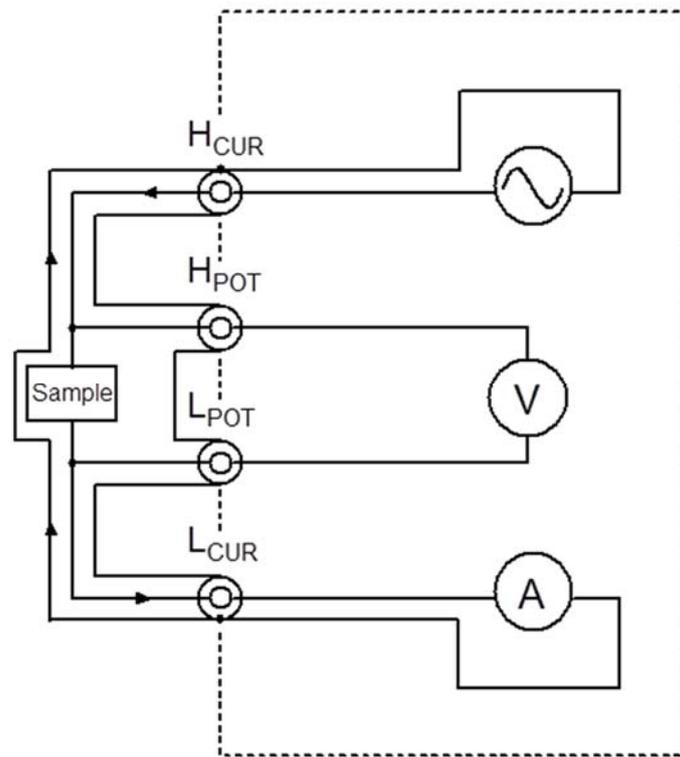


図 2.2 4 端子対接続法の模式図.

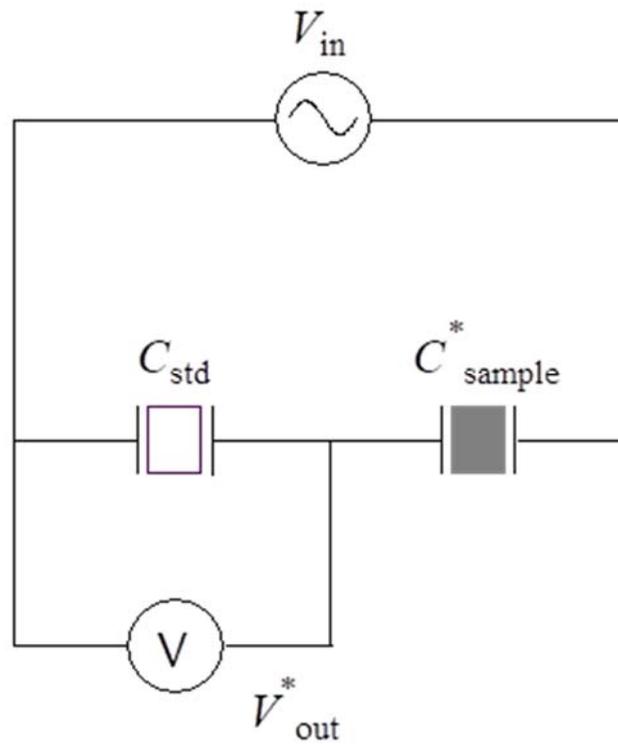


図 2.3 標準キャパシタンスおよびロックインアンプを用いた誘電率測定装置の構成.

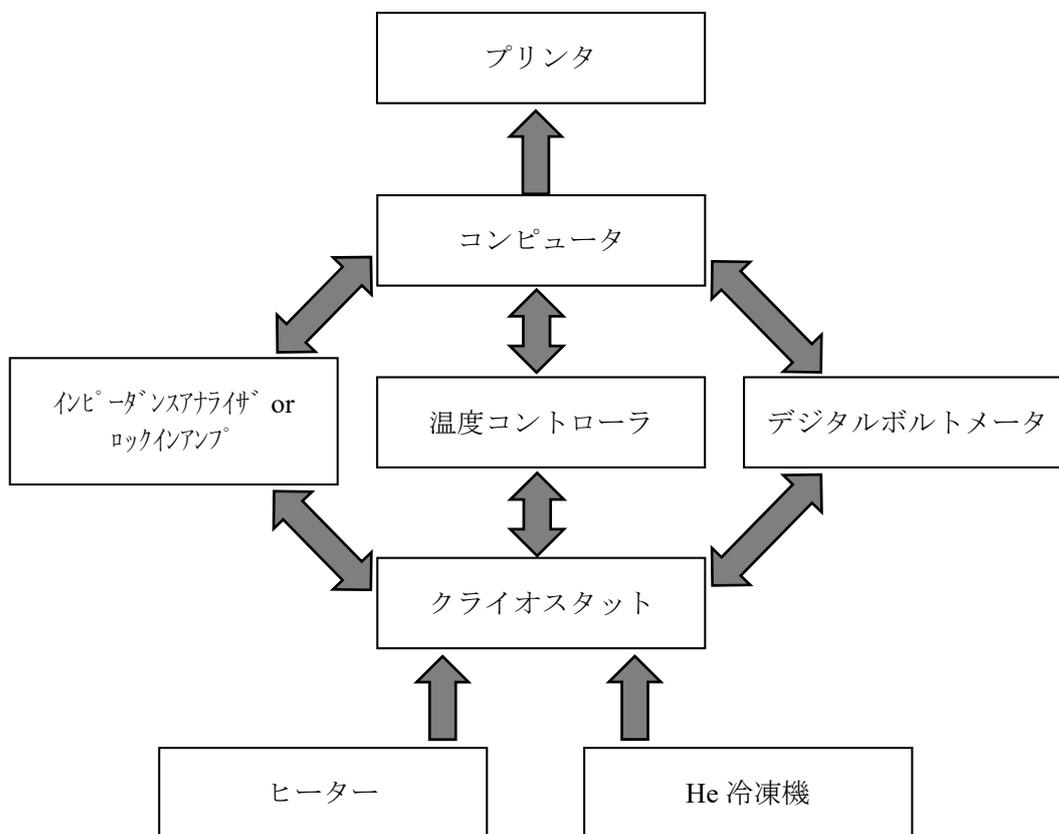


図 2.4 誘電率測定システムの概略図.

2.2. 精密熱測定

2.2.1. 断熱型熱量計

精密熱測定は既設の断熱型熱量計を用いて行った [45]。図 2.5 に使用した断熱型熱量計の断面図を示す。クライオスタットは、外側真空ジャケット (G) と内側真空ジャケット (K) により、2 つの真空槽から構成されており、内部は、油拡散ポンプおよび油回転ポンプを用いて、 10^{-4} Pa の真空度に保たれている。熱測定試料容器 (R) は、内側断熱シールド (Q) と外側断熱シールド (P) に囲まれており、シールドの温度を試料容器と同じに制御することで、断熱条件を実現している。タンク (I)、タンク (N) にそれぞれ液体窒素、液体 He を充填することで、4~400 K の温度範囲での測定が可能である。

標準試料として安息香酸 (0.10936 mol) を用いた、この熱量計による熱容量測定の結果 [45] との比較から、本研究における熱容量の不精度および不正確度は、それぞれ $\pm 0.1\%$ 、 $\pm 0.5\%$ 以下と見積もられた。

本研究では、温度測定に ITS-90 [46] に基づいて校正された白金および Rh-Fe 抵抗温度計を用い、4~300 K の温度範囲で測定を行った。温度の不精度は $\pm 10^{-5}$ K 程度である。試料は He ガス雰囲気下で試料容器中にインジウムシールを用いて封入されている。

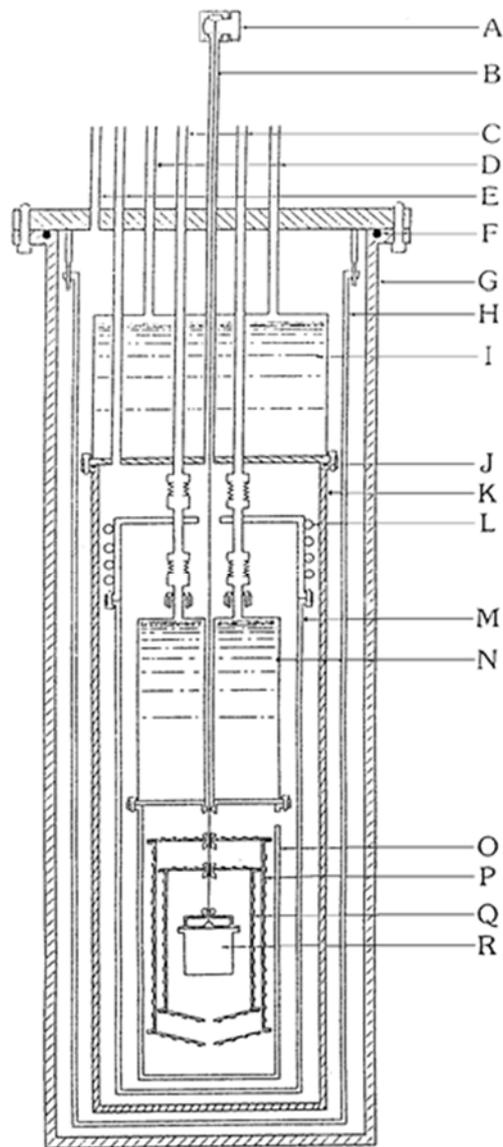


図 2.5 断熱型熱量計の断面図：A, 巻き上げ機；B, ナイロン製組み紐；C, 液体 He の入り口及びガスの出口；D, 液体 N₂ の入り口及びガスの出口；E, 排気チューブ；F, O リングガスケット；G, 外側真空ジャケット；H, 外側フロート輻射シールド；I, 液体 N₂ タンク；J, インジウムガスケット；K, 内側真空ジャケット；L, He ガス用の螺旋チューブ；M, 内側フロート輻射シールド；N, 液体 He タンク；O, He 輻射シールド；P, 外側断熱シールド；Q, 内側断熱シールド；R, 熱測定試料容器 (Copyright: *J. Phys. Chem. Sol.* 1993, 54, 272 [45]).

2.2.2. 熱容量の算出

図 2.6 に熱容量測定の方法を模式的に示す。試料温度は、熱量計の断熱条件下における平衡温度として見積もられる。この熱平衡の状態(“former rating period”、~10 min)で、熱測定試料容器の外壁に巻かれたヒーター線に一定時間定電流を流す(“energy-supply period”、~15 min)ことで試料容器に既知量のエネルギー ΔE (~1.5 K の温度上昇)を印加し、その後再び熱平衡状態(“latter rating period”、~10 min)とする。このときの温度上昇を ΔT ($=T_f - T_i$)とおくと、試料を含む試料容器全体の熱容量 C_{total} は、 T_{av} ($= (T_f + T_i) / 2$) において、次の式 (2.3) に示すように

$$C_{\text{total}} = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad \cdots \quad (2.3)$$

として見積もられる。したがって、試料の熱容量 C_{sample} は、以下の式 (2.4) に示すように

$$C_{\text{sample}} = C_{\text{total}} - C_{\text{cell}} - C_{\text{He}} \quad \cdots \quad (2.4)$$

として算出され、ここで C_{cell} 、 C_{He} はそれぞれ空の熱測定試料容器、試料容器中の He ガスの熱容量である。

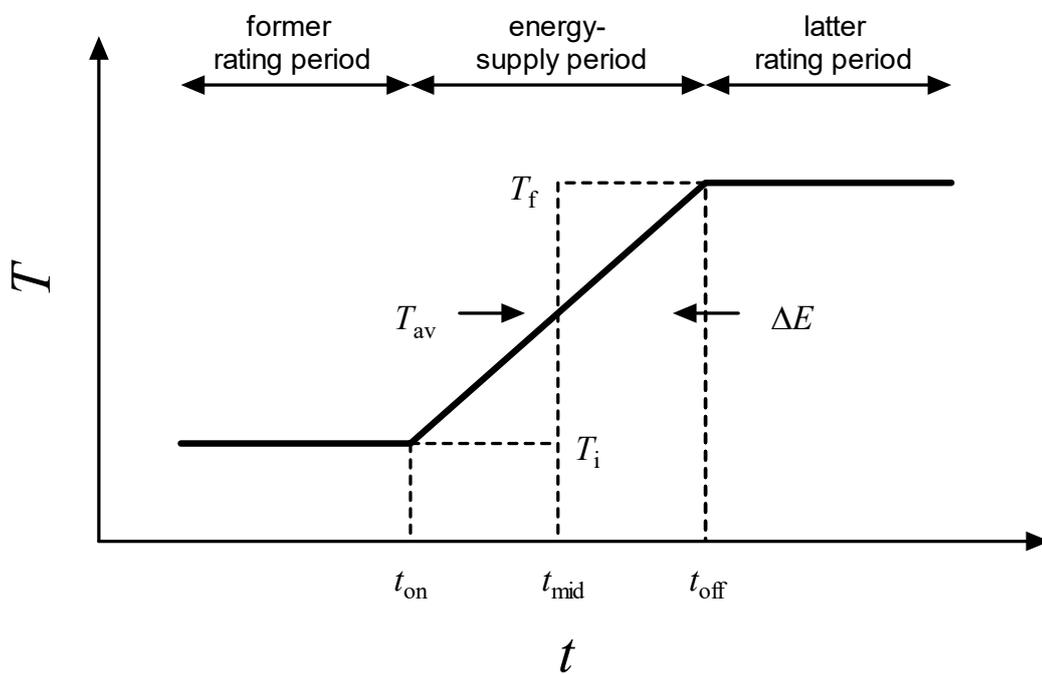


図 2.6 熱容量測定原理の模式図.

2.2.3. ガラス転移とその熱的観測

ガラス状態は原子、分子あるいはイオンの配置自由度が凍結した熱力学的非平衡状態である [47]。高温で平衡状態にある系に対して温度を変化させた場合、系は配置変化のポテンシャル障壁の大きさによって決定される緩和時間 τ をもって新しい平衡状態へと緩和する。しかし、温度を低下させた場合には熱エネルギー kT の減少により τ は増大し、ある温度以下では測定時間スケールにおける新しい平衡状態への到達は不可能となる。これがガラス転移現象であり、これより低い温度で系はガラス状態となる。

断熱型熱量計を用いた熱測定 の時間スケールは 1 ks を中心とした $10^2 \sim 10^5$ s であり、配置変化の緩和時間が 1 ks よりも十分に短い場合には、その配置変化に関して平衡にある状態の熱的性質が観測される。逆に、緩和時間が 1 ks よりも長い場合には、その配置自由度からの寄与がないガラス凍結状態に対する熱的性質が観測される。したがって、配置変化の緩和時間が ~ 1 ks の時間スケールにあるときには、配置の緩和に伴うエンタルピー緩和が観測され、また、このエンタルピー緩和が観測される温度領域でその配置自由度に基づく熱容量の飛びが観測される。

図 2.7 は急冷試料および徐冷試料についての、ガラス転移温度領域における配置のエンタルピー (a)、熱容量 (b)、および自発的溫度ドリフト速度 (c) の温度変化を示す。高温で平衡状態にある試料を冷却すると、配置のエンタルピー H_c は図 2.7 (a) の矢印に従って、急冷試料ではより高温で、徐冷試料ではより低温で凍結し、平衡状態の曲線から離れる。熱容量測定昇温時には、この低温で凍結されていた配置自由度がガラス転移温度近傍で解放される。これにより急冷および徐冷試料の配置エンタルピーは、それぞれ破線で示した曲線をたどって平衡状態の値に近づく。配置の熱容量 C_c は dH_c/dT により与えられることから、熱容量にはこの温度領域で図 2.7 (b) に示す飛びが観測される。また、ガラス状態から平衡状態への不可逆的なエンタルピー緩和は、試料からの発熱あるいは吸熱として熱量計の断熱条件下における試料容器の昇温・降温を生じ、温

度評価時間内での温度ドリフト速度の異常として観測される。図 2.7 (c) はその様子を示し、急冷試料では発熱とそれに引き続く吸熱効果が、徐冷試料では吸熱効果が観測される。この試料の冷却速度に依存した自発的溫度ドリフト速度の溫度変化は、ガラス転移に特徴的なものであり、実験的にはその観測によってガラス転移の存在が確認される [45,48-53]。ガラス転移溫度は、急冷試料の自発的溫度ドリフト速度のプラス（発熱）からマイナス（吸熱）へのゼロクロス溫度、または徐冷試料の自発的溫度ドリフト速度が極小となる溫度として見積もられる。

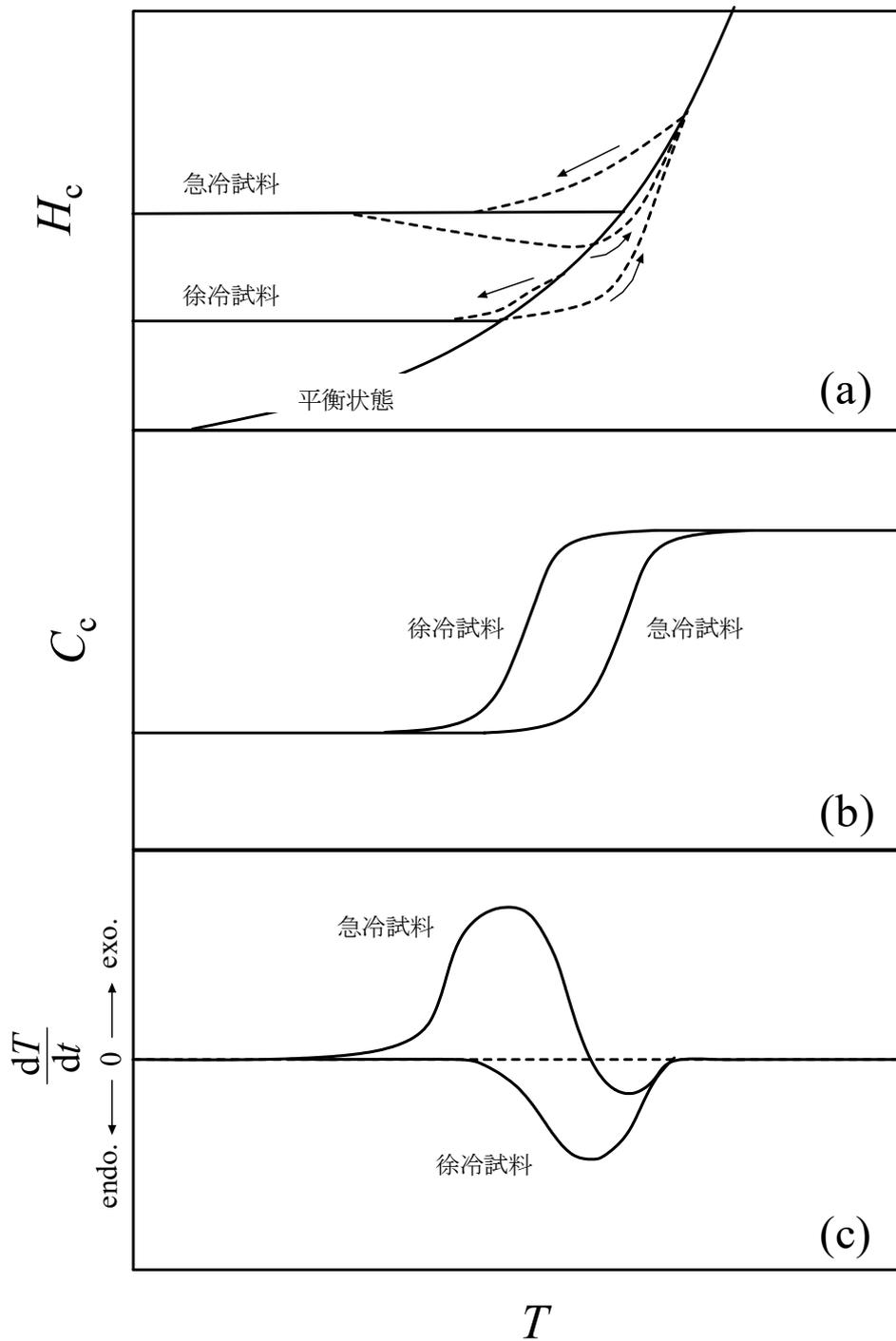


図 2.7 (a) ガラス転移温度領域の配置エンタルピー H_c 、(b) 熱容量 C_c 、および (c) 自発的溫度ドリフト速度 dT/dt の溫度変化.

3. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体の形成とダイポールガラス状態の発現

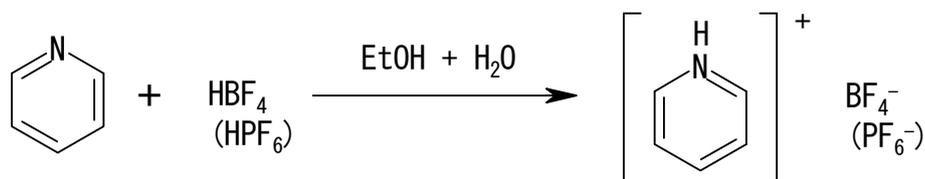
【概要】

序章において述べたように、本研究のダイポールガラス状態の特性化のために精密熱測定が有効であり、精密熱測定のためにはダイポールガラス状態のより高温での発現が必要である。そのために本章では、まず、ダイポールガラス状態発現の可能性がある PyHBF_4 - PyHPF_6 混合系の固溶体形成能を検討し、試料の交流誘電率測定により得られた結果に基づき、ダイポールガラス状態の発現について考察した。

3.1. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 結晶試料の合成

試料はテトラフルオロほう酸ピリジニウム (PyHBF_4) とヘキサフルオロりん酸ピリジニウム (PyHPF_6) を原料として合成した。

原料のピリジニウム塩は、それぞれピリジン ($\text{Py} = \text{C}_5\text{NH}_5$: 和光純薬工業、特級) のエタノール溶液とテトラフルオロほう酸水溶液 (HBF_4 42 wt% aq.: 和光純薬工業、化学用)、ヘキサフルオロりん酸水溶液 (HPF_6 60 wt% aq.: Aldrich、化学用) の溶液内中和反応によって合成し、エタノール/水溶液中からの再結晶により精製した [41,42]。



この精製された結晶に対して元素分析を行い、得られた CHN の質量パーセント濃度を解析して算出した純度を表 3.1 に示す。CHN の質量パーセント濃度からは不純物として溶媒のエタノール、水が想定され、 PyHBF_4 結晶、 PyHPF_6 結晶それぞれの純度は、99.42 wt%、99.70 wt% と見積もられた。

精製した PyHBF_4 と PyHPF_6 結晶を適当な混合組成比に秤量し、エタノール/水を溶媒として再結晶を行うことにより試料を得た。その際、試料の組成分布を小さくするために、析出量を 10~20 wt% 以下になるように調節した。

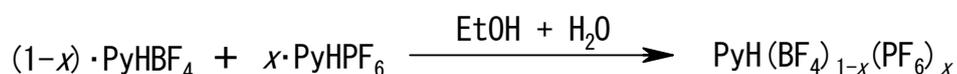


表 3.1 元素分析から得られた PyHBF₄、PyHPF₆ 結晶の CHN 質量パーセント濃度と純度

試料		%C / wt%	%H / wt%	%N / wt%	純度 / wt%
PyHBF ₄	計算値	35.98	3.62	8.39	99.42
	測定値	35.87	3.67	8.42	
PyHPF ₆	計算値	26.68	2.69	6.22	99.70
	測定値	26.60	2.71	6.20	

3.2. PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 結晶の組成

赤外吸収スペクトルにおいて、PyHBF₄結晶中のBF₄⁻イオンは図3.1に示すように1100 cm⁻¹付近に三重伸縮振動モードF₂による強い吸収をもち[54]、PyHPF₆結晶中のPF₆⁻イオンは850 cm⁻¹付近に縮重伸縮振動モードF_{1u}による強い吸収を持つ[55]。この2つの吸収は、その波数が比較的良好に分離しており、互いの吸収の重なりが小さいことから、PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x結晶試料においては、これら2つの吸収の面積強度比に基づいて組成の決定を行った。

赤外分光測定は、日本分光 FT-IR200 により 10 φ の KBr ペレットを用いて行った。測定試料は、透過率が 20 ~ 80 % の範囲内に収まるように、KBr を ~500 mg に対して試料 1~2 mg を混合し、このうち ~60 mg を秤量してペレタイザーでペレット化 (~9000 kgf cm⁻²) することにより調製した。

実験によって測定される透過率 (transmittance, %*T*) および吸光度 (absorbance, *A*) は、それぞれ式 (3.1)、(3.2) に示すように

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \dots \quad (3.1)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cd \quad \dots \quad (3.2)$$

によってあらわされ、ここで、*I* は透過光強度、*I*₀ は入射光強度、 ε は試料のモル吸光係数、*c* は試料のモル濃度、*d* は測定試料の厚さである (Lambert-Beer 則)。PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 結晶において、PyHBF₄ の吸収に基づく吸光度を *A*_B、PyHPF₆ に基づく吸光度を *A*_P、吸収の面積強度比を *P*(*x*) とおくと、混合によって PyHBF₄、PyHPF₆ のモル吸光係数 ε_B 、 ε_P が変化しないと仮定すれば、式 (3.3) に示すように

$$P(x) = \frac{A_P}{A_B + A_P} = \frac{\varepsilon_P c_P d_P}{\varepsilon_B c_B d_B + \varepsilon_P c_P d_P} \quad \dots \quad (3.3)$$

となり、 c_B 、 c_P はそれぞれ PyHBF_4 、 PyHPF_6 のモル濃度である。ここで試料の厚さ d_B 、 d_P は等しく、 $\varepsilon_B/\varepsilon_P$ を r とおくと次の式 (3.4) に示すように

$$P(x) = \frac{\varepsilon_P c_P}{\varepsilon_B c_B + \varepsilon_P c_P} = \frac{\varepsilon_P c x}{\varepsilon_B c(1-x) + \varepsilon_P c x} = \frac{x}{r + (1-r)x} \quad \dots \quad (3.4)$$

となり、吸収の面積強度比 $P(x)$ と組成比 x はパラメーター r によって結ばれる。

本研究ではこの検量線を作成するために、分子スケールでの混合が赤外吸収に影響を与える可能性を考慮して、機械的混合試料と凍結乾燥試料の両方を用いて検討を行った。機械的混合試料は、純物質結晶を所定量はかり取りメノウ乳鉢で粉砕・混合することにより調製した。また凍結乾燥試料は、試料を一旦水に溶解して均一溶液とした後これを凍結させて真空ライン中で乾燥し、得られたすべての結晶をメノウ乳鉢で粉砕することにより調製した。

図 3.2 に、混合組成 $x=0.40$ の機械的混合試料と凍結乾燥試料の赤外吸収スペクトルをあわせて示す。両者の間で、吸収線形、吸収ピークの線幅にほとんど違いは見られなかった。また、図中灰色で示した BF_4^- イオン、 PF_6^- イオンに基づく吸収の面積強度比 $P(0.40)$ も、それぞれ 0.33, 0.36 とほぼ等しい値が算出された。ほかの組成の試料においても同様の結果が得られ、図 3.3 に $P(x)$ の結果を示す。検量線は、機械的混合試料と凍結乾燥試料の両方の結果を用いて、非線形最小二乗法により $r=1.2262$ と見積もることで、次の式 (3.5) の通り

$$P(x) = \frac{x}{1.2262 + 0.2262x} \quad \dots \quad (3.5)$$

と決定し、その結果を図 3.3 中に実線で示す。

図 3.4 に、熱測定および誘電率測定に用いた試料の赤外吸収スペクトルの例を示す。スペクトルから得られた吸収の面積強度比から、検量線を用いて各試料の組成は決定された。試料組成 x をまとめて表 3.2 に示す。

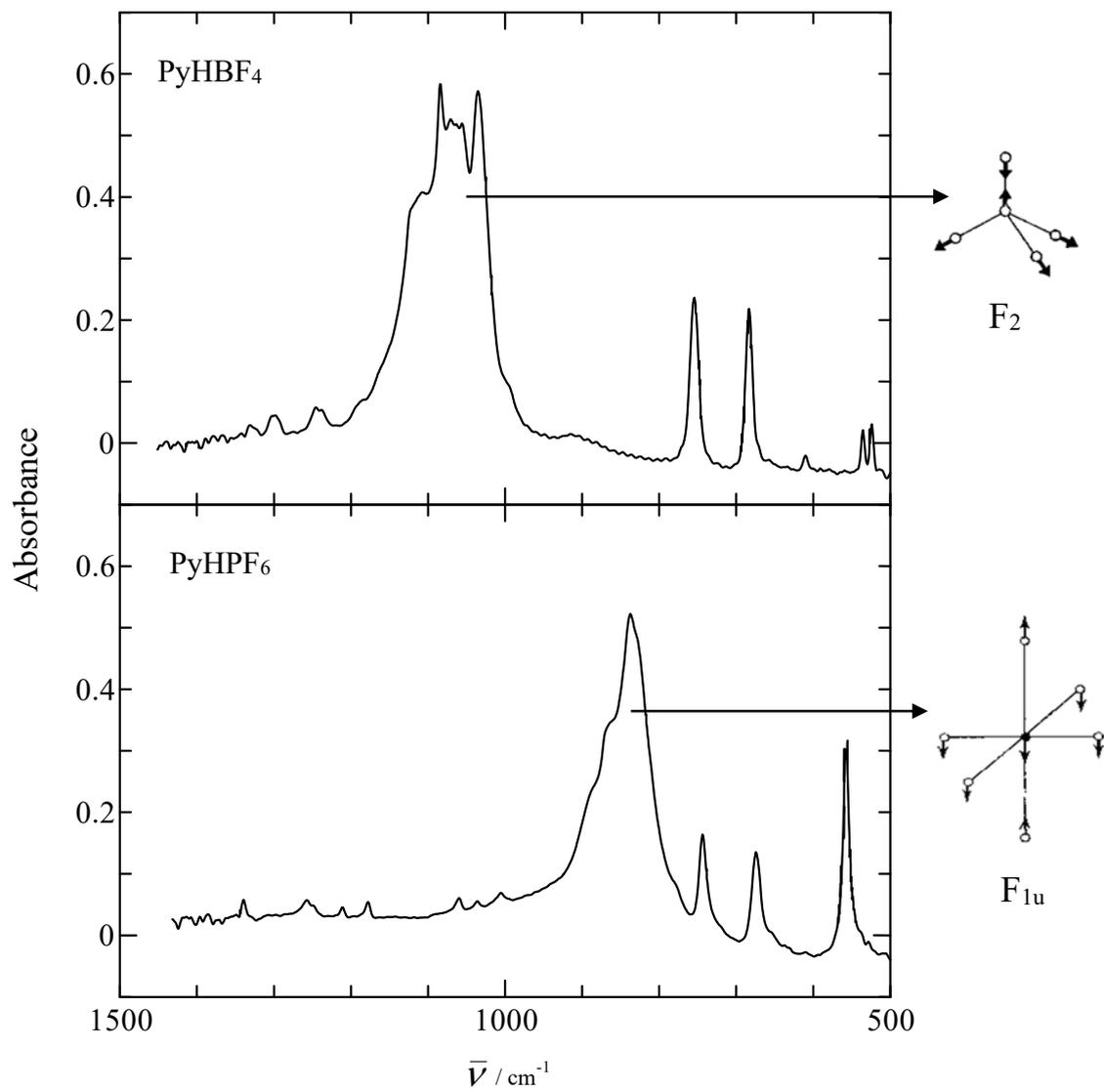


図 3.1 PyHBF₄ および PyHPF₆ 結晶の赤外吸収スペクトルにおける BF₄⁻イオンの F₂ 三重伸縮振動モードと PF₆⁻イオンの F_{1u} 伸縮振動モード [54,55].

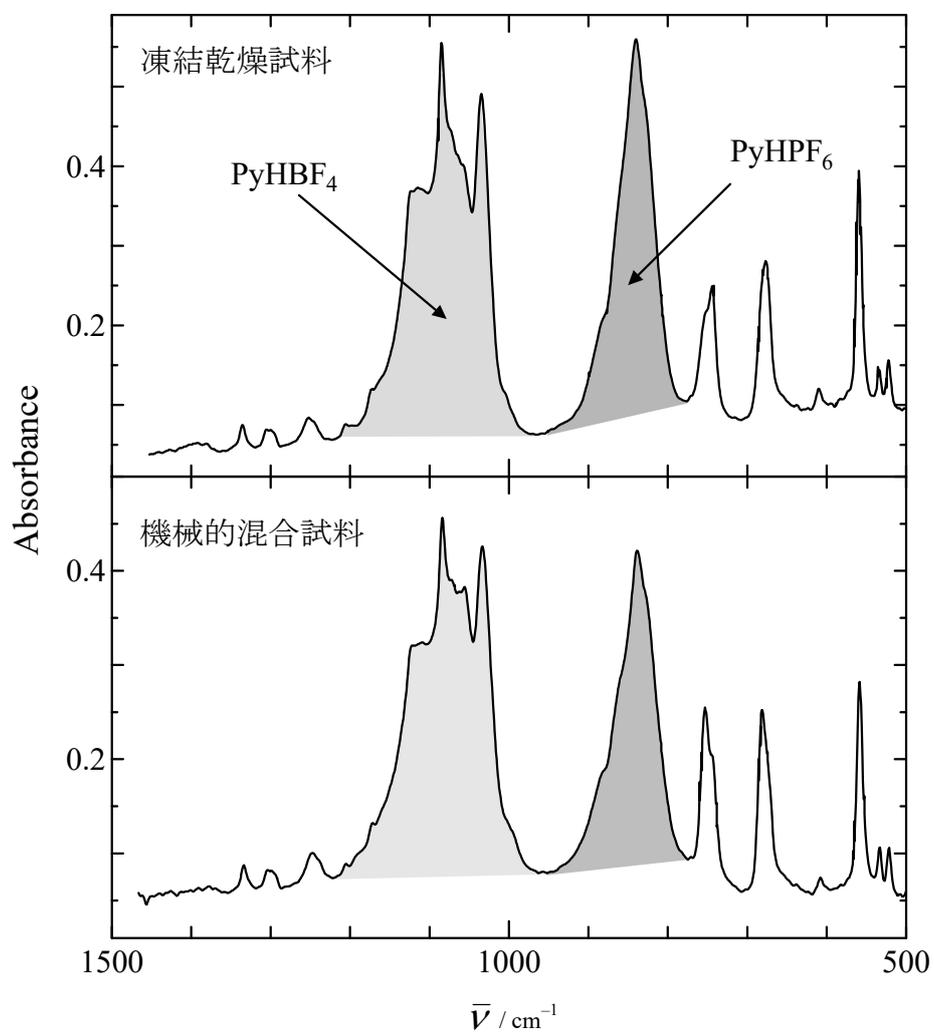


図 3.2 機械的混合および凍結乾燥により調製した $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ ($x = 0.40$) 結晶試料の赤外吸収スペクトル.

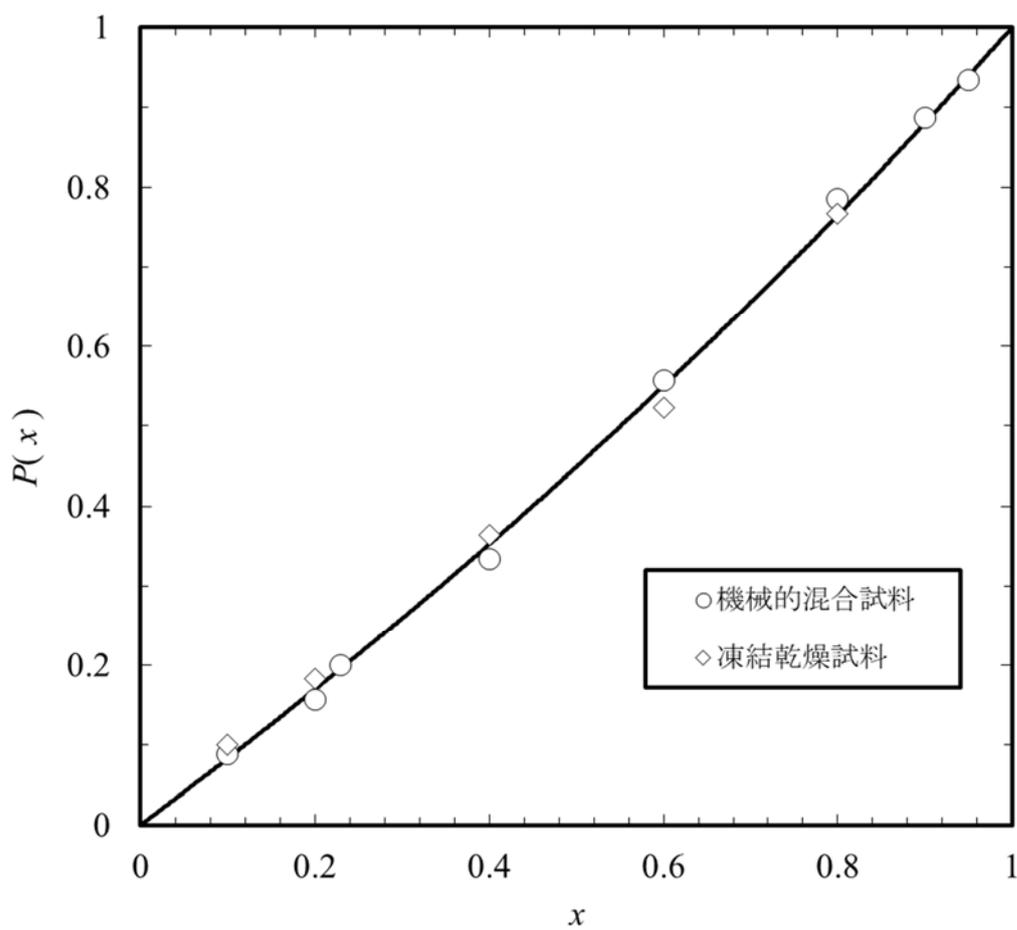


図 3.3 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 結晶試料における赤外吸収の面積強度比 $P(x)$ の混合組成 x 依存性：実線は実験値より見積もられた検量線（式（3.5））。

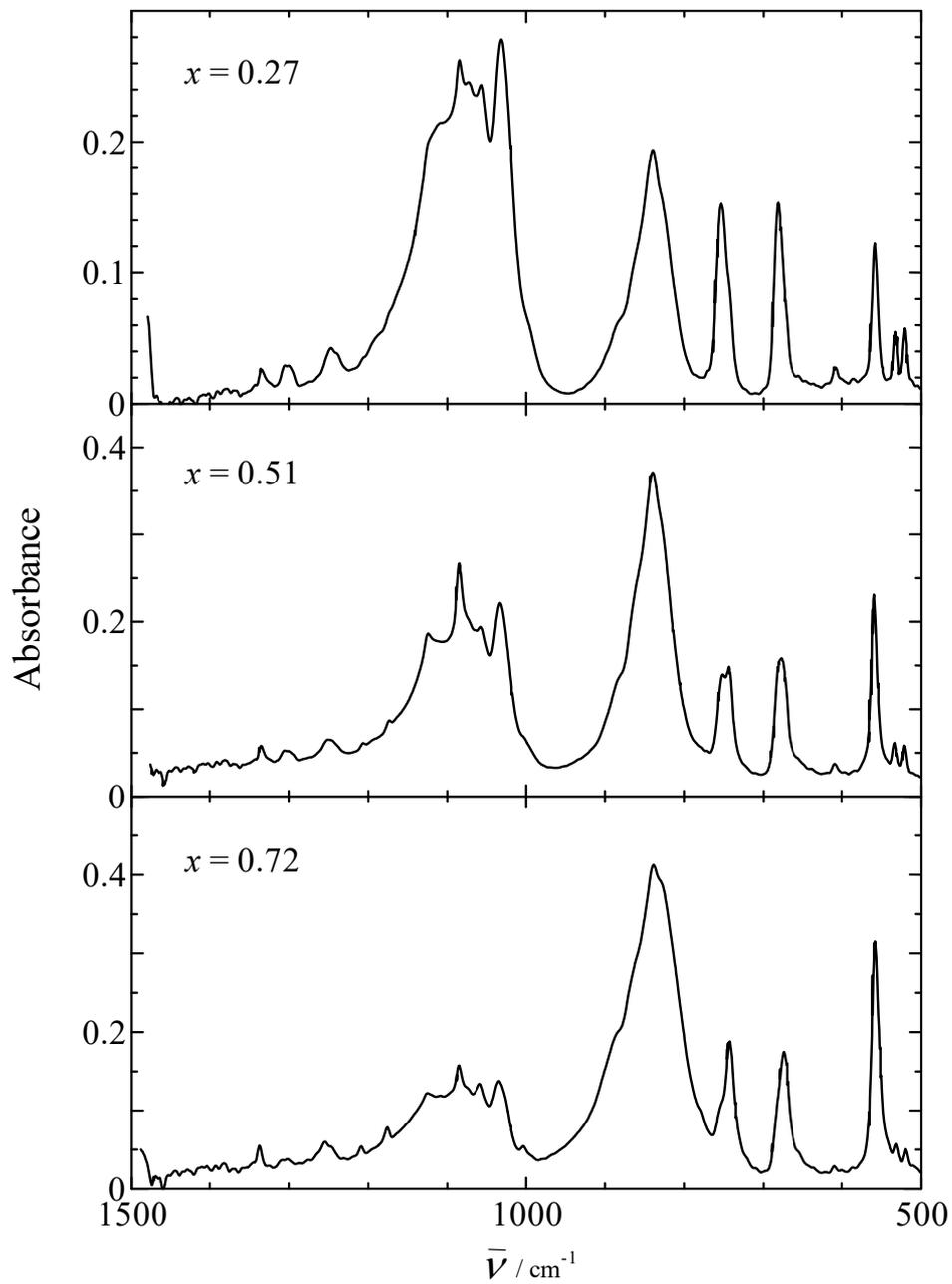


図 3.4 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ ($x = 0.27, 0.51, 0.72$) 結晶試料の赤外吸収スペクトル.

表 3.2 赤外吸収スペクトルから決定された $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 結晶の組成 x

面積強度比 $P(x)$	結晶の組成 x
0.106	0.13
0.156	0.18
0.235	0.27
0.358	0.41
0.397	0.45
0.462	0.51
0.599	0.65
0.678	0.72
0.866	0.89
0.971	0.98

3.3. PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x系における固溶体の形成

図 3.5 に、比較的 PyHBF₄ 組成の大きい PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 結晶の交流誘電率実部 ϵ' の温度依存性を示す。PyHBF₄ ($x = 0$) においては、 238 ± 0.5 K に強誘電-常誘電相転移に基づく誘電的な発散が観測され、205 K 付近にもう一つの相転移に基づく小さな異常が観測された [41]。 $x = 0.18$ の組成試料においては、強誘電-常誘電相転移に基づくものと考えられる大きな誘電異常が観測された。この相転移に基づくものと考えられる誘電異常は、 $x = 0.27$ の組成試料においては、かなり広い温度範囲にわたり、0.1 Hz における ϵ' のピーク温度から 160 ± 0.5 K と決定した。PF₆⁻ 組成 x の増加に伴い誘電異常を示す温度は連続的に低下しており、 $x \geq 0.41$ の組成試料においてはそれが消失した。

一方で図 3.6 に示すように PyHPF₆ ($x = 1$) においては、 216 ± 0.5 K に低温相から高温相への相転移に基づく誘電率の急激な上昇が観測された。PyHPF₆ 結晶におけるこの相転移は、PyH⁺ と PF₆⁻ の構成イオンの配向に関する秩序-無秩序型の相転移である [42]。したがって、相転移温度における誘電率の急激な変化は、低温秩序相における PyHPF₆ の反強誘電性を示していると考えerことは妥当である。 $x = 0.89$ の組成試料においては、同様に PyHPF₆ の反強誘電-常誘電相転移に基づく誘電率の急増を示した。 $x = 0.72$ の組成試料においては、相転移に基づく ϵ' の増加はかなり緩やかに観測され、0.1 Hz において誘電率の温度変化が最大の傾きを示す温度である 161 ± 0.5 K を相転移温度として決定した。PF₆⁻ 組成 x の減少に伴い相転移温度は低下しており、 $x \leq 0.65$ の組成試料においては、相転移に基づく誘電異常は消失した。

$0.41 \leq x \leq 0.65$ の中間組成試料では、もともと PyHBF₄ と PyHPF₆ 結晶において観測された相転移に基づく誘電異常は消失した。しかしながら、これら試料においては 100 K 付近の低温域で誘電分散を示した。この誘電分散は、相転移に基づく誘電異常を持つ $x = 0.18, 0.27, 0.72, 0.89$ 組成の試料においても、観測されている。

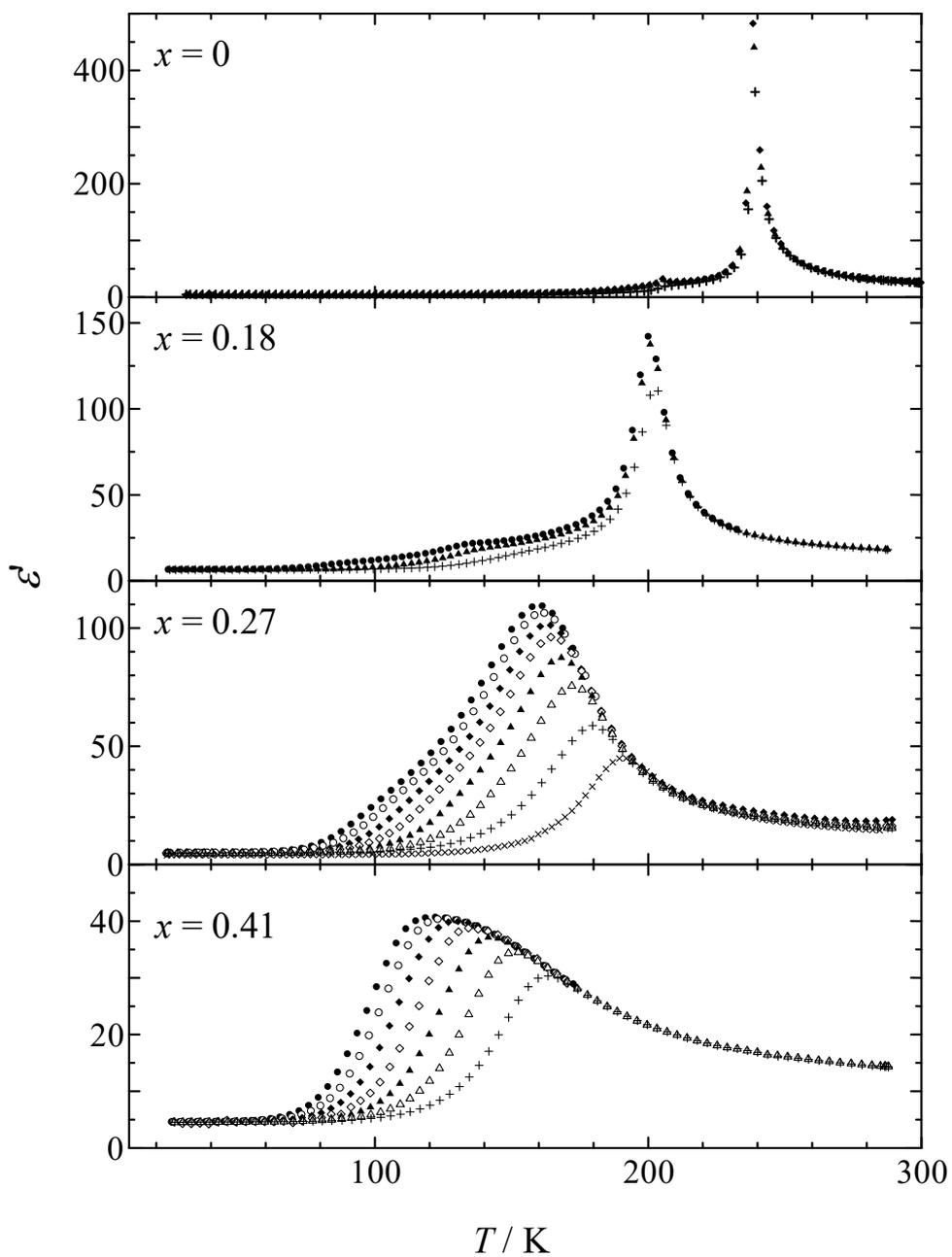


図 3.5 PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x ($x=0, 0.18, 0.27, 0.41$) 結晶の交流誘電率実部 ϵ' の温度依存性 : ●, 0.1 Hz; ○, 1 Hz; ◆, 10 Hz; ◇, 100 Hz; ▲, 1 kHz; △, 10 kHz; +, 100 kHz; ×, 1 MHz.

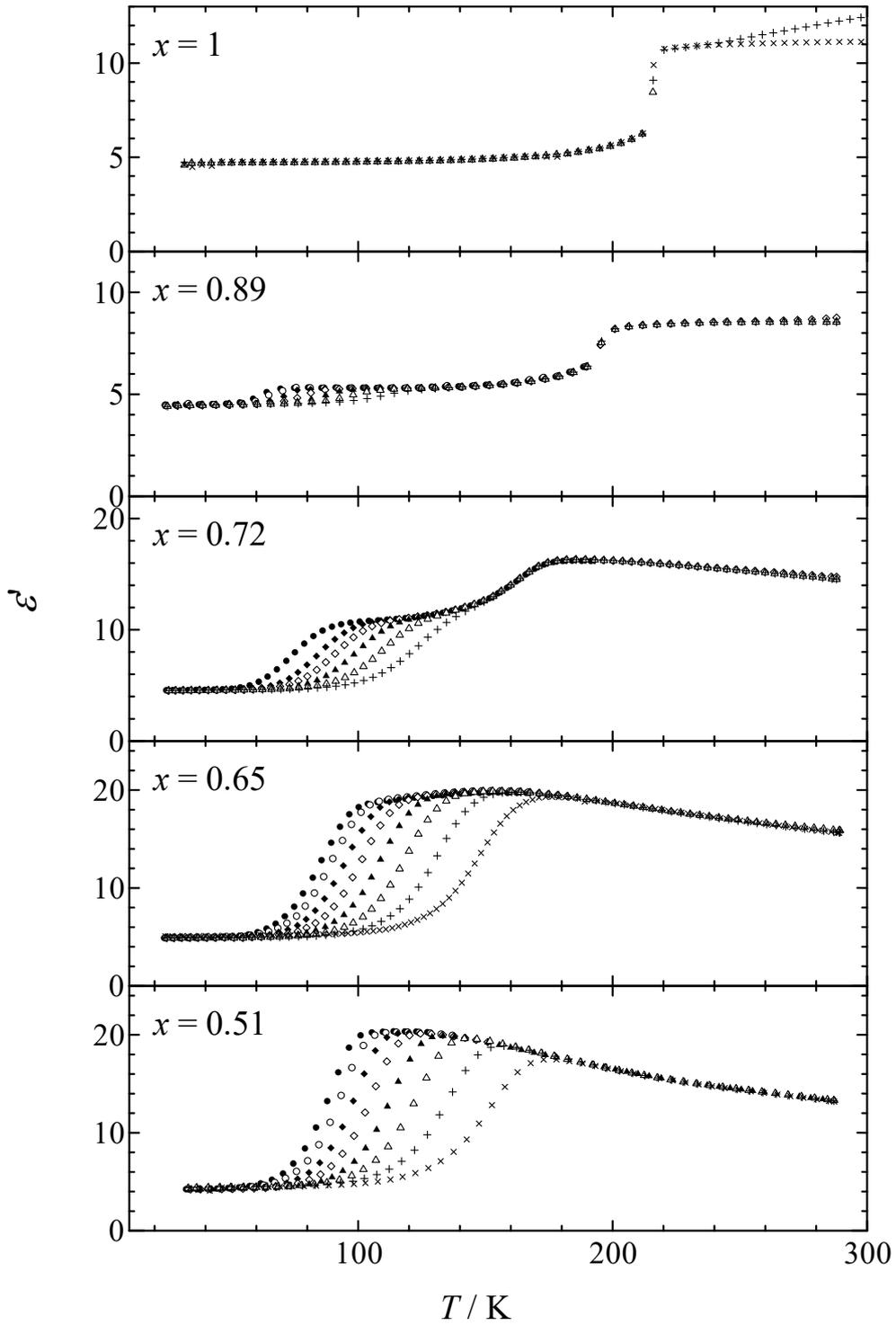


図 3.6 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ ($x = 0.51, 0.65, 0.72, 0.89, 1$) 結晶の交流誘電率実部 ϵ' の温度依存性 : ●, 0.1 Hz; ○, 1 Hz; ◆, 10 Hz; ◇, 100 Hz; ▲, 1 kHz; △, 10 kHz; +, 100 kHz; ×, 1 MHz.

図 3.7 に、IR 測定および誘電率測定から決定した $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 結晶試料における相転移温度の組成依存性を示す。 $x = 0$ の PyHBF_4 結晶から PF_6^- 組成 x が増加するにつれて相転移温度は連続的に低下し、 $x \geq 0.41$ の試料においては相転移が観測されなかった。また、 $x = 1$ の PyHPF_6 結晶から PF_6^- 組成 x が減少するにつれて相転移温度は連続的に低下し、 $x \leq 0.65$ の試料においては相転移が観測されなかった。さらに、強誘電性を示す組成領域の試料における、相転移に基づく誘電異常の強度の減少と温度範囲の広幅化、また反強誘電性を示す組成領域の試料における、相転移に基づく誘電率の増加の温度範囲の広幅化が観測された。すなわち、組成全体の誘電率の温度依存性が組成に応じた連続的な変化を示すことが明らかとなった。

図 3.8 に PyHBF_4 、 PyHPF_6 、そして $x = 0.51$ 試料の粉末 XRD パターンを示す。 $x = 0.51$ 試料の回折ピークは、 PyHBF_4 、 PyHPF_6 のそれぞれの各回折面に対応するピークの間値を示し、また特異なピーク形状は観測されなかった。

PyHBF_4 と PyHPF_6 結晶を混合して再結晶により得られた試料において、組成に応じた連続的な誘電率の変化を示したことは、 BF_4^- と PF_6^- イオンが互いに置換して結晶中に均一に分布し、 PyH^+ イオンを含めたイオン間の長距離相互作用を分断したことによるものとして説明され、中間組成領域では長距離相互作用は存在せず、相転移は消失したものと考えられる。またそのことに加え、 PyHBF_4 、 PyHPF_6 結晶および組成 $x = 0.51$ の結晶の粉末 XRD パターンにおいては、各回折面のピークが分裂することなくシフトしていることから、組成に応じて格子定数が増加していることを示しており、結晶内に PyHBF_4 と PyHPF_6 が独立して存在する領域が混在するのではなく、 BF_4^- と PF_6^- イオンが均一に分布していることを示している。したがって、ここで観測された組成 x に依存する誘電率の温度依存性の連続した変化と、結晶内において独立な PyHBF_4 と PyHPF_6 の存在がないと考えられることから、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 系は $0 < x < 1$ の全組成領域で固溶体を形成することが結論される。

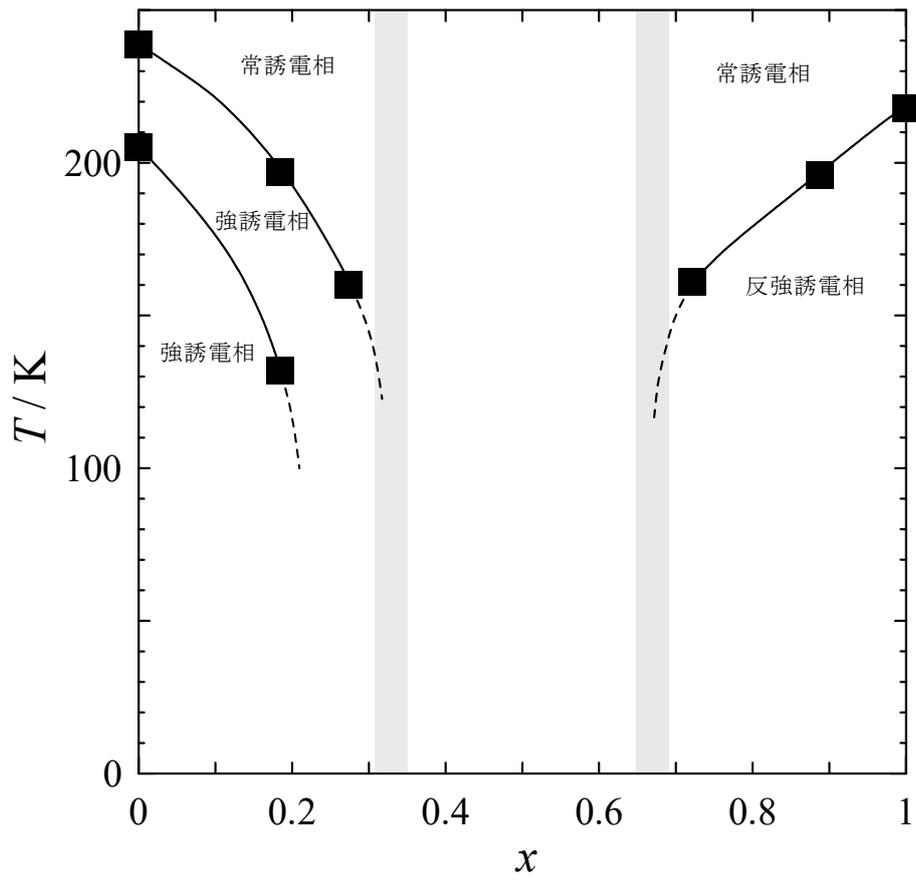


図 3.7 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 結晶試料における相転移温度の組成 x 依存性.

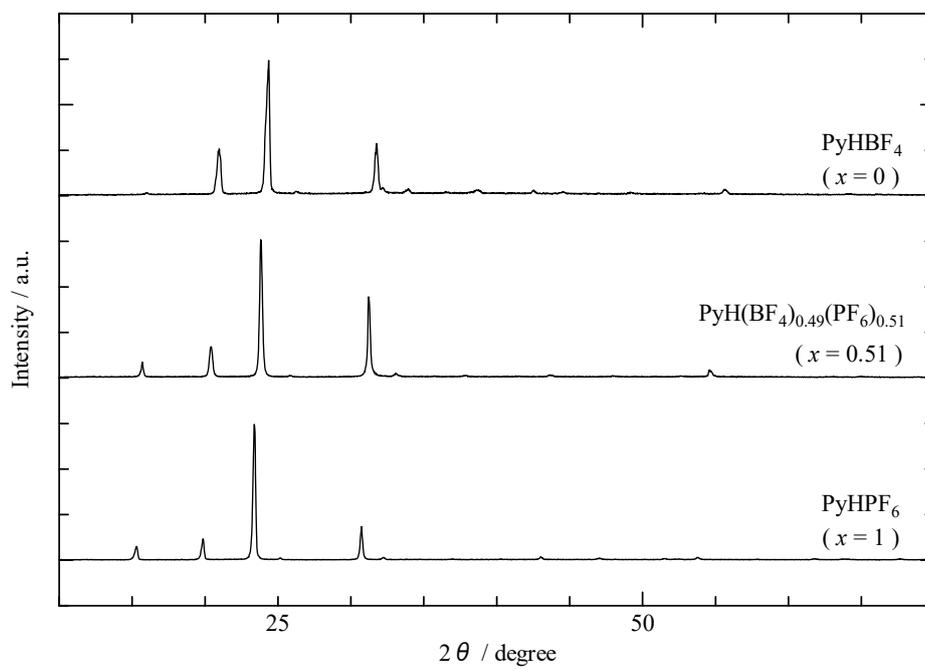


図 3.8 PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 結晶試料 ($x = 0, 0.51, 1$) の粉末 XRD パターン.

3.4. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体におけるダイポールガラス状態の発現

固溶体を形成することが明らかとなった $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 結晶の誘電率実部 ϵ' の観測により、 PF_6^- 組成 $0.41 \leq x \leq 0.65$ の中間組成領域の試料においては、 PyHBF_4 と PyHPF_6 のいずれの相転移に基づく誘電異常も観測されず、誘電緩和現象を示した。ここで観測された誘電緩和現象は、その温度および周波数依存性において、ダイポールガラスの典型物質である RADP 固溶体において観測されている誘電緩和現象と非常によく似た性質を示している（§ 3.3 および文献 [30–37] 参照）。RADP 固溶体系においては、RDP と ADP は低温秩序相においてそれぞれ強誘電性および反強誘電性を示し、中間組成領域で発現するダイポールガラス状態は、強誘電相互作用と反強誘電相互作用が互いに拮抗することによってもたらされるものと考えられている。 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体系においても、RADP 固溶体系における RDP と ADP の場合と同様に、 PyHBF_4 は強誘電性を持ち PyHPF_6 は反強誘電性をもつ。したがって、この系においても強誘電的および反強誘電的な 2 つのダイポール相互作用は拮抗し、相転移が消失して誘電緩和現象のみが観測された $0.41 \leq x \leq 0.65$ の組成領域にある $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体試料においては、低温でダイポールガラス状態が発現しているものと考えられる。

4. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体におけるダイポールガラス状態の熱および誘電的特性化

【概要】

前章に示した通り、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 系は全組成領域において固溶体を形成すること、また、本固溶体においては、中間組成領域において強誘電-常誘電あるいは反強誘電-常誘電相転移が消失し、低温でダイポールガラス状態が実現していることが明らかとなった。

本章においては、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体におけるダイポールガラス状態の熱および誘電的特性化を目的として、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体試料の精密熱測定ならびに複素誘電率の虚部を指標とした交流誘電率の測定を行い、ダイポールガラス状態に関する検討を進めた。

4.1. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体における精密熱測定とガラス転移の観測

本研究で精密熱測定を行った $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体の $x = 0.13, 0.18, 0.51, 0.89, 0.98$ 試料について、測定に用いた試料量を表 4.1 に示し、得られた熱容量曲線を PyHBF_4 ($x=0$) [41] および PyHPF_6 ($x=1$) [42] の熱容量曲線とあわせて図 4.1 に示す。また、固溶体試料の熱容量の値を表 4.2 ~ 4.6 にまとめた。

PyHBF_4 組成が比較的高い $x = 0.13, 0.18$ 試料においては、 PyHBF_4 の熱的性質を強く反映して、 PyHBF_4 の 2 つの相転移 ($T_{\text{trs}} = 205.2, 238.9 \text{ K}$) [41] に対応する転移が観測された。これらの固溶体試料では、2 つの相転移のいずれにおいても相転移温度領域で自発的吸熱効果が観測され、潜熱の存在が示されたことから、これらの相転移が一次転移であることが明らかとなった。これらの相転移は、 PyHBF_4 の場合と同様に、構成イオンである PyH^+ 、 BF_4^- 、および PF_6^- の配向に関する秩序-無秩序型の転移として理解され、低温秩序相においては、 PyH^+ の配向の秩序化によって強誘電領域が形成されているものと考えられる。相転移温度は、熱容量のピーク温度から、 $x = 0.13$ 試料については $166.8 \pm 0.1 \text{ K}$ および $216.1 \pm 0.1 \text{ K}$ 、 $x = 0.18$ 試料については $131.8 \pm 0.1 \text{ K}$ および $196.9 \pm 0.1 \text{ K}$ と決定された。これら試料においては、 PyHPF_6 組成 x が増大して中間組成に近づくにつれて相転移温度は低下し、相転移にともなう熱容量異常が小さくなっている。

PyHPF_6 組成が比較的高い $x = 0.89, 0.98$ 試料においては、 PyHPF_6 結晶の熱的性質が反映され、 PyHPF_6 の相転移 ($T_{\text{trs}} = 217.83 \text{ K}$) [42] に対応する転移が観測された。これらの相転移においても、相転移温度領域に自発的吸熱効果が観測され、一次転移であることが明らかとなった。この相転移も構成イオンの配向に関する秩序-無秩序型の転移として理解され、低温秩序相においては、 PyHPF_6 の場合と同様に PyH^+ の配向の秩序化によって反強誘電領域が形成されているものと考えられる。相転移温度は、熱容量のピーク温度から、 $x = 0.89, 0.98$ 試料それぞれについて、 $196.2 \pm 0.1 \text{ K}$ 、 $212.4 \pm 0.1 \text{ K}$ と決定された。これら試料においても、

PyHPF₆組成 x が減少して中間組成に近づくにつれて相転移温度は低下し、相転移にともなう熱容量異常が小さくなっている。

一方、上記の固溶体試料とは異なり、中間組成の $x=0.51$ 試料においては、全測定温度領域（13 ~ 282 K）に顕著な熱容量異常は観測されず、PyHBF₄ および PyHPF₆ の秩序-無秩序相転移に起因する転移は消失した。しかし、この試料の精密熱測定においては、40 ~ 90 K の低温域での熱容量測定時に、試料からの自発的発熱、吸熱による熱測定試料容器の異常な温度ドリフトが観測された。図 4.2 に、30 ~ 100 K における熱測定試料容器の自発的溫度ドリフト速度の溫度依存性を示す。図中の黒丸は、上記の溫度領域を約 4 K min^{-1} の速度で冷却した急冷試料、白丸は約 50 mK min^{-1} の速度で冷却した徐冷試料の結果を表す。急冷試料においては、約 40 K から始まり 62 K にピークをもつ発熱効果と、それに引き続く約 80 K からの小さな吸熱効果が観測された。一方、徐冷試料においては、約 42 K から始まり 70 K 付近にピークをもち、約 90 K で終了する吸熱効果が観測された。

この $x = 0.51$ 試料において観測された冷却速度に応じたエンタルピー緩和に基づく系統的な自発的発熱・吸熱効果の溫度依存性は、ガラス転移の特徴的性質であり [48,51,52]、この溫度領域にガラス転移が存在することを示している。一般にガラス転移溫度は、転移に関するダイナミクスの緩和時間が 10^3 s となる溫度と定義される。また經驗的に、ガラス転移溫度領域を 10 mK min^{-1} 程度の速度で冷却された徐冷試料において吸熱効果が最大となる溫度、あるいは $1 \sim 10 \text{ K min}^{-1}$ 程度の速度で冷却された急冷試料において、エンタルピー緩和が発熱から吸熱へと變化する溫度で、緩和時間が 10^3 s となることが知られている [45,50,53]。この經驗則に基づいて、自発的溫度ドリフト速度の溫度依存性（図 4.2）より $x = 0.51$ 試料のガラス転移溫度 T_g は $75 \pm 6 \text{ K}$ と決定された。

図 4.3 (a) には、 $x = 0.51$ 試料の熱容量と、PyHBF₄ および PyHPF₆ に対してそれぞれ見積もられている熱容量正常部分 [41,42] を組成比にあわせて加えることにより見積もったベースラインを示し、図 4.3 (b) にこのベースラインを差し引いて得られた過剰熱容量を示す。図中の低温側および高温側から内挿し

た破線は、それぞれ、試料を構成するイオンの再配向運動が凍結している状態、および再配向運動が熱的に平衡にある状態の過剰熱容量の見積りを表し、この2つの破線の差から、ガラス転移における熱容量の飛び $\Delta C_{p,m}$ は $0.91 \pm 0.19 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と見積もられた。

$x = 0.18$ および 0.89 試料においても、相転移とは別に $30 \sim 80 \text{ K}$ の温度域に小さな熱異常が観測された。図 4.4 (a) および (b) にそれぞれ、 $x = 0.18$ および 0.89 試料の熱容量測定時に観測された $30 \sim 100 \text{ K}$ における熱測定試料容器の自発的温度ドリフト速度の温度依存性を示す。いずれの試料においても、 $x = 0.51$ 試料の場合と同様に、試料の冷却速度に依存した系統的な自発的発熱・吸熱効果が観測され、これら試料においてもガラス転移の存在が明らかとなった。ガラス転移温度 T_g は、自発的温度ドリフト速度の温度依存性より、 $x = 0.18$ および 0.89 試料についてそれぞれ $69 \pm 4 \text{ K}$ 、 $52 \pm 2 \text{ K}$ と決定された。また、 $x = 0.51$ 試料の場合と同様にして見積もられた過剰熱容量の温度依存性 (図 4.5 (a)、(b)) より、ガラス転移における熱容量の飛び $\Delta C_{p,m}$ は、 $x = 0.18$ および 0.89 試料について、それぞれ $0.43 \pm 0.17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $0.26 \pm 0.15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と見積もられた。

表 4.1 精密熱測定に使用した $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体の試料量

組成 x	試料量 / g	物質質量 / mol
0.13	7.8708	0.045161
0.18	8.7468	0.049238
0.51	12.3386	0.062724
0.89	6.7807	0.031026
0.98	8.9762	0.040128

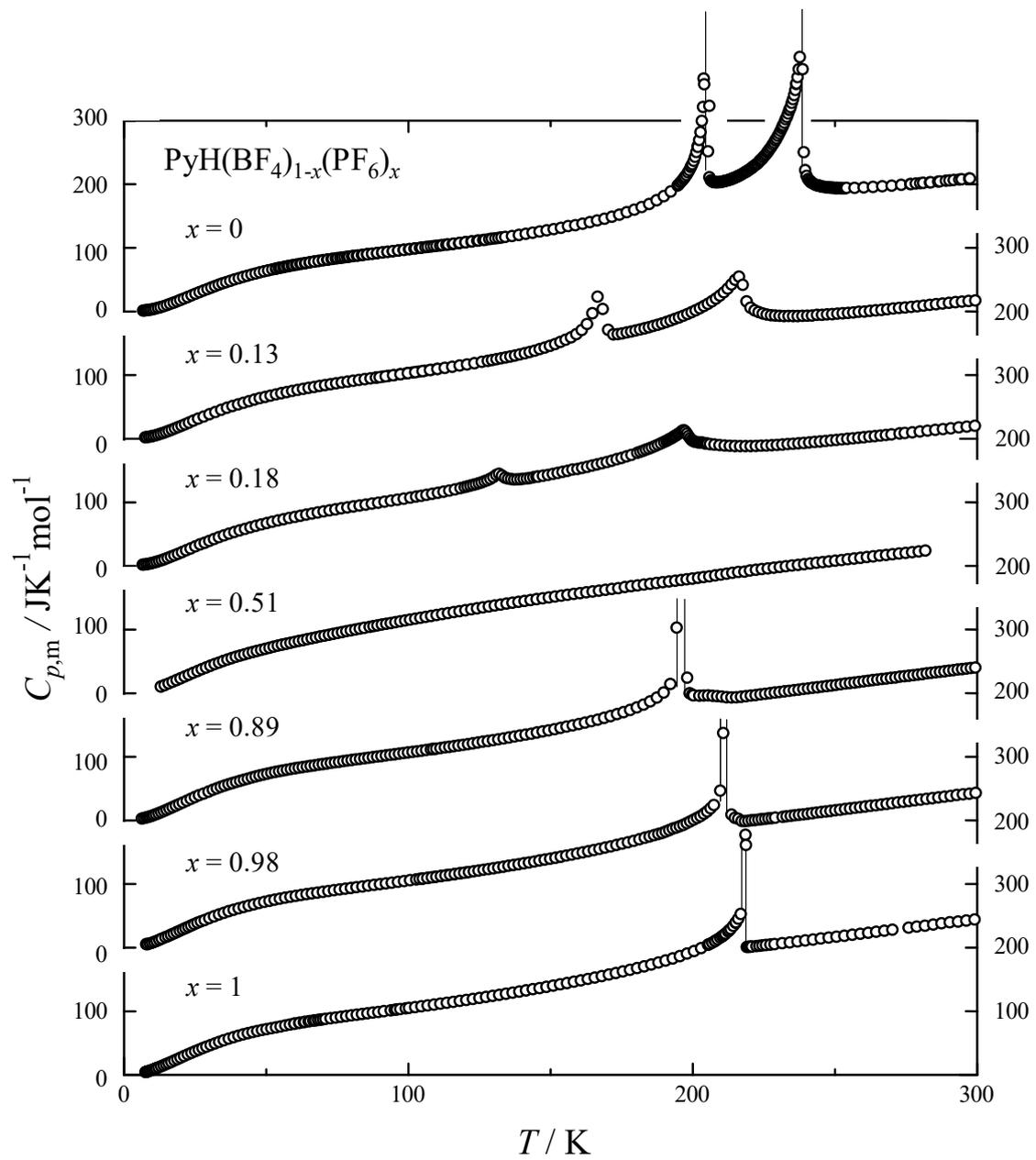


図 4.1 PyHBF₄ ($x = 0$) [41]、PyHPF₆ ($x = 1$) [42] と PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 固溶体の熱容量.

表 4.2 PyH(BF₄)_{0.87}(PF₆)_{0.13} 固溶体の熱容量 ; $R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$
7.64	0.1726	88.79	11.46	170.44	20.51	245.61	23.32
8.21	0.2157	88.94	11.49	172.22	19.65	247.39	23.42
9.01	0.2863	90.07	11.55	173.77	19.69	249.20	23.47
9.76	0.3637	91.01	11.64	175.35	19.83	251.02	23.56
10.52	0.4556	92.18	11.71	176.93	20.02	252.87	23.62
11.34	0.5710	93.10	11.79	178.51	20.20	254.75	23.70
12.19	0.7035	94.79	11.91	180.08	20.37	256.65	23.80
13.09	0.8534	95.21	11.95	181.64	20.56	258.56	23.91
14.00	1.016	97.33	12.10	183.20	20.79	260.51	23.96
14.94	1.197	97.40	12.11	184.74	20.99	262.47	24.07
15.94	1.400	99.47	12.27	186.28	21.22	264.48	24.18
17.00	1.622	100.00	12.30	187.81	21.46	266.51	24.27
18.10	1.860	101.62	12.43	189.34	21.71	268.56	24.39
19.25	2.113	102.60	12.50	190.85	21.98	270.63	24.53
20.43	2.375	103.79	12.60	192.36	22.26	272.73	24.64
21.67	2.651	105.19	12.70	193.86	22.55	274.85	24.72
23.02	2.966	105.97	12.77	195.34	22.85	276.98	24.84
24.53	3.325	107.79	12.90	196.82	23.15	279.14	24.96
26.26	3.720	108.17	12.94	198.29	23.48	281.33	25.09
28.19	4.100	110.38	13.10	199.76	23.83	283.53	25.22
30.25	4.543	112.98	13.31	201.21	24.20	285.75	25.35
32.33	4.975	115.58	13.52	202.65	24.58	287.99	25.47
34.37	5.379	118.18	13.75	204.08	24.99	290.25	25.59
36.37	5.758	120.78	13.96	205.50	25.42	292.54	25.72
38.34	6.097	123.39	14.19	206.91	25.90	294.84	25.83
40.30	6.413	126.01	14.45	208.31	26.40	297.16	25.95
42.23	6.717	128.08	14.64	209.70	26.97	299.50	26.06
44.14	7.025	129.62	14.79	211.08	27.58		
46.03	7.314	131.18	14.94	212.44	28.28		
47.92	7.596	132.78	15.11	213.78	29.08		
49.81	7.816	134.39	15.29	215.11	29.93		
51.71	8.065	136.03	15.47	216.42	30.57		
53.61	8.301	137.70	15.66	217.74	29.00		
55.51	8.524	139.38	15.87	219.11	25.87		
57.41	8.737	141.09	16.08	220.51	24.69		
59.32	8.946	142.83	16.31	221.93	24.18		
61.23	9.145	144.58	16.56	223.35	23.88		
63.14	9.339	146.35	16.85	224.77	23.60		
65.06	9.525	148.15	17.15	226.21	23.39		
66.99	9.706	149.96	17.47	227.68	23.26		
68.93	9.885	151.78	17.81	229.18	23.20		
70.88	10.06	153.63	18.21	230.70	23.14		
72.84	10.23	155.48	18.65	232.26	23.09		
74.81	10.40	157.35	19.08	233.84	23.12		
76.78	10.56	159.24	19.70	235.44	23.10		
78.78	10.72	161.12	20.47	237.08	23.10		
80.78	10.88	163.01	21.62	238.73	23.15		
82.80	11.03	164.87	23.63	240.42	23.18		
84.83	11.18	166.68	26.76	242.12	23.21		
86.88	11.33	168.50	24.45	243.86	23.33		

表 4.3 PyH(BF₄)_{0.82}(PF₆)_{0.18} 固溶体の熱容量 ; $R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$
6.72	0.1465	87.36	11.69	161.33	18.45	209.59	22.76
7.28	0.1840	89.57	11.87	163.06	18.66	211.39	22.68
8.06	0.2463	91.79	12.06	164.79	18.89	213.20	22.64
8.78	0.3151	94.03	12.24	166.52	19.11	215.01	22.58
9.45	0.3887	96.28	12.43	168.25	19.34	216.84	22.57
10.10	0.4676	98.56	12.62	169.97	19.57	218.67	22.56
10.80	0.5654	100.85	12.82	171.70	19.81	220.51	22.58
11.63	0.6951	102.90	13.02	173.43	20.08	222.36	22.61
12.54	0.8469	104.64	13.17	175.15	20.34	224.21	22.64
13.48	1.015	106.53	13.35	176.88	20.62	226.07	22.69
14.46	1.203	108.56	13.55	178.60	20.91	227.93	22.73
15.54	1.421	110.57	13.74	180.63	21.29	229.80	22.79
16.70	1.666	112.57	13.95	181.72	21.50	231.68	22.86
17.90	1.927	114.56	14.16	182.71	21.69	233.56	22.96
19.19	2.216	116.54	14.39	183.72	21.91	235.44	23.01
20.58	2.528	118.50	14.65	184.74	22.10	237.33	23.09
22.04	2.859	119.97	14.82	185.78	22.32	239.22	23.17
23.60	3.222	120.95	14.96	186.83	22.55	241.12	23.26
25.26	3.618	121.94	15.10	187.90	22.81	243.02	23.36
26.93	3.983	122.93	15.24	188.98	23.08	244.92	23.44
28.57	4.298	123.92	15.38	190.07	23.36	246.83	23.54
30.18	4.651	124.93	15.54	190.90	23.54	248.75	23.63
31.83	4.993	125.94	15.72	191.47	23.72	250.66	23.73
33.55	5.341	126.95	15.92	192.03	23.90	252.59	23.85
35.32	5.684	127.97	16.13	192.59	24.03	254.51	23.94
37.14	6.014	128.99	16.39	193.15	24.22	256.44	24.04
38.98	6.327	130.01	16.71	193.71	24.43	258.38	24.14
40.85	6.628	131.03	17.12	194.27	24.57	260.31	24.25
42.73	6.922	132.06	17.36	194.82	24.80	262.26	24.36
44.63	7.213	133.09	16.98	195.37	24.97	264.20	24.46
46.54	7.494	134.14	16.61	195.92	25.20	266.15	24.57
48.47	7.759	135.21	16.42	196.47	25.46	268.11	24.67
50.40	8.018	136.29	16.34	197.01	25.58	270.07	24.79
52.35	8.270	137.38	16.28	197.56	25.34	272.90	24.95
54.30	8.512	138.48	16.29	198.10	24.94	274.74	25.03
56.27	8.748	139.60	16.33	198.66	24.47	277.37	25.18
58.25	8.974	140.72	16.41	199.21	24.06	280.03	25.32
60.24	9.195	141.84	16.47	199.77	23.73	282.72	25.48
62.24	9.410	142.98	16.55	200.33	23.52	285.43	25.63
64.25	9.621	144.12	16.66	200.89	23.40	288.17	25.79
66.28	9.828	145.26	16.78	201.45	23.35	290.93	25.93
68.31	10.03	145.77	16.81	202.02	23.28	293.71	26.11
70.37	10.23	147.50	16.96	202.58	23.27	296.52	26.24
72.43	10.42	149.23	17.13	203.14	23.22	299.36	26.40
74.52	10.61	150.96	17.30	203.70	23.21		
76.62	10.80	152.69	17.49	204.27	23.12		
78.73	10.98	154.42	17.70	204.83	23.05		
80.86	11.16	156.15	17.90	205.39	23.04		
83.01	11.34	157.87	18.16	206.24	22.95		
85.18	11.51	159.60	18.24	207.80	22.86		

表 4.4 PyH(BF₄)_{0.49}(PF₆)_{0.51} 固溶体の熱容量 ; $R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$
13.13	1.172	87.89	12.59	189.63	20.89
14.49	1.454	89.33	12.73	191.82	21.03
15.86	1.754	90.84	12.88	194.00	21.17
17.25	2.067	92.39	13.03	196.07	21.31
18.65	2.392	93.99	13.18	198.04	21.44
20.07	2.727	95.63	13.34	200.02	21.58
21.52	3.068	97.31	13.50	202.01	21.71
22.99	3.414	99.03	13.66	204.01	21.86
24.49	3.763	100.79	13.82	206.02	22.01
26.00	4.110	102.58	13.99	208.03	22.17
27.52	4.451	104.42	14.16	210.06	22.34
29.04	4.784	106.28	14.34	212.09	22.51
30.56	5.106	108.19	14.51	214.13	22.67
32.07	5.415	110.13	14.69	216.18	22.82
33.57	5.713	112.10	14.87	218.35	22.89
35.07	6.001	114.11	15.05	220.30	23.11
36.56	6.277	116.13	15.23	222.38	23.24
38.05	6.542	118.17	15.42	224.47	23.38
39.53	6.794	120.21	15.59	226.56	23.50
41.01	7.035	122.25	15.78	228.67	23.63
42.49	7.263	124.31	15.95	230.79	23.77
43.96	7.484	126.37	16.13	232.91	23.92
45.43	7.695	128.43	16.31	235.04	24.04
46.90	7.903	130.51	16.49	237.19	24.16
48.37	8.107	132.59	16.66	239.34	24.29
49.84	8.311	134.69	16.84	241.50	24.42
51.31	8.513	136.79	17.01	243.67	24.56
52.78	8.707	138.90	17.18	245.85	24.70
54.25	8.904	141.02	17.35	248.04	24.82
55.73	9.090	143.14	17.52	250.24	24.95
57.20	9.261	145.28	17.69	252.45	25.09
58.69	9.436	147.43	17.86	254.67	25.22
60.17	9.608	149.59	18.02	256.90	25.36
61.66	9.778	151.75	18.19	259.13	25.50
63.15	9.947	153.93	18.35	261.37	25.64
64.65	10.12	156.12	18.51	263.63	25.78
66.15	10.30	158.31	18.67	265.89	25.92
67.66	10.47	160.52	18.82	268.16	26.05
69.17	10.64	162.74	18.98	270.44	26.19
70.69	10.80	164.97	19.14	272.73	26.30
72.22	10.96	167.21	19.29	275.03	26.43
73.75	11.13	169.46	19.45	277.33	26.56
75.29	11.29	171.72	19.60	279.65	26.71
76.83	11.46	173.99	19.76	281.97	26.88
78.39	11.63	176.26	19.98		
79.95	11.79	178.51	20.14		
81.51	11.95	180.76	20.29		
83.09	12.12	182.99	20.44		
84.67	12.28	185.21	20.60		
86.54	12.46	187.42	20.74		

表 4.5 PyH(BF₄)_{0.11}(PF₆)_{0.89} 固溶体の熱容量 ; $R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$
6.42	0.2761	68.66	10.46	147.43	16.74	242.35	25.00
7.19	0.3654	70.08	10.56	149.49	16.95	243.99	25.10
7.97	0.4700	71.51	10.68	151.57	17.17	245.63	25.20
8.65	0.5715	72.95	10.79	153.68	17.40	247.27	25.31
9.28	0.6726	74.39	10.90	155.80	17.65	248.91	25.43
9.95	0.7893	75.84	11.02	157.95	17.89	250.54	25.53
10.64	0.9168	77.29	11.13	160.12	18.14	252.17	25.66
11.42	1.079	78.75	11.24	162.31	18.41	253.79	25.79
12.33	1.273	80.22	11.35	164.52	18.68	255.41	25.88
13.25	1.476	81.70	11.45	166.75	18.98	257.03	25.98
14.20	1.690	83.18	11.55	169.00	19.31	258.64	26.10
15.18	1.920	84.68	11.66	171.26	19.64	260.26	26.20
16.20	2.167	86.18	11.77	173.54	20.01	261.86	26.32
17.28	2.429	87.69	11.88	175.84	20.39	263.47	26.45
18.39	2.703	89.20	11.99	178.16	20.80	265.07	26.54
19.57	2.990	90.73	12.09	180.49	21.28	266.67	26.65
20.86	3.304	92.26	12.19	182.84	21.81	268.26	26.74
22.25	3.638	93.80	12.30	185.19	22.41	269.85	26.86
23.67	3.987	95.35	12.42	187.55	23.14	271.44	26.95
25.08	4.341	96.91	12.53	189.92	24.09	273.02	27.12
26.53	4.681	98.48	12.64	192.27	25.70	274.60	27.18
28.19	4.993	100.05	12.77	194.50	36.36	276.18	27.27
29.89	5.367	101.64	12.89	198.21	26.90	277.76	27.38
31.43	5.707	103.23	12.99	199.06	23.96	279.33	27.48
32.84	5.992	104.83	13.11	199.92	23.69	280.90	27.58
34.19	6.256	106.45	13.23	200.40	23.57	282.47	27.72
35.55	6.509	108.07	13.35	202.50	23.50	284.03	27.81
36.91	6.749	108.93	13.41	204.01	23.53	285.59	27.92
38.28	6.973	109.24	13.42	205.56	23.55	287.15	28.01
39.64	7.188	109.97	13.49	207.14	23.46	288.70	28.11
41.01	7.398	111.48	13.60	208.74	23.42	290.25	28.22
42.38	7.600	113.01	13.72	210.38	23.34	291.80	28.31
43.75	7.809	114.58	13.83	212.05	23.21	293.35	28.45
45.11	8.018	116.17	13.96	213.75	23.18	294.89	28.52
46.48	8.223	117.80	14.07	215.47	23.20	296.43	28.63
47.85	8.415	119.45	14.21	217.18	23.29	297.96	28.73
49.22	8.587	121.13	14.35	218.89	23.40	299.50	28.82
50.58	8.760	122.84	14.49	220.59	23.52		
51.95	8.924	124.58	14.64	222.29	23.61		
53.33	9.081	126.34	14.80	223.98	23.76		
54.70	9.226	128.13	14.94	225.67	23.86		
56.08	9.366	129.95	15.09	227.36	23.98		
57.46	9.500	131.79	15.25	229.04	24.09		
58.84	9.631	133.66	15.42	230.72	24.20		
60.23	9.755	135.55	15.60	232.39	24.32		
61.62	9.879	137.47	15.78	234.06	24.42		
63.02	9.999	139.42	15.96	235.73	24.53		
64.42	10.11	141.38	16.14	237.39	24.64		
65.83	10.23	143.38	16.30	239.04	24.78		
67.24	10.34	145.39	16.54	240.70	24.87		

表 4.6 PyH(BF₄)_{0.02}(PF₆)_{0.98} 固溶体の熱容量 ; $R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$
7.98	0.5872	81.97	11.35	157.62	17.51	233.21	24.76
8.49	0.5906	83.99	11.49	159.55	17.72	234.63	24.83
9.30	0.7162	86.04	11.63	161.49	17.93	236.09	24.93
10.06	0.8522	88.10	11.77	163.44	18.14	237.56	25.04
10.84	1.005	90.17	11.92	165.40	18.37	239.07	25.12
11.69	1.185	92.26	12.06	167.36	18.59	240.59	25.22
12.59	1.386	94.37	12.20	169.34	18.82	242.15	25.33
13.53	1.627	96.49	12.35	171.33	19.06	243.73	25.46
14.73	1.879	98.63	12.51	173.33	19.32	245.33	25.55
15.69	2.106	100.79	12.66	175.34	19.57	246.96	25.65
16.68	2.350	102.96	12.82	177.36	19.83	248.61	25.77
17.71	2.600	104.16	12.91	179.38	20.10	250.28	25.88
18.75	2.858	105.15	12.97	181.40	20.39	251.99	25.99
19.80	3.116	105.29	12.98	183.30	20.70	253.71	26.13
20.82	3.362	106.85	13.10	185.00	20.92	255.46	26.23
21.80	3.600	107.36	13.14	186.59	21.17	257.23	26.35
22.80	3.842	108.42	13.22	188.08	21.41	259.03	26.47
23.82	4.094	109.58	13.30	189.41	21.61	260.85	26.59
24.89	4.363	110.00	13.33	190.67	21.86	262.69	26.74
26.03	4.632	111.60	13.45	191.92	22.14	264.56	26.83
27.22	4.881	111.82	13.47	193.16	22.42	266.44	26.97
28.57	5.131	113.21	13.56	194.40	22.62	268.35	27.09
30.15	5.480	114.08	13.64	195.63	22.86	270.29	27.23
31.86	5.833	114.84	13.69	196.86	23.13	272.24	27.38
33.56	6.175	116.36	13.82	198.07	23.44	274.22	27.49
35.25	6.492	116.48	13.82	199.29	23.78	276.22	27.62
36.97	6.795	118.13	13.96	200.49	24.11	278.24	27.77
38.72	7.075	118.65	14.00	201.69	24.45	280.29	27.89
40.48	7.343	119.79	14.08	202.89	24.79	282.35	28.05
42.26	7.601	120.96	14.18	204.07	25.22	284.44	28.17
44.05	7.855	121.47	14.21	205.25	25.67	286.55	28.32
45.85	8.107	123.16	14.35	206.41	26.27	288.68	28.46
47.65	8.341	124.87	14.48	207.57	26.88	290.83	28.60
49.47	8.560	126.58	14.63	209.84	29.62	293.01	28.77
51.29	8.774	128.31	14.77	210.88	40.50	295.20	28.90
53.13	8.976	130.05	14.91	213.80	25.09	297.41	29.03
54.97	9.170	131.81	15.06	214.98	24.46	299.65	29.17
56.82	9.356	133.57	15.21	216.16	24.26		
58.69	9.529	135.35	15.38	217.35	23.89		
60.56	9.695	137.14	15.53	218.54	23.84		
62.44	9.855	138.95	15.69	219.73	23.90		
64.34	10.01	140.76	15.85	220.92	24.02		
66.25	10.16	142.59	16.02	222.10	24.03		
68.17	10.32	144.43	16.20	223.28	24.11		
70.10	10.47	146.28	16.38	224.46	24.21		
72.04	10.62	148.14	16.55	225.64	24.26		
74.00	10.77	150.01	16.73	226.82	24.35		
75.97	10.91	151.90	16.92	227.99	24.40		
77.96	11.06	153.79	17.11	229.16	24.50		
79.95	11.21	155.70	17.32	231.81	24.64		

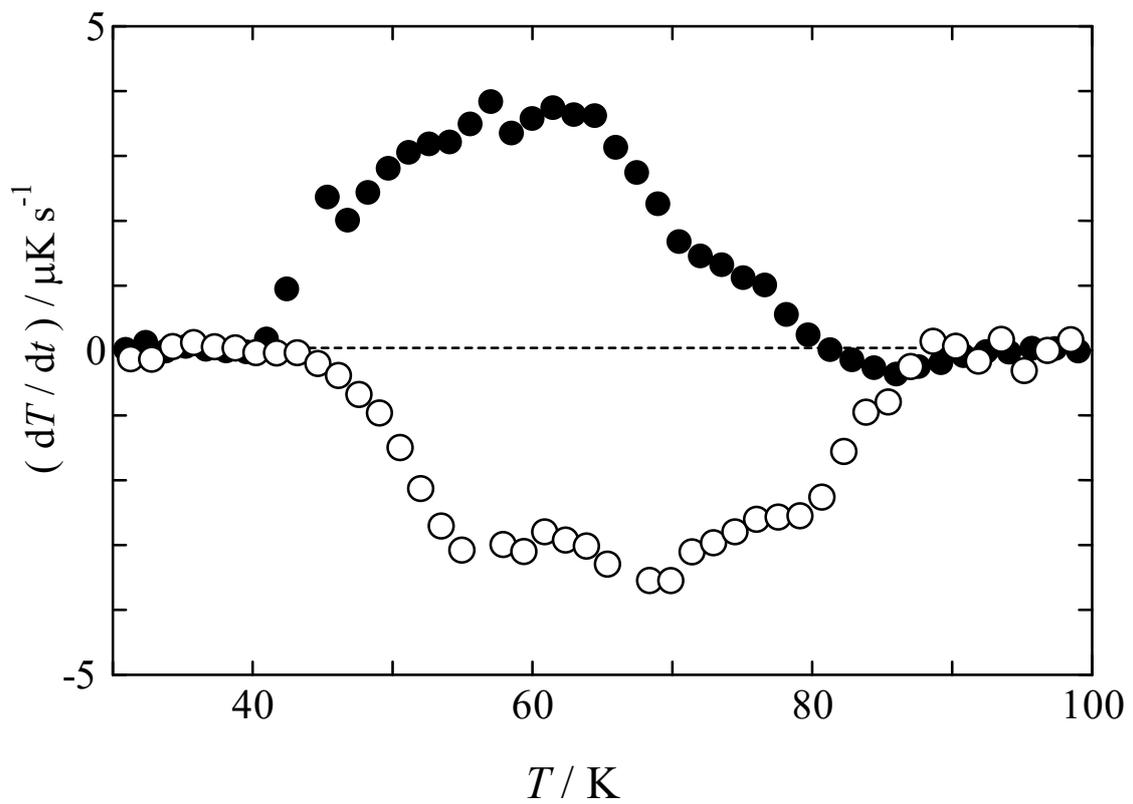


図 4.2 PyH(BF₄)_{0.49}(PF₆)_{0.51} 固溶体の自発的溫度ドリフト速度の溫度依存性：●, ~4 K min⁻¹ の速度で冷却した急冷試料；○, ~50 mK min⁻¹ の速度で冷却した徐冷試料.

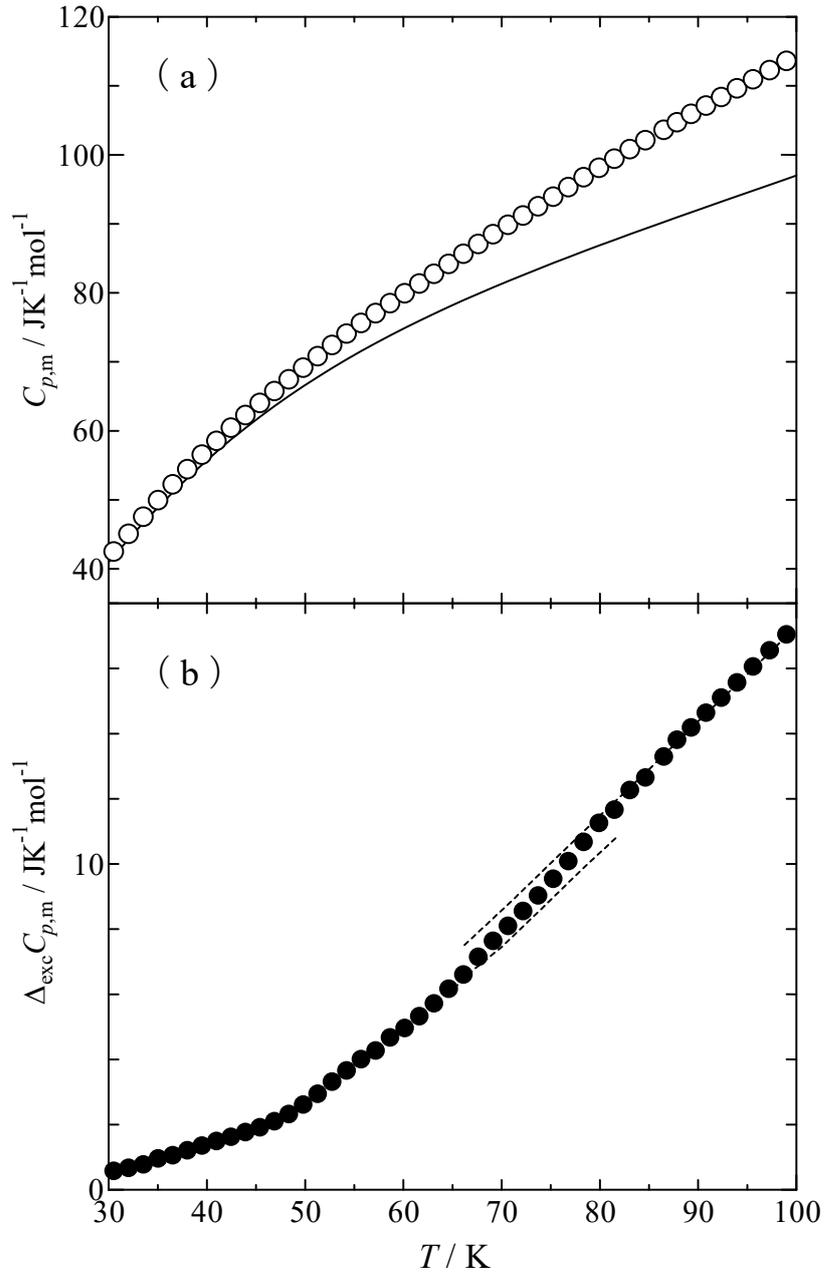


図 4.3 (a) $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{0.49}(\text{PF}_6)_{0.51}$ 固溶体のガラス転移温度領域における熱容量 (○) と PyHBF_4 および PyHPF_6 の熱容量正常部分から見積もられたベースライン (実線), (b) 熱容量からベースラインを差し引いた過剰熱容量: 低温側、高温側の点線は、それぞれ、試料の構成イオンの再配置運動が凍結した状態、平衡にある状態に対する過剰熱容量の見積り.

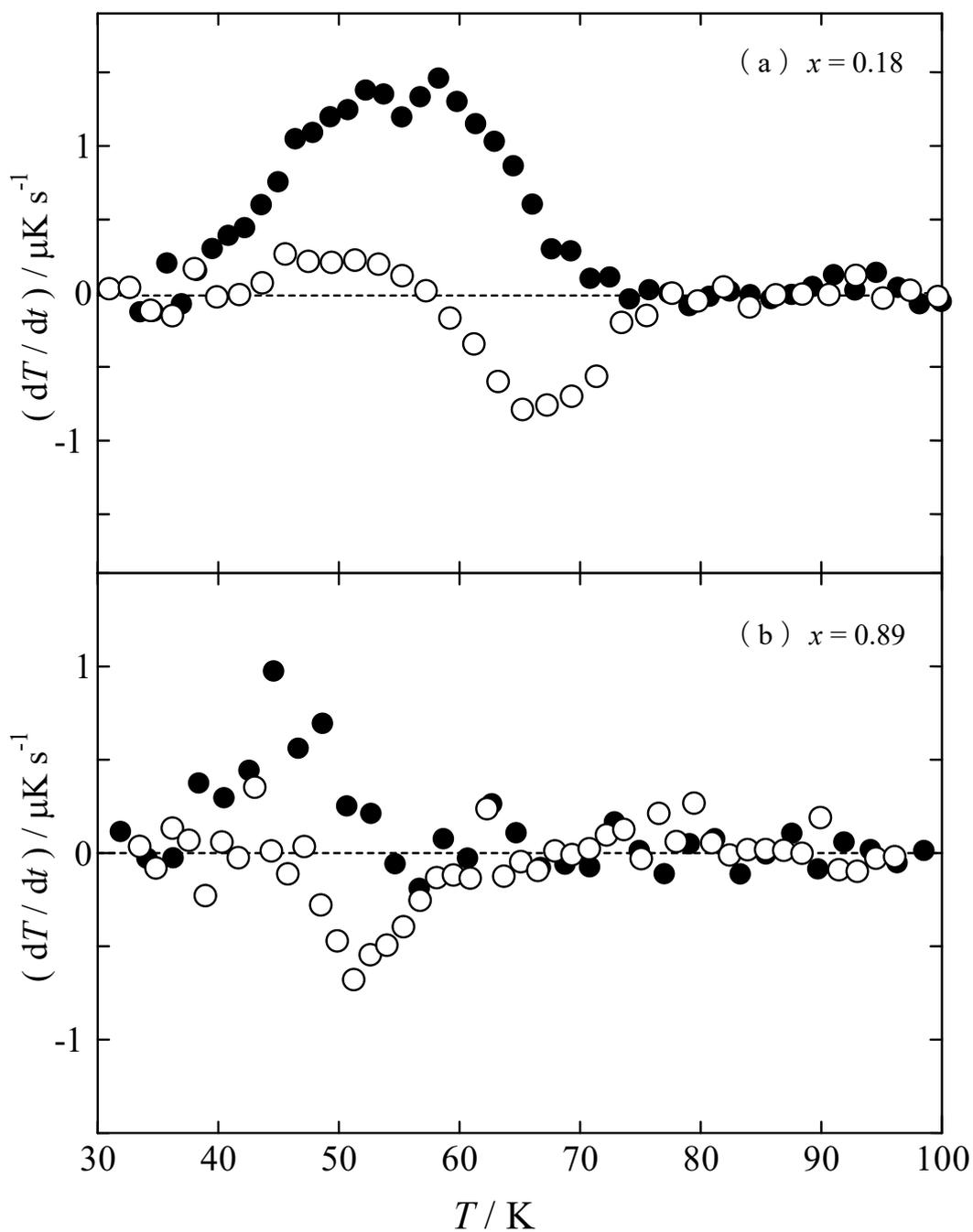


図 4.4 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体の自発的溫度ドリフト速度の溫度依存性 (a) $x = 0.18$, (b) $x = 0.89$: ●, $\sim 1 \text{ K min}^{-1}$ の速度で冷却した急冷試料; ○, $\sim 50 \text{ mK min}^{-1}$ の速度で冷却した徐冷試料.

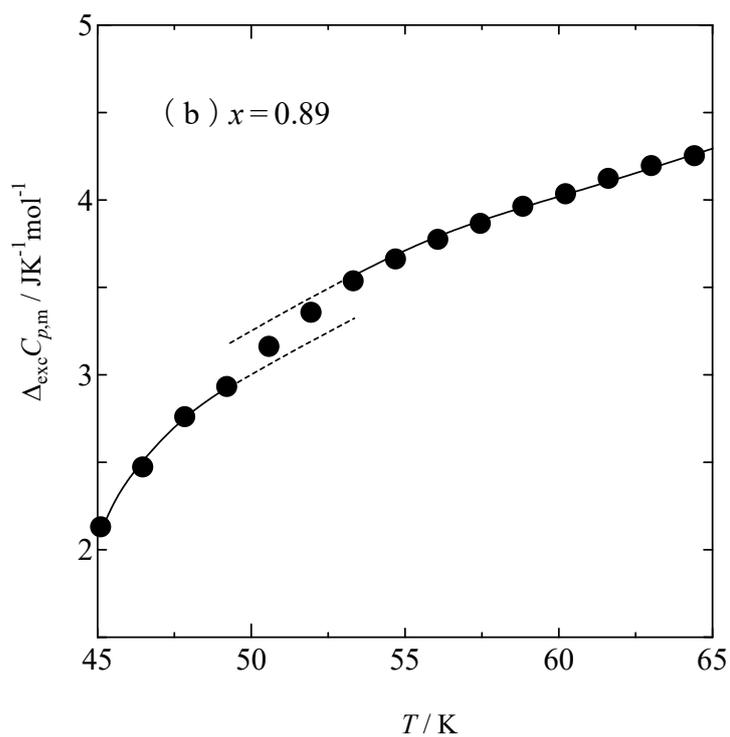
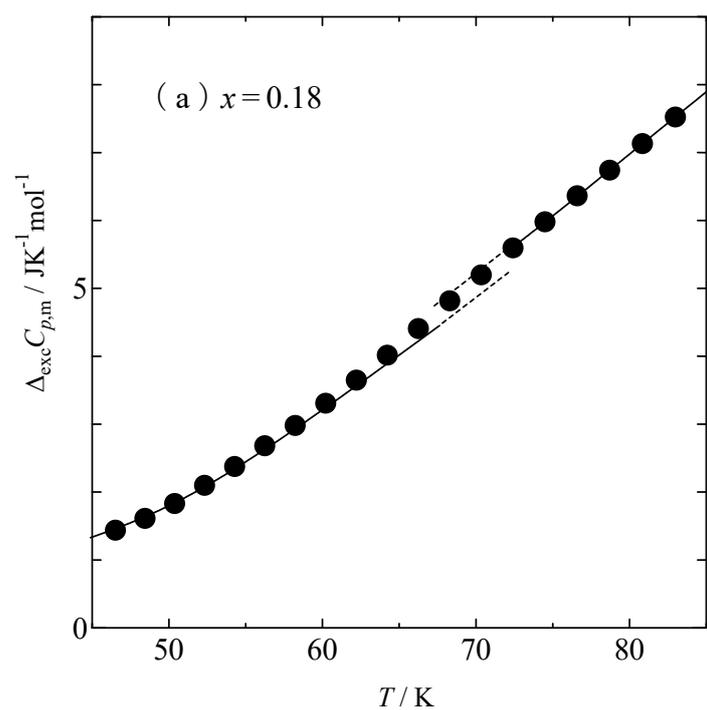


図 4.5 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体のガラス転移温度領域における過剰熱容量：
 (a) $x = 0.18$, (b) $x = 0.89$. 低温側、高温側の実線および点線は、それぞれ、試料の構成イオンの再配置運動が凍結した状態、平衡にある状態に対する過剰熱容量の見積りを表す。

4.2. $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体の誘電緩和特性

§ 3.3 で述べたように、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体においては、中間組成領域の試料では相転移に基づく誘電異常は消失し、100 K 付近の低温域に誘電緩和現象が観測された。また、この誘電緩和現象は、 PyHBF_4 あるいは PyHPF_6 の相転移に起因する転移を示す試料においても観測された。そこで、この誘電緩和の動的特性の解析を目的に、誘電緩和が観測された温度領域における $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体の複素誘電率の虚部 ϵ'' の温度および周波数依存性を追跡した。

図 4.6 に、 $x = 0.51$ 試料における ϵ'' の測定結果を示す。各測定周波数 f において、 ϵ'' はある特定の温度で最大となり、このピーク温度は周波数 f の低下とともに低温側にシフトした。§ 1.2 で述べたとおり、 PyHBF_4 と PyHPF_6 は高温無秩序相においていずれも $R\bar{3}m$ の結晶対称性をもつ (図 1.4) [40,43]。この常誘電相において、 PyH^+ イオンは $\bar{3}m$ の対称位置に配置され、 PyH^+ 環の上方に 3 個、下方に 3 個の合計 6 個の BF_4^- あるいは PF_6^- イオンに囲まれており、 PyH^+ イオンに対して 12 の独立な配向が許容されていることが報告されている [41,42]。 $x = 0.51$ の固溶体試料も、図 3.8 の XRD パターンから明らかなように、常誘電相にある PyHBF_4 および PyHPF_6 と同じ結晶構造をもち、 $x = 0.51$ 試料中の PyH^+ イオンは、印加電場に応答して 12 の異なる配向を取るものと考えられる。複素誘電率の虚部 ϵ'' は印加電場に対する応答の分散を反映した量であり、電気ダイポールの配向変化の特性周波数 f_c が測定周波数と一致する温度で極大となる。したがって、観測された ϵ'' のピーク温度の測定周波数の低下にともなう系統的な低温シフトは、熱活性化過程にある PyH^+ イオンの再配向運動が、温度の低下とともに遅くなった結果として理解される。

図 4.7 に、 $x = 0.51$ 固溶体試料の 100, 105, 110, 115, 120 K における ϵ'' の周波数依存性を示す。このスペクトルは、 $1 \sim 10^5$ Hz の 16 の周波数における温度掃引測定の結果から各温度における ϵ'' の値を見積もり、プロットしたものである。いずれの温度においても、スペクトルは単一の活性化エネルギーにより規定されるデバイ緩和に比べて広幅化しており、また、低温になるほど広幅化は顕著で

ある。この結果は、 PyH^+ イオンの再配向運動における活性化エネルギーに分布があることを示している。 $x = 0.51$ 試料においては、 PyH^+ イオンは平均として3個の BF_4^- イオンと3個の PF_6^- イオンにより囲まれており、これらの陰イオンが6個のサイトにランダムに配置されていることを考慮すると、活性化エネルギーに分布があることは妥当である。

表 4.7 には、105, 110, 115 K における ϵ'' スペクトルの半値全幅 (FWHM) と ϵ'' の最大値、およびそれらの積の値を示す。この積の値は ϵ'' スペクトルの積分強度に比例した量とみなすことができ、この値が温度に依らずほぼ一定であったことは、観測された誘電緩和現象の起源となっている PyH^+ イオンの量が、温度に依って変化しないことを示している。

PyHBF_4 、 PyHPF_6 の相転移に起因する転移が観測された $x = 0.18$ および $x = 0.89$ 試料においても、 $x = 0.51$ 試料の場合と同様に 100 K 付近の低温域で誘電緩和現象が観測され、それぞれの ϵ'' の測定結果を図 4.8 および図 4.9 に示す。 $x = 0.18$ 試料においては、誘電緩和現象は相転移に基づく誘電異常に重畳して観測され、 ϵ'' のピークの値は $x = 0.51$ 試料に比較して小さくなっている。また、 $x = 0.89$ 試料においては、 ϵ'' のピークの値は $x = 0.51$ 試料の場合の約 1/10 であった。

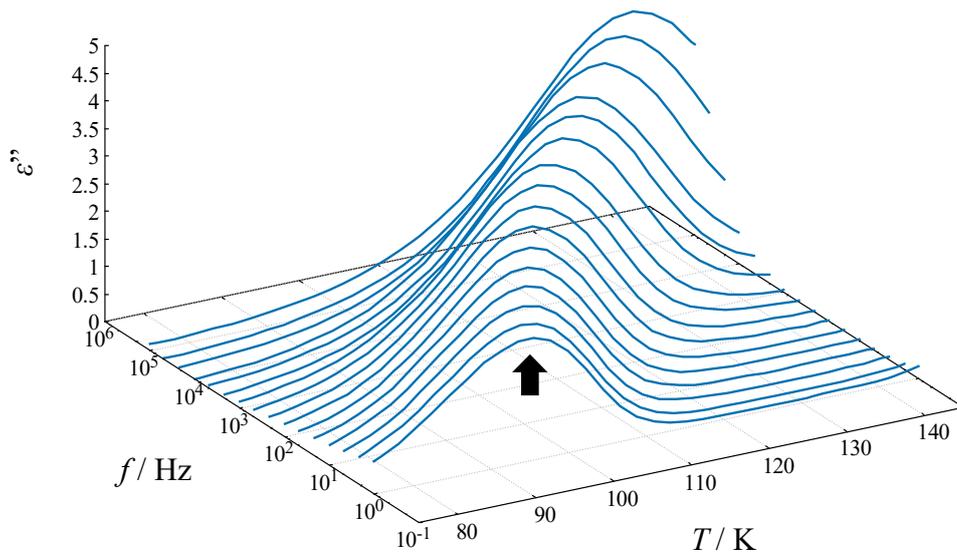


図 4.6 PyH(BF₄)_{0.49}(PF₆)_{0.51} 固溶体の誘電率虚部 ϵ'' の温度依存性：
矢印は、最低測定周波数におけるピーク温度を示す。

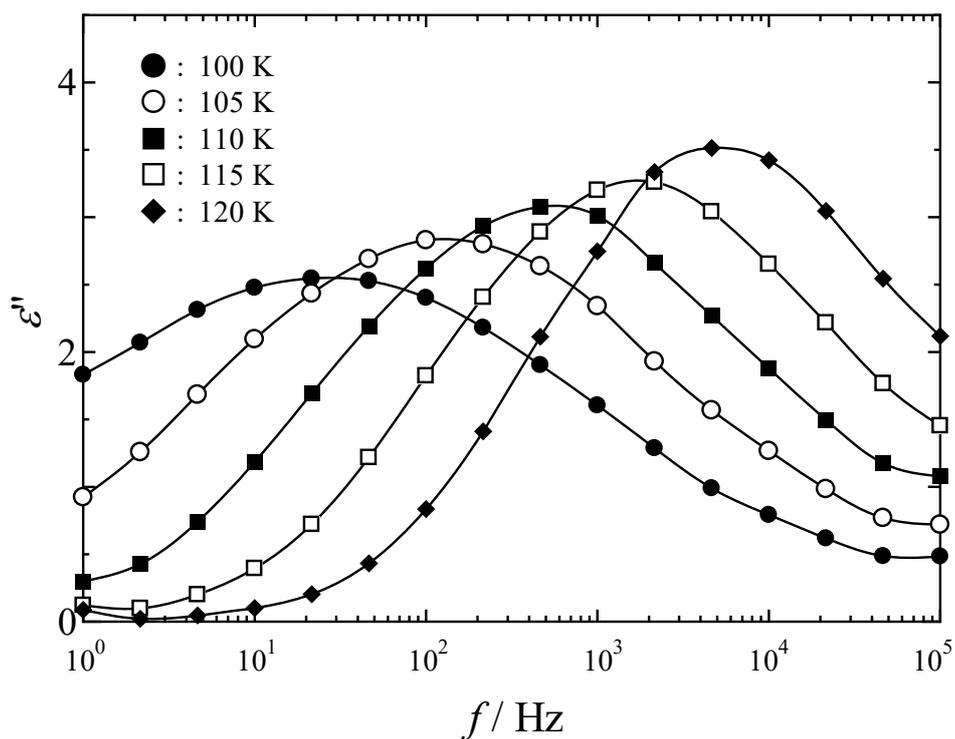


図 4.7 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{0.49}(\text{PF}_6)_{0.51}$ 固溶体の誘電率虚部 ϵ'' の周波数依存性: $1 \sim 10^5$ Hz の 16 の周波数における温度掃引測定の結果から各温度における ϵ'' の値を見積もりプロットしたもの.

表 4.7 105, 110, 115 K における誘電率虚部 ϵ'' の周波数スペクトルにおける FWHM、 ϵ'' の最大値、 ϵ'' の最大値と FWHM の積

温度 / K	105	110	115
FWHM / decade	3.36	3.06	2.93
ϵ'' の最大値	2.84	3.08	3.27
ϵ'' の最大値 \times FWHM	9.54	9.43	9.57

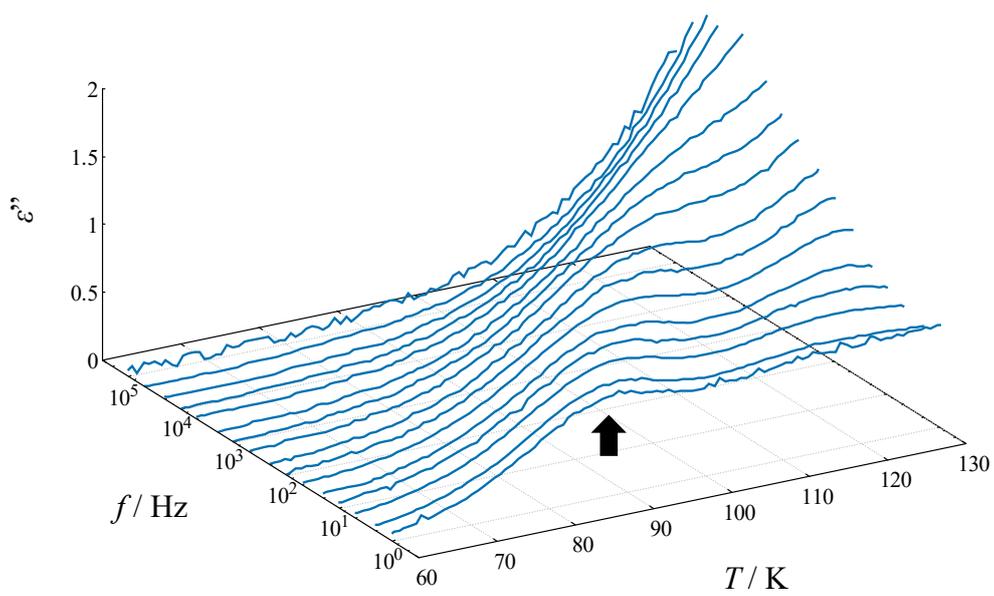


図 4.8 PyH(BF₄)_{0.82}(PF₆)_{0.18} 固溶体の誘電率虚部 ϵ'' の温度依存性：
矢印は、最低測定周波数におけるピーク温度を示す。

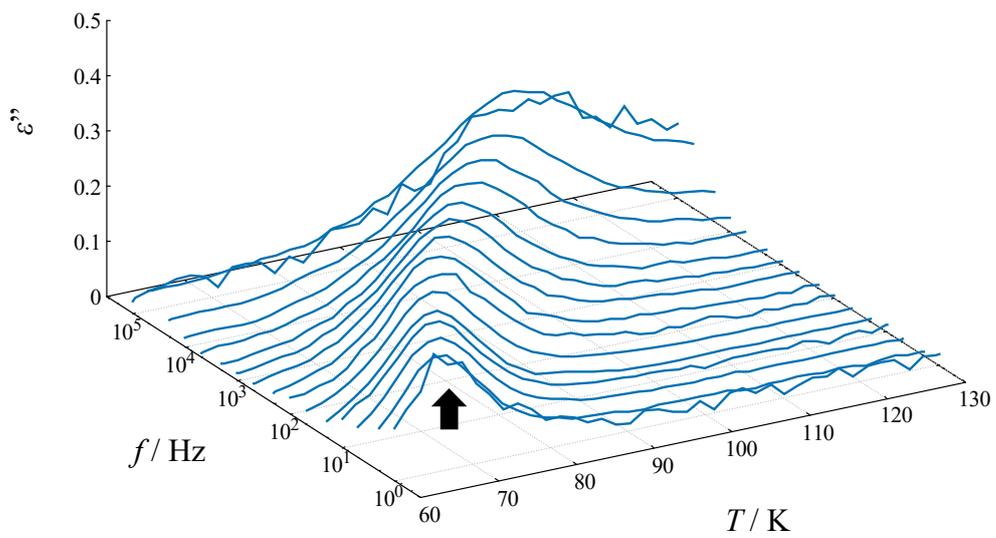


図 4.9 PyH(BF₄)_{0.11}(PF₆)_{0.89} 固溶体の誘電率虚部 ϵ'' の温度依存性：
矢印は、最低測定周波数におけるピーク温度を示す。

4.3. PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 固溶体におけるガラス転移と誘電緩和現象との相関

複素誘電率の虚部 ϵ'' は印加電場に対する応答の分散を反映した量であり、電気ダイポールの配向変化の特性周波数 f_c が測定周波数と一致する温度で極大となる。したがって、PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 固溶体において観測された ϵ'' のピーク温度では、測定周波数が PyH⁺イオンの再配向運動の特性周波数 f_c に対応し、電気ダイポールの再配向に関する緩和時間 τ は $\tau = (2\pi f_c)^{-1}$ として表される。

図 4.10 に、 $x = 0.51$ および $0.18, 0.89$ 固溶体試料について、 ϵ'' 測定結果の解析から得られた緩和時間 τ の温度依存性をアレニウスプロットとして示し、誘電緩和現象の解析に広く用いられている Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 式 [12,33,56–58] によるフィッティングを試みた。VTF 式を式 (4.1) として下に示す。

$$\tau = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad \dots \quad (4.1)$$

それぞれの試料について、 τ の温度依存性は VTF 式によってよく再現された。前指数項 A に対応する切片は $10^{-12} \sim 10^{-15}$ s の範囲にあり、固溶体試料中における PyH⁺イオンの回転振動の周波数から妥当な値と判断され、緩和時間 τ の温度依存性の VTF 式によるフィッティングの妥当性を示している。

一般にガラス転移は、熱活性化過程に支配された原子・分子・イオンの再配置運動が、温度の低下にともなう緩和時間の増大により事実上凍結することに基づく現象であり、ガラス転移温度 T_g は再配置運動の緩和時間が 10^3 s となる温度として定義される [47]。 $x = 0.51$ および $0.18, 0.89$ 固溶体試料においては、精密熱測定により液体窒素温度領域にガラス転移が見出されている (§4.1)。熱測定において $\tau = 10^3$ s となる T_g は、それぞれの試料において、誘電緩和時間のアレ

ニウスプロットに対する VTF 式によるフィッティングの延長上によく乗っている。すなわち、熱的に観測された T_g は、誘電緩和時間の温度依存性から予想される値とよく一致している。したがって、熱的に観測されたガラス転移現象が電気ダイポールを担う PyH^+ イオンの再配向運動の凍結に基づくことは明らかであり、このガラス転移は、 PyH^+ イオンの再配向運動の緩和時間が温度の低下にともなって増大し、電気ダイポールの再配向運動が事実上凍結したことによるものと解釈される。これはダイポールガラス凍結を熱的に観測した初めての例である。

このガラス転移は、 PyHBF_4 、 PyHPF_6 の相転移に起因する転移が観測された $x = 0.18$ および $x = 0.89$ 試料においても観測されているが、そのエンタルピー緩和ならびに誘電緩和の強度は低い。したがって、これら相転移を発現する試料におけるダイポールガラス状態は、構成イオンの配置に関する秩序-無秩序型の一次相転移の低温側に存在する部分的な無秩序領域において発現しているものと考えられる。

図 4.11 に、 $x = 0.18, 0.27, 0.41, 0.45, 0.51, 0.65, 0.72, 0.89$ 固溶体試料の交流誘電率測定による ϵ'' のデータの解析から得られた緩和時間 τ の温度依存性をアレニウスプロットとして示す。上に述べた $x = 0.51, 0.18, 0.89$ 以外の組成をもつ試料においても τ の温度依存性は VTF 式によってよく再現され、VTF 式によるフィッティングを $\log_{10}(\tau / \text{s}) = 3$ に外挿して、それぞれの試料におけるガラス転移温度 T_g を推定した。 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体は、組成 x に依存したダイポールの再配向運動に関する T_g をもち、 T_g 以下の温度では電気ダイポールの再配向運動は凍結して、ダイポールガラス状態が実現するものと考えられる。

以上の結果の総括として、図 4.12 に、交流誘電率および精密熱測定の結果から得られた $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体系の相図を示す。本研究において、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体のダイポールガラス転移が熱的にガラス転移現象として観測されたことは、ダイポールガラス状態が熱力学的平衡状態ではなく、熱活性化過程に支配されたダイポールの再配向運動が温度の低下にともなう緩和時

間の増大によって事実上凍結したガラス凍結状態であり、その本質が熱力学的非平衡状態であることを明確に示している。

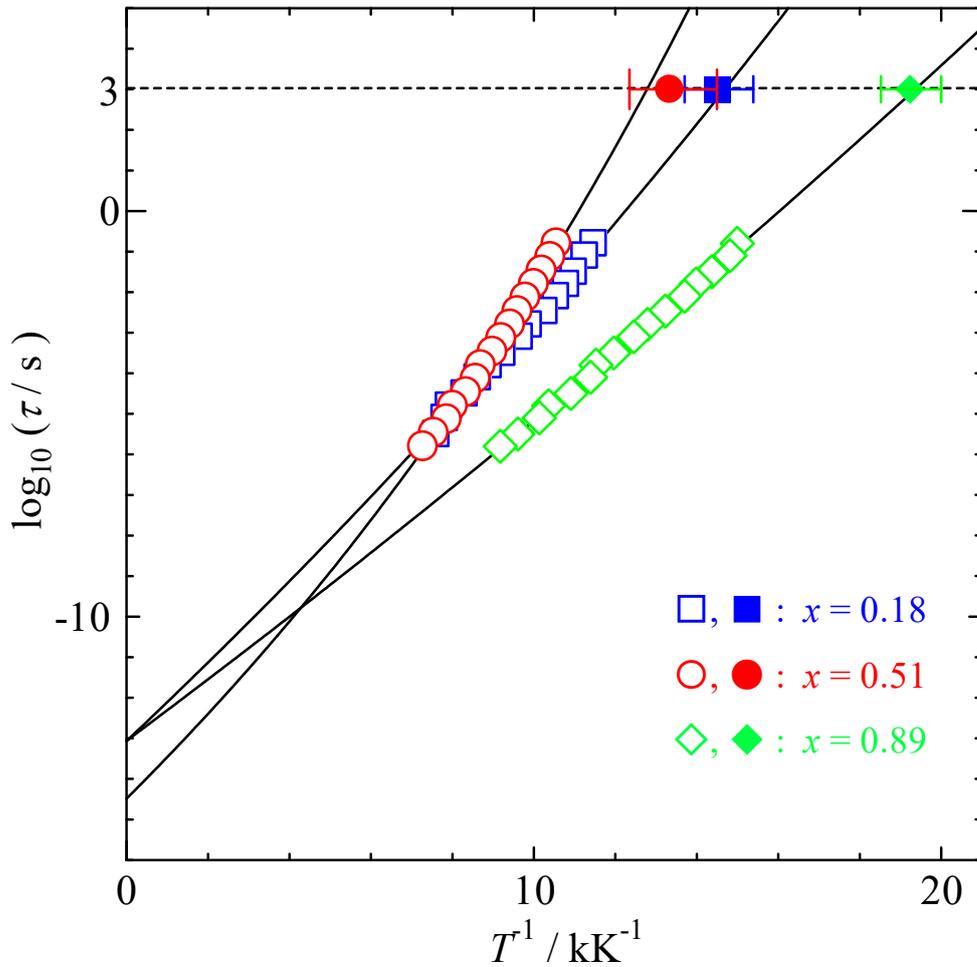


図 4.10 PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 固溶体 ($x = 0.18, 0.51, 0.89$) 試料における交流誘電率および精密熱測定から得られた緩和時間 τ のアレニウスプロット：
 (□, ○, ◇), 誘電緩和時間；(■, ●, ◆), エンタルピー緩和時間 ($\tau = 10^3 \text{ s}$)；実線, 誘電緩和時間の VTF 式 (式 (4.1)) によるフィッティング結果.

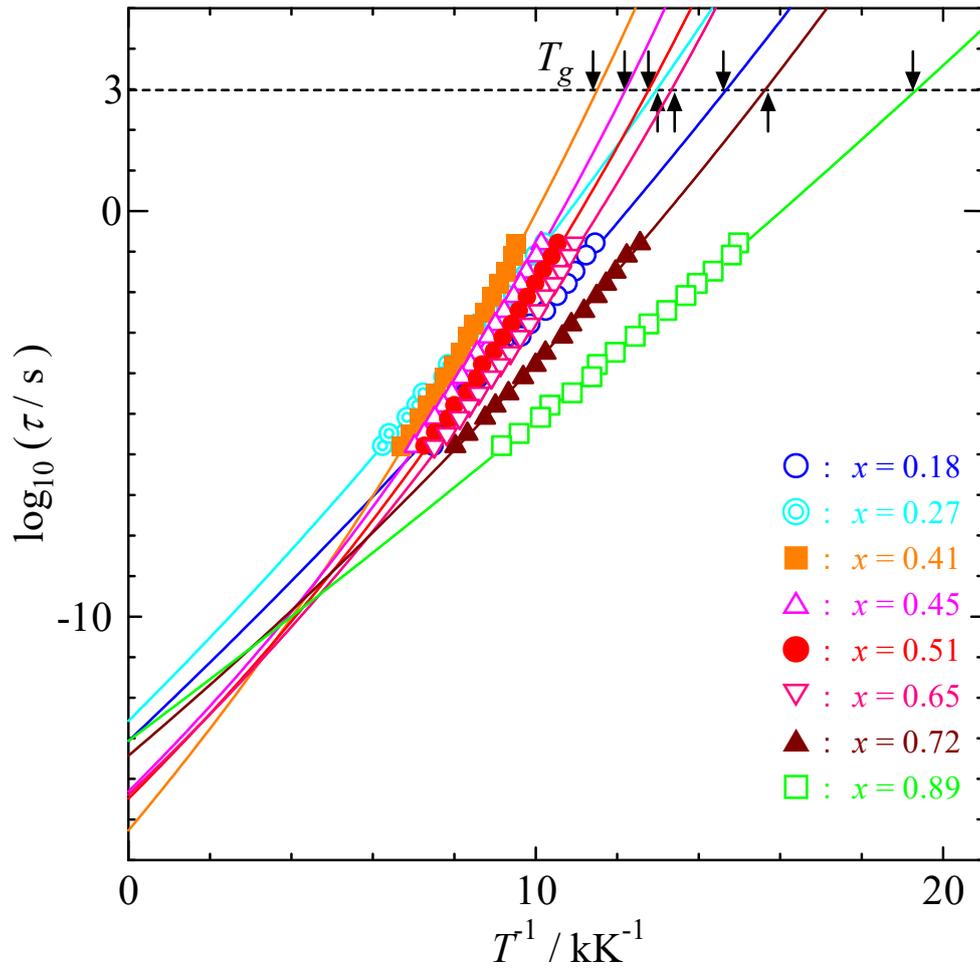


図 4.11 PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 固溶体の誘電緩和時間 τ のアレニウスプロット：実線，誘電緩和時間の VTF 式（式 (4.1)）によるフィッティング結果；矢印，フィッティング曲線を $\tau = 10^3 \text{ s}$ に外挿して見積もられたガラス転移温度 T_g 。

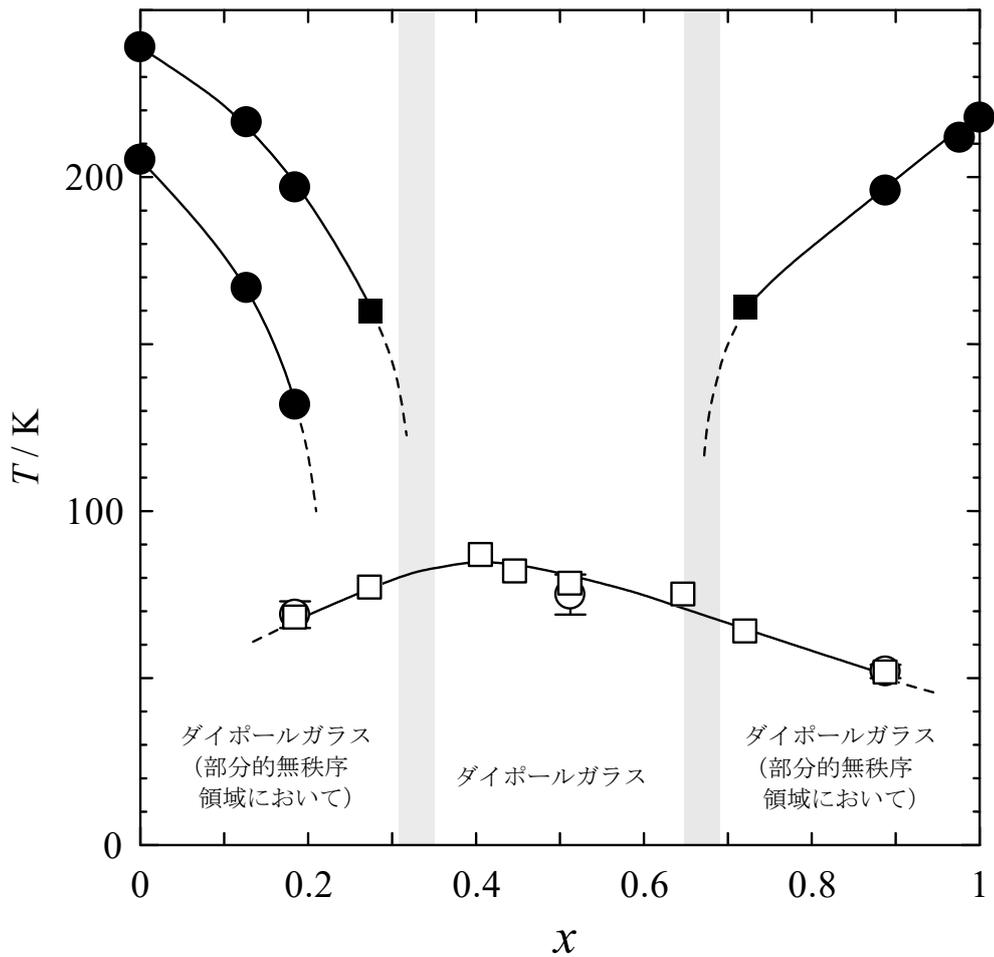


図 4.12 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体試料における相図：(●, ○), 精密熱測定の結果；(◐, ◑), 交流誘電率測定の結果. 黒塗りは相転移を、白塗りはガラス転移を表す.

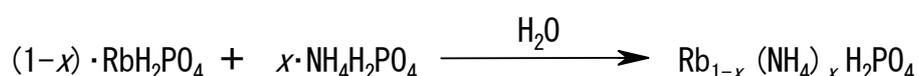
5. $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ 固溶体におけるダイポールガラス状態の再検討

【概要】

前章までの $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 系固溶体におけるダイポールガラスに関する研究によって、ダイポールガラスは、熱活性化過程に支配されたダイポールの再配向運動が、温度の低下とともに凍結する熱力学的な非平衡凍結状態であることが明らかとなった。しかしながら、ダイポールガラスに関する研究の典型的な対象物質である $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (RADP) 固溶体においては、ダイポールガラスを相とみなして、すべての現象を相転移に帰した議論がしばしばなされてきた。そこで本章では、RADP 固溶体におけるダイポールガラス転移について再検討するために、ダイポールガラス状態が存在すると報告されている ADP 組成が $0.22 \leq x < 0.75$ の領域にある $x = 0.24, 0.32, 0.37$ の試料について精密熱測定を実施し、ダイポールガラス状態の発現に関わる熱異常の検出を試みた。さらに、これまでになく 0.1 Hz の低周波数からの交流誘電率測定によって、ダイポールガラス状態の特性化を試みた。

5.1. $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ 固溶体の合成と組成

試料は、りん酸二水素ルビジウム (RbH_2PO_4 : 三津和化学工業, >99 wt%) と、りん酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: 和光純薬工業, 特級) を適当な混合比に秤量し、水を溶媒として再結晶を行うことにより合成した [1,13]。その際、試料の組成分布を小さくするために、析出量が 10 % 以下になるように調節した。



RDP と ADP は室温では $I\bar{4}2d$ の同じ結晶対称性をもち、 $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ 固溶体においては、格子定数が組成に対して連続的に変化することが報告されている [13]。そこで本研究では、粉末 X 線回折実験により得られた回折ピーク角度から a 軸および c 軸長を算出し、報告されている格子定数の組成依存性と比較することによって試料の組成を見積もった。そして、 a 軸および c 軸長に基づいて見積もられた組成の平均を試料組成と決定した。決定された組成を表 5.1 に示す。

表 5.1 熱測定および誘電率測定に用いた $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ 固溶体の組成 x

a 軸長から 見積もられた組成	c 軸長から 見積もられた組成	決定された固溶体 の組成 x
0.043	0.087	0.06
0.176	0.189	0.18
0.221	0.252	0.24
0.306	0.293	0.30
0.325	0.307	0.32
0.361	0.371	0.37

5.2. $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0.24, 0.32, 0.37$) 固溶体の熱容量

本研究で精密熱測定を行った $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ 固溶体の $x = 0.24, 0.32, 0.37$ 試料について、測定に用いた試料量を表 5.2 に、得られた熱容量曲線を図 5.1 に示す。いずれの試料においても、270 K 付近に小さな熱異常が見られるが、これは不純物として固溶体結晶中に包含された水の融解によるものである。観測された融解エンタルピーから、この水の量は $x = 0.37$ 試料で 0.07 wt%、 $x = 0.32$ 試料で 0.01 wt% と算出され、試料の熱容量に対する寄与は十分に小さく、熱容量に特に補正は施さなかった。

いずれの試料においても、4 ~ 300 K の測定温度範囲において、熱容量はなめらかな温度依存性を示し、測定精度の範囲内で熱異常は観測されなかった。これら試料について、得られた熱容量の値を表 5.3 ~ 5.5 にまとめる。

表 5.2 熱容量測定に使用した $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ 固溶体の試料量

組成 x	試料量 / g	物質質量 / mol
0.24	21.1423	0.12696
0.32	22.5713	0.14006
0.37	18.6706	0.11753

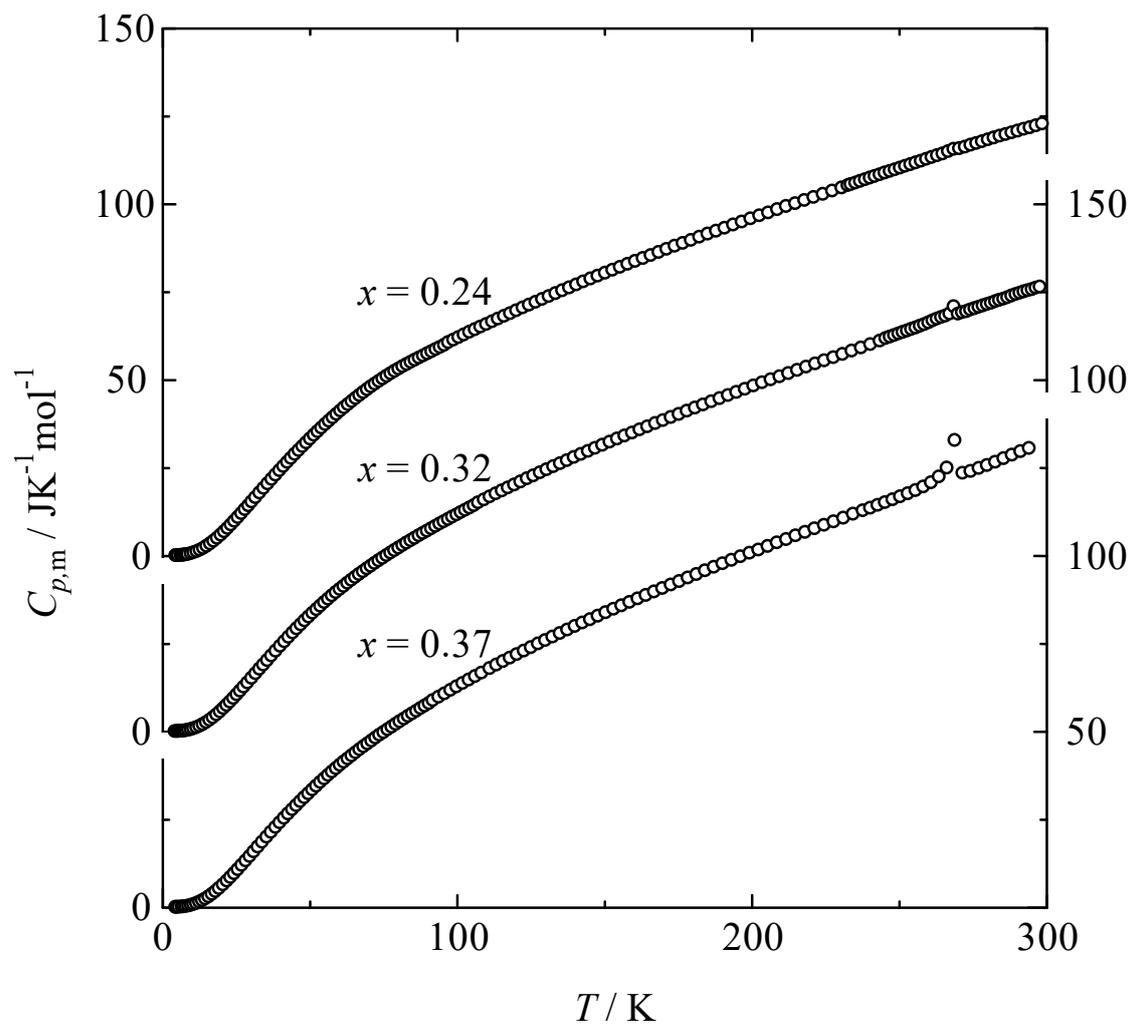


図 5.1 $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0.24, 0.32, 0.37$) 固溶体の熱容量.

表 5.3 Rb_{0.76}(NH₄)_{0.24}H₂PO₄ 固溶体の熱容量 ; $R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$
4.45	0.0139	59.04	4.845	142.81	9.377	262.85	13.69
4.63	0.0153	60.33	4.957	145.24	9.476	264.70	13.75
4.93	0.0159	61.62	5.068	147.70	9.572	266.58	13.83
5.30	0.0170	62.91	5.177	150.19	9.673	268.46	13.91
6.26	0.0228	64.20	5.283	152.70	9.775	270.37	13.93
6.72	0.0265	65.50	5.388	155.25	9.874	272.29	13.98
7.14	0.0311	66.80	5.491	157.82	9.976	274.22	14.05
7.56	0.0369	68.11	5.591	160.41	10.08	276.17	14.11
8.02	0.0447	69.42	5.689	163.04	10.18	278.13	14.17
8.62	0.0554	70.74	5.785	165.69	10.28	280.11	14.23
9.61	0.0803	72.06	5.878	168.37	10.38	282.10	14.30
10.54	0.1113	73.39	5.971	171.07	10.49	284.10	14.36
11.59	0.1493	74.72	6.059	173.80	10.59	286.11	14.41
12.70	0.1993	76.06	6.147	176.56	10.69	288.14	14.47
13.85	0.2616	77.41	6.232	179.35	10.79	290.18	14.53
15.00	0.3323	78.76	6.316	182.16	10.90	292.24	14.59
16.16	0.4129	80.12	6.396	184.99	11.01	294.30	14.65
17.31	0.5018	81.49	6.475	187.86	11.11	296.38	14.71
18.53	0.6042	82.86	6.551	190.74	11.21	298.48	14.78
19.76	0.7159	84.24	6.625	193.65	11.32	300.59	14.85
20.94	0.8287	85.63	6.698	196.59	11.42		
22.08	0.9434	87.03	6.771	199.55	11.53		
23.22	1.062	88.44	6.843	202.54	11.63		
24.38	1.187	89.85	6.916	205.54	11.74		
25.56	1.316	91.28	6.989	208.58	11.85		
26.75	1.450	92.71	7.061	211.63	11.95		
27.97	1.587	94.15	7.133	214.71	12.05		
29.13	1.719	95.60	7.205	217.82	12.16		
30.26	1.849	96.97	7.298	220.94	12.26		
31.54	1.995	98.71	7.384	224.09	12.37		
32.93	2.156	100.48	7.472	227.26	12.48		
34.31	2.313	102.29	7.560	230.46	12.59		
35.67	2.467	104.13	7.650	232.52	12.67		
37.02	2.620	106.01	7.740	233.52	12.70		
38.36	2.769	107.92	7.830	235.13	12.76		
39.68	2.916	109.87	7.920	236.75	12.81		
41.00	3.059	111.85	8.010	238.39	12.87		
42.31	3.200	113.86	8.103	240.04	12.93		
43.62	3.340	115.90	8.196	241.70	12.98		
44.91	3.477	117.98	8.292	243.38	13.04		
46.21	3.611	120.08	8.388	245.08	13.10		
47.50	3.743	122.22	8.484	246.79	13.15		
48.78	3.873	124.39	8.580	248.52	13.21		
50.07	4.001	126.59	8.677	250.26	13.27		
51.35	4.128	128.82	8.775	252.02	13.33		
52.63	4.252	131.08	8.874	253.78	13.39		
53.91	4.375	133.37	8.973	255.57	13.44		
55.19	4.495	135.69	9.072	257.37	13.50		
56.47	4.614	138.04	9.171	259.18	13.57		
57.76	4.730	140.41	9.271	261.01	13.63		

表 5.4 Rb_{0.68}(NH₄)_{0.32}H₂PO₄ 固溶体の熱容量 ; $R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{av}}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$
4.17	0.0124	61.43	4.977	144.40	9.592	265.64	14.22
4.92	0.0150	62.74	5.080	146.83	9.698	267.06	14.29
5.25	0.0163	64.05	5.182	149.29	9.802	268.48	14.54
5.64	0.0184	65.37	5.282	151.77	9.910	269.89	14.29
6.11	0.0212	66.69	5.380	154.28	10.02	271.31	14.34
6.60	0.0251	68.01	5.477	156.81	10.12	272.73	14.37
7.20	0.0316	69.33	5.573	159.36	10.22	274.14	14.43
7.95	0.0430	70.66	5.667	161.94	10.33	275.55	14.47
8.74	0.0577	71.99	5.759	164.55	10.43	276.96	14.52
9.60	0.0791	73.32	5.850	167.18	10.54	278.36	14.57
10.52	0.1094	74.66	5.939	169.83	10.65	279.77	14.61
11.52	0.1449	76.01	6.027	172.51	10.75	281.16	14.66
12.59	0.1919	77.36	6.115	175.21	10.86	282.56	14.71
13.68	0.2506	78.71	6.201	177.94	10.97	283.95	14.76
14.81	0.3171	80.07	6.287	180.68	11.07	285.34	14.80
15.94	0.3945	81.44	6.372	183.45	11.18	286.73	14.85
17.09	0.4802	82.81	6.456	186.25	11.29	288.11	14.91
18.29	0.5795	84.19	6.538	189.06	11.40	289.49	14.96
19.51	0.6876	85.57	6.621	191.90	11.50	290.87	15.00
20.66	0.7961	86.96	6.703	194.76	11.61	292.24	15.05
21.77	0.9061	88.36	6.784	197.65	11.71	293.61	15.09
22.89	1.020	89.76	6.866	200.55	11.83	294.98	15.13
24.03	1.142	91.17	6.947	203.48	11.94	296.34	15.18
25.19	1.266	92.59	7.027	206.43	12.04	297.70	15.21
26.36	1.396	94.02	7.108	209.40	12.15		
27.54	1.529	95.45	7.186	212.39	12.25		
28.81	1.672	96.89	7.265	215.40	12.36		
30.21	1.832	98.33	7.345	218.43	12.47		
31.59	1.990	99.79	7.423	221.48	12.58		
32.90	2.140	101.25	7.501	224.56	12.69		
34.21	2.288	102.71	7.578	227.65	12.80		
35.54	2.440	104.19	7.657	230.76	12.91		
36.95	2.598	105.67	7.735	233.90	13.02		
38.40	2.761	107.09	7.832	237.05	13.13		
39.90	2.926	109.06	7.934	240.22	13.24		
41.37	3.085	111.07	8.036	243.41	13.37		
42.77	3.235	113.10	8.138	245.34	13.45		
44.16	3.382	115.16	8.240	246.81	13.50		
45.54	3.524	117.25	8.342	248.28	13.56		
46.89	3.662	119.36	8.446	249.75	13.61		
48.24	3.796	121.50	8.549	251.21	13.66		
49.58	3.928	123.67	8.653	252.67	13.71		
50.91	4.056	125.87	8.756	254.13	13.77		
52.24	4.180	128.09	8.860	255.58	13.82		
53.56	4.302	130.34	8.964	257.03	13.87		
54.87	4.421	132.62	9.069	258.47	13.93		
56.19	4.538	134.92	9.173	259.91	13.99		
57.50	4.651	137.25	9.278	261.35	14.06		
58.81	4.763	139.61	9.383	262.78	14.12		
60.12	4.871	141.99	9.488	264.21	14.17		

表 5.5 $\text{Rb}_{0.63}(\text{NH}_4)_{0.37}\text{H}_2\text{PO}_4$ 固溶体の熱容量 ; $R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\frac{T_{\text{av}}}{\text{K}}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{\text{av}}}{\text{K}}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{T_{\text{av}}}{\text{K}}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$
4.38	0.0142	65.51	5.300	166.82	10.80
4.84	0.0161	66.85	5.403	169.64	10.92
5.59	0.0195	68.20	5.505	172.49	11.04
6.56	0.0254	69.55	5.604	175.36	11.16
7.18	0.0321	70.90	5.702	178.26	11.28
7.98	0.0440	72.26	5.803	181.18	11.40
8.81	0.0592	73.62	5.898	184.12	11.52
9.66	0.0812	74.99	5.990	187.09	11.64
10.51	0.1092	76.36	6.084	190.08	11.76
11.48	0.1448	77.74	6.177	193.10	11.88
12.53	0.1905	79.13	6.269	196.13	12.00
13.52	0.2411	80.52	6.362	199.19	12.12
14.53	0.3000	81.91	6.452	202.27	12.23
15.63	0.3724	83.32	6.543	205.38	12.36
16.79	0.4570	84.72	6.632	208.51	12.48
17.98	0.5524	86.14	6.722	211.66	12.59
19.20	0.6579	87.56	6.810	214.83	12.72
20.52	0.7815	88.99	6.898	218.03	12.84
21.85	0.9110	90.43	6.984	221.25	12.96
23.07	1.036	91.73	7.082	224.49	13.08
24.30	1.167	93.70	7.199	227.75	13.20
25.54	1.301	95.69	7.316	231.03	13.32
26.85	1.447	97.71	7.433	234.33	13.46
28.22	1.601	99.77	7.551	237.65	13.58
29.56	1.754	101.85	7.668	240.17	13.66
30.93	1.909	103.95	7.786	242.68	13.76
32.35	2.072	106.09	7.906	245.21	13.85
33.82	2.239	108.25	8.024	247.76	13.95
35.32	2.409	111.02	8.179	250.34	14.05
36.84	2.580	113.28	8.298	252.93	14.15
38.33	2.746	115.58	8.418	255.54	14.26
39.78	2.905	117.90	8.538	258.17	14.39
41.21	3.058	120.24	8.657	260.81	14.53
42.62	3.207	122.62	8.777	263.47	14.74
44.01	3.351	125.01	8.896	266.14	15.04
45.39	3.491	127.44	9.020	268.79	15.98
46.76	3.629	129.88	9.138	271.47	14.86
48.12	3.764	132.36	9.254	274.23	14.92
49.47	3.897	134.86	9.375	277.00	15.02
50.82	4.030	137.38	9.494	279.79	15.12
52.16	4.158	139.93	9.620	282.61	15.24
53.50	4.283	142.51	9.738	285.43	15.36
54.83	4.406	145.11	9.852	288.28	15.48
56.17	4.526	147.74	9.970	291.14	15.60
57.50	4.643	150.39	10.09	294.02	15.71
58.83	4.758	153.06	10.21		
60.17	4.871	155.77	10.32		
61.50	4.981	158.49	10.44		
62.83	5.089	161.24	10.56		
64.17	5.195	164.02	10.68		

5.3. $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ 固溶体におけるダイポールガラス

転移についての再検討

RADP 固溶体においては、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) 組成 x が $x < 0.22$ の領域で RbH_2PO_4 (RDP) 結晶の強誘電-常誘電相転移 ($T_{\text{trs}} = 147.0 \text{ K}$) [17,20] に基づく相転移が、また、 $x \geq 0.75$ の組成領域で ADP 結晶の反強誘電-常誘電相転移 ($T_{\text{trs}} = 147.9 \text{ K}$) [16,18,19,21] に基づく相転移が存在することが報告されている。そして、 $0.22 \leq x < 0.75$ の組成領域では、これらの相転移が消失するものと考えられている [1,34]。

図 5.2、5.3 に、組成が RDP の強誘電-常誘電相転移に基づく相転移が存在する組成領域にある $x = 0.06, 0.18$ 試料、および相転移が消失する組成領域にある $x = 0.24, 0.37$ 試料について、交流誘電率測定によって得られた誘電率の実部 ϵ' 、虚部 ϵ'' の温度依存性をそれぞれ示す。

$x = 0.06$ 試料の ϵ' においては、115 K 付近に強誘電-常誘電相転移に基づく誘電異常としてなだらかなピークが観測され、より低温側で ϵ' は緩やかに減少し、 $\sim 70 \text{ K}$ より ϵ' が測定周波数に明確に依存する誘電緩和が開始した。 ϵ'' においては、1 Hz 以下の低周波数領域で 115 K 付近に相転移に対応する小さな分散が観測され、また、70 K 付近から低温側に誘電緩和に対応する増大が見られた。さらに、1 Hz 以下の低周波数領域では、75 K 付近にピークを持つブロードな分散が観測された。 $x = 0.18$ 試料の ϵ' には、相転移に基づくなだらかなピークが 80 K 付近に観測され、 $\sim 60 \text{ K}$ 以下の低温域で誘電緩和が観測された。 ϵ'' においては、誘電緩和に対応して 60 K 以下の低温側での連続的な増大が観測され、さらに 1 Hz 以下の低周波数領域では、この低温側の増大に重畳して 70 K 付近にピークを持つブロードな分散が観測された。

$x = 0.06$ 試料の ϵ'' において 115 K 付近の相転移に基づく分散とは分離して観測された 75 K 付近の誘電異常は、RDP 純物質においても報告されており [59]、相転移温度以下での強誘電相互作用領域 (domain) の発達、あるいは、その領域

壁 (domain wall) の運動に基づくものと解釈されている [60–64]。したがって、 $x = 0.06$ 試料の ϵ'' における 130 K から 60 K にかけての誘電異常は、高温常誘電相から強誘電相への相転移と、これに引き続く強誘電相互作用領域の発達によるものと考えられる。そして、 $x = 0.18$ 試料では、強誘電性と反強誘電性の 2 つの拮抗した相互作用によって相転移温度が低下するとともに、強誘電相互作用領域の発達が阻害されて、 ϵ'' にはこれらからの寄与が 70 K 付近にピークを持つブロードな 1 つの分散として観測されたものと考えられる。

相転移が消失する組成領域に属する $x = 0.24, 0.37$ 試料の ϵ' においては、200 K から低温にかけての緩やかな増大と、低温領域での誘電緩和現象の開始に伴う急激な減少が観測された。 ϵ'' においては、誘電緩和に対応する低温域での立ち上がりが観測され、さらに、1 Hz 以下の低周波数領域で、 ~ 120 K から低温にかけてのブロードな分散が新たに観測された。このブロードな分散は、 $x = 0.30, 0.32$ の組成の試料においても観測され、図 5.4 に 0.1 Hz で観測されたこのブロードな分散の組成依存性を示す。分散の強度は、 x が増加して RDP 組成が減少するにしたがって減少している。この組成依存性は、ここで新たに見出された誘電分散と類似の誘電異常が、 $x = 0.06$ 試料および $x = 0.18$ 試料において観測された、強誘電相互作用領域の発達に基づく異常であることを強く示唆している。すなわち、 $x = 0.24, 0.30, 0.32, 0.37$ 試料の低周波数領域において観測された ~ 120 K から低温にかけてのブロードな分散は、RDP 組成の減少とともにその強度が小さくなることから、RDP の強誘電–常誘電相転移に基づく異常である可能性は高く、より低温で観測される誘電緩和現象とは独立の現象と理解される。

ダイポールガラス転移が相転移であるとする解釈は、RADP 固溶体において、RDP あるいは ADP の相転移に基づく転移が明瞭に観測されない組成領域においても、複屈折や X 線散漫散乱に異常が観測されたことを、主にその根拠としている [1–5, 22–24]。これらの異常は、100 K 付近から低温側に向けて開始しており、本研究で見出された誘電異常と、その発現温度領域がよく一致している。このことは、複屈折や X 線散漫散乱における異常も、RDP あるいは ADP の相転移に基づく現象であることを示唆している。したがって、RADP 固溶体における

30 K 以下の低温の誘電緩和に関係したダイポールガラス状態は、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体の場合と同様に、熱活性化過程に支配されたダイポールの再配向運動が温度の低下にともなう緩和時間の増大によって事実上凍結した、非平衡ガラス凍結状態である可能性が高いものと考えられる。

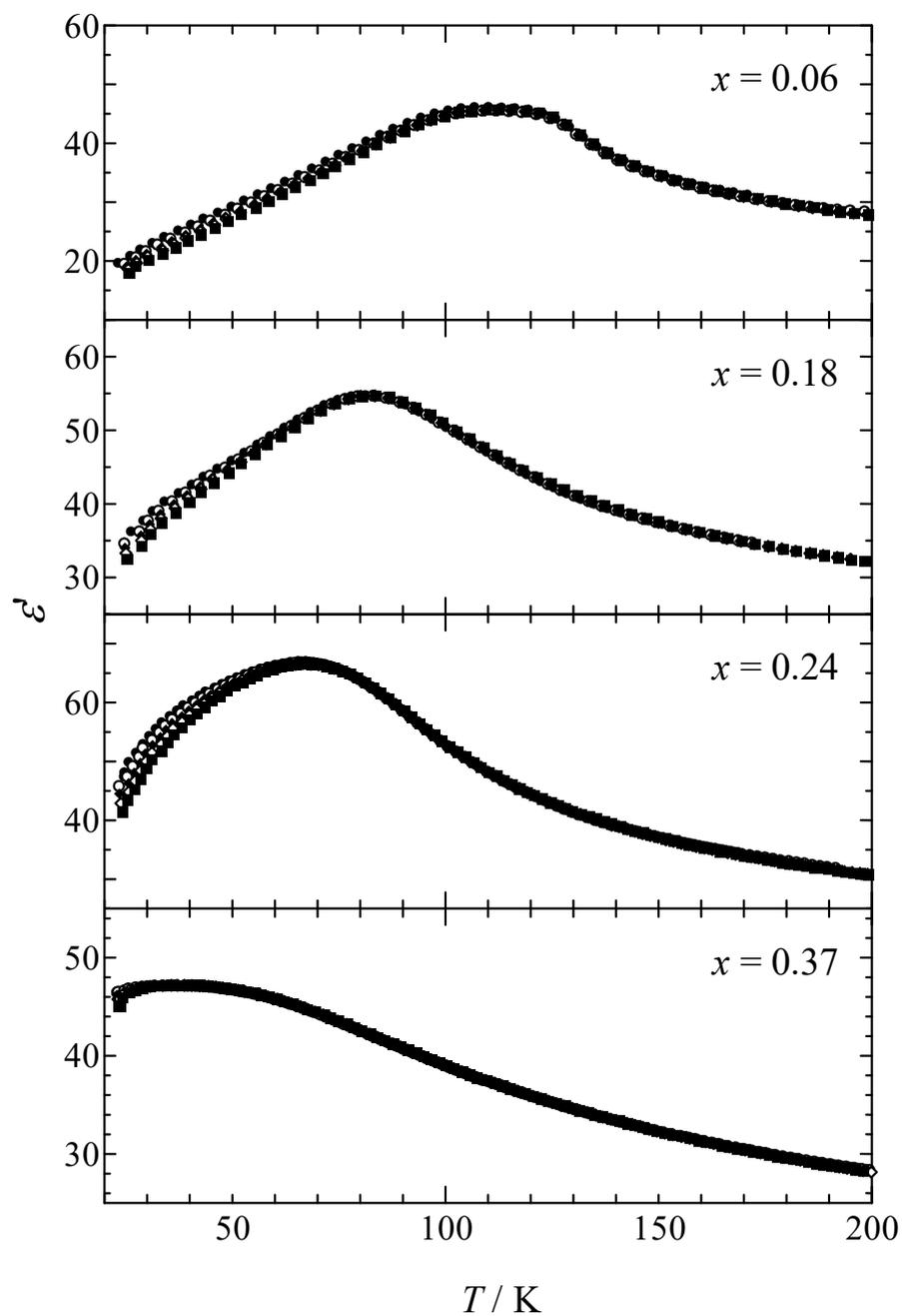


図 5.2 $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0.06, 0.18, 0.24, 0.37$) 固溶体の誘電率実部 ϵ' の温度依存性 : ●, 0.1 Hz; ○, 1 Hz; ◆, 10 Hz; ◇, 100 Hz; ■, 1 kHz.

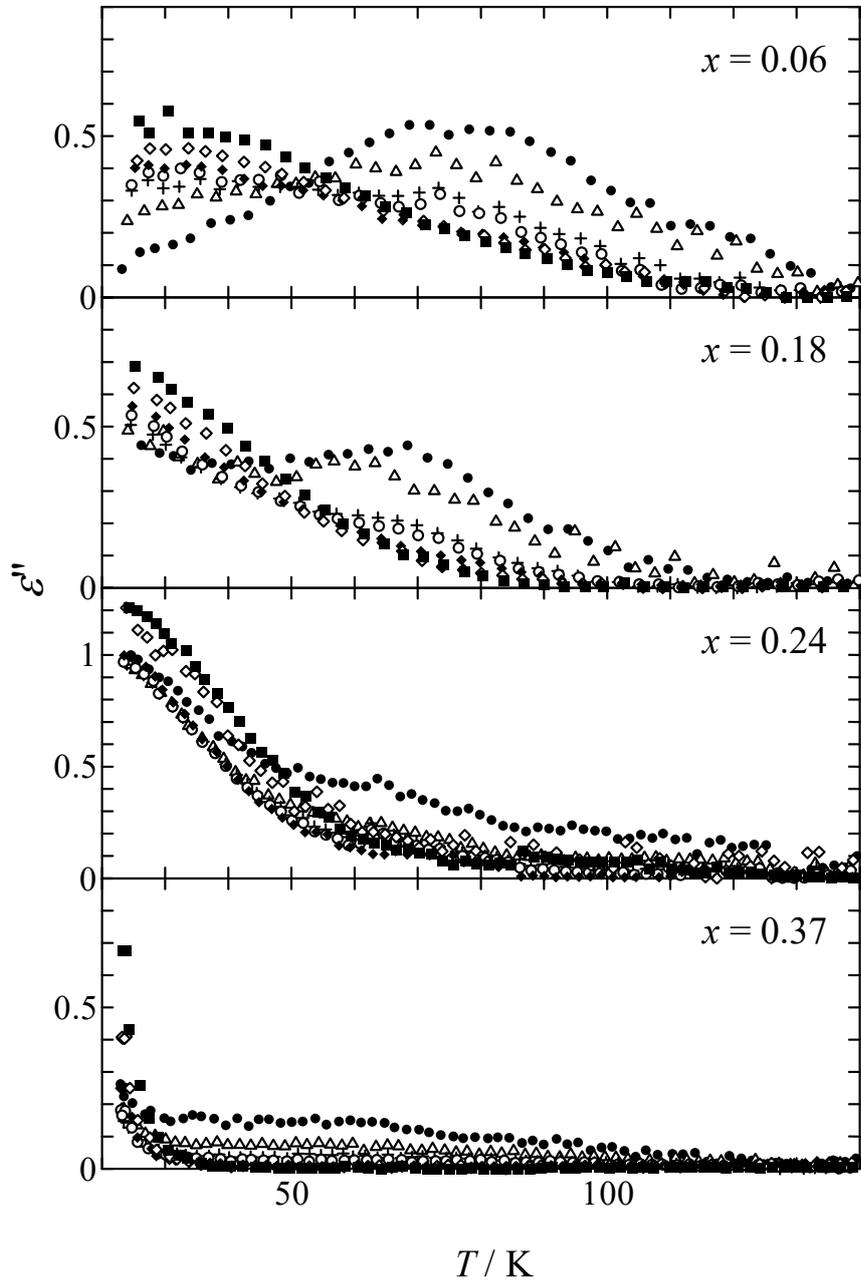


図 5.3 $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0.06, 0.18, 0.24, 0.37$) 固溶体の誘電率虚部 ε'' の温度依存性 : ●, 0.1 Hz; △, 0.2 Hz; +, 0.5 Hz; ○, 1 Hz; ◆, 10 Hz; ◇, 100 Hz; ■, 1 kHz.

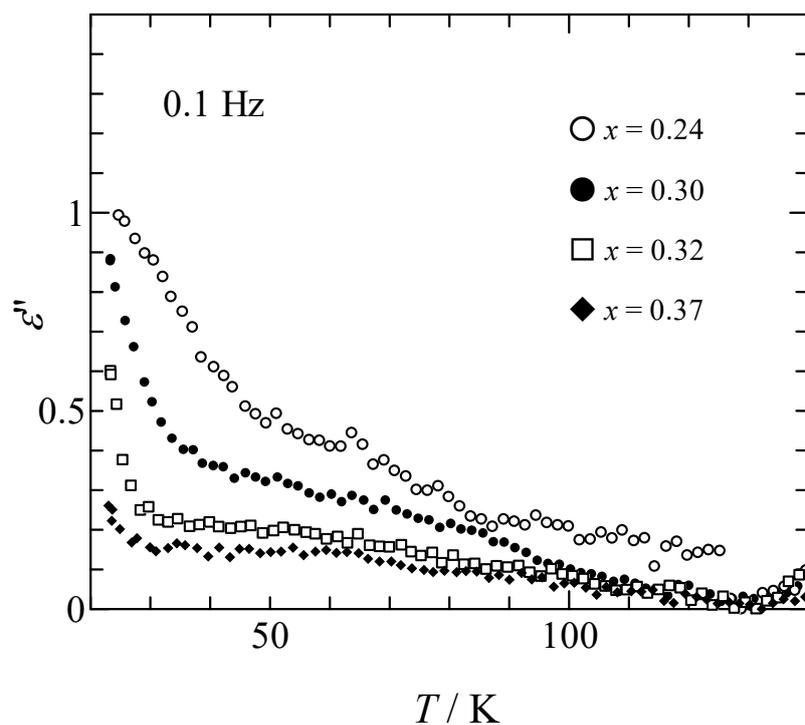


図 5.4 $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0.24, 0.30, 0.32, 0.37$) 固溶体の 0.1 Hz の誘電率虚部 ϵ'' の温度依存性.

6. 総括

ダイポールガラスは、強誘電的および反強誘電的な互いに拮抗する 2 つの相互作用が結晶中に存在する、興味ある物質系である。その興味からこれまで広く研究が行われてきたダイポールガラス状態は、新たな物質状態の出現に対する期待から、熱力学的平衡状態である相としての解釈がもたらされ、主にその解釈に立脚して研究が進められた。その一方で、ガラス転移の場合と同様に誘電緩和時間の温度依存性に基づいた議論も存在し、§ 1.1 で示したように全く異なる二つのシナリオが想起されることから、ダイポールガラス状態についての解釈は混乱していた。

本研究では、未だその解釈が混乱しているダイポールガラスの熱および誘電特性、また、ダイポールガラス状態の詳細について知見を得ることを目的として、先ず、新たなダイポールガラス形成物質の探索を行った。その結果、低温秩序相においてそれぞれ強誘電性、反強誘電性を示す PyHBF_4 、 PyHPF_6 が全組成領域で固溶体を形成することが明らかとなった。そして、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体の中間組成領域の試料においては、ダイポールガラスの典型物質である RADP 固溶体系で観測された誘電緩和現象と非常によく似た交流誘電率の温度および周波数依存性が見出された。この現象は、結晶中で強誘電・反強誘電相互作用が互いに拮抗し、それぞれの相転移が消失した結果見出されたものとして理解され、低温でダイポールガラス状態が発現しているものと考えられる。

さらに、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体試料の液体窒素温度領域での精密熱測定において、エンタルピー緩和に基づく自発的発熱・吸熱効果の特徴的な冷却速度依存性が観測されたことから、ガラス転移の存在が明らかとなった。そして、この自発的発熱・吸熱効果の温度依存性から見積もられたガラス転移温度は、誘電緩和時間の温度依存性から予測されたガラス転移温度と良く一致した。したがって、熱的に観測されたガラス転移現象は、電気ダイポールを担う PyH^+ イオンの再配向運動の凍結に基づくことが明らかとなった。

以上のことから、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体におけるダイポールガラス状態は、

熱活性化過程に支配された PyH^+ イオンのダイポール再配向運動が、温度の低下にともなう緩和時間の増大によって事実上凍結した、ガラス凍結状態であり、その本質は熱力学的非平衡状態であることが明らかとなった。

図 6.1 に、本研究により得られた $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体の相図 (図 4.12) とともに、中間組成および相転移を示す組成の各組成域におけるダイポールガラス転移の起源を模式的に示す。白いマークで示されたガラス転移温度以下では、熱力学的非平衡凍結状態であるダイポールガラス状態が発現する。 $0.27 < x < 0.72$ の中間組成領域の試料においては相転移は消失し、低温においても秩序相は存在せず、常誘電状態にある無秩序領域の個々のダイポールの再配向運動のガラス凍結が、ダイポールガラス転移の起源と考えられる。一方、 $x \leq 0.27$ 、 $x \geq 0.72$ の秩序-無秩序相転移を示す組成領域の試料においては、それぞれの低温秩序相に対応する青色で示した強誘電秩序領域、および赤色で示した反強誘電秩序領域の境界に存在する部分的無秩序領域のダイポールが、再配向運動の凍結によりダイポールガラス転移を示すものと考えられる。

また、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体において得られた結果を踏まえて、ダイポールガラスの典型物質である RADP 固溶体に対して、そのダイポールガラス状態の再検討を行った。そして、1 Hz 以下の低周波数領域における交流誘電率測定によって新たな誘電異常が見出され、その組成依存性に基づく議論を通して、この誘電異常が RDP の強誘電-常誘電相転移に起源をもつ現象であることが示された。その発現温度域は、ダイポールガラス”相”の存在を支持する現象としての複屈折や X 線散漫散乱における異常の発現温度域とほぼ一致した。したがって、これら異常についても RDP の強誘電-常誘電相転移に基づく現象であると考えられる。RADP 固溶体における 30 K 以下の低温の誘電緩和は、複屈折や X 線散漫散乱における異常と共にダイポールガラス”相”の存在を支持する現象として一括りに解釈されてきた。しかし本研究により、この誘電緩和はそれら現象とは別の独立した現象であることが示され、30 K 以下の低温でダイポールの再配向運動が凍結したガラス状態が存在するものと考えられる。

この様子を模式的に図 6.2 に示す。相転移の消失した組成における結晶中で

は、低温においても秩序相は存在せず、誘電緩和現象は熱活性化過程に支配されたダイポールの再配向運動が温度の低下に伴って遅くなっていくことを起源としており、30 K 以下の低温ではこの再配向運動が事実上凍結して、ガラス状態に至るものと考えられる。一方、誘電緩和現象とは別の、強誘電-常誘電相転移に基づく誘電異常、X 線散漫散乱や複屈折の異常は、無秩序領域の中で強誘電相互作用が発達した領域が存在していることによるものと考えられ、誘電異常の起源は、この秩序領域の壁、すなわち秩序領域と無秩序領域との界面近傍に存在するダイポールの再配向運動にあると理解される。

以上の通り、RADP 固溶体系におけるダイポールガラス状態についても、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体において結論付けられたように、その本質は熱力学的非平衡状態である可能性が高いという結論に至った。

これまで、ダイポールガラス状態を説明するために、様々な理論が展開されてきた。しかし、これらの理論の多くは、ダイポールガラス転移を相転移として捉え、ダイポールガラス状態を熱力学的平衡状態にある安定な 1 つの相とする考えに基づいている。本研究の結果は、RADP 固溶体系におけるダイポールガラス転移として議論されている現象には、強誘電-常誘電相転移に基づく現象と、ダイポールの再配向運動が事実上凍結したガラス転移現象が混在することを示唆しており、これらの理論に対する再検討の必要性を示すものである。

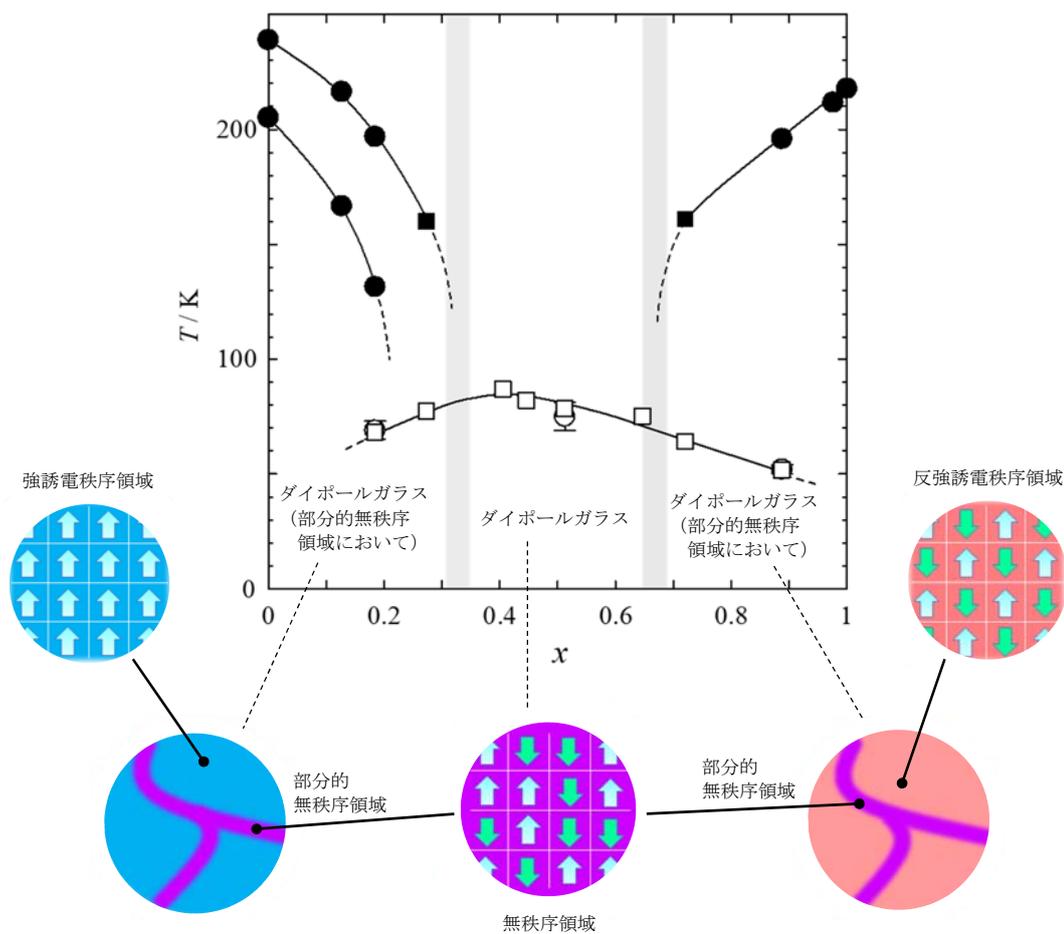


図 6.1 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体におけるダイポールガラス転移の起源についての模式図.

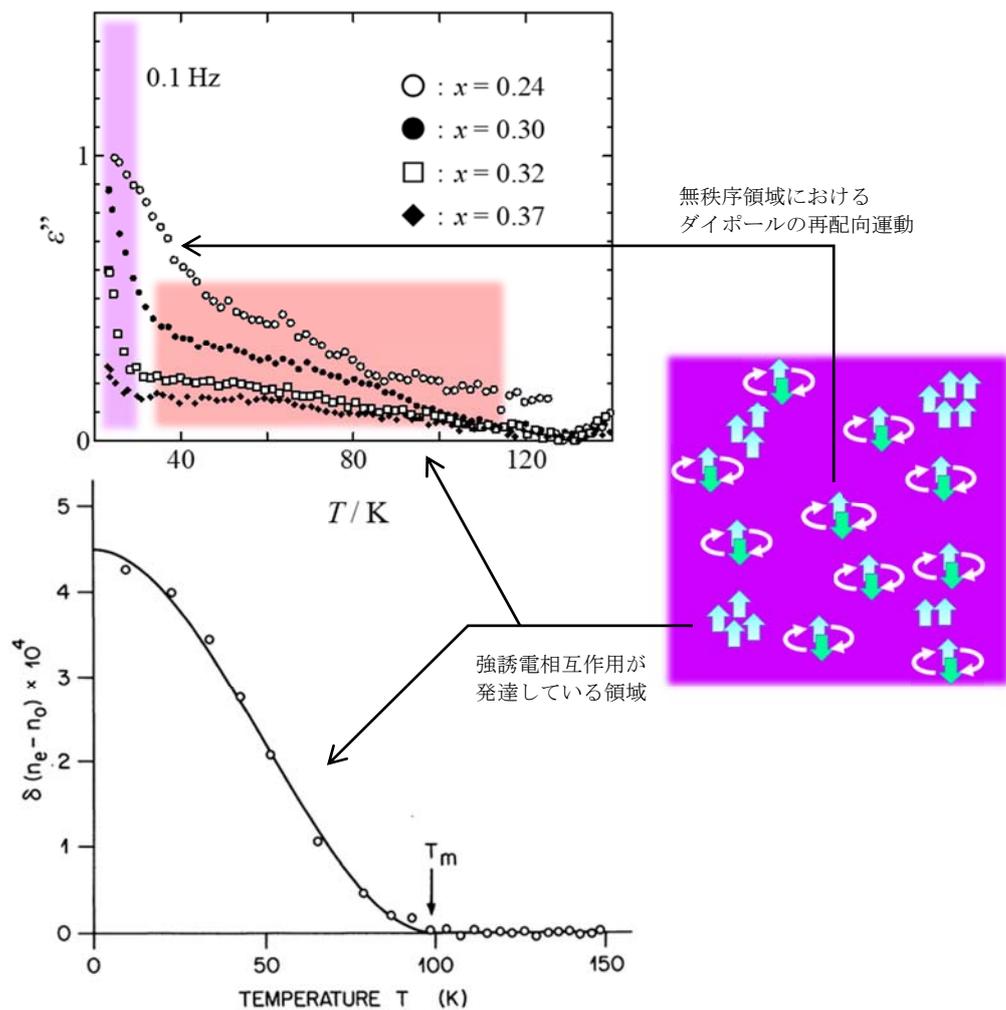


図 6.2 RADP 固溶体の $0.24 \leq x \leq 0.37$ の組成試料において低温で観測された諸現象の起源についての模式図 (Copyright: *J. Phys. Lett.* 1982, 43, L202 [1]).

参考文献

- [1] E. Courtens, Competing structural orderings and transitions to glass in mixed crystals of $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, *J. Phys. Lett.* 43 (1982) L199–204, <https://doi.org/10.1051/jphyslet:01982004306019900>.
- [2] E. Courtens, Structural glasses and $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, *Helv. Phys. Acta.* 56 (1983) 705.
- [3] U. T. Höchli, K. Knorr and A. Loidl, Orientational glasses, *Adv. Phys.* 39 (1990) 405–615, <https://doi.org/10.1080/00018739000101521>.
- [4] E. Courtens, Mixed crystals of the KH_2PO_4 family, *Ferroelectrics* 72 (1987) 229–244, <https://doi.org/10.1080/00150198708017948>.
- [5] H. Terauchi, Dielectric glassy phases, *Phase Transitions* 7 (1986) 315–357, <https://doi.org/10.1080/01411598608209334>.
- [6] E. Courtens, T.F. Rosenbaum, S.E. Nagler, P.M. Horn, Short-range ordering and freezing in a randomly mixed ferroelectric-antiferroelectric crystal, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 515–518, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.515>.
- [7] S. Iida, H. Terauchi, Dipole-Glass Phase in Random Mixture of Ferroelectric and Antiferroelectric: $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 52 (1983) 4044–4047, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.52.4044>.
- [8] E. Matsushita, T. Matsubara, Cluster Theory of Glass Transition in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54 (1985) 1161–1167, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.54.1161>.
- [9] E. Matsushita, T. Matsubara, Theory of Dielectric Susceptibility of RDP-ADP Mixed Crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.* 55 (1986) 666–671, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.55.666>.
- [10] P.N. Timonin, Dipole-glass concept and history-dependent phenomena in relaxors, *Ferroelectrics* 400 (2010) 427–433, <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.506080>.
- [11] N.A. Korynevskii, V.B. Solovyan, Non-linearity effects in mixed hydrogen bonded ferroelectrics. Phase diagrams, phase transitions, thermodynamic functions, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 12 (2006) 90–96.
- [12] Z. Kutnjak, R. Pirc, A. Levstik, I. Levstik, C. Filipič, R. Blinc, R. Kind, Observation of the freezing line in a deuteron glass, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12421–12428, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.12421>.
- [13] E. Courtens, Experimental Studies on Mixed Ferro-Antiferroelectric Glasses, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (Suppl. 24-2) (1985) 70–74, <https://doi.org/10.7567/JJAPS.24S2.70>.
- [14] B. A. Strukov, and A. P. Levanyuk, “Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations”, Springer, Berlin (1998), <https://doi.org/10.1007/978-3-642-60293-1>.
- [15] R. O. Keeling, Jr. and Ray. Pepinsky, An X-Ray Diffraction Study of the Transition in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ at 148 K, *Crystalline Materials* 106 Issue 1-6 (1954) 236–265, <https://doi.org/10.1524/zkri.1954.106.16.236>.

- [16] K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga and H. Terauchi, Heat Capacities and Phase Transitions of the $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ system, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (Suppl. 24-2) (1985) 955, <https://doi.org/10.7567/JJAPS.24S2.955>.
- [17] P. Bartsch, B. Mttias, W. Merz and P. Sherrer, *Helv. Phys. Acta.* 18 (1945) 240.
- [18] P. Bartsch, B. Mttias, W. Merz and P. Sherrer, *Helv. Phys. Acta.* 18 (1945) 238.
- [19] C. C. Stephenson and A. C. Zettlemoyer, The Heat Capacity of KH_2AsO_4 from 15 to 300°K. The Anomaly at the Curie Temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1402–1405, <https://doi.org/10.1021/ja01236a055>.
- [20] M. Amin and B. A. Strukov, Specific heat of single-crystal RbH_2PO_4 , *Soviet Phys. Solid State* 10 (1969) 2498.
- [21] V. Hugo Schmidt, Review of order-disorder models for KDP-family crystals, *Ferroelectrics* 72 (1987) 157–173, <https://doi.org/10.1080/00150198708017945>.
- [22] R. A. Cowley, T. Ryan and E. Courtens, The structure of the glass phase in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 18 (1985) 2793, <https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/14/010>.
- [23] S. Hayase, T. Futamura, H. Sakashita and H. Terauchi, Diffuse X-Ray Scattering in Random Mixture of Ferroelectric and Antiferroelectric: $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54 (1985) 812, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.54.812>.
- [24] E. Courtens, Diffuse scattering of RADP glasses, *Ferroelectrics* 78 (1988) 275. <https://doi.org/10.1080/00150198808215915>.
- [25] D. Fu, H. Taniguchi, M. Itoh, S. Mori, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) Relaxor: Dipole Glass or Nano-Domain Ferroelectric? in: Aimé Peláiz Barranco (Ed.), *Advances in Ferroelectrics*, IntechOpen, 2012, pp.51–67, <https://doi.org/10.5772/52139>.
- [26] H. Kawaji, Heat Capacity Study of Relaxors, *Current Inorg. Chem.* 4 (2014) 135–144, <https://doi.org/10.2174/1877944104666140825204325>.
- [27] A. Berlie, I. Terry, Y. Liu, M. Szablewski, Dipolar glass and magneto-electric coupling within a π -stacked organic system, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 6090–6095, <https://doi.org/10.1039/c6tc01538g>.
- [28] J.K.H. Fischer, P. Lunkenheimer, C. Leva, S.M. Winter, M. Lang, C. Mézière, P. Batail, A. Loidl, R.S. Manna, Relaxation dynamics in the one-dimensional organic charge-transfer salt δ -(EDT-TTF-CONMe₂)₂Br, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 235156, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.235156>.
- [29] M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, C. Hotta, Anomalous dielectric response in the dimer Mott insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 125119, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125119>.
- [30] J.H. Ko, B.G. Kim, J.J. Kim, H. Fujimori, S. Miyajima, Anisotropic glass freezing in rubidium/ammonium dihydrogen phosphate mixed crystal and its deuterated analogue, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 4403–4410, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/21/007>.
- [31] B.G. Kim, J.J. Kim, Relaxation-time distribution function of deuterated dipole glass in the low-frequency region, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 5558–5561, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.5558>.
- [32] E. Courtens, Scaling dielectric data on $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ structural glasses and their deuterated isomorphs, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 2975–2978, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.2975>.

- [33] E. Courtens, Vogel-Fulcher Scaling of the Susceptibility in a Mixed-Crystal Proton Glass, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 69–72, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.69>.
- [34] M. Takashige, H. Terauchi, Y. Mura, S. Hoshino, A Re-Entrant Glasslike Phase in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54 (1985) 3250–3253, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.54.3250>.
- [35] L.N. Korotkov, S.A. Gridnev, L.A. Shuvalov, R.M. Fedosyuk, Composition effect on glass-like properties of mixed crystals of KDP type with competing interaction, *Ferroelectrics* 299 (2004) 133–144, <https://doi.org/10.1080/00150190490429321>.
- [36] H.K. Shin, Dipole glass behavior in ferroelectric pyridinium periodate, *J. Phys. Chem. Solids* 74 (2013) 402–405, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.10.018>.
- [37] J. Kaszynski, Z. Trybula and H. Maluszynska, Dielectric Properties of $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0.095$) Crystal, *Act. Phys. Pol.* 108 (2005) 103–106, <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.108.103>.
- [38] P. Czarnecki, W. Nawrocik, Z. Pajak and J. Wasicki, Ferroelectric properties of pyridinium tetrafluoroborate, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 1511, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.1511>.
- [39] P. Czarnecki, W. Nawrocik, Z. Pajak and J. Wasicki, Ferroelectric properties of pyridinium perchlorate, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) 4955, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/26/017>.
- [40] T. Nemoto, Y. Ohashi, M. Hanaya, M. Oguni, Structural Changes in Successive Phase Transitions of Pyridinium Tetrafluoroborate, *Acta Cryst. Sect. A* 52 (Suppl.) (1996) C434.
- [41] M. Hanaya, H. Shibazaki, M. Oguni, T. Nemoto, Y. Ohashi, Orientational ordering/disordering of ions accompanied by phase transitions in pyridinium tetrafluoroborate crystal, *J. Phys. Chem. Sol.* 61 (2000) 651–657, [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00348-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00348-0).
- [42] M. Hanaya, N. Ohta, M. Oguni, Calorimetric study of phase transitions in pyridinium iodide and pyridinium hexafluorophosphate crystals, *J. Phys. Chem. Sol.* 54 (1993) 263–269, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(93\)90318-L](https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)90318-L).
- [43] R.F. Copeland, S.H. Conner, E.A. Meyers, The Crystal Structures of the Pyridinium Salts of the Group Vb Hexafluoride Anions, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1288–1296, <https://doi.org/10.1021/j100876a052>.
- [44] M. Szafranski and I. Szafraniak, Phase transitions and pressure effects in simple pyridinium salts, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 5933–5944, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/35/303>.
- [45] H. Fujimori, M. Oguni, Construction of an adiabatic calorimeter at low temperatures and glass transition of crystalline 2-bromothiophene, *J. Phys. Chem. Sol.* 54 (1993) 271–280, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(93\)90319-M](https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)90319-M).
- [46] H. Preston-Thomas, The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia* 27 (1990) 3, <https://doi.org/10.1088/0026-1394/27/1/002>.
- [47] S. Seki and H. Suga, 非平衡状態と緩和過程, *化学総説* 5 (1974) 225, https://doi.org/10.14894/faruawpsj.11.12_961_1.
- [48] H. Suga and S. Seki, Thermodynamic investigation on glassy states of pure simple compounds, *J. Non-Cryst. Solids* 16 (1974) 171–194, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(74\)90123-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(74)90123-9).

- [49] H. Fujimori and M. Oguni, Thermodynamic study of 2-chlorothiophene: Observation of two subsequent glass transitions in the stable crystalline state, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 607–612, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(93\)90240-R](https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)90240-R).
- [50] M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, Calorimetric Study of the Glassy State. XIII. Thermodynamic Properties of Normal and Deuterated Orthoboric Acid Crystals, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 825–833, <https://doi.org/10.1246/bcsj.50.825>.
- [51] H. Suga, S. Seki, Frozen-in states of orientational and positional disorder in molecular solids, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 69 (1980) 221–240, <https://doi.org/10.1039/DC9806900221>.
- [52] M. Nakayama, M. Hanaya, M. Oguni, Observation of a glass transition due to freezing-in of positional disorder of mobile silver ions in the glassy state of AgI-AgPO₃ system, *Solid State Commun.* 89 (1994) 403–407, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(94\)90609-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(94)90609-2).
- [53] M. Mizukami, H. Fujimori, M. Oguni, Possible emergence of plural sets of α - and β -glass transitions in orientationally disordered crystal, cyclohexanol, *Solid State Commun.* 100 (1996) 83–88, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(96\)00365-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(96)00365-1).
- [54] N. N. Greenwood, Isotope and crystal-field effects in the vibrational spectrum of potassium tetrafluoroborate, *J. Chem. Soc.* (1959) 3811–3815, <https://doi.org/10.1039/JR9590003811>.
- [55] K. Syed Mohamad and D. K. Padma, Spectral studies on pyridinium hexafluorophosphate, *Spectrochim. Acta.* 41A (1985) 725–728, [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(85\)80181-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(85)80181-1).
- [56] D. H. Vogel, Das Temperaturabhaengigkeitsgesetz der Viskositaet von Fluessigkeiten, *Phys. Z.* 22 (1921) 645.
- [57] G.S. Fulcher, Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339–355, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x>.
- [58] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten, *Z. anorg. allg. Chem.* 156 (1926) 245, <https://doi.org/10.1002/zaac.19261560121>.
- [59] Z. Malek, L. A. Shuvalov, I. Fiala and Y. Shtraiblova, Anomalous Behavior of Permittivity of RbDP crystals Below Curie Point, *Soviet Phys. : Cryst.* 13 (1969) 713.
- [60] E. Nakamura and K. Kuramoto, Resonance and Relaxational Dispersions around the Domain Freezing Temperature in KH₂PO₄, *J. Phys. Soc. Jpn.* 57 (1988) 2182–2190, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.57.2182>.
- [61] Y. Kim, S. Kwun, S. Park, B. Oh and D. Lee, Ammonium dihydrogen phosphate and potassium dihydrogen arsenate impurity effects on the dielectric behavior of potassium dihydrogen phosphate crystals, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 3922, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.3922>.
- [62] K. Kuramoto, Dielectric Dispersion Accompanied with the Domain Freezing in KH₂PO₄ Single Crystal, *J. Phys. Soc. Jpn.* 56 (1987) 1859, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.56.1859>.

- [63] E. Nakamura, S. Ushio and K. Abe , Ferroelectric Domain Formation in Short Circuited KH_2PO_4 , J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 403, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.53.403>.
- [64] H. Motegi, K. Kuramoto, E. Nakamura, K. Hayashi and I. Kitayama, Dielectric Dispersion of KH_2PO_4 Powder in the Ferroelectric Phase, J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 2735–2740, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.54.2735>.

謝辞

本研究を行うにあたり、終始適切なご指導・ご助言をいただき、研究の展開をご支援いただいた花屋実先生に深く感謝いたします。また、社会人博士の取得に背中を押していただき、また社内でも大きなご助力をいただいた乾信一郎さんをはじめ、セラミックス工場幹部の方々に深く感謝いたします。

最後に、仕事に加えて改めて学業に向き合うことに、さまざまな協力や励まし、そして何より大切な時間をくれた家族に、深く感謝します。

令和2年 6月 野本 雅樹

