

ZrW₂O₈ の秩序—無秩序型相転移

ZrW₂O₈ は 0.3-1050 K にわたる広い温度範囲で熱収縮する"負の熱膨張"を示す物質で、近年多くの研究が行われています。Fig. 1 に示すように、立方晶を示す ZrW₂O₈ は高い空間対称を示しますが、複雑な結晶構造をとり、等構造の物質は他には HfW₂O₈ しか報告されていません。ZrW₂O₈ は ZrO₆ 八面体と WO₄ 四面体が頂点の酸素を共有してつながった構造をもちます。しかし、すべての酸素頂点が共有されているわけではなく、WO₄ 四面体の一つの酸素だけは W とだけ結合しています (terminal oxygen)。室温では、Fig. 1 に見られるように、単位格子の対角線上で 2 つの WO₄ が同じ方向に terminal oxygen を向けて並んでいます。しかし、高温ではこの WO₄ の配向が無秩序化し、terminal oxygen は対角線上の [111] の方向、もしくは -[111] の方向ヘランダムに向きます。この配向無秩序化を伴う構造相転移を熱力学的立場から検討するために、断熱型熱量計を用いて熱容量を測定しました。

Fig. 2 に 485 K 以下における ZrW₂O₈ の熱容量の測定結果を示します。440 K に頂点を持つ熱異常が観測されました。この熱異常が WO₄ の配向無秩序化を伴う構造相転移に相当します。こういった熱異常を解析する場合、通常、ベースラインを見積もり、過剰熱容量を分離するこ

とを行います。ですが、図からもわかるように、この熱異常はかなり低温まで"すそ"を引いています。こういった幅広い温度領域にわたる熱異常を分離するためのベースラインを見積もることはなかなか難しく、悩みの種となります。特に配向の無秩序化というノーマルな格子振動との分離がしにくい運動を伴う相転移の場合はなおさらです。そこで今回は、研究紹介 9 にも書いたように、デバイ・アインシュタイン・箱型の 3 種の関数を用いて近似曲線を作ることによってベースラインの見積もりを行いました (図中破線)。3 種の関数で表される格子振動の状態密度分布は中性子散乱・分光法から見積もられる状態密度分布によく対応しました。これで完全な熱異常の分離が保証されるわけではありませんが、任意性をできるだけ減らした解析が行えます。

分離した過剰熱容量を Fig. 3 に示します。相転移温度領域はかなり広い温度領域にまたがっています。熱異常の形はラムダ形をしており、典型的な 2 次相転移の特徴を示します。この分離した熱異常の面積から転移エントロピーを見積もったところ、約 4 J K⁻¹ mol⁻¹ となりました。この値はとりうる配向が 2 の場合の転移エントロピー $R \ln 2$ ($\approx 5.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, R は気体定数) よりも小さな値となりました。ZrW₂O₈ の式中に WO₄ は 2 つあります。したがって、

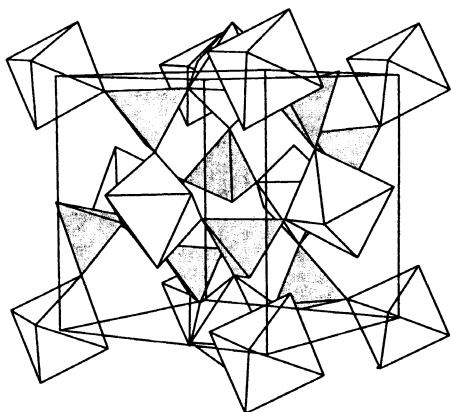


Fig. 1. Crystal structure of ZrW₂O₈

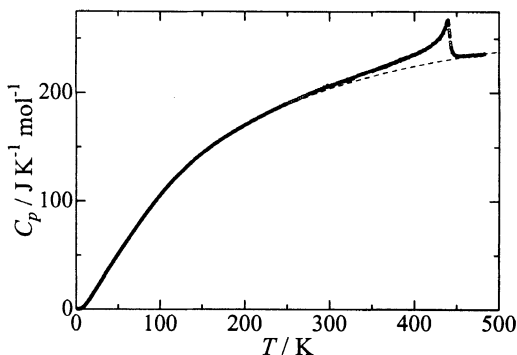


Fig. 2. Heat capacity of ZrW₂O₈ and the assumed normal portion to separate the excess heat capacities.

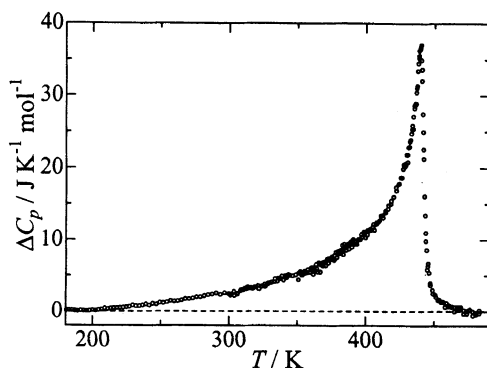


Fig. 3. Excess heat capacities of ZrW_2O_8 .

得られた転移エントロピーは、2つ並んだ WO_4 一組で2つの配向しか持たないことを意味します。つまり、単位格子の対角線上にある2つの WO_4 が同期して[111]もしくは-[111]

の方向を向くと考えられます。

ZrW_2O_8 は広い温度範囲で負の熱膨張を示しますが、その発現機構についての研究は始まったばかりです。負の熱膨張の発現には、 ZrW_2O_8 の特殊な構造に由来する格子振動が深く関係していると考えられます。低温相と高温相で熱膨張率が変わることを考えると、 ZrW_2O_8 の負の熱膨張に2つの WO_4 の同期した動きが関係すると期待されるので、秩序-無秩序相転移についてさらなる研究を進める必要があります。

(山村泰久, 徂徠道夫)

発表

山村泰久, 中島典行, 辻利秀, 中本忠宏, 齋藤一弥, 徂徠道夫,

日本物理学会第56回年次大会(東京), 27pY R-13, (2001).

Order-Disorder Phase Transition of ZrW_2O_8

ZrW_2O_8 shrinks isotropically over a very wide temperature range, so called "negative thermal expansion". ZrW_2O_8 undergoes an order-disorder phase transition associated with orientations of WO_4 tetrahedra. Heat capacity of ZrW_2O_8 was measured below 485 K by using two adiabatic calorimeters. A heat capacity anomaly due to the order-disorder phase transition of ZrW_2O_8 was clearly detected at 440 K. The entropy of phase transition was estimated as about $4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Since the entropy of transition is smaller than $R \ln 2$ ($\approx 5.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), which is the entropy of phase transition in the case of a magnetic transition with a spin 1/2, the order-disorder phase transition of ZrW_2O_8 results from disordering of the two adjacent WO_4 tetrahedra on the [111] diagonal in the unit cell in a concerted manner.

(by Y. Yamamura & M. Sorai)