

負の熱膨張を示す物質の熱容量 ー熱容量からフォノンの状態密度分布を調べるー

一般の物質は、温度が上昇するにつれその体積が膨張します。しかし世の中には必ず例外があるもので、温度の上昇に伴い収縮する物質も存在します。中でも最近見つかった ZrW_2O_8 と HfW_2O_8 は、1000 K に渡る広い温度範囲で等方的に熱収縮するという極めて稀な性質を持つ化合物です。

これらの化合物の結晶は $\text{ZrO}_6(\text{HfO}_6)$ 八面体と WO_4 四面体から成り、多面体の頂点の酸素原子を共有することで3次的に繋がった複雑な構造を取ります (Fig. 1)。金属イオンと酸素イオン間の結合がかたいため、酸素イオンは Zr-O-W 結合軸方向よりも、その結合軸に垂直な方向へ容易に振動します。この Zr-O-W 結合の振動により Zr-W 間の距離が見かけ上短くなります。これが現在、考えられている ZrW_2O_8 と HfW_2O_8 における負の熱膨張機構のシナリオです。したがって負の熱膨張機構を考える上で、その格子振動を知ることが重要になります。 ZrW_2O_8 については中性子非弾性散乱測定、格子振動計算等の報告がありますが、 HfW_2O_8 についてはまだ良くわかっていません。この HfW_2O_8 の格子振動の様子を知るために、 HfW_2O_8 の熱容量からフォノンの状態密度分布を見積もった試みについて紹介します。

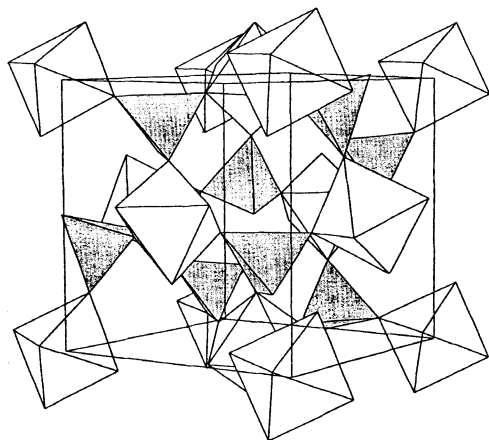


Fig. 1. Crystal structure of ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 .

結晶の格子振動による熱容量について、調和近似の範囲内ではフォノンの状態密度分布 $g(\omega)$ と熱容量 C_v の間に次式で表わされる関係があることはよく知られています。

$$C_v = nN_A k_B \int_0^\infty g(\omega) \frac{(\hbar\omega/k_B T)^2 \exp(\hbar\omega/k_B T)}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega$$

つまり、精密な熱容量の絶対値を用いれば、フォノンの状態密度分布が得られることになりますが、 $g(\omega)$ の表現に問題が残ります。格子振動計算等から $g(\omega)$ を求められれば理想的ですが、そのためには熱容量以外の多くの情報が必要になってきます。フォノンの状態密度分布の概略を知るために、一般には熱容量を複数のデバイ関数とアインシュタイン関数で表現する方法が使われていますが、結晶構造が複雑で、 $g(\omega)$ が広く分布するような場合、その2種類の関数を数個使うだけでは熱容量の再現は困難です。実際、 ZrW_2O_8 のフォノンの状態密度は2つの大きなブロックに別れ、その間に広いギャップ (約 60 - 80 meV) を持つことが報告されています。今回、数多くの分岐から構成され広い範囲にまたがって分布する $g(\omega)$ をうまく表現するために、箱型の状態密度分布 (Fig. 3 参照) を持つ関数を採用しました。

HfW_2O_8 の低温の熱容量を、デバイ関数を1つ、アインシュタイン関数を2つ、箱型関数を2つ用いてフィッティングした結果を Fig. 2(a), (b) に示します。たった5つの関数で広い温度範囲の熱容量をきれいに再現していることがわかります。Fig. 3 にそれらの関数で表わされる格子振動の状態密度分布を示します。大きな2つのブロックに別れ、その間にギャップが存在することがわかります。このギャップの大きさは、 ZrW_2O_8 に対して測定されたものと整合しています。さらに、アインシュタインモードは低いエネルギー域にありました。このモードのモードグリュナイゼン定数は負で絶対値が大

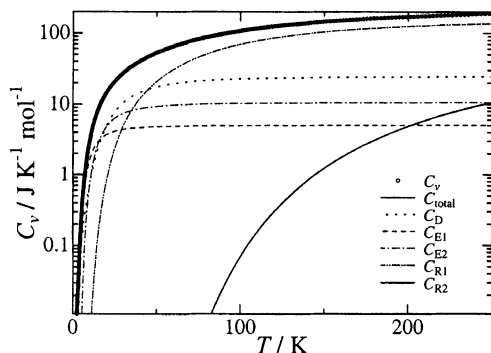


Fig. 2. Corrected experimental C_v of HfW_2O_8 against T (circle). Depicted lines are the heat capacity contributions of five terms (C_D , C_{E1} , C_{E2} , C_{R1} and C_{R2}) and their sum (C_{total}), where D means the Debye function, E the Einstein function and R a rectangular type function.

きく、このモードが負の熱膨張機構の重要な要因であることが示唆されます。このモードは ZrW_2O_8 でも観測されている低励起フォノンであり、多面体の秤動振動に相当すると考えられています。

箱型関数を使わずに数個のデバイ関数とアインシュタイン関数によるフィッティングも試みましたが、数個のデバイ関数とアインシュタイン関数だけではこの系の熱容量を広い温度領域で再現することはできませんでした。これは、広いエネルギー領域ににまたがって分布する連続した $g(\omega)$ やギャップの存在を適切に表現で

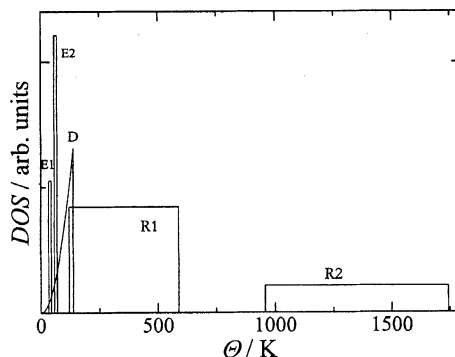


Fig. 3. Effective phonon density of states compatible with the heat capacity of HfW_2O_8 .

きないためだと考えられます。簡便な方法ですが、箱型関数を導入することで HfW_2O_8 の様に複雑な状態密度分布を持つ化合物でも $g(\omega)$ の概略を熱容量から得ることが可能になり、格子振動の理解を助ける道具として活用できることが分りました。

(山村泰久, 齋藤一弥)

発表

山村泰久, 中島典行, 辻 利秀, 岩佐義宏, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 日本物理学会第 55 回年次大会 (新潟市), 22pYP-5 (2000).

Y. Yamamura, N. Nakajima, T. Tsuji, Y. Iwasa, K. Saito, M. Sorai, *Solid State Commun.*, in press.

Heat Capacity of Negative Thermal Expansion Compound HfW_2O_8

ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 are isotropic compounds with a negative thermal expansion over a wide temperature range from 4 to 1050 K. These interesting features of ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 is closely related to its rare crystal structure which consists of $\text{ZrO}_6(\text{HfO}_6)$ and WO_4 polyhedra. Heat capacity of HfW_2O_8 was measured from 1.8 to 330 K. Effective phonon density of states (DOS) was determined through an analysis of the heat capacity of HfW_2O_8 assuming one Debye, two Einstein and two rectangular type functions. The low energy Einstein modes is closely related to libration of the polyhedra, leading to the negative thermal expansion of HfW_2O_8 . The effective DOS is divided into two groups with a gap, which agrees with the experimental phonon DOS of ZrW_2O_8 . It is expected that the DOS of HfW_2O_8 derived in this work share the essential feature of the real DOS of HfW_2O_8 .

(by Y. Yamamura & K. Saito)