

準結晶の近似結晶で起こる秩序－無秩序相転移

結晶では許されない5回対称や10回対称をもちながら極めて高い秩序を有する「準結晶」を取り上げ、熱力学的な研究を行っています。その結果は本レポートでも紹介してきました(Nos. 15, 18, 20, 22)。この間に新種の準結晶が発見され、“単”準結晶が作成されるなどの進展が見られました。現在のところ2成分以上からなる合金で多数の準結晶が見つっていますが、組成が準結晶と極めて近いにもかかわらず周期構造をもつ近似結晶や関連結晶についても、準結晶との違いを明らかにする目的で研究対象としてきました。今回は、近似結晶に相転移が存在しながら準結晶では相転移が見られない例を紹介します。

取り上げたのはCd-CaおよびCd-Ybの2元合金系です。その近似結晶の組成は Cd_6Ca および Cd_6Yb ですが、ここではモルの単位を明示するために $\text{Cd}_{6/7}\text{Ca}_{1/7}$ および $\text{Cd}_{6/7}\text{Yb}_{1/7}$ と書いておきます。対応する準結晶試料は、 $\text{Cd}_{0.84}\text{Ca}_{0.16}$ および $\text{Cd}_{0.84}\text{Yb}_{0.16}$ です。熱容量測定の結果をFig. 1およびFig. 2に示します。

いずれの系でも結晶では相転移が観測されましたが、準結晶に相転移は見られません。両者

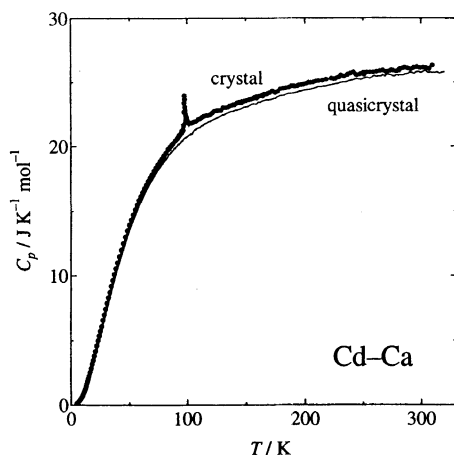


Fig. 1. Heat capacity of a quasicrystal of Cd-Ca ($\text{Cd}_{0.84}\text{Ca}_{0.16}$) and the crystal approximant ($\text{Cd}_{6/7}\text{Ca}_{1/7}$).

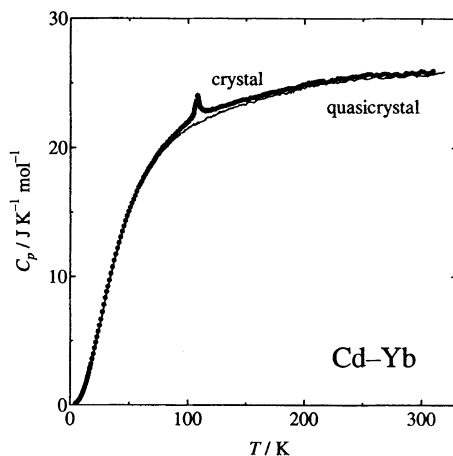


Fig. 2. Heat capacity of a quasicrystal of Cd-Yb ($\text{Cd}_{0.84}\text{Yb}_{0.16}$) and the crystal approximant ($\text{Cd}_{6/7}\text{Yb}_{1/7}$).

で電子熱容量に明らかな差が見られることや、格子振動にも違いが見られますが、今回は近似結晶で見いだされた相転移に注目することにします。熱容量のベースラインを見積もり（これには準結晶の熱容量が参考になります）過剰熱容量を求めました (Fig. 3)。その形は両者で対照的で、Cd-Ca では低温側で鋭く立ち上がり高温側には裾を引くのに対し、Cd-Yb ではほぼ対称です。また、転移エントロピーは $0.058 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\text{Cd}_{6/7}\text{Ca}_{1/7}$) および $0.075 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\text{Cd}_{6/7}\text{Yb}_{1/7}$) であり、非常に小さいと言ってよいでしょう。

さて、相転移のメカニズムですが、変位型か秩序－無秩序型かということになります。熱異常の形は秩序－無秩序型を想像させる一方で、転移エントロピーの値が説明できるかどうかのポイントとなります。そこで、結晶内に存在する Cd_4 クラスターに注目し、その秩序－無秩序によると考えました。それは、これら結晶についてX線構造解析が試みられたのですが、この Cd_4 クラスターが転移の低温側でも非常に乱れが大きく位置が決め難いという事情があるからです（これ以外の原子位置はほぼ決められてい

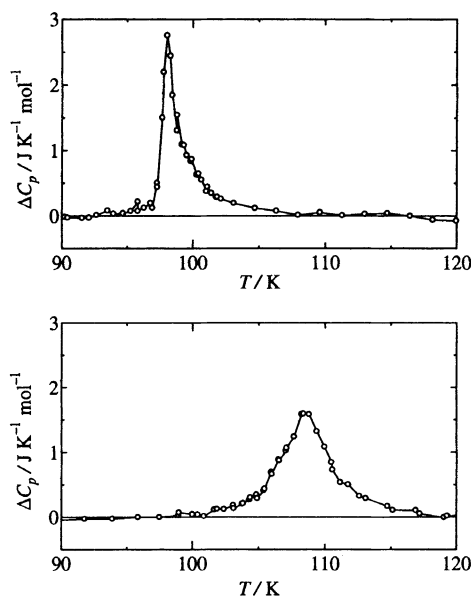


Fig. 3. Excess heat capacity for $\text{Cd}_{6/7}\text{Ca}_{1/7}$ (top) and $\text{Cd}_{6/7}\text{Yb}_{1/7}$ (bottom).

ます). そこで, このクラスターだけを取り出し, 高温相の単位格子 (BCC) 8 個分を模式的に描いたのが Fig. 4 です. ただし, 図では Cd_4 クラスターの配向が秩序化した想像図が示してあります. このような 2 種類の配向が高温相で乱れて区別がつかなくなれば (BCC となり), 転移エントロピーとして, Cd_4 クラスター 1 個あたり $R \ln 2$ が検出されるはずですが, そこで, 高温相の BCC 単位格子内には全部で 168 原子あり, Cd_4 クラスターが 2 個含まれていることを考え合わせれば,

$$\Delta_{\text{trs}} s = \frac{1}{168} \times 2R \ln 2 = 0.069 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

と計算できることになります. こうして, 実測

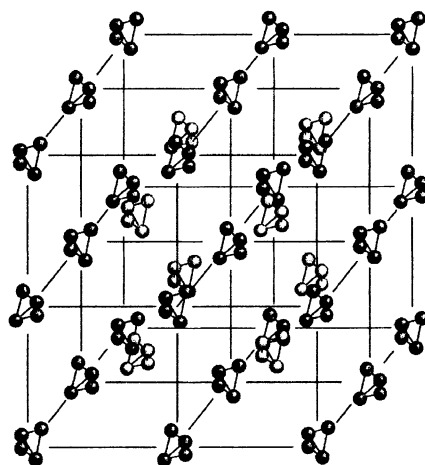


Fig. 4. Schematic illustration of the ordered arrangement of the Cd_4 tetrahedra.

値とあまりにもよい一致が得られます.

さて, 結晶に相転移が現れ, 対応する準結晶に無いのはなぜでしょうか. 準結晶中にも Cd_4 クラスターは存在すると思われ, その四面体クラスターが量子力学的トンネル回転運動をする考えるグループがあります. これほど重い原子からなる慣性モーメントの大きい単位がトンネル回転するのは考えにくいのですが, 周りのポテンシャルが非常に浅いなどの特殊な条件が揃えば可能かもしれません. いずれにしても, 固体の原子配列の周期性が相転移を誘起しているわけで, 非常に興味深いものがあります. この系には一連の同形合金が存在します. 系統的な研究が詳細を解明してくれるかもしれません.

(稲葉 章)

Order-Disorder Phase Transition in an Approximant of Quasicrystals

An order-disorder phase transition was found for a crystal approximant of the quasicrystal for Cd-Ca and Cd-Yb alloys, whereas the quasicrystals themselves showed no phase transition. The transition entropies obtained are successfully explained by disordering of the Cd_4 entity in the crystal.

(by A. Inaba)