

負の熱膨張物質の熱力学的特性と相転移現象

山村泰久

(受取日:2007年11月20日,受理日:2007年12月14日)

Thermodynamic Properties and Phase Transition of Negative Thermal Expansion Materials

Yasuhisa Yamamura

(Received November 20, 2007; Accepted December 14, 2007)

Phonon properties and structural phase transition of negative thermal expansion material, ZrW_2O_8 , were investigated from a thermodynamic point of view. Calorimetric investigation revealed that the phase transition involved the correlated orientational disordering of WO₄ units. In the ZrW_2O_8 -based solid solutions, the substitution effects on the phase transition were classified into two types. Spectrum analysis of heat capacity provided the phonon density of states of ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 , showing characteristic features of negative thermal expansion materials.

Keywords: negative thermal expansion; ZrW₂O₈; order-disorder phase transition; phonon density of states

1. はじめに

温度の上昇に伴い,物体の体積が増加する現象を熱膨張 といい,ほとんどの物質に共通に見られる性質である。熱 膨張の程度を表す熱膨張率は,通常,正の値を示す。この 正の熱膨張は,物質を構成する原子,分子,イオン間の距 離が温度上昇によって伸びることで理解される。これとは 逆に,温度上昇と共に物質の体積が収縮し,熱膨張率の符 号が"負"になることがある。これを"負の熱膨張"と呼 ぶ。この負の熱膨張は珍しい物性ではなく,身近な例では 水の負の熱膨張がよく知られている。1)固体においても,水 (氷),シリコン,SiO2等のシンプルな物質を始めとして, 様々な物質で負の熱膨張特性が現れる。2)しかしながら,こ れらの例では負の熱膨張特性が現れる温度が非常に狭い範 囲に限定され,大半の温度領域では正の熱膨張特性を示す。 タングステン酸ジルコニウム (ZrW2O8) は,1959年に

初めて合成3)された酸化物で、1968年に室温から700℃の 温度範囲で負の熱膨張を示すことが報告された。4) その約 30年後の1996年に、ZrW2O8が0.3 Kから1050 Kに渡る 広い温度範囲で等方的に熱収縮することをSleight のグルー プが報告した。5) このような1000 K に及ぶ広い温度範囲で 一様に等方的な負の熱膨張を示す例は無く、ZrW2O8に大 きな関心が集まった。Sleightの報告以後,ZrW2O8を中心 とする負の熱膨張物質についての基礎的研究が進められて いる。並行して, 負の熱膨張の応用的研究や, 新たな負の 熱膨張物質の探索が行われ、最近では酸化物だけではなく 錯体のでも負の熱膨張物質が存在することが報告されてい る。筆者は、このZrW2O8の負の熱膨張物質の研究に初期 段階から携わる機会を得、その負の熱膨張特性と構造相転 移の研究を行ってきた。本稿では、筆者が行ってきた研究 を中心に、ZrW2O8系化合物の相転移現象と負の熱膨張特 性について紹介する。なお、ZrW2O8系化合物の合成や工

 $\ensuremath{\mathbb{C}}$ 2007 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

Netsu Sokutei 35 (1) 2008



Fig.1 Crystal structure of α -ZrW₂O₈ and temperature dependences of lattice parameters of ZrW₂O₈ and HfW₂O₈.¹³⁾ Solid circles and broken line in the inset mean the terminal oxygen atoms and a [111] direction of the unit cell, respectively.

学的な側面については本誌に解説¹があるのでそちらを参照 されたい。

2. 負の熱膨張を示すZrW 2O8系化合物の構造相転移

立方晶のZrW2O8はZrO6八面体とWO4四面体のユニッ トから構成され、ZrO6八面体の頂点の酸素原子全部と、 WO₄四面体の頂点の酸素原子のうち三つが共有されたフレ ームワーク構造をとる。Fig.1 に室温での結晶構造(空間 群: P213, No.198) を示す。5) WO4 四面体の酸素原子のう ち、一つ(Fig.1 挿入図中の黒丸)は共有されず、隣接する WO4四面体と共に[111] 方向(Fig.1 挿入図中の破線)に 整列した配向をとる。この特徴的な結晶構造をとる化合物 は他にHfW₂O₈⁸⁾しか知られていない。ZrW₂O₈は、0K付 近から熱分解する1050 Kまでの広い温度範囲に渡って連続 して負の熱膨張特性を示す5,9,10)が. 440 K¹¹⁾で熱膨張率の 変化を伴う構造相転移を起こす (Fig.1)。高温相でも晶系は 維持され, WO4四面体の非共有酸素原子が [111] と [11] の二つの方向に無秩序に配向する構造(空間群: Pa3, No.205) をとる。5.9.10) 筆者らは、この構造相転移の発現機 構を明らかにするため、熱容量測定を試みた。11-13) Fig.2 に 断熱法により測定したZrW2O8の熱容量¹¹⁾を示す。ZrW2O8 の構造相転移による熱異常が440 K に見られた。分離した 過剰熱容量(Fig.2 挿入図)の形から典型的な高次相転移に よるものであることがわかる。過剰熱容量から見積もられ た転移エントロピーは4 J K-1 mol-1となった。11) この値 はイジング系で記述される秩序-無秩序型相転移に伴うエ ントロピー変化 $R \ln 2$ ($\approx 5.8 \, \text{J K}^{-1} \, \text{mol}^{-1}$)と同程度の大 きさである。相転移にかかわるWO4はZrW2O8あたり二つ



Fig.2 Heat capacities of ZrW₂O₈^{11,30} (circle) and HfW₂O₈³¹ (square). The inset shows excess heat capacity of ZrW₂O₈.¹¹

含まれることになるので、高温相でのWO4四面体の取りう る配向は最大で (←←, →→, ←→, →←) の4通りある。こ の場合、期待されるエントロピー変化は $R \ln 4$ ($\approx 11.5 J$ K-1 mol-1) となる。空間的な制約から隣接するWO4が向 き合えない場合 (\leftarrow , \rightarrow , \leftarrow), エントロピー変化はR ln3 (≈9.1 J K⁻¹ mol⁻¹)となる。しかしいずれも転移工 ントロピーの2倍以上の値であり、ベースライン決定の不 確かさを考慮しても該当しない。隣接するWO4四面体が必 ず同じ方向を向く場合 (←←, →→) にはエントロピー変化 $kR \ln 2$ ($\approx 5.8 \, J \, K^{-1} \, mol^{-1}$) となり、測定結果とよく整 合する。つまり、この相転移は、隣接する二つのWO₄四面 体に強い相関が働き協奏的にその配向が無秩序化する秩 序-無秩序型相転移である。11-13) この結果は放射光を用い た詳細な構造解析により得られた電子密度分布14)からも支 持される。この系では隣接する二つのWO4を一組のスピン として考えることができ、3D-Ising model で記述できる。10)

このZrW₂O₈と等構造をとるHfW₂O₈も同様の構造相転 移を示す。¹³⁾その相転移温度は468 Kと若干高く,転移エ ントロピーはZrW₂O₈と一致することが熱容量測定から確 認された。¹³⁾この転移エントロピーの一致は,両者の相転 移機構が同一であることを意味する。両化合物の固溶体 Zr_{1-x}Hf_xW₂O₈は完全固溶し,その転移温度はHfの組成 (x)に従ってZrW₂O₈からHfW₂O₈の転移温度へ連続的に 変化する(Fig.3)。^{15,16)}この時,転移エントロピーは組成に よらず一定であり,固溶体でも同一の相転移機構が維持さ れている。この固溶体の場合と同様,4価の陽イオン(Sn⁴⁺, Ti⁴⁺)でZr⁴⁺サイトを置換した固溶体の転移温度の組成依



Fig.3 Phase transition temperatures of $Zr(Hf)W_2O_8$ based solid solutions.²³⁾

存が報告されている。 17,18 Sn⁴⁺, Ti⁴⁺置換体では,相転移 温度は置換量に依存して若干の低下を示し, $Zr_{1-x}Hf_xW_2O_8$ の場合と同様,低温相で WO_4 四面体の配向は完全に秩序化 する。 17,18

4価陽イオン置換体では、低温相でのWO4四面体配向の完 全秩序化が共通しているが、ZrMo₂O₈との固溶体Zr(W_{1-x} Mo_x)₂O₈¹⁹では、四面体の配向は完全に秩序化しない。²⁰) ZrMo₂O₈はZrW₂O₈の高温相(β -ZrW₂O₈)と等構造を取る が、極低温までMoO₄四面体の無秩序配向が維持される。²¹) Zr(W_{1-x}Mo_x)₂O₈では、組成の半分(x=0.5)を置換した固 溶体の転移温度は約150 K低下²⁰する。この転移温度の組 成依存はちょうど磁性-非磁性原子固溶体に見られる挙動と 同じであり、秩序化配向を取らないMoO₄四面体が非磁性原 子に対応する。従って、二つの置換サイトを同価数の金属 イオンで置換した固溶体の相転移は、従来のスピン系で記 述される秩序-無秩序型相転移の枠内で理解できる。^{22,23})

3 価の陽イオン (M^{3+}) で Zr^{4+} サイトを置換した固溶体 Zr_{1-x}M_xW₂O_{8-y}の転移温度は、置換量に対して急激に転移 温度が低下する (**Fig.3**)。²²⁻²⁵⁾ この急激な転移温度の組成 依存は、従来のスピン系で記述される秩序-無秩序型相転 移の枠内では直感的に理解しがたい。この3 価陽イオン置 換による主な変化は三つある。一つは相転移温度の低下で, たった4 % のSc³⁺による置換で約80 K (ZrW₂O₈の転移温 度の約20 %) も転移温度が低下する (**Fig.3**)。²⁴⁾ これは他 のZrW₂O₈を母体とする固溶体に比べるとかなり急激な低 下である。二つ目は格子定数の減少で、置換に要した3 価 の陽イオンはいずれもZr⁴⁺より大きいイオン半径を持つに もかかわらず,格子定数は母結晶のZrW₂O₈よりも小さく なった。²⁴⁾ 三つ目は310 反射の回折強度の減少で、3 価陽イ



Fig.4 Normalized order-disorder phase transition temperatures of $Zr(Hf)_{1-x}M_xW_2O_{8-y}$ (M – Sc, In, Y, Lu) plotted against their saturated order parameters, η_s .²³⁾

オンの置換量の増加に伴い,WO₄四面体の配向秩序を特徴 付けるに回折反射(310等)の強度は十分低温でさえ著し く減少した。^{22,24)}一方,この反射以外のピークには変化は 見られなかった。これら三つの置換効果は,置換濃度だけ ではなく置換イオン種に強く依存する。²²⁻²⁵⁾このことは, 置換効果の本質的な原因が3価陽イオン置換により生成さ れる酸素欠陥にあるのではなく,置換イオンにあることを 示唆している。つまり,置換体の安定性に酸素欠陥と3価 陽イオン間のバランスは不可欠であるが,酸素欠陥生成だ けで先の置換効果を説明することはできない。^{22,23)}

ZrW2O8の構造相転移の際,310反射の回折強度はWO4 四面体の配向無秩序化に伴い減少する。3価陽イオン置換 体でこの特定の反射の強度にだけ減少が見られることは. 置換量の増加に伴うWO4四面体配向が無秩序化している部 分の増加を意味する。この310反射の回折強度を基本反射の 強度で規格化することによりWO4四面体の配向秩序度(n) が得られる。²²⁾ ZrW₂O₈では、十分低温でWO₄四面体の配 向が完全秩序化し、飽和した秩序度(η_s)は1となる。一 方、固溶体では η が1より低い値で飽和する ($\eta_s < 1$)。こ のことは、十分な低温でさえWO4四面体の配向が無秩序な 部分が残ることを意味する。η_sに対し母結晶の転移温度で 規格化した固溶体の転移温度をプロットした図22,23,25)が Fig.4である。この図からη。と転移温度の間に線形の相関 があることがわかる。この線形の相関は、パーコレーショ ン理論で理解される磁性-非磁性原子固溶体の磁気秩序温 度の組成依存でみられるものと同等である。つまり、WO4 四面体の配向が無秩序な領域が3価の陽イオン置換により 生成され、これが非磁性原子のように振舞うことで転移温 度の低下が生じると考えることができる。η。から置換イオ



Fig.5 Schematic drawing of the local region with orientational disorder of WO₄.²²⁾

ン1個が生成するWO4四面体の配向無秩序化領域は数単位 格子分におよぶ範囲に広がると見積もられる。このことは、 置換により310回折ピーク半値幅が増大することからも確 認される。このWO4四面体の配向無秩序化領域は置換イオ ン (M³⁺) の周辺に局所的に現れ、その形として球を仮定 すると, 直径約1.7 nm に相当することになる。この様子22) を描画したものがFig.5である。この局所領域内ではWO4 四面体の配向が無秩序化した状態(高温相の構造)で凍結 していると考えられる。その存在は,四面体の配向無秩序 が存在するZrMoWO8で観測された四面体配向のガラス挙 動20)からも支持される。この局所領域の大きさは置換イオ ン種に依存し、Sc>Lu>In>Yの順で小さくなる。^{22,25)} ま とめると、 $Zr_{1-x}M_xW_2O_{8-y}$ 固溶体では、3価陽イオンの置 換によりその置換イオン周辺にWO4四面体の配向が無秩序 化した状態で凍結した局所領域が生成される。この局所領 域内の構造は高温相と等構造であり,周辺の低温相構造よ り体積が小さいため、置換により体積の減少が生じる。そ の局所領域はスピン系の非磁性原子のように固溶体の秩 序-無秩序化相転移に寄与しないため、転移温度の低下が 生じる。局所領域は単位格子2~3個分(ZrW2O8~10個程 度)に相当するため、数%の置換量でも急激な転移温度の 低下を引き起こす。この生成される局所領域は置換イオン 種により異なり、転移温度低下率や体積の置換イオン種依 存性をもたらす。22-25)

以上のように、 ZrW_2O_8 を母結晶とする固溶体には、4価の陽イオン置換体 ($Zr_{1-x}Hf_xW_2O_8$, $Zr_{1-x}Sn_xW_2O_8$, Zr_{1-x} Ti_x W_2O_8), 3価の陽イオン置換体 ($Zr(Hf)_{1-x}M_xW_2O_{8-y}$ (M = Sc, Y, In, Lu)), Wサイト置換体 ($Zr(W_{1-x}Mo_x)_2O_8$) が存在する。これらの相転移温度は、多様な置換濃度依存 性を示す (**Fig.3**)。しかし、W(Mo)O4四面体の配向秩序度 に着目すると、これらの固溶体は飽和秩序度 η_s により二つ のカテゴリーに分類²³)することができる。一つ目のカテゴ リーには4価の陽イオン(Hf⁴⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺)でZr⁴⁺サイ トを置換した固溶体が属し,低温相でWO₄四面体は完全秩 序化し, $\eta_s = 1 \ge c a \circ_o$,3価陽イオン置換体Zr(Hf)_{1-x} M_xW₂O_{8-y} \ge W サイト置換体Zr(W_{1-x}Mo_x)₂O₈ はもう一つ のカテゴリーに分類され,低温相でW(Mo)O₄四面体の配 向が部分的に無秩序な状態で凍結し, $\eta_s < 1 \ge c a \circ_o$ して, η_s に基づいた分類を行うことで,ZrW₂O₈ を母結晶 とする秩序-無秩序型相転移が包括的に理解された。²³)

3. フォノン状態密度分布と負の熱膨張特性

負の熱膨張特性を研究する上で最も重要な熱力学関数の 一つが、グリュナイゼン関数 (γ) である。一般には"グリ ュナイゼン定数"と呼ばれているが、(1)式で定義されるれ っきとした熱力学関数である。^{26,27)}

$$\gamma(T,V) = \left[\frac{\partial P}{\partial(U/V)}\right]_V \tag{1}$$

ここで, U内部エネルギー, P 圧力, V モル体積, T 温度で ある。一般的には次式がよく知られている。

$$\gamma = \frac{\beta B_T V}{C_v} \tag{2}$$

(β 体膨張率, B_T 等温体積弾性率, C_v 定積モル熱容量)。右 辺の変数のうち, C_v , V, B_T は必ず正であるので, 体膨張 率 β の符号がグリュナイゼン関数 γ の符号に対応することに なる。従って, 負の熱膨張を示す場合にはグリュナイゼン 関数 γ の符号は"負"となる。実際, 負の熱膨張を示す ZrW_2O_8 とHf W_2O_8 の γ は負である。このグリュナイゼン関 数 γ は, モードグリュナイゼン定数(γ)の熱容量による加 重平均として表現することができる。

$$\gamma = \frac{\Sigma \gamma_i C_i}{\Sigma C_i} \tag{3}$$

ここで、モードグリュナイゼン定数 γ_i は格子振動の各振動 モード (v_i)の体積微分で定義され、次式で表される。

$$\gamma_i = -\left(\frac{\partial \ln v_i}{\partial \ln V}\right) \tag{4}$$

負の熱膨張を示す場合, $\gamma_i < 0$ の振動モードが負の熱膨張の 発現機構に密接に関係することがこの関係式から理解できる。 従って, γ および γ_i を評価するためには,高い精度の C_v ,V, B_T , β のデータが必須となり,負の熱膨張の発現機構を研究 する上でこれらの物性値の精度の高い測定が重要となる。

ZrW₂O₈の構造的特徴を反映した格子振動を明らかにす ることは負の熱膨張の発現機構を解明する上で重要な意味



Fig.6 Basic mechanism of negative thermal expansion of ZrW_2O_8 .

を持つ。ZrW2O8の格子振動に特徴的な低エネルギーフォ ノンモードが存在し、そのγ,が負であることを最初に示し たのがRamirezとKowach²⁸⁾である。彼らは熱容量を、デ バイ関数とアインシュタイン関数を用いて解析し、フォノ ンの状態密度分布を見積もることで、負の熱膨張に関わる フォノンモードが5 meV 程度の低エネルギー領域に存在す ることを示した。彼らは中性子散乱29)によるフォノンの状 態密度分布からも同等の結果を得ている。これらのモード はそのエネルギーレベルから多面体の並進と秤動振動に由 来するものと推定される。ZrW2O8の結晶構造の特徴とし て、(i)金属-酸素原子間の強い結合と、(ii) 十分な大きさの 空隙を伴うフレームワーク構造が挙げられる。金属-酸素 原子間の強い結合のため、Zr-O-Wブリッジの酸素原子は 結合軸に垂直な方向に振動をすることで金属原子間の距離 が縮まり熱収縮につながると考えられている(Fig.6)。こ の振動が多面体の低エネルギーの並進・秤動振動に対応す る。

筆者らは負の熱膨張物質に特有のフォノン特性について さらなる知見を得るため、 $ZrW_2O_8 \ge HfW_2O_8$ の熱容量 (Fig.2)の測定を行った。 30,31) $ZrW_2O_8 \ge HfW_2O_8$ は等構 造をとるが、格子定数、熱膨張係数が若干異なる。これは 構成イオンの違いに基づくものであると考えられる。Zr(m = 91) \ge Hf (m = 178)の原子量比は2倍近くあるが、 イオン半径 32 はランタノイド収縮でほぼ同じであり、若干 Hf⁴⁺の方が小さい (85 pm (Hf⁴⁺)<86 pm (Zr⁴⁺))。これ



Fig.7 Effective phonon densities of state of ZrW₂O₈.³¹⁾

らの相違点はフォノンの状態密度分布にも反映されると期 待される。

格子振動による熱容量への寄与(*C*_{vib})とフォノンの状態密度分布(g(ω))の間には次式の関係がある。

$$C_{\rm vib} = 3rN_{\rm A}k_{\rm B} \int_0^\infty \frac{(\hbar \,\omega/k_{\rm B}T)^2 \exp(\hbar \,\omega/k_{\rm B}T)g(\omega)}{[\exp(\hbar \,\omega/k_{\rm B}T) - 1]^2} \, d\omega$$
(5)

ここで、 N_A はアボガドロ数、rは化学式中の原子の数で、 $3rN_A$ で1 mol当りの自由度の数になる。 k_B はボルツマン定数、 \hbar はDirac 定数、 ω は振動数である。

この関係式により熱容量からフォノン状態密度分布を見 積もることが原理上可能であるが、実際には非常に困難で ある。RamirezとKowach²⁸⁾は、複数のデバイ関数とアイ ンシュタイン関数を組み合わせることで、低エネルギーフ オノンの存在を示した。しかし、一般に行われるこの解析 では、実際の結晶でよく見られる連続した状態密度分布を 表現することは難しい。これを改善するために、筆者らは $g(\omega)$ が ω によらず一定となる ($g(\omega) = g_{const}$) 箱型の状態密 度分布を表す箱型関数を導入した (6式)。^{30,31)}

$$C_{\rm R} = nN_{\rm A}k_{\rm B}g_{\rm const} \int_{\omega_{\rm L}}^{\omega_{\rm H}} \frac{(\hbar\omega/k_{\rm B}T)^2 \exp(\hbar\omega/k_{\rm B}T)}{[\exp(\hbar\omega/k_{\rm B}T) - 1]^2} d\omega$$
(6)

ここで,nはこの分布に含まれる自由度の数であり,振動数 がωLからωHの領域で分布する。この式で表される状態密 度分布はFig.7中の四角となる。この関数はデバイ関数やア インシュタイン関数のような物理的意味は持たないが,デ バイ・アインシュタイン関数と組み合わせることで,複雑 なフォノンの状態密度分布を表現することが可能となる。 この組み合わせはKieffer model^{33,34)}と呼ばれ,デバイモ デルでは表現が困難な場合でも実際の状態密度分布をよく 再現することが確認されている。^{35,36)} このモデルを用いる ことにより,熱容量から得られたZrW₂O₈の有効フォノン



Fig.8 Comparison of the effective phonon densities of state³¹) (a, b) and Raman spectra³¹) (c, d) between ZrW₂O₈ and HfW₂O₈.

状態密度分布³¹⁾を**Fig.7**に示す。この有効フォノン状態密 度分布はデバイ関数一つ,アインシュタイン関数二つ,箱 型関数二つで構成される。たった五つの関数の組み合わせ で,中性子散乱実験によるフォノン状態密度分布²⁹⁾(図中 破線)の特徴をよく再現している。

有効フォノン状態密度の低エネルギー領域に注目すると, 特性温度が40 K (E1 mode) と110 K (E2 mode) の二 つのアインシュタインモードがZrW2O8, HfW2O8 両化合物 において見出された (Fig.8(a))。これらのモードはRamirez とKowach²⁸⁾が示した低エネルギーフォノンと同様のエネ ルギー領域にある。 ZrW_2O_8 から HfW_2O_8 に変わることで、 E1 mode はソフト化し, E2 mode はハード化している。対 応するエネルギー領域のラマンスペクトル31) (Fig.8(c)) と 比べると、同じ様にソフト・ハード化するモードが存在し、 E1, E2モードはそれぞれMode-1, Mode-2に対応する。高 圧下でのラマン測定37)から各振動モードのモードグリュナ イゼン定数 γ,が得られており, Mode-1 は-1.29, Mode-2 は-4.66という負の値を示す。両モードはZrW2O8の負の モードグリュナイゼン定数の中でも絶対値が特に大きいモ ードであり、負の熱膨張特性に大きく寄与しているモード といえる。両化合物の固溶体においても同様の比較を行っ たところ、特徴的な二つのモードは組成に対して連続的に 変化し、各々ソフト化・ハード化を示した。38)

Zr4+とHf4+の相違点は (i) 原子質量, (ii) イオン半径の

二つである。構成イオンの質量に影響される振動は並進モ ードであり、質量増加に伴い特性振動数はソフト化する。 従って、E1 modeは並進に関係する振動モードと帰属する ことができる。一方、イオン半径はZr4+よりHf4+が若干小 さい。イオン半径の違いはZrO4四面体の大きさに影響し、 金属-酸素原子間距離が短いHfO4四面体の秤動振動は, ZrO4四面体より高い振動数を示すと考えられる。よって、 E2 mode は多面体の秤動に関係する振動モードと帰属でき、 γ_i (=-4.66) の大きさからも ZrW_2O_8 の負の熱膨張特性の 中心的役割を持つモードの一つであるといえる。こうして, 負の熱膨張特性の起源となる低エネルギーフォノンモード の帰属がZrW2O8とHfW2O8を比較することにより可能と なった。31) 余談であるが、少し前に負の熱膨張の発現機構 の起源について,並進運動と秤動運動のどちらに重きがあ るかについての議論がなされた。39,40) 筆者から見ると ZrW2O8の負の熱膨張の発現には両方のモードとも重要で あり、さらにそれだけではZrW2O8の特異的な負の熱膨張 特性は発現しない(後述)。

両化合物のフォノン状態密度分布の違いは、低エネルギ ー領域に限らず全エネルギー領域に現れる。Fig.8(b)と(d) は、それぞれ全エネルギー領域における両化合物の有効フ ォノン状態密度分布とラマンスペクトルを示す。³¹⁾ 両化合 物とも、ギャップを挟んで低エネルギー側(Θ<600 K)と 高エネルギー側(Θ>800 K)に振動モードが分布している。 低エネルギー側のブロックでは、ZrW₂O₈からHfW₂O₈に変 わることで若干ソフト化を示す。一方,高エネルギー側の ブロックのハード化は顕著である。この非常にエネルギー の高いモードは、ZrW₂O₈の構造的特徴の一つである強い 金属-酸素原子間結合に由来し、WO₄の伸縮振動と帰属さ れている。^{9,41} ZrW₂O₈では-Zr-O-W-という結合によりフレ ームワーク構造が形成されているため、Zrサイトの構成イ オンが変わると酸素原子を経由してWO₄の伸縮振動に如実 に影響が現れる。この連動した強い金属-酸素原子間結合 が前述の多面体の振動による負の熱膨張機構を支える。

この高エネルギーモードも前述の低エネルギーモードも, ZrW₂O₈の構造的特徴が生み出す特徴的なフォノン特性で ある。さらに,状態密度分布のブロック間に大きなギャッ プが開いていることもZrW₂O₈のフォノン特性の大きな特 徴である。³¹⁾ このギャップも,構造的特徴である(i)強い 金属–酸素原子間結合と,(ii)フレームワーク構造により生 じる。このギャップは,一見,ZrW₂O₈の負の熱膨張特性に 寄与していないように見えるが,この広いギャップがある おかげで,負の熱膨張特性が広い温度範囲で維持される。 (3)式で示されるように,グリュナイゼン関数γはモードグ リュナイゼン定数γ_iの熱容量C_iによる加重平均で表される。 この(3)式と(2)式から,

$$\beta = \frac{C_v \gamma}{B_T V} = \frac{1}{B_T V} \Sigma \gamma_i C_i \tag{7}$$

を導くことができる。 B_T , Vは正であり、体熱膨張率 β の 符号を決めるものは $\gamma_i < 0$ のモードの $|\gamma_i C_i|$ の相対的な大き さとなる。それが大きければ $\gamma < 0$ であり、 $\beta < 0$ となる。従 って、 $\gamma_i < 0$ の振動モードの $|\gamma_i C_i|$ の相対的な値が大きい温 度域では負の熱膨張特性が現れ、本稿の冒頭に示したシン プルな物質で負の熱膨張を示すのはこの理由による。 ZrW_2O_8 にも通常の物質と同様、 $\gamma_i > 0$ のモードはたくさん ある。例えば、最も高い振動数(1029 cm⁻¹)のモードは γ=2.2という大きな正のグリュナイゼン定数を持つ。熱膨 張率にはこのモードは大きな影響を与えるはずであるが. フォノン状態密度分布のギャップのおかげで、 $\gamma_i C_i \circ \beta, \gamma$ への相対的な寄与はよほど高温でない限り非常に小さい。 モードの振動数が低いほどCiは低い温度で飽和するので、 絶対値の大きな負のグリュナイゼン定数を伴う低振動数モ ードを有するZrW2O8では、負の熱膨張特性が広い温度範 囲で維持されることとなる。よって、ZrW2O8の特異的な 負の熱膨張特性は,三つのフォノン状態密度分布の特徴 「(i) 低エネルギーフォノン, (ii) 強結合由来の高い振動数, (iii) フォノン状態密度のギャップ | の賜物であり、これら はその構造的特徴に由来している。このフォノン特性は同 様の構造的特徴を持つ他の負の熱膨張物質でも共通してお

り、負の熱膨張物質に特徴的な性質であるといえる。42)

4. まとめ

以上,筆者が行ってきた研究を中心に,ZrW₂O₈系化合物の相転移現象と特異な負の熱膨張特性について紹介した。 ZrW₂O₈の負の熱膨張特性が報告されてから約10年が経過 し,数多くの研究成果が蓄積されてきた。ZrW₂O₈の特徴的な基本物性の一つであるにもかかわらず未解決であった ZrW₂O₈の高温相におけるフォノン物性も,紙数の都合で割 愛したが,本稿で紹介した3価陽イオン固溶体の熱容量のスペクトル解析により最近明らかになった。⁴³⁾こうして, ZrW₂O₈の物性については全体像が明らかになりつつある。 しかし,他の負の熱膨張特性を有する物質についての基礎研 究はこれからであり,この分野の今後の発展が期待される。

謝 辞

本稿で紹介した研究は,多くの共同研究者の方々のご協 力を得ました。中でも,大阪大学名誉教授の徂徠道夫先生 と筑波大学教授の齋藤一弥先生には断熱型熱量計の使用を 快く承諾して頂きました。また,広島大学教授の黒岩芳弘 先生には構造的側面からの研究を強力に支援して頂きまし た。最後になりましたが,北陸先端科学技術大学院大学名 誉教授の辻 利秀先生には,筆者が負の熱膨張の研究を始め る機会を与えて頂き,かつ研究全体を通して支援を頂きま した。学生さんも含め,これらの共同研究者の方々の援助 が無ければ本稿の研究は成しえませんでした。この場をお 借りしてお礼申し上げます。

文 献

- 1) D. Eisenberg and W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water", Oxford Press, London (1969).
- 2) G. K. White, Contempt. Phys. 34, 193 (1993).
- J. Graham, A. D. Wadsley, J. H. Weymouth, and L. S. Williams, J. Am. Ceram. Soc. 42, 570 (1967).
- C. Martinek and F. A. Hummel, J. Am. Ceram. Soc. 51, 227 (1968).
- 5) T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt, and A. W. Sleight, *Science* **272**, 90 (1996).
- S. Margadonna, K. Prassides, and A. N. Fitch, J. Am. Chem. Soc. 126, 15390 (2004).
- 7) 橋本拓也, 森戸祐幸, 熱測定 33, 66 (2006).
- V. K. Trunov and L. M. Kovba, Russ. J, Inorg. Chem. 12, 211 (1967).
- 9) J. S. O. Evans, T. A. Mary, T. Vogt, M. A. Subramanian, and A. W. Sleight, *Chem. Mater.* 8, 2809 (1996).
- 10) J. S. O. Evans, W. I. F. David, and A. W. Sleight,

Acta Crystallogr., Sect. B 55, 333 (1999).

- 11) Y. Yamamura, T. Tsuji, K. Saito, and M. Sorai, J. Chem. Thermodyn. **36**, 525 (2004).
- Y. Yamamura, N. Nakajima, and T. Tsuji, Solid State Commun. 114, 453 (2000).
- Y. Yamamura, N. Nakajima, and T. Tsuji, *Phys. Rev. B* 64, 184109 (2001).
- 14) A. Kojima, Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, Y. Yamamura, N. Nakajima, and T. Tsuji, *J. Korean Phys. Soc.* 42, S1257 (2003).
- N. Nakajima, Y. Yamamura, and T. Tsuji, *J.Therm. Anal. Calorim.* **70**, 337 (2002).
- 16) T. Tsuji, Y. Yamamura, and N. Nakajima, *Thermochim. Acta* **416**, 93 (2004).
- C. D. Meyer, F. Bouree, J. S. O. Evans, K. D. Buysser, E. Bruneel, I. V. Driessche, and S. Hoste, J. Mater. Chem. 14, 2988 (2004).
- K. D. Buysser, I. V. Driessche, B. V. Putte, J. Schaubroeck, and S. Hoste, J. Solid State Chem. 180, 2310 (2007).
- S. Closmann, A. W. Sleight, and J. C. Haygarth J. Solid State Chem. 139, 424 (1998).
- 20) J. S. O. Evans, P. A. Hanson, R. M. Ibberson, N. Duan, U. Kameswari, and A. W. Sleight J. Am. Chem. Soc. 122, 8694 (2000).
- C. Lind, A. P. Wilkinson, Z. Hu, S. Short, and J. D. Jorgensen, *Chem. Mater.* 10, 2335, (1998).
- 22) Y. Yamamura, N. Nakajima, T. Tsuji, A. Kojima, Y. Kuroiwa, A. Sawada, S. Aoyagi, and H. Kasatani *Phys. Rev. B* 70, 104107 (2004).
- 23) Y. Yamamura, K. Masago, M. Kato, and T. Tsuji J. Phys. Chem. B 111, 10118 (2007).
- 24) N. Nakajima, Y. Yamamura, and T. Tsuji, Solid State Commun. 128, 193 (2003).
- 25) Y. Yamamura, M. Kato, and T. Tsuji *Thermochim.* Acta **431**, 24 (2005).
- 26) T. H. K. Barron, J. G. Collins, and G. K. White, *Adv. Phys.* 29, 609 (1980).
- 27) T. H. K. Barron and G. K. White, "Heat Capacity and Thermal Expansion at Low Temperatures", Kluwer Academic, New York (1999).
- 28) A. P. Ramirez and G. R. Kowach, *Phy. Rev. Lett.* 80, 4903 (1998).
- 29) G. Ernst, C. Broholm, G. R. Kowach, and A. P. Ramirez, *Nature* (London) **396**, 147 (1998).
- Y. Yamamura, N. Nakajima, T. Tsuji, Y. Iwasa, K. Saito, and M. Sorai, *Solid State Commun.* 121, 213 (2002).
- Y. Yamamura, N. Nakajima, T. Tsuji, M. Koyano,
 Y. Iwasa, S. Katayama, K. Saito, and M. Sorai,

Phys. Rev. B 66, 014301 (2002).

- 32) R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A 32, 751 (1976).
- 33) S. W. Kieffer, *Rev. Geophys. Space Phys.* 17, 35 (1979).
- 34) S. W. Kieffer, *Rev. Geophys. Space Phys.* **18**, 862 (1980).
- 35) N. L. Ross, in "The Stability of Minerals", G. D. Price and N. L. Ross, Ed., p132, Chapman & Hall (1992).
- A. Navrotsky, "Physics and Chemistry of Earth Materials", Cambridge Univ. Press, New York (1999).
- 37) T. R. Ravindran, A. K. Arora, and T. A. Mary, *Phys. Rev. Lett.* 84, 3879 (2000).
- 38) Y. Yamamura, N. Nakajima, T. Tsuji, M. Koyano, Y. Iwasa, S. Katayama, K. Saito, and M. Sorai, J. Ceram. Soc. Jpn. 112, S291 (2005).
- 39) J. N. Hancock, C. Turpen, Z. Schlesinger, G. R. Kowach, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* 93, 225501 (2004).
- 40) M. G. Tucker, A. L. Goodwin, M. T. Dove, D. A. Keen, S. A. Wells, and J. S. O. Evans, *Phys. Rev. Lett.* 95, 255501 (2005).
- R. Mittal and S. L. Chaplot, *Solid State Commun.* 115, 319 (2000).
- 42) Y. Yamamura et al., in preparation.
- 43) Y. Yamamura and K. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 123603 (2007).

要 旨

負の熱膨張物質ZrW2O8のフォノン特性と構造相転移に ついて,熱力学的見地から検討した。ZrW2O8のWO4四面 体の配向無秩序化を伴う相転移の転移エントロピーを検討 することで,隣接するWO4四面体間に強い相関が働いてい ることが明らかとなった。ZrW2O8を母体とする固溶体で の相転移は,低温相でのWO4四面体の配向秩序度の値によ り,2種類に分類できた。ZrW2O8とHfW2O8の熱容量から 得られた有効フォノン状態密度分布を比較することで,負 の熱膨張物質に特有のフォノン特性について議論した。



山村泰久 Yasuhisa Yamamura 筑波大学大学院数理物質科学研究科, Univ. of Tsukuba, TEL. 029-853-5600 (内線8243), FAX 029-853-6503, e-mail: yasu@ chem.tsukuba.ac.jp 研究テーマ:物性物理化学 趣味:読書,工作