



Rh 化合物の K-edge EXAFS 測定

片山尚幸

名古屋大学大学院工学研究科 応用物理学専攻

キーワード : 量体化 短距離秩序

1. 背景と研究目的

遷移金属化合物の中には、低温で遷移金属イオンが自発的に集合し「量体化」と呼ばれる分子形成を示す物質が存在する。こうした分子は低温でのみ安定に存在し、高温では分子は消失して高対称な格子が実現するものと思われていたが、実は、分子形成に向けた局所的な格子ひずみが高温相において前駆的にあらわれていることが最近の研究でわかってきた。例えば、スピネル格子系の CuIr_2S_4 では、低温で格子上の隣り合う Ir が結合して二量体分子を形成する[1]。高温ではこの二量体は消失し、通常の X 線回折法ではすべての Ir-Ir 間距離が等しい、歪のない格子が実現しているように観測される。しかし、PDF(二対相関分布関数)解析法で局所的な構造を眺めてみると、高温相にもかかわらず歪が前駆的に現れている様子が観測できる[2]。格子が自発的に低対称化した、量子液晶状態の局所版と考えられる。

我々は、MnP 型構造を持つ RuX ($X = \text{P}, \text{Sb}$) に着目してこれまで研究を行ってきた。RuP は 260 K で常磁性金属-非磁性絶縁体転移を生じ、低温では Ru が直線型の三量体分子を形成する[3]。RuSb は最低温まで金属的な電気伝導を示し、最低温では超伝導を生じる。BL11S2 での先行研究で、これら 2 物質の Ru K-edge EXAFS 測定を行ったところ、両方の金属相において Ru-Ru 間距離に相当するピークが消失するという異常が現れた。CuIr₂S₄ で現れるような局所的な液晶状態がこれら 2 物質の金属相においても現れるためと考えている。

今回 RuSb の類縁物質である RhSb を研究の対象とした。RuSb と同じ MnP 型構造を持つが、d 電子数が異なることから、近傍で量体化の発現はないはずである。RhSb において、Rh-Rh 間距離に相当するピークが出現するようであれば、RuSb において Ru-Ru 間距離に相当するピークが消失したことが、量体化相近傍の局所的な液晶状態によるものであるという間接的な証拠となる。

2. 実験内容

BL11S2 ビームラインにおいて、Rh K-edge の EXAFS 実験を行った。適量の BN と混合したペレット試料を用いて、クライオスタットを用いて 50 K から 300 K まで 50 K おきに実験を行った。試料については実験前日に $\phi 7$ のペレットを自作ホルダーとともに BL11S2 に持参し、クライオへの導入と降温作業を行った。そのため、実験当日はすぐに低温 50 K からの実験を行った。

3. 結果および考察

EXAFS 実験の結果、RhSb においては低温から Rh-Rh 間距離に相当するピークがはっきりと現れた。温度を上昇させると強度は弱くなるものの、300 K 付近でも明確に確認することができ、以上の特徴は RuP や RuSb の金属相において Ru K-edge EXAFS 実験で得られた擬動径分布関数の特徴とは大きく異なる。今後は、以上の結果をまとめて論文化することを検討したい。

[1] P. G. Radaelli et al., Nature 416 (2002) 155

[2] E.S. Bozin et al., Nat. Commun. 10 (2019) 3638

[3] D. Hirai et al., J. Am. Chem. Soc. 144 (2022) 17857