



量体化分子系の放射光 X 線粉末構造解析

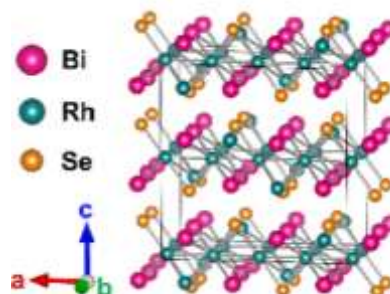
片山尚幸

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

軌道や格子に自由度を持つ遷移金属化合物の中には、低温でスピン一重項状態をもつ遷移金属の”分子”を形成する物質が多数存在する。例えば、層状 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ では右図のように Bi, Rh, Se の 3 元素が複雑に絡み合ってきた二次元層状構造を有している^{1,2}。我々はこれまでに、低温では結晶内の一部の Rh-Rh 間距離が急激に接近し、Rh-Rh 二量体を形成していることを放射光 X 線構造研究により明らかにしてきた。今回、我々がターゲットとしたのは、 ZnTi_2S_4 と $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ という 2 物質である。 ZnTi_2S_4 は低温で分子形成を生じる MgTi_2O_4 の類縁物質である。 ZnTi_2S_4 では低温で分子形成は現れないが、低温で分子形成に向けた短距離秩序の発達を示唆する磁化率の特徴的な温度依存性が現れることが報告されている。 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ は上述の $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ の類縁物質であり、低温で磁気相転移を示す。 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ と同じ分子形成が低温で現れているようにも思われるが、 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ と $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ では、磁化率の挙動が大きく異なる。これらの理由から、本研究では低温から室温にかけての広い温度にわたって両物質の回折実験を行った。 ZnTi_2S_4 では、相転移に向けての温度因子の異常が現れないか明らかにすることが目的であり、 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ では、相転移に伴う構造変化についての情報を取得し、 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ の構造相転移との違いを調べることを目的とする。



2. 実験内容

実験は BL5S2 ビームラインにおいて、20 keV の波長を用いて実験を行った。低温吹き付けを用い、110-300 K の範囲における温度変化を調べた。 ZnTi_2S_4 では $\phi 0.3$ の、 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ では $\phi 0.2$ のリンデマンキャピラリをそれぞれ用いて実験を行った。本実験には 2 シフトを要している。

3. 結果および考察

実験の結果、 ZnTi_2S_4 では 110-300 K の広い温度範囲にわたって、構造解析可能なデータセットを取得することに成功した。ただし、ブラッグピークの形状がややアシンメトリックであり、合成法に由来した構造の乱れを反映している可能性がある。今後リートベルト解析を行い、温度因子の議論への影響について検討したい。 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ についても広い温度範囲で回折データをとることに成功した。得られた回折パターンは $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ とはかなり異なっていた。これは、本質ではない不純物の影響が入っていると考えられ、今後は不純物の同定と共に多相解析を行い、 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ における分子形成の特徴を探っていく必要がある。

4. 参考文献

1. M. Ikeda *et al.*, *Inorg. Chem.* **62** (2023) 7453.
2. T. Sakamoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 060503(R).