

单結晶中性子構造解析を用いた PrOs₄Sb₁₂ における特異な熱振動の可視化 Visualization of anomalous thermal vibration in PrOs₄Sb₁₂ by single crystal neutron structural analysis

金子 耕士 アクチノイド化合物磁性・超伝導研究グループ

Koji Kaneko Research Group for Magnetism and Superconductivity in Actinide Compounds

- ・单結晶中性子回折および最大エントロピー法 (MEM) を用いた解析により、重い電子系超伝導体 PrOs₄Sb₁₂ 中の Pr (プラセオジム) イオンの特異な熱振動を解明しました。
- ・室温で Pr イオンが示す、異方性を伴う巨大な熱振動の詳細について、可視化する事に成功するとともに、低温では等方的で通常の熱振動へと劇的に変化していることを明らかにしました。
- ・この結果は、PrOs₄Sb₁₂ を始めとするカゴに内包されたイオンが示す特異な熱振動と、物質の機能との関係を理解する上で、礎となることが期待されます。
- ・Anomalous thermal vibration of Pr ion in heavy fermion superconductor PrOs₄Sb₁₂ has been studied by single crystal neutron diffraction and maximum entropy analysis.
- ・We have succeeded in visualizing the enormously large Pr thermal vibration with anisotropy at room temperature, and the drastic change into the isotropic usual thermal vibration with decreasing temperature down to 8 K.
- ・Present result is a key to understanding anomalous thermal motion of a guest atom inside an oversized cage and its relation with various physical properties.



概要

結晶中の大きな“分子のカゴ”の中で示すイオンの熱振動が、優れた熱電性能を始めとする物質の機能に強い相関を持つと考えられ、注目を集めています。今回、重い電子系超伝導と熱振動の関連が示唆されている PrOs₄Sb₁₂ について、单結晶中性子回折及び最大エントロピー法 (MEM) を用いた解析から、Sb (アンチモン) カゴ中の Pr (プラセオジム) イオンの特異な熱振動を、実空間で可視化することに成功しました。これらの結果は、PrOs₄Sb₁₂ を含むカゴ状化合物における特異な熱振動の正しい描像や、その機能との関係を明らかにする上で、大きな道標となる事が期待されます。

本研究は、アクチノイド化合物磁性・超伝導研究グループ（松田達磨、目時直人）、東北大学多元物質科学研究所（木村宏之、野田幸男）、首都大学東京（神木正史）との共同研究として行われました。

本成果の一部は、J. Phys. Soc. Jpn. 誌 [1,2]、Physica B 誌 [3]に掲載されています。

1. 研究の背景

最近、ゼオライトにおけるアルカリ元素での磁性の発現 [4] や、 β -パイロクロアにおける超伝導 [5] など、分子が形作る“カゴ”の中という閉じられた内部空間のもとで発現する新規な物理現象に注目が集まっています。この中の一つとして、イオン半径と比べて十分大きなカゴに内包されたゲストイオンが示す巨大な熱振動は、ラッティング (用語 1 参照) と呼ばれ、優れた熱電性能の源として応用の観点から、加えて近年では、超伝導や重い電子の形成等の関連として、基礎物理の分野からも興味を持たれています。ラッティングという言葉は、1970 年代のスクッテルダイト化合物の X 線回折による研究において、ブニクトゲンのカゴに内包された希土類イオン (図 3 参照) について得られた大きな原子変位パラメーターを表すために使われました [6]。以降 1990 年代後半に、ラッティングは固体中にも関わらず他の元素と干渉しない、独立な振動 (AINSHUTAIN 振動) として扱われるなど [7]、近年でもその詳

細な描像を巡り、活発な研究が続いている。

2. 研究の経緯

大きな Sb のカゴの中心に Pr イオンが内包されたカゴ状構造を持つ、充填スクッテルダイト化合物の一つ $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ において、Pr 系では初めてとなる重い電子系超伝導（転移温度 $T_{\text{sc}}=1.85 \text{ K}$ ）が実現していることが報告されました [8]。これまで知られている重い電子系超伝導体では、磁気揺らぎが引力の起源になっているものと考えられていますが、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ では基底状態が非磁性であることから、磁気揺らぎ以外の新たな超伝導発現機構があるのでないかと考えられています。その候補のひとつは多極子の揺らぎで、超伝導の上部臨界磁場直上に反強四極子秩序相が隣接する状況などから示唆されています。それに加え、ラッティングの重要性が超音波測定より示唆されました [9]。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の超音波測定において、デバイ型の分散の存在や超音波吸収が特定のモードで観測され、その起源の一つの可能性として Pr イオンの安定位置が Sb のカゴの中心ではなく、中心から外れた複数の安定位置を持つ、“オフセンターモデル”が示唆されました。その後 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ におけるラッティングについては、オフセンターモデルだけではなく、強い非調和熱振動の可能性等、超伝導との関連も含め、実験・理論の両面から盛んに研究が行われています。そこで中性子回折実験を行い、オフセンターの有無や熱振動の詳細を明らかにすることを目指しました。

3. 研究の内容

中性子回折は、原子の熱振動も含めた結晶構造に関する情報を得ることが出来る強力な手段です。中性子は、半径 $10^{-3}\text{~}^{-4} \text{ \AA}$ 程度の原子核により散乱されるのに対し、X 線の散乱体は、原子核の周りに拡がる電子であるため、 $\sim 1 \text{ \AA}$ 程度の半径を持ちます。今回の目的であるオフセンター安定位置の探査や、熱振動の詳細を調べる上では、空間的な分解能が必要とされるため、この目的では、X 線に比べて中性子が適しています。そこで、原子力機構の研究炉 JRR-3 に設置された、現在、日本で唯一の単結晶中性子 4 軸回折計 FONDER [10]において実験を行いました。（図 1）

実際の中性子回折実験では、可能な限りの独立な

ブレーグ反射を測定し、その強度解析をすることで、時間空間平均された結晶構造が得られます。通常の構造解析では、構造モデルを立て、最小自乗法によりそのパラメーターを決定します。今回の様に通常とは異なる、特殊な構造が考えられる時に、同様の解析を行うと、例えどの方向にオフセンターサイトを仮定するかなど、初期モデルに結果が強く依存してしまうため、真の解を見つけることは極めて困難です。近年、目覚ましい成果を挙げている MEM では、解析にあたりモデルを仮定することなく行うことが可能です（用語 4 参照）。中性子回折についての MEM 解析により、単位格子内の核散乱長密度分布（核密度分布）が得られます。この核密度分布は、熱振動を反映した時間平均された存在確率に対応しています。従って、図 2 に示すように分布の拡がりや形状から、熱振動に関する情報や、オフセンターの有無についての情報が得られます。そこで今回は MEM を解析手法として用いることとし、解析と結果の可視化には、ソフトウェア PRIMA [11] と VESTA [12] を使用しました。

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の結晶構造と今回の測定に使用するためには育成した単結晶試料を図 3 に示します。スクッテルダイトの結晶構造において特徴的なことは、カゴ状構造を持つことに加えて、立方晶ですが 4 回対称がない点です。このことは、粉末法では原理的に分離不可能な反射（例えば 1,3,0 反射と 3,1,0 反射）が非等価である



図 1 JRR-3 に設置された中性子 4 軸回折装置 FONDER [10]。

Fig.1 Photograph of 4-circle neutron diffractometer FONDER installed at JRR-3 [10].

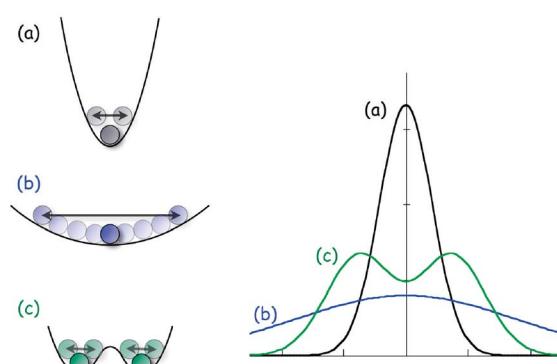


図 2 内包イオンが置かれるポテンシャル（左）と、期待される核密度分布（右）の模式図。

Fig.2 Schematic view of relation between guest ion potential (left) and expected nuclear density distribution (right).

ることを意味しており、それを単結晶中性子回折法で分離することは、実験的に大変重要です。これにより、精度の良い回折実験を行うためには、ドメインの揃った試料を準備することが不可欠となります。今回、私たちはドメインの揃った純良単結晶試料の育成に成功し、それを用いて実験を行いました。

図4は $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の測定データについて、MEM解析を行った結果得られた核密度分布を示しています。室温の結果をみると、Sbのカゴの中に、Prイオンに対応する非常に拡がった核密度分布が得られました。この時の分布の拡がりの半値全幅は、0.6～0.7 Åと巨大で、Os(オスミウム)やSbと比べて4～5倍大きい値となっています。この結果は、PrイオンがSbに緩く束縛されていることを示しています。3次元分布の形状を見ると、球から大きく外れることから熱振動は異方的で、Osの方向にあるSbカゴの空隙に対応した<111>方向に最も拡がっていることを明らかにしました。一方、低温の8Kについては、Prの分布とOs, Sbとの間に室温の結果ほどの顕著な違いは見られない上、球形、すなわち等方的な分布に変化していることを明らかにしました。

両温度における分布の詳細を見るため、(001)面における密度分布の鳥瞰図及び等高線図を図5に示します。室温におけるPrの分布を見ると、ほぼ同じ散乱長を持つSbと比べて非常に密度が低くなっています。これは、巨大な熱振動を反映し、Prの分布が単位格子内で拡がっていることを示しています。分布の詳細な形状を見ると、調和振動子に対して期待されるガウス型の分布から大きく外れた、台形に近い特徴的な形状を持つことを見出しました。加えて、差はわずかではありますが、最高密度はカゴの中心から外れていることが分かりました。一方8Kを見ると、Prの最高密度は、カゴの中心にあり、Sbとの差も小さくなっています。

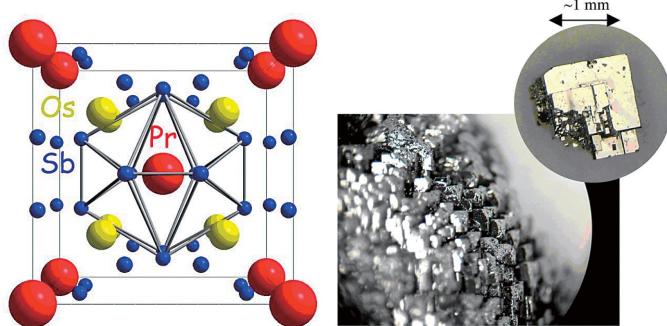


図3 充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の結晶構造及び育成した純良単結晶試料 [1]。PrはSbにより形成された、ゆるい二十面体のカゴ構造に内包された構造をもつ。

Fig.3 Crystal structure of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ and photographs of high-quality single crystalline sample for the present study [1]. Pr ion is weakly bound in the Sb icosahedron cage.

また分布の形状も等方的なガウス型へと劇的に変化していることを見出しました。

仮にオフセンター位置が安定であった場合、低温になるほど安定位置の核密度が増えることから、図2(c)に示すようなオフセンター位置の核密度が高い、分裂した分布が低温で顕著になることが期待されます。今回の結果は、室温ではオフセンター位置の密度が中心と比べてわずかに高いものの、低温では図2(a), (b)のように中心の密度が高くなっています。すなわち今回の結果は、実験精度の範囲内で $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ にはオフセンターサイトが存在しないことを示しています。また8Kから室温の間で、熱振動の様相が激しく変化していることを見出しました。8Kでは等方的かつ調和的な熱振動が、室温にあげると、異方的かつ強い非調和性を持つ熱振動へと変化しています。この様な劇的な変化は、Prイオンが置かれているポテンシャルは浅く、非常に小さいエネルギーースケールの構造を持っていることを示唆していると考えられます。これらの平均構造の結果は、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ におけるラットリングの動的特性等、理解を深めていく上での礎となります。

4. 成果の意義と波及効果

本研究により、重い電子系超伝導体 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ のラットリングにおいて、オフセンターサイトは存在しないことを明らかにしました。クラスレート化合物のラットリングにおいては、オフセンターサイトの存在が報告されており [13]、同じラットリングでもその背景には、様々な違いがあることが分かりました。またPrイオンの巨大な熱振動は、異方性及び強い非調和性を伴っていることを見出しました。以上の結果は、スクッテルダイトにおけるラットリングについて再考を促すとともに、スクッテルダイトを含む一連のカゴ状化合物のラットリングについて重要な知見を与えました。今後、温度変化の詳細や、ポテンシャルの定量化等を進めていくことで、ラットリングとの関連が指摘され

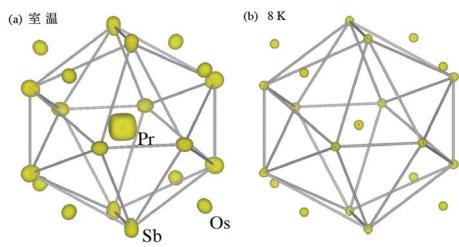


図4 単結晶中性子回折及びMEM解析により得られた $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の(a)室温及び(b)8Kにおける核密度分布[2,3]。

Fig.4 Nuclear density distribution of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ at (a) room temperature and (b) 8 K obtained through the single crystal neutron diffraction and MEM analysis[2,3].

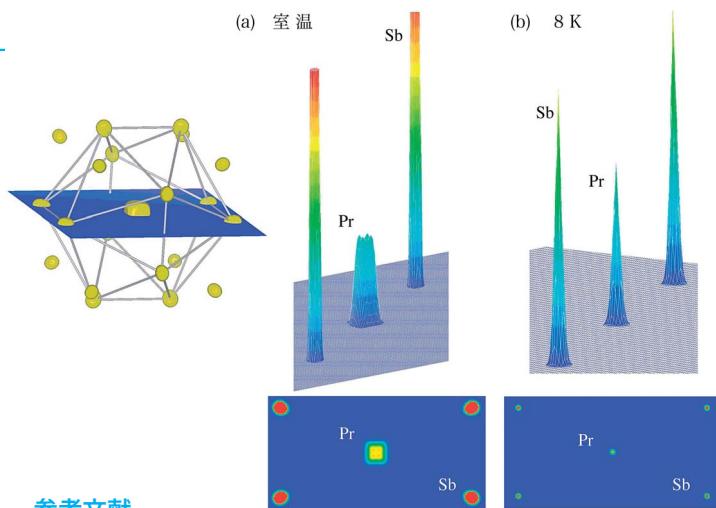
図5 (a) 室温及び(b) 8 K の核密度分布について、左に示す(001)面における断面図。室温でのPrの核密度分布はSbや、8 Kの結果と比べて異方的に拡がっていることがわかる。

Fig.5 Bird's-eye view and equicontour plot of nuclear density on the (001) plane at (a) room temperature and (b) 8 K of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$. Pr nuclear density at room temperature spreads widely with anisotropy as compared to Sb and that at 8 K reflecting strong thermal vibration.

ている熱電性能の起源解明や、スクッテルダイトや β -パイロクロア化合物における超伝導等を理解していく上で礎となる事が期待されます。

5. 今後の予定

充填スクッテルダイト化合物は、構成元素である希土類、遷移金属、ブニクトゲンを様々な組み合わせることが可能です。同じスクッテルダイトにおいても、オフセンターサイトの存在が期待されているものや、同程度のカゴの大きさを持ちながら、超音波分散が観測されない化合物等、様々なバリエーションが存在します。今後は、ラッティングを担うPrやOs、Sbを変えた試料に展開し、異方性や非調和性、オフセンターの起源と物性との関連について全貌を明らかにしていきたいと考えています。



参考文献

- [1] K. Kaneko *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 034701 (2006).
- [2] K. Kaneko *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, Suppl. (2008) in press.
- [3] K. Kaneko *et al.*, Physica B (2008) in press.
- [4] 野末泰夫、中野岳仁, 固体物理 **36**, 97 (2001).
- [5] Z. Hiroi *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 014523 (2007).
- [6] D. J. Braun and W. Jeitschko, J. Less-Common Metals **72**, 147 (1980).
- [7] V. Keppens *et al.*, Nature (London) **395**, 876 (1998).
- [8] M. B. Maple *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) Suppl. pp. 23.
- [9] T. Goto *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 180511 (R) (2004).
- [10] 野田幸男、木村宏之, 日本中性子科学会誌「波紋」**11**, No2, 8 (2001).
- [11] F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics," Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002), pp. 699-726.
- [12] K. Momma and F. Izumi, Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newslett., No. 7, 106-119 (2006).
- [13] M. Christensen, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 15657 (2006).

用語の説明

1. ラッティング

赤ちゃんのおもちゃである“がらがら”が英語ではラトル(rattle)と呼ばれることから想像されるように、ラッティング(rattling)とは、大きなカゴ状の空間の中にある小さいゲストが激しく動きまわる様子を示しています。当初は、回折実験で得られた巨大な原子変位パラメーターを形容する言葉として用いられましたが、その後は、単なる巨大な振動というだけではなく、非干渉性や、非調和性、オフセンターサイトの有無など、背景も含めた正しい描像を巡り、現在も活発に議論が進められています。今回取り扱うスクッテルダイトに加え、クラスレート化合物($M_8T_{16}X_{30}$ (M=Ba,Sr,Eu, T=Ga, X=Sn,Geなど))、や β -パイロクロア化合物AOs₂O₆(A:アルカリ金属)において、その重要性が指摘されています。

2. 中性子回折

中性子は陽子とほぼ同じ質量で、電荷を持たない一方、スピン核運動量をもちます。電子により散乱されるX線では、回折実験により電子密度分布が明らかになることから、結合状態等に関する情報が得られるのに対し、中性子は原子核により散乱するために、熱振動やサイトディスオーダーなどの研究や、また磁気モーメントを持つことから、磁気構造解析に用いられます。中性子を発生する施設としては、定常中性子源である原子炉と、パルス中性子源の2種類に大別されますが、原子力科学研究所は、定常炉のJRR-3と現在建設が進むパルス中性子源J-PARCの両者が利用可能な、世界でも稀な研究環境にあります。

3. 充填スクッテルダイト化合物

充填スクッテルダイト化合物の化学式は一般形で MT_4X_{12} (M = 金属、 T = 遷移金属、 X = ブニクトゲン)とあらわされ、多くの化合物が合成されています。スクッテルダイトという名前は、ノルウェーのオスロ北西部にある地名(Skutterud)に由来します。図3に示す立方晶の結晶構造をとり、金属イオンであるMがブニクトゲンから成るカゴの中に内包される構造をとります。M, T, Xの様々な組み合わせについて試料育成が可能で、超伝導や金属-絶縁体転移など多彩な物性を示すことが近年の研究から明らかとなりました。中でもPr系初の重い電子系超伝導体である $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は、盛んに研究されています。

4. 最大エントロピー法

実験データ及びその誤差に基づいて、情報エントロピーという尺度を用いて尤もらしい解を推定する、逆問題に対する一手法です。もともとは情報理論において発達した手法で、現在では構造解析の強力な手法として威力を発揮しているだけでなく、スペクトル解析等にも広く応用されています。構造解析では、実験で求めた構造因子とその誤差を満足する範囲で、情報エントロピーが最大になる散乱体の密度分布を求めます。単位格子内に散乱体が一様に分布する場合がエントロピー最大となります。構造解析における特徴は、手法自体としてはモデルフリーで解析が行えること、またデータのないものについて解を推定することにより、フーリエ合成などでみられる打ち切り誤差の影響がない核密度(X線では電子密度)を得ることが可能な点が挙げられます。