

2H、3R 型 Na-D₂O-CoO₂ 系超伝導物質の 中性子粉末回折パターンのシミュレーション

小野田みつ子・高田和典・佐々木高義（物材機構）

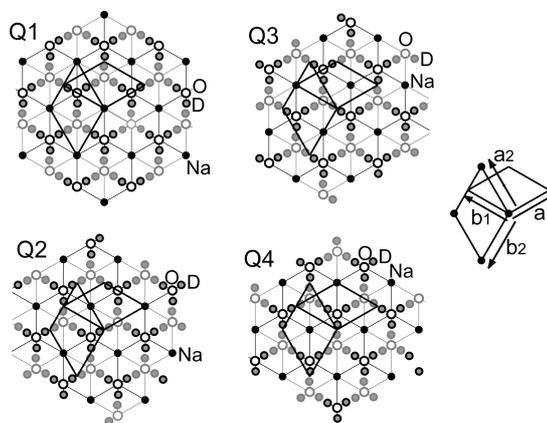
水和コバルト酸ナトリウムは Tc が約 5K の超伝導を示す: 2H¹⁾ と 3R²⁾。その重水化試料の中性子粉末回折パターンには顕著な散漫散乱が観測されその位置から a₁ × a₁ の CoO₂ 部分(a₁=2.83Å)と a₂ × a₂ のゲスト部分(a₂=(2/√3)a₁)が交互に積み重なる複合結晶であり、ゲスト部分は不整を含むため散漫な散乱を示すと考えられた。

ゲスト部分の基本構造として 4 種の配列が可能と仮定し P 表に示したように同じ配列は繋がらず他の繋がりは同じ確率 1/3 で起きるとして行列法^{3,4,5)}による強度シミュレーションを行った。

両部分に共通の 00l には全原子の z 座標を、h₁k₁l (00l 以外) には CoO₂ 部分の座標を、h₂k₂ζ(00l 以外) には Na, D, O の座標を用い、00l, h₁k₁l は乱れのない積層モデルを基に計算する。h₂k₂ζに P を用い散漫散乱の位置と強度をよく再現できた⁶⁾ が CoO₂ からの反射の一致は良くなく全体の R_{wp} は 2H で 9.2%, 3R で 8.5%であった。

水分子を一般位置座標で表現するためゲスト部分を A=√3a₂ の面積 3 倍の格子で表現し 12 行 12 列の P を使い、CoO₂ 部分と共通部分(00l)の強度を加えて実測と比較すると一致が僅かに改善された⁶⁾。

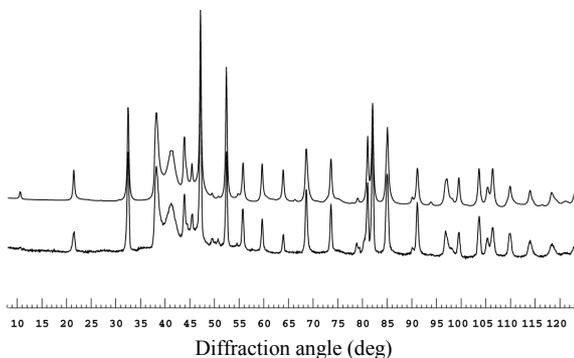
更に両部分を A=2a₁=√3a₂=5.66Å の A × A 格子で表現し単一の P 表を使って構造全体を表現すると一般には 2H 型の場合 48 行 48 列の、3R の場合 72 行 72 列の行列により両部分からの散乱を計算できる。この行列を用い座標、温度因子、格子定数、UVW を可変とした最小二乗法により検討した。基本モデルで可能な繋がり 3 種を面積 3 倍の A × A 格子に展開した 9 種のうち 6 種のみが実現すると仮定した場合に実測と計算強度のよい一致が得られ 2H の場合は R_p=3.95%, R_{wp}=5.62%, 3R の場合は R_p=4.11%, R_{wp}=5.83%であった⁷⁾。最小二乗プログラムの中で FU1, PPROFL(K. Kato)の実行形式を使い 1 サイクル毎に FU1, PPROFL の入力ファイルが書き直された。



ゲスト基本層の繋がり P 表

l+1	Q1	Q2	Q3	Q4
Q1	0	1/3	1/3	1/3
Q2	1/3	0	1/3	1/3
Q3	1/3	1/3	0	1/3
Q4	1/3	1/3	1/3	0

References (1) K. Takada et al., *Nature (London)* **422**, 53 (2003). (2) K. Takada et al., *Adv. Mat.* **16**, 1901 (2004). (3) J. Kakinoki & Y. Komura, *Acta Cryst.* **19**, 137 (1965); J. Kakinoki, *Acta Cryst.* **23**, 875 (1967). (4) K. Kato, FU1(1991), PPROFL (1998), personal communication. (5) 小野田みつ子, 日本結晶学会誌, **46**, 407 (2004). (6) M. Onoda et al., *Phil. Mag.*, **87**, 2773 (2007); K. Takada et al., *Chem. Mater.*, **19**, 3519 (2007). (7) K. Takada et al., *Chem. Mater.*, submitted.



2H 型の中性子粉末回折パターン(λ=1.8346Å).
(上)計算と(下)実測パターン(HANARO).