

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：51303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22740225

研究課題名(和文) 対称性の破れが誘起するクラスレートの特異な物性とその発現機構に関する理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical study of the thermal characteristics of clathrates induced by symmetry breaking

研究代表者

兼下 英司 (Kaneshita, Eiji)

仙台高等専門学校・総合科学系・准教授

研究者番号：60548212

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：クラスレート化合物の特徴は、籠の中に含まれるゲストイオンの対称性の破れによりその物理的性質が大きく変化することで、ゲストイオンがオンセンターの場合とオフセンターでは全く違う物理的特性を示すことが、フォノン熱伝導の測定から明らかになっている。本研究では、オフセンターにおけるラットリングフォノンによってどのような励起スペクトルが得られるのかを示し、系の特徴であるガラス的な振る舞いとの関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The clathrate compounds with guest ions in networked cages show drastic differences in the thermal property, depending on the existence of off-centered guest ions especially. In this research, the relation between the glass-like feature of the clathrates with off-centered guest ions and the rattling phonon arising from the off-centered ones is revealed by investigating the calculated excitation spectra of the rattling phonon.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：クラスレート

1. 研究開始当初の背景

クラスレート化合物は、籠の中にゲストイオンを閉じ込めた構造を持っている。しかしながら、似たような構造を持つクラスレート化合物でも、ゲストイオンがオンセンターの場合とオフセンターでは全く違う物理的特性を示すことが、フォノン熱伝導の測定から明らかになっていた。この特異な性質の発現にはゲストイオンの位置と0大きな相関があったため、ゲストイオンの位置に関する対称性の破れが重要と認識されてはいたが、その機構の解釈については確立されていなかった。クラスレート化合物に関する実験研究が進むのとは対照的に、特異な物性の物理的機構に関する理論的解釈は、現象論の段階でさえほとんど進展が見られなかった。多くの基本的問題が未解決のまま残され、ゲストイオンの配置のずれとガラスと同じような特徴的物性の物理的起源に関する研究は手つかずの状態であった。

2. 研究の目的

本研究では、対称性の破れたクラスレート物質群が示す特異な物性の起源と機構を明らかにするために、関連する物理現象の理論的予言、実験結果との対応についての検証を行い、それらの成果をもとに特徴的物性の発現メカニズムに対する一般理論の構築を行うことが目的である。

中心からずれたゲストイオンの振動モードを考慮した場合とそうでない場合とについて、フォノンの励起スペクトルを求め、この対称性の破れたクラスレートの本質を表す単純なモデルから如何にしてガラス的な性質が生じるかを示す。さらに、その状態と外場との相互作用を考え外場に対する応答を計算し、この系が外場に対してどのような応答を示すのかをこの単純なモデルから予言し、その妥当性を実験結果との比較において検証する。こうして、空間反転対称性の破れに伴ってガラスのような物性が生じる機構を解明する。

3. 研究の方法

本研究では、空間反転対称性が局所的に破れた物質群が示すガラス的物性の起源と機構を明らかにするために、中心からずれたゲストイオンを有する系と、そうでない系とについてフォノンの励起スペクトルを求め、この対称性の破れたクラスレートの本質を表す単純なモデルから如何にしてガラス的な性質が生じるかを示す。

その妥当性を実験結果との比較において検討する。空間反転対称性の破れに伴いTHz振動数領域で発現する新規なモードが、これまで構造ガラスでも観測されてきたボソン・ピークに対応することを一般的立場

から実証する。

4. 研究成果

ゲストイオンが中心からずれた場合を考え、空間反転対称性が局所的に破れた系で何故構造ガラスと同じような諸性質を示すのかについて、その物理的起源の解明を試みた。空間反転対称性の破れの元となるイオンに注目し、ゲストイオンと籠からなるダイポール間の長距離相互作用を考慮することにより比熱・熱伝導度などの熱的物理量を計算した。さらに、中心からずれたゲストイオンの振動を考慮してフォノン励起スペクトルについて議論し、対称性の違いによって生じるフォノンの励起スペクトルの違いを示した。

イオンに対する非線形ポテンシャルの重要性を検証した。空間反転対称性の破れに伴いTHz振動数領域で発現する新規なモードが、これまで構造ガラスで観測されてきたボソン・ピークに対応することに関して一般的な立場から提唱した。

これに対して、最近発達したmeV以下の低エネルギー領域での分光実験によって、系のダイナミクスを実験的に検証することができる。特に、選択則のため反対称モードが不活性となるラマン散乱に対して、低エネルギーでの中性子散乱実験では選択則に依存しない詳細な情報が得られることから、meV程度以下のエネルギー領域で、対称性の破れに伴い発現する新規モードの観測と、それを通じた本研究成果の検証が可能となり、今後の展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

1. K. Sugimoto, Z. Li, E. Kaneshita, et al., Spin dynamics and resonant inelastic x-ray scattering in chromium with spin-density wave order, *Physical Review B*, Vol. 87, No. 13, (2013) 134418-pp1-6. (査読有)
2. K. Sugimoto, T. Tohyama, E. Kaneshita, K. Tsutsui, Optical conductivity of antiferromagnetic metallic chromium: Mean-field calculation for the multi-orbital Hubbard model, *J. Korean Phys. Soc.* 63, 632-635 (2013) [4pp.] (査読有)
3. T. Nakayama and E. Kaneshita, Emergence of glass-like THz frequency libration modes in type-I clathrates: Theory, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 73, (2012) pp.1518-1520. (査読有)
4. T. Nomura; E. Kaneshita, Analysis of resonant inelastic X-ray scattering in stripe-ordered nickelate, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 81, (2012) 024707-pp1-6. (査読有)
5. 兼下英司, 遠山貴己, 鉄系超伝導体の磁気秩序状態における電子励起の軌道特性, 固体物理

- Vol.47, (2012) pp401-409. (査読有)
6. T. Nakayama and E. Kaneshita, Significance of off-center rattling for emerging low-lying THz modes in Type-I clathrates, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 80, (2011) 104604-pp.1-7. (査読有)
 7. E. Kaneshita, K. Tsutsui, and T. Tohyama, Spin and orbital characters of excitations in iron arsenide superconductors revealed by simulated resonant inelastic x-ray scattering, Physical Review B 84 (2011) 020511(R)-pp1-5. (査読有)
 8. K. Sugimoto, E. Kaneshita, and T. Tohyama, Origin of in-plane anisotropy in optical conductivity for antiferromagnetic metallic phase of iron pnictides, Journal of the Physical Society of Japan. Vol. 80 (2011) 033706-pp1-4. (査読有)
 9. T. Nakayama, E. Kaneshita, Glass-like behaviors of clathrate compounds as thermoelectric materials, 豊田理化学研究所研究報告書 Vol.63, (2010) pp.63-69. (査読無)
 10. E. Kaneshita, T. Tohyama, Spin and charge dynamics ruled by antiferromagnetic order in iron-pnictide superconductors, Physical Review B Vol. 82 (2010) 033706-pp.1-6. (査読有)
 11. T. Morinari, E. Kaneshita, T. Tohyama, Topological and transport properties of Dirac fermions antiferromagnetic metallic phase of iron-based superconductor, Physical Review Letters Vol. 105(2010), 03720-pp1-4. (査読有)

〔学会発表〕(計 17件)

1. Koudai Sugimoto, Peter Prelovsek, Eiji Kaneshita, Takami Tohyama, "In-plane anisotropic resistivity in the antiferromagnetic phase of Fe-based superconductors", APS March Meeting 2014, Colorado Convention Center, USA, March 7, 2014
2. Koudai Sugimoto, Peter Prelovsek, Eiji Kaneshita, Takami Tohyama, "The Anisotropy of Electric conductivity of Iron-Pnictides in Stripe-Ordered Antiferromagnetic Phase", International Workshop on Novel Superconductors and Super Materials 2013, P-035, The Grand Hall in Shinagawa Grand Central Tower, Japan (November 21, 2013)
3. 杉本高大, Peter Prelovsek, 兼下英司, 遠山貴己, 鉄系超伝導体反強磁性相における電気伝導度の面内異方性と不純物, 京都大学基礎物理学研究所研究会「鉄系高温超伝導の物理 ~ スピンと軌道の協奏 ~」2013年10月9日 京都大学基礎物理学研究所湯川記念館
4. 杉本高大, Peter Prelovsek, 兼下英司, 遠山貴己, 「鉄系超伝導体反強磁性相の電荷輸送の面内異方性と不純物 II」, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 徳島大学常三島キャンパス, 2013 年 9 月 26 日
5. Koudai Sugimoto, Peter Prelovsek, Eiji Kaneshita, Takami Tohyama, "In-Plane Anisotropy of Charge Transport by Impurity Scattering in the Antiferromagnetic Phase of Iron-based Superconductors", The International Conference on

- Strongly Correlated Electron Systems 2013, Ito International Research Center, the University of Tokyo, Japan (August 8, 2013)
6. 杉本高大, Peter Prelovsek, 兼下英司, 遠山貴己, 「鉄系超伝導体反強磁性相に現れるディラック分散と電荷輸送の面内異方性」, 京都大学基礎物理学研究所研究会「固体中におけるディラック電子系物理の新展開」, 京都大学基礎物理学研究所湯川記念館, 2013 年 6 月 20 日
 7. 兼下英司, 杉本高大, 筒井健二, 遠山貴己「11系の磁気秩序状態におけるスピン・電荷励起」日本物理学会第 67 回年次大会, 関西学院大学(兵庫県), 2012 年 3 月 25 日
 8. E. Kaneshita, K. Tsutsui, T. Tohyama, "Spin and Orbital Characters of Excitations in Iron Arsenides Revealed by Simulated Fe L-Edge RIXS", International Conference of New Science Created by Materials with Nano-Spaces, Nov. 25, 2011, Sendai, Japan
 9. T. Nakayama, E. Kaneshita, "Plateau thermal conductivities in thermoelectric clathrates: Interplay with low-lying optical modes", New Science created by Materials with Nano Spaces: From Fundamentals to Applications, Sendai, November 24, 2011
 10. T. Nakayama and E. Kaneshita, "Emergence of glass-like THz frequency libration modes in type-I clathrates: Theory", 16th International Conference on Intercalation Compounds, Sec-Ustupky, Czech Republic, May 20, 2011
 11. E. Kaneshita and T. Tohyama, "Spin excitations in antiferromagnetic metallic phase of iron pnictides analyzed with a five-band itinerant model", American Physical Society, March Meeting, March 23, 2011, Dallas Convention Center, Dallas, USA
 12. 中山恒義 兼下英司, 「内包クラスレートが示す特異な THz ダイナミックスの起源」, 特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略」, 第7回領域会議、2011年1月6-8日 大阪大学
 13. 中山恒義 兼下英司, 「熱電変換物質クラスレートが示すガラス的性質の起源」, 東京大学物性研究所ガラス物理研究会, 2010年11月29日
 14. 兼下英司, 筒井健二, 遠山貴己, 「鉄砒素系超伝導体の磁気秩序状態における電荷・磁気励起」, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 26 日 大阪府立大学(大阪府)
 15. 兼下英司, 筒井健二, 遠山貴己, 「鉄砒素系超伝導体の磁気秩序状態における電荷・磁気励起」, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 26 日 大阪府立大学(大阪府)
 16. Eiji Kaneshita, et al., "Charge and spin excitations in iron pnictides", ICC-IMR workshop: Recent Progress on Spectroscopies and High-Tc Superconductors, 2010 年 8 月 9 日 東北大学(宮城県)
 17. 中山恒義 兼下英司, 「オフセンター内包イオン間の長距離相互作用が誘起するカゴ状クラスレートの特異な物性」, 特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略」第6回領

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兼下英司 (EIJI KANESHITA)

研究者番号：60548212

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：