

報告番号	甲 第 12288 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

**論文題目**  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  および volborthite の軌道自由度の構造物性研究—放射光によるマルチドメイン解析手法の開発—  
(Study of orbital degrees of freedom in  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO})_4$  and volborthite—Investigation of charge density study for multi-domain structure using synchrotron radiation X-ray—)

**氏 名** 菅原 健人

## 論 文 内 容 の 要 旨

第 1 章では序論として、まず、構造物性研究における放射光 X 線回折実験の優位性について示めす。次に、本研究における電子軌道自由度研究のターゲットとなるスピン・軌道液体候補の  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  と Orbital Switch・Orbital Flip の電子軌道を有する volborthite の研究の意義を述べる。

X 線回折実験は、原理的に電子密度分布を直接的に見る有効な手段であると言える。最近では、実験室系の X 線回折装置でも結晶の構造解析が可能になっているが、それでも得られる回折斑点の数や積分強度の統計精度の限界から、結晶構造モデルにおける原子位置・温度因子のパラメータの精密化による構造解析が主流である。一方、放射光 X 線回折実験では高い SN 比の回折強度を得られることや、高エネルギー X 線の利用によって広範囲の逆空間の回折強度データを測定できることから、電子密度分布の解析が可能な統計精度の測定が可能となっている。ただし、このような精密構造解析を可能にするには、ダイナミックレンジの大きな検出器や多軸回折計等の X 線光源以外のシステムの構築も重要であり、SPring-8 の単結晶構造解析ビームライン BL02B1 は、単結晶中の電子軌道の観測を目的に上記のような計測システムが整備されたビームラインである<sup>[1]</sup>。

本研究では、BL02B1 の計測システムを用いて、スピン・軌道液体候補の  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の軌道電子自由度の観測、及び volborthite の軌道変化の観測を行った。また、volborthite に

においてはドメイン構造の形成により、通常の解析手法では電子軌道の観測が不可能であったため、複数のドメイン構造を含む単結晶でも電子軌道の観測が可能となる解析ソフトウェアの開発も行った。

第2章では、スピン・軌道液体候補である  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の放射光 X 線を用いた精密解析についてまとめた。スピン・軌道液体状態とはスピンだけでなく、電子の軌道自由度までもが低温で残り続けている状態であり、 $6H\text{-Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  にて初めて発見された<sup>[2]</sup>。通常、 $\text{Cu}^{2+}$  は Jahn-Teller 活性であるため  $e_g$  軌道の縮退を解消すべく結晶構造を歪ませるが、 $6H\text{-Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  の  $\text{Cu}^{2+}$  は 3 回対称を有しているため、 $e_g$  軌道の縮退が解けずに軌道液体状態を生み出している。ただし、 $6H\text{-Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  は Cu-Sb の配列に乱れ<sup>[2]</sup>や低温で歪む系が存在する<sup>[3]</sup>ことから、軌道の状態を観測するのには適していなかった。そこで本研究では、次なるスピン・軌道液体候補とされる  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  に着目した。

$\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  は、埼玉大学の本多准教授らによって  $\text{Cu}^{2+}$  の  $S = 1/2$  のハニカム反強磁性体であることが 2015 年に報告された<sup>[4]</sup>。本物質の帯磁率は、 $T = 2 \text{ K}$  まで秩序化せず、さらに結晶構造では  $\text{Cu}^{2+}$  上に 3 回対称が存在していることから、スピン・軌道液体を示す物質であることが予想された。本研究では、この点に着目し、本多准教授より試料を提供して頂き、放射光 X 線を用いた精密構造解析を試みた。実験室系の X 線回折装置による回折実験では、本多准教授らの報告にあった結晶構造と同じ空間群  $P31m$  で解析できることを確認した。この空間群では  $\text{Cu}^{2+}$  上に 3 回対称の存在する構造しか余地がなく、 $e_g$  軌道の縮退が存在する。しかしながら、電子軌道の可視化のため SPring-8 の BL02B1 にて実験を行ったところ、本多准教授らの報告にあった結晶構造では指数の付かない回折斑点を多数観測した。指数の付かない回折斑点を含めた単位格子を検討したところ、正しい単位格子は実験

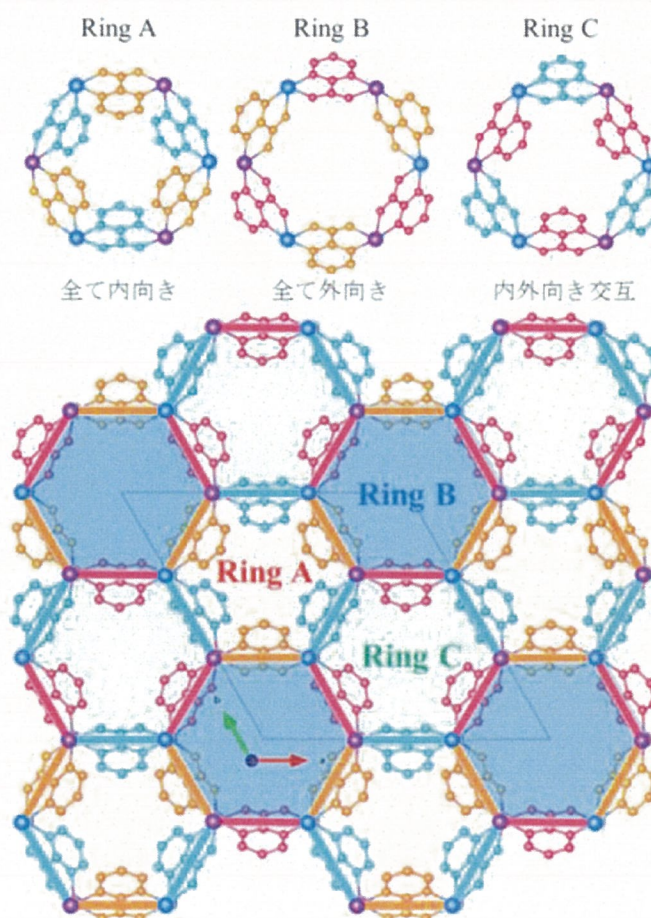


Fig.1  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  における歪んだハニカム格子。オレンジ色の pymca 分子の反転により  $\text{Cu}^{2+}$  上の 3 回回転が崩れており、3 種の  $\text{Cu}^{2+}$  のリングが形成されている。

室系での解析に比べて、 $ab$  面内が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 倍、 $c$  軸方向が 6 倍の 18 倍の単位格子であり、空間群は $R3c$ であることが分かった。本単位格子と空間群を用いて構造解析の結果、 $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  間を繋ぐ 1 部の  $\text{pymca}$  分子の方向が変化する事で 3 回対称が崩れていることが明らかになった (Fig. 1)。また、本単位格子内の結晶構造では  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  間距離においても結果的に長短が生じ、歪んだハニカム格子であることがわかった (Fig. 1)。したがって  $\text{Cu}^{2+}$  の  $e_g$  軌道の縮退は生じず、配位子との長短から  $d_{x^2-y^2}$  軌道が配列していることが示唆された。

一方、大阪大学の萩原教授らによる強磁場下での  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の磁性研究では、磁化率測定において  $1/3$  プラトーが観測されており<sup>[9]</sup>、本研究で明らかとなった歪んだハニカム格子のモデルは、この磁化率の結果を解釈する上で重要な情報を与えることができ、今後の展開が期待される。 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  は、想定されるスピン・軌道液体を示す物質ではなかったが、このように本研究で明らかとなった  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の結晶構造解析により、本物質の磁氣的性質の評価を進めることが可能となった。

第 3 章では、単結晶内に結晶方位の異なる複数のドメイン構造を有する場合の電子密度分布解析についての研究及び解析手法の開発を示す。本研究で対象とする volborthite ( $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) はカゴメ格子を構築していることから、スピン液体を示す物質の候補として様々な研究がおこなわれてきた。一方で単結晶化が困難であり、電子密度分布レベルでの精密解析を行うには至っていなかった。

近年、東京大学の廣井教授らは、良質な volborthite の単結晶化に成功し、実験室系の構造解析により、室温付近の構造相転移で  $\text{Cu}^{2+}$  の電子軌道が  $d_{3z^2-r^2}$  から  $d_{x^2-y^2}$  へと変化する Orbital Switch<sup>[6]</sup>、及び  $d_{x^2-y^2}$  軌道の量子化軸の方向が変化する Orbital Flip<sup>[7]</sup> が存在することを明らかにした。この Orbital Switch 及び Orbital Flip の現象は、 $\text{Cu}-\text{O}$  間の結合距離の変化に基づいて議論されており、軌道の変化を直接的に観察することに興味もたれる。本研究では、volborthite の構造相転移による軌道の変化の可視化を行い、その起源を明らかにすることを目的とした。

一方、volborthite の単結晶は、結晶成長の過程で複数のドメイン構造を形成してしまうため、電子密度分布の変化の観測することは既存の手法で解析では困難であった。本研究では、回折イメージデータから精密構造解析で扱える積分強度の抽出を可能とする解析手法および解析ソフトウェアの開発を行った。

複数ドメイン構造をもつ単結晶構造解析を行う場合、それぞれのドメイン構造の回折斑点に指数を付けることが必要である。本研究では、新たな指数付け手法を考案し、複数のドメイン構造を有する単結晶回折データから指数付をおこなうソフトウェアを構築した。またソフトウェアは比較的大きな振動角により測定した回折イメージであっても、指数付けが可能であり、さらに、振動写真法と擬似ワイセンベルグ法により測定したイメージを組み合わせることにより、指数付けの精度を向上可能である。重なった回折斑点の強度についてはグループ化して強度抽出した後、重ならなかった回折斑点から同定されたドメイン強度比と計算結晶構造因子を用いて強度分離を行い構造精密化に用いる事で解析の精度



を向上させた。

volborthite は様々な合成条件を試し合成をされたが、いずれも Orbital Flip を示す空間群の結晶しかできなかった。複数の結晶の中から良質な試料を選出し、SPring-8 の BL02B1 で実験を行った。Orbital Flip による電子密度分布変化を観測するため、構造相転移前後の測定を室温および  $T = 50\text{K}$  で行った。開発したソフトウェアで指数付けを行った結果、2つのドメイン構造から構成されていることが分かった。開発したソフトウェアで解析を行った結果、複数のドメイン構造であることを無視してシングルドメインとして解析した場合と比べ、結晶構造の評価値  $R$  が向上し、実験値と計算値の差分を電子密度分布で表した差フーリエ合成においてもノイズが減少していた。また、今まで特定できていなかった Orbital Flip の系における水素原子の位置を差フーリエのピークを初期値として精密化することで特定した。さらに多極子展開による電子密度分布解析を行った結果、Orbital Flip を示す volborthite の電子軌道の変化に対応した電子密度分布の変形項の観測に成功した (Fig. 2)。また、同定した水分子の水素位置と  $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$  八面体の配位子との結合長から水素結合が生じていることを見出し、相転移の前後で水素結合のネットワークが入れ替わっていることを明らかにした。また、この水分子との水素結合のネットワークが Orbital Flip に伴う  $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$  八面体内の結合長変化に整合していることを見出した。

第4章では、本研究を総括する。本研究では、 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  および volborthite の軌道自由度の構造物性を明らかにすることを目的とし、放射光 X 線を用いた精密解析を行った。その結果、 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  においては、放射光 X 線回折実験により、これまでに報告されていた単位格子の 18 倍の結晶構造であることを見出し、歪んだハニカム構造を有するこ

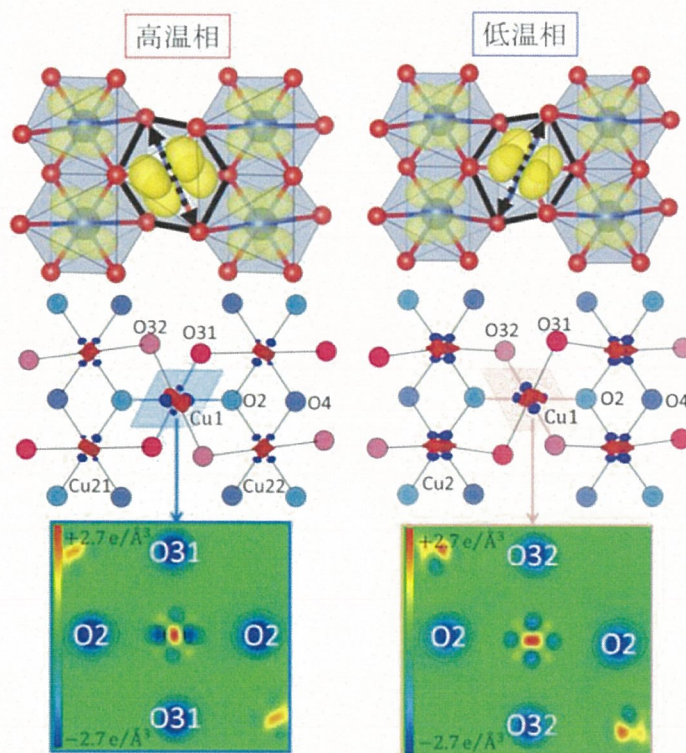


Fig. 2 Orbital Flipを示すvolborthiteの構造相転移前後の電子軌道。(最上段) $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$ の歪みから予測される電子軌道の模式図。(中段) 本研究で明らかにした $\text{Cu}^{2+}$ の電子密度分布の球状電子密度分布からの変形電子密度分布(赤:  $+0.85\text{e}/\text{\AA}^3$ , 青:  $-0.85\text{e}/\text{\AA}^3$ )。 (最下段)電子軌道が乗る平面の変形電子密度分布のカウンターマップ。

とを明らかにした。また、本研究で明らかとなった歪んだハニカム格子の構造モデルは、高磁場磁化率の磁性研究において、観測されていた 1/3 プラトーの現象を解釈する上で重要な情報を与えることができ、今後の展開が期待される。

一方、volborthite においては、良質な単結晶を用いることにより特異な Orbital Flip の軌道変化を観測することに成功し、この軌道変化に寄与することが示唆される水素結合の存在を明らかにした。さらに volborthite の単結晶試料は、複数のドメイン構造を有することから、電子密度分布レベルでの精密解析をおこなうために、新たな指数付け手法を考案し、複数のドメイン構造を有する単結晶回折データから指数付けから積分強度抽出をおこなうソフトウェアを構築した。本解析手法は、今後、構造物性研究において、マルチドメイン構造を有する物質の構造解析だけでなく、精密解析においても大変有効であることを示した。

#### 《References》

- [1] K. Sugimoto, H. Ohsumi, S. Aoyagi, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Sawa, and M. Takata, AIP Conf. Proc. **1234**, 887 (2010).
- [2] S. Nakatsuji, K. Kuga, K. Kimura, R. Satake, N. Katayama, E. Nishibori, H. Sawa, R. Ishii, M. Hagiwara, F. Bridges, T. U. Ito, W. Higemoto, Y. Karaki, M. Halim, A. A. Nugroho, J. A. Rodriguez-Rivera, M. A. Green, and C. Broholm, Science **336**, 559 (2012).
- [3] N. Katayama, K. Kimura, Y. Han, J. Nasu, N. Drichko, Y. Nakanishi, M. Halim, Y. Ishiguro, R. Satake, E. Nishibori, M. Yoshizawa, T. Nakano, Y. Nozue, Y. Wakabayashi, S. Ishihara, M. Hagiwara, H. Sawa, and S Nakatsuji, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **112**, 9305 (2015).
- [4] Z. Honda, T. Kodama, R. Kikukawa, M. Hagiwara, T. Kida, M. Sakai, T. Fukuda, T. Fujihara, and N. Kamata, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 034601 (2015).
- [5] A. Okutani, T. Kida, Y. Narumi, T. Shimokawa, K. Sugawara, N. Katayama, H. Sawa, Z. Honda, and M. Hagiwara, 日本物理学会第 72 回年次大会, 17pC36-9 (2017).
- [6] H. Yoshida, J. Yamaura, M. Isobe, Y. Okamoto, G. J. Nilsen, and Z. Hiroi, Nat. Commun. **3**, 860 (2012).
- [7] H. Ishikawa, J. Yamaura, Y. Okamoto, H. Yoshida, G. J. Nilsen, and Z. Hiroi, Acta Crystallogr. Sect. C **68**, i41 (2012).