

$\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ 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—

菅原 健人

# 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 始めに .....	1
1.2 放射光 X 線回折実験 .....	1
1.3 本論文の構成 .....	5
第2章 スピン・軌道液体候補物質 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の軌道自由度研究 .....	6
2.1 ハニカム格子反強磁性体 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ .....	6
2.2 試料状態 .....	8
2.3 実験室系 X 線回折実験 .....	8
2.4 放射光 X 線を用いた単結晶 X 線回折実験 .....	10
2.5 正しい結晶格子の決定 .....	10
2.6 初期構造モデルの探索 .....	15
2.7 構造精密化結果 .....	17
2.8 考察 .....	26
第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析 .....	27
3.1 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造・物性 .....	27
3.2 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Orbital Switch .....	28
3.3 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Orbital Flip .....	29
3.4 電子密度分布の多極子展開法 .....	31
3.5 volborthite の精密構造解析の意義 .....	32
3.6 双晶とドメイン構造 .....	32
3.7 複数のドメイン構造を持つ結晶構造の解析手法 .....	35
3.8 解析ソフトウェア .....	48
3.9 試料準備 .....	49
3.10 単結晶 X 線回折実験 .....	50
3.11 ドメイン構造の同定 .....	52
3.12 ドメイン構造の比率決定 .....	57
3.13 シングルドメイン構造を仮定した結晶構造解析 .....	58
3.14 マルチドメイン構造に対応した結晶構造解析 .....	61
3.15 結晶場計算による電子軌道解析 .....	65
3.16 多極子展開による電子軌道解析 .....	66
3.17 考察 .....	71
第4章 総括 .....	72
謝辞 .....	75
Appendix : 指数付けアルゴリズムの検証 .....	- 1 -

記号一覧

記号	説明
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	実格子の格子定数
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	実格子の基本ベクトル
$\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$	逆格子の基本ベクトル
$UB$	UB 行列
$\vec{n}$	単位ベクトル
$M_r$	回転行列
$M_m$	鏡映行列
$M_{rm}$	回映行列
$\phi_x, \phi_y, \phi_z$	結晶方位角
$\phi, \chi, \omega$	ゴニオメータの回転角
$hkl$	ラウエ指数
$\vec{G}_{hkl}$	ラウエ指数 $hkl$ を持つ逆格子ベクトル
$\lambda$	X 線波長
$\vec{k}_0$	入射 X 線の波数ベクトル
$\vec{k}$	回折された X 線の波数ベクトル
$\omega_{\text{start}}$	振動開始時の $\omega$ 角
$\Delta\omega$	振動角 (振動角幅)
$r_{\text{cam.}}$	カメラ長 (円筒型検出器の半径)
$X_{\text{obs.}}, Y_{\text{obs.}}$	2次元検出器上の回折斑位置
$X_0, Y_0$	2次元検出器の中心位置
$\overline{XY}_{\text{obs.},i}$	2次元検出器上で観測された回折斑点の2次元座標ベクトル
$\omega_{\text{obs.},i}$	$\overline{XY}_{\text{obs.},i}$ に位置する回折斑点が回折条件を満たした $\omega$ 角
$\vec{G}_{\text{obs.},i}$	$\overline{XY}_{\text{obs.},i}$ に位置する回折斑点の $\omega = 0$ における逆格子ベクトル
$\omega_{\text{ave.}}$	$\omega$ が振動中の平均値
$\vec{G}_{\text{obs.},i}^{\text{(ave.)}}$	$\omega_{\text{ave.}}$ を用いて計算された $\vec{G}_{\text{obs.},i}$ の代用逆格子ベクトル
$\theta_{\text{obs.},i}$	$\overline{XY}_{\text{obs.},i}$ に位置する回折斑点のブラッグ角
$ARC_i$	$\omega_{\text{ave.}}, \Delta\omega$ を用いて計算された $\vec{G}_{\text{obs.},i}$ の軌跡が描く円弧
$\theta_{\text{max.}}$	$\theta_{\text{obs.},i}$ の最大値
$\theta_{\text{cal.},hkl}$	ラウエ指数 $hkl$ を持つ逆格子点のブラッグ角
$\Delta\theta$	$\overline{XY}_{\text{obs.},i}$ のラウエ指数候補判定に用いる閾値
$hkl_i$	$\overline{XY}_{\text{obs.},i}$ のラウエ指数候補
$(n)$	ドメイン構造番号
$UB_{(n)}$	ドメイン構造番号 $(n)$ の UB 行列
$\vec{G}_{\text{cal.},(n)hkl_i}$	ドメイン構造番号 $(n)$ ラウエ指数 $hkl_i$ を持つ逆格子点ベクトル
$\theta_i$	$ARC_i$ を含む円上に $\vec{G}_{\text{cal.},(n)hkl_i}$ が位置する際の回転角
$\overline{XY}_{\text{cal.},(n)hkl_i}$	$UB_{(n)}$ から計算によって求められた回折斑点の2次元座標ベクトル
$\Delta XY$	$\overline{XY}_{\text{obs.},i}$ と $\overline{XY}_{\text{cal.},(n)hkl_i}$ の差分の閾値

$N_{\text{rep.}}$	$\overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ による $\overline{XY}_{\text{obs.}_i}$ の再現数
$X_{\text{obs.}(weiss.)_i}, Y_{\text{obs.}(weiss.)_i}$	ワイセンベルグ測定における 2次元検出器上の回折斑点位置
$WC$	ワイスカップリング定数
$Y_{WC}$	ワイセンベルグ測定開始時の検出器の Y 方向変位値
$\Delta r$	回折斑点の回折斑点の閾値
$GID$	重なった回折斑点のグループ番号
$(n)hkl_{GID}$	識別番号 $GID$ を有するドメイン構造番号 $(n)$ とラウエ指数 $hkl$ の集合
$MA_{(n)hkl}$	$\overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ の強度抽出用マスク
$PA_{(n)hkl}$	$\overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ の強度抽出用マスクのピーク領域
$NA_{(n)hkl}$	$\overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ の強度抽出用マスクの非利用領域
$BA_{(n)hkl}$	$\overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ の強度抽出用マスクのバックグラウンド領域
$\Delta r_{PA}$	$PA_{(n)hkl}$ の領域設定用半径
$\Delta r_{NA}$	$NA_{(n)hkl}$ の領域設定用半径
$\Delta r_{BA}$	$BA_{(n)hkl}$ の領域設定用半径
$N_{PA_{(n)hkl}}$	$PA_{(n)hkl}$ の領域のピクセル数
$N_{BA_{(n)hkl}}$	$BA_{(n)hkl}$ の領域のピクセル数
$int_{\cdot\overline{XY}}$	$\overline{XY}$ におけるピクセルの強度値
$\sigma(int_{\cdot\overline{XY}})$	$\overline{XY}$ におけるピクセルの強度値の標準偏差
$I_{(n)hkl}$	ドメイン構造番号 $(n)$ とラウエ指数 $hkl$ の回折斑点の積算強度
$\sigma(I_{(n)hkl})$	$I_{(n)hkl}$ の標準偏差
$MA_{GID}$	グループ番号 $GID$ の回折斑点群の強度抽出用マスク
$PA_{GID}$	グループ番号 $GID$ の回折斑点群の強度抽出用マスクのピーク領域
$NA_{GID}$	グループ番号 $GID$ の回折斑点群の強度抽出用マスクの非利用領域
$BA_{GID}$	グループ番号 $GID$ の回折斑点群の強度抽出用マスクのバックグラウンド領域
$N_{PA_{GID}}$	$PA_{GID}$ 領域のピクセル数
$N_{BA_{GID}}$	$BA_{GID}$ 領域のピクセル数
$I_{GID}$	グループ番号 $GID$ の回折斑点群の積算強度
$\sigma(I_{GID})$	$I_{GID}$ の標準偏差
$d_{\text{rate}(n)}$	ドメイン構造番号 $(1)$ に対するドメイン構造番号 $(n)$ の強度比率
$F_{hkl}$	ラウエ指数 $hkl$ を持つ結晶構造因子

# 第1章 序論

## 第1章 序論

### 1.1 始めに

我々が日常使用しているパソコンやディスプレイなどの電化製品の動作に必要な物質群は、電子の様々な特性を活かしているものばかりである。これらの物質群の特性を司る電子には、電荷、スピン、軌道の3つの自由度がある。3つの自由度は、完全に独立なわけでは無く、物質や条件によってはこれらの自由度が強く結びつき相互作用を示したり、プラストレーションといった特異的な物理現象を生み出したりする。こうした電子物性および電子構造のメカニズムを解明するために様々な研究がおこなわれている。物理現象のメカニズムを解明する一つの手法としてX線回折実験がある。X線は、結晶中に周期的に配置された電子によって弾性散乱を生じ回折現象を起こす。結晶中の電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ と結晶構造因子 $F_{hkl}$ はフーリエ変換の関係にあり、回折現象で得られる回折強度 $I_{hkl}$ は $|F_{hkl}|^2$ と比例関係にあるため、原理的にはその回折強度 $I_{hkl}$ から得られた情報を解析することによって、3次元的な電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ を実空間で表すことができる。しかし、電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ の完全再現はあくまでも無限個存在する結晶構造因子 $F_{hkl}$ の値が全て分かっている場合に限られる。現実的にはこの無限個の $F_{hkl}$ の値を実験によって得る事は不可能である。近年の実験室系のX線回折実験装置は装置の向上により、原子位置や異方性温度因子等の決定は可能になってきたが、それでも得られる回折強度の統計精度も限界から電子密度分布レベルの解析は難しい。

### 1.2 放射光 X線回折実験

X線回折実験は、線源とするX線が真空管、回転対陰極から放射光に変わったことにより、ここ数十年で飛躍的な進歩を遂げた。放射光の高エネルギーなX線を用いる事で、重元素を含有する物質の構造解析、さらには、高分解能データに基づいた電子密度分布レベルの精密構造解析が可能になった。また、単結晶による構造解析は、粉末試料を用いたときに比べて抽出できる情報量と精度が飛躍的に向上する。また高輝度な放射光により、粉末試料の1粒を単結晶試料として、構造解析することが可能となった。

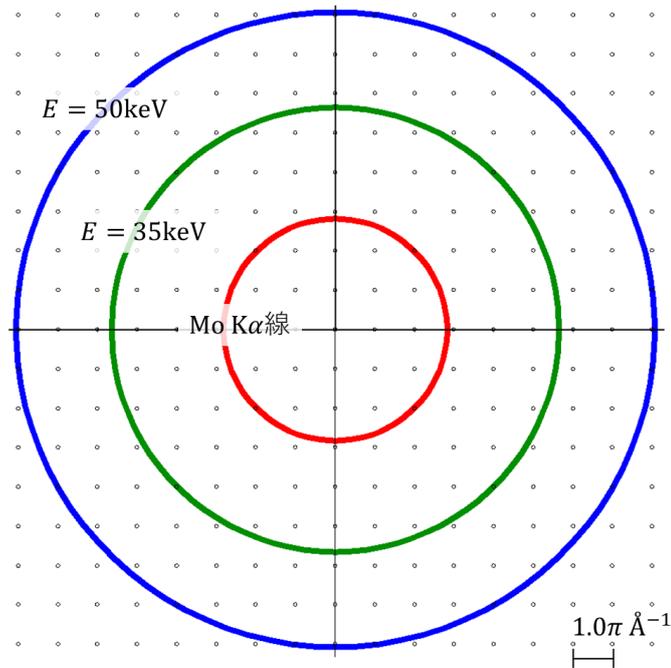


図 1.1 X線のエネルギーと限界球（観測可能な逆空間限界）の関係。入射X線にMoのK $\alpha$ 線（赤）、35 keV（緑）、50 keV（青）のX線を用いた時の限界球を表している。図中の白抜きの黒点は $1.0\pi \text{ \AA}^{-1}$ 間隔に並ぶ逆格子点を示している。

## 第1章 序論

図 1.1 は観測可能な逆空間（限界球）のエネルギー依存性を示している。放射光 X 線回折実験で用いる高エネルギーの X 線では、実験室系の X 線回折装置で用いられる Mo の特性 X 線と比べ遥かに広範囲の領域の逆空間の情報を切り取る事が可能である。E = 35, 50 keV の X 線を利用した場合は Mo の K $\alpha$  線と比べ、観測可能な逆空間領域の体積はそれぞれ約 8, 23 倍にも及ぶ。また、精密構造解析を行うには測定試料を自由に回転させる事が可能な多軸回折計も重要である。精密構造解析をするためには逆空間の領域を偏りなく観測する必要がある、図 1.2 に示すように 1 軸の回折計では観測可能な逆空間の範囲が偏ってしまい、その測定可能な体積も限界球の 60% 程度しかない。この場合、観測できない上下のスペースの逆格子点の情報が欠損し、構造精密化の際に未観測方向の周期成分を反映した位置情報の誤差が大きくなるといった問題が発生する。そのため多軸回折計を利用し結晶を適切に回転させることにより、限界球中のほぼ 100% の範囲を測定する事が可能となる。

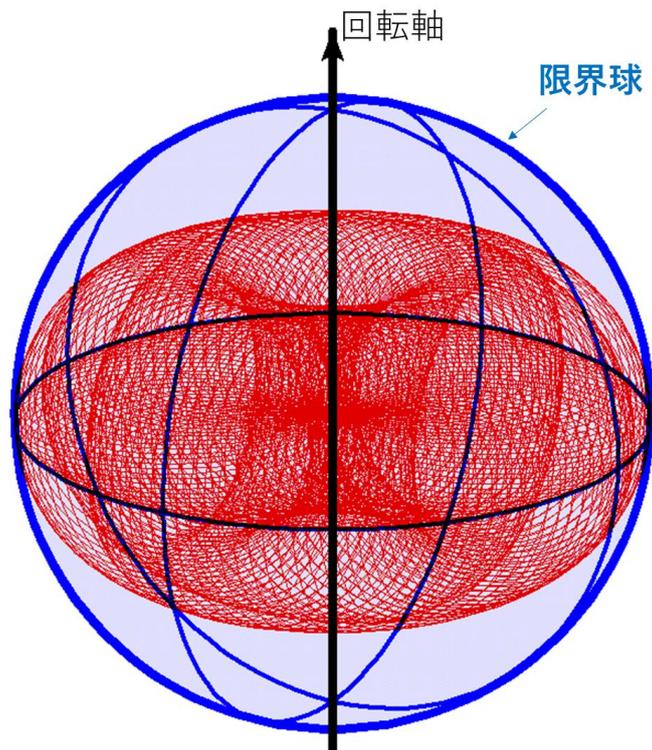


図 1.2 1 軸回折計で観測可能な逆空間領域（赤）を表した図。限界球（青球）の内、Ewald 球が回転軸回りに回転して描く赤色のトーラスが観測可能領域である。このトーラスの体積は限界球の体積の  $3\pi/16 \cong 60\%$  に相当する。残りの領域を観測するためには、測定する試料を回転軸とは異なる方向の軸回りに回転させる必要がある。

一方、精密構造解析を行う上では検出器の選択も大変重要となる。微細・超格子構造解析や電子密度分布レベルで価電子を評価するためには、少なくとも検出器のダイナミックレンジは、 $10^7$  を有し、高角度の  $2\theta$  領域の回折強度を観測することが求められる。本研究では、この要求を満たす検出器として、イメージングプレート (IP) カメラを選択した。2 次元検出器である IP では格子定数や測定条件にもよるが、1 フレームの測定で、数百から数千の回折強度を観測できる。精密構造解析では非常に多くの回折強度データを必要とするため、測定時間の観点からも IP は有用な検出器である。本研究ではこのような精密構造解析に適した測定設備を有する実験環境として SPring-8 の単結晶 X 線構造解析ビームライン BL02B1<sup>[1]</sup> で研究を行った。本研究では放射光による単結晶 X 線回折実験による精密構造解析が十二分

## 第1章 序論

にその効果を発揮する電子軌道の観測を目的に、BL02B1の実験によりスピン・軌道液体候補物質である  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  と Orbital Switch・Orbital Flip を示す volborthite における軌道自由度研究を行った。

### 1.2.1 スピン軌道液体物質

スピン・軌道液体状態というのはその名の通りスピンのみならず、軌道までが低温まで液体状態を維持している状態の事である。このスピン・軌道液体状態は  $6H\text{-Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  で初めて報告されて、新たな電子状態として大変な注目を集めた<sup>[2]-[5]</sup>。  $6H\text{-Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  の結晶構造では  $\text{Cu}^{2+}$  は O に八面体配位されている。  $\text{Cu}^{2+}$  は本来 Jahn-Teller 活性であるため、通常は  $e_g$  軌道の縮退を解消するために Jahn-Teller 歪み<sup>[6]</sup> を生じ、点群  $C_3$  以下の対称性に落ちようとするが、  $6H\text{-Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  では各  $\text{Cu}^{2+}$  上に 3 回対称が存在し、点群  $C_3$  の対称性を維持し、軌道の方向が時間的に揺らぎ特定方向に定まらない軌道の液体状態が実現している。このような状態の結晶構造の精密構造解析には非常に興味を持たれるが、  $6H\text{-Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  は Cu-Sb の配列に短距離秩序があったり<sup>[2]</sup>、低温で結晶構造が歪んでしまう試料があったりと<sup>4)</sup>、精密構造解析が難しい系であり、このようなスピン・軌道液体物質の詳細を明らかにするためには、より乱れの少ないスピン・軌道液体の物質が求められた。そこで本研究では、次なるスピン・軌道液体候補とされる  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ <sup>[7]</sup> に着目し研究を行った。

### 1.2.2 マルチドメイン構造を持つ結晶の精密構造解析

単結晶試料を用いた構造解析は粉末試料を用いた構造解析より、はるかに高精度な結晶構造解析が可能であるが、一方で、単結晶試料は、粉末構造解析では考慮する必要のないドメイン構造を形成することがあり、精度の高い単結晶構造解析を行う上では、克服すべき課題として挙げられる。

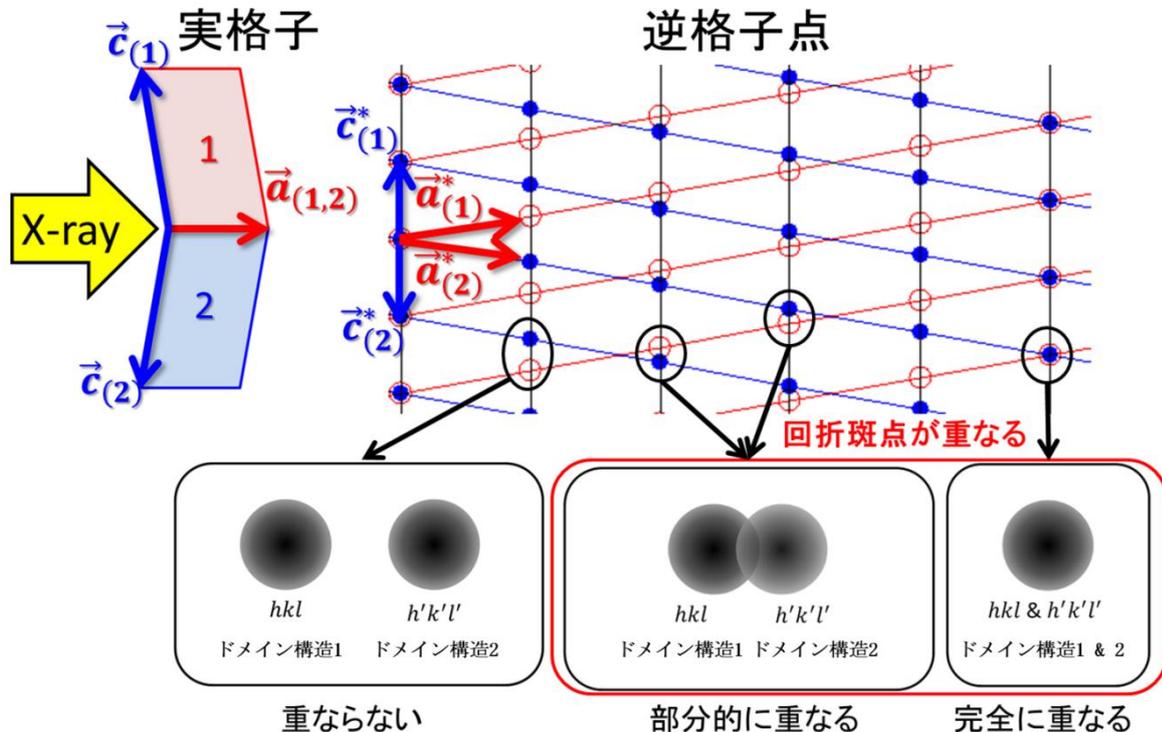


図 1.3 マルチドメイン構造によって生じる単結晶 X 線回折実験における回折斑点の重なり。ドメイン構造が複数 (図中では 2 つ) 存在する事で、観測される回折斑点が「重ならない場合」と「部分的に重なる場合」と「完全に重なる場合」の 3 パターンが存在する。

## 第1章 序論

結晶中に複数のドメイン構造が存在する場合、図 1.3に示すように、回折斑点の重なりが生じるため、正確な強度抽出ができない。また、図 1.3の問題以前に、測定している単結晶がいくつかのドメイン構造で構成され、そのドメイン構造がどのような幾何学関係になっているかを同定できなければ、図 1.3の右下のように回折斑点が完全に重なっている場合は、その回折斑点が1つのドメイン構造からの強度なのか複数の回折斑点の合算なのか判断する事もできない。このようにドメイン構造が構造解析の障害となる場合には、試行錯誤によりドメイン構造の存在しない結晶を作製したり、探索したりすることにより回避することが多い。しかしながら、例えば図 1.4のように構造相転移による低対称化に基づく存在が避けられない場合も多く、根本的な解決には至っていなかった。

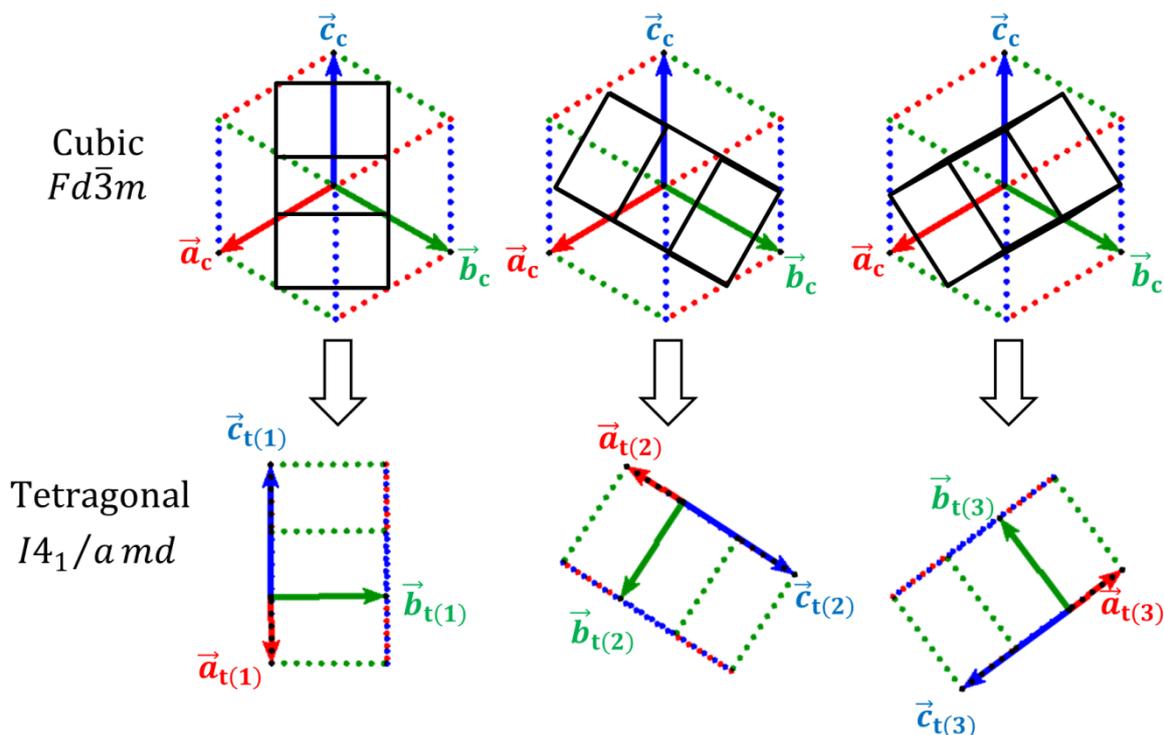


図 1.4 FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における Cubic→Tetragonal 構造相転移<sup>[8]</sup> ( $T = 140$  K)におけるドメイン構造形成例。

本研究では、複数のドメイン構造を有していても精密構造解析を実現することが可能な解析手法の開発を行った。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ラウエ指数を付けることが必要である。本研究では、既存の指数付け手法とは異なる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。このソフトウェアは、複数のドメイン構造の指数付けに対応しているのみならず、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る。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することにも成功した。

本論文では、ドメイン構造を有するスピンプラステーション系の物質の構造物性研究として、volborthiteの電子密度分布レベルでの構造解析を行った。volborthiteは、鈹物として発見され、カゴメ格子を構築していることが知られており<sup>[9]</sup>、Orbital Switch<sup>[10]</sup>やOrbital Flip<sup>[11]</sup>といった特徴的な軌道秩序を示す物質である。これまでのvolborthiteの構造物性研究としては、良質な単結晶をつくることができなかったことから、粉末構造解析による報告が主流であった<sup>[12]-[17]</sup>。ところが近年、東京大学の廣井教授等のグループがvolborthiteの良質な単結晶を合成することに成功したことにより、単結晶による構造物

## 第1章 序論

性研究が可能となったが、ドメイン構造を有しているため電子密度分布レベルでの構造解析には至っていなかった<sup>[10],[11]</sup>。そこで、本研究で開発したソフトウェアを適用することにより、volborthiteの軌道秩序を直接的に観察するために電子密度分布レベルでの構造解析や Orbital Switch や Orbital Flip の起源とされる水素結合の評価を試みた。

### 1.3 本論文の構成

本研究では、放射光 X 線を用いた構造物性研究において困難とされる超格子構造解析及びドメイン構造を有する物質群の精密構造解析の実現を目的とした。続く第2章ではスピン・軌道液体の発現が期待されたハニカム構造の  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の解析についての研究をまとめた。第3章ではマルチドメイン構造の精密構造解析として、Orbital Flip を示すが複数のドメイン構造を持ちこれまで精密構造解析が困難であった volborthite の解析についての研究とマルチドメイン構造を持つ単結晶の解析手法の開発についてまとめた。最後の4章ではこれらの研究のまとめについて述べてある。

第2章 スピン・軌道液体候補物質  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の軌道自由度研究

2.1 ハニカム格子反強磁性体  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$

$\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  は 2015 年に埼玉大学の本多准教授によって合成され、その構造と帯磁率の結果が報告された<sup>[7]</sup>。結晶構造は Mo の特性 X 線  $\text{K}\alpha$  線を用いた実験室系の X 線回折実験装置による単結晶 X 線回折実験によって求められ、格子定数が  $a = 9.5904(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.9000(11) \text{ \AA}$  で空間群が  $P31m$  であることが報告された<sup>[7]</sup>。 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  は図 2.1 に示すように、 $\text{Cu}^{2+}$  の歪みのないハニカム格子を形成している。 $\text{Cu}^{2+}$  間は pymca 分子 [pyrimidine-2-carboxylate, 分子式:  $(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)^-$ ] で繋がれており、空間群  $P31m$  の対称性の要求から、ユニットセル中の独立な Cu 原子は 1 種類のみであり、3 方向の Cu-Cu 間のパスは等価である。

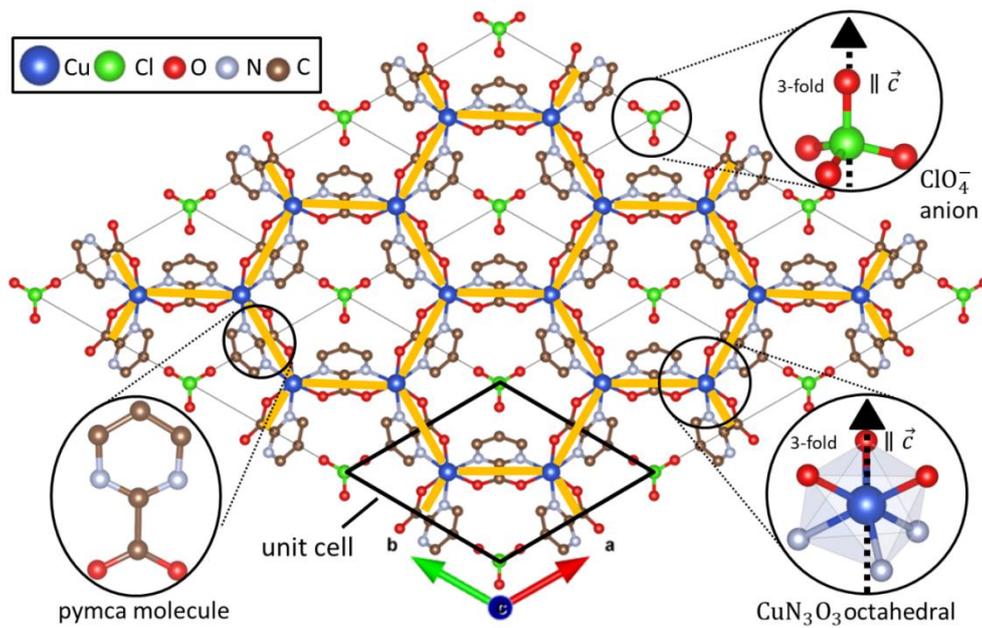


図 2.1  $c$  軸方向から見た、 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の結晶構造図<sup>[7]</sup>。

本多准教授等の論文では帯磁率の測定結果に対して (2-1) のような  $S = 1/2$  ハニカムハイゼンベルグ反強磁性モデルのハミルトンを用い<sup>[18]</sup>、 $J/k_B = 37\text{K}$  と  $g=2.08$  で  $T \geq 15 \text{ K}$  までフィッティングできる事が報告された<sup>[7]</sup>。

$$\hat{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + g\mu_B \vec{H} \cdot \sum_i \vec{S}_i \quad (2-1)$$

$T < 15 \text{ K}$  での帯磁率のずれについては、同論文では、不純物による効果か、後で述べる Cu サイトの低温での Jahn-Teller 歪みが原因ではないかと考察されている。

2.1.1 ハニカム格子反強磁性体の基底状態

$\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の帯磁率の測定では測定された最低温である  $T = 2 \text{ K}$  まで磁気秩序の兆候が表れていない事<sup>[7]</sup>が報告されている。ハニカム格子反強磁性体は単一の最近接相互作用のみ考えた場合、基底状態は絶対零度で反強磁性秩序をとると考えられているが、次近接相互作用や次々近接相互作用が存在する場合は、その大きさによっては様々な基底状態を取り得る事が報告されている<sup>[19]</sup>。またハニカム格子が歪み最近接相互作用の大きさが変化した場合にはスピン液体状態が生じる事が予想されている<sup>[20]</sup>。

### 2.1.1.1 スピンプラストラーションが及ぼす影響

スピンのフラストラーションが生じる場合、磁性体に対していくつかの影響が生じる。一般に反強磁性体の磁化率  $\chi$  は高温で絶対温度  $T$  に対して Curie-Weiss の法則に従う事が知られている。

$$\chi = C / (T - \theta) \quad (2-2)$$

ここで  $C$  は Curie 定数、 $\theta$  は Weiss 温度と言われる定数であり、その大きさはスピン間の反強磁性的な相互作用の大きさの指標となり、通常反強磁性体では  $|\theta|$  温度付近で Neél 状態が生じる。しかしフラストラーションを持つ反強磁性体では  $T_c \ll |\theta|$  というようにフラストラーションによる抑制効果により磁気転移温度を低下させる効果がある。一般に指標として  $f = |\theta| / T_c > 5 \sim 10$  の場合、強いフラストラーションとされている<sup>[21]</sup>。またフラストラート磁性体において特有な現象として磁化プラトーと呼ばれるものがある。通常、外部から磁場をかけて磁性体の磁化をプロットすると、磁化は磁場と共に滑らかに増加していく、そしてスピンの完全なそろいとそれ以上は増加しなくなる。この時の磁化を飽和磁化と呼ぶ。しかし、フラストラート磁性体においては、図 2.2 のように、飽和磁化の 1/2 や 1/3 等の整数分の 1 倍の大きさで外部磁場を増加させても磁化が増加しない領域が生じる事があり、この現象を磁化プラトーと呼ぶ。

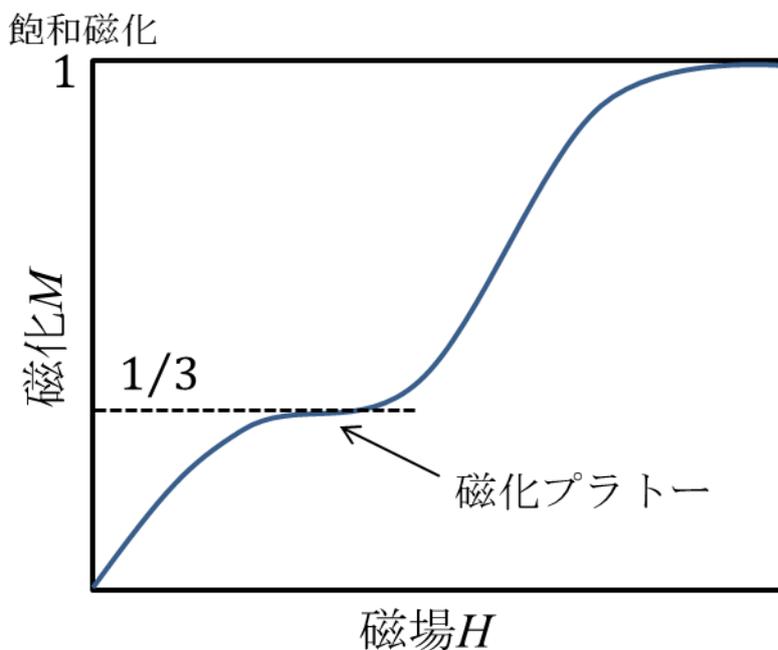


図 2.2 磁化プラトーの模式図。

### 2.1.2 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の類似物質との比較

また類似物質として 2016 年に本多准教授等によって  $M_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) の構造、帯磁率、比熱の実験結果が報告されている<sup>[22]</sup>。これらの物質は粉末試料の X 線回折実験による構造解析の結果、 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  と類似した構造を持つことが分かった。ただし、 $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  ではそれぞれ 17.5 K, 8.9 K, 28.0 K において反強磁性転移を示す事が確認されており、その磁性の変化に興味を持たれた。

### 2.1.3 $\text{Cu}^{2+}$ 上の 3 回対称性

本多准教授の報告した結晶構造では図 2.1 に示すように  $\text{Cu}^{2+}$  上に 3 回対称性が存在する<sup>[7]</sup>。本来  $\text{Cu}^{2+}$  は  $d^9$  系であるため Jahn-Teller 活性を示すはずである。ただし  $\text{Cu}^{2+}$  上に 3 回対称が存在するという事は  $e_g$  軌道の縮退を解消するような Jahn-Teller 歪みを生じる事ができず、 $e_g$  軌道が縮退状態であることを意味している。本多准教授等は帯磁率の低温でのズレを Jahn-Teller 歪みによるものではないかと述べているが<sup>[7]</sup>、これが事実であればその温度以上で、軌道は液体状態である事が期待される。そのため、私はこの物質における軌道液体状態をより精密に解析する為に、放射光 X 線を用いた単結晶 X 線回折実験による結晶構造解析を行った。

## 2.2 試料状態

$\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の単結晶試料は埼玉大学の本多准教授から提供して頂いた。なお、提供して頂いた試料は本多准教授の論文で報告された方法で合成されている<sup>[7]</sup>。

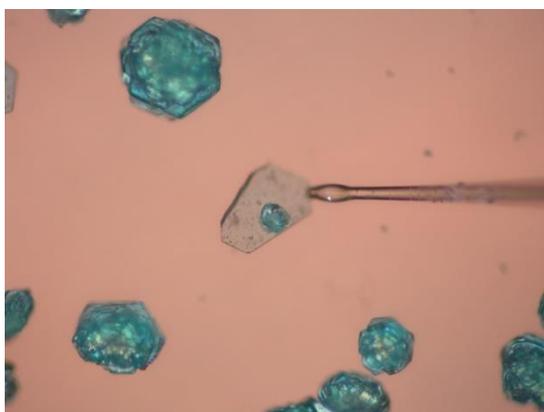


図 2.3 提供された  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の単結晶試料。

提供された試料は図 2.3 に示すように、大部分の試料がいくつもの微小な単結晶試料が接合した物であった。送られてきた試料の中から、比較的良質な試料を拾い、実験室の単結晶 X 線回折装置(Rigaku 製 R-AXIS)にて X 線回折実験を行った。

## 2.3 実験室系 X 線回折実験

試料の状態をチェックするために、実験室の単結晶 X 線回折装置(Rigaku 製 R-AXIS RAPID-SF)にて測定を行った。実験条件を表 2-1 に示す。測定は室温にて行った。

表 2-1  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の単結晶試料測定条件

Frame No.	$\omega_{\text{start}}$ [°]	$\Delta\omega$ [°]	露光時間[sec.]
101~118	0.0~170.0	10.5	3150

次に得られた回折イメージと解析の結果について述べる。

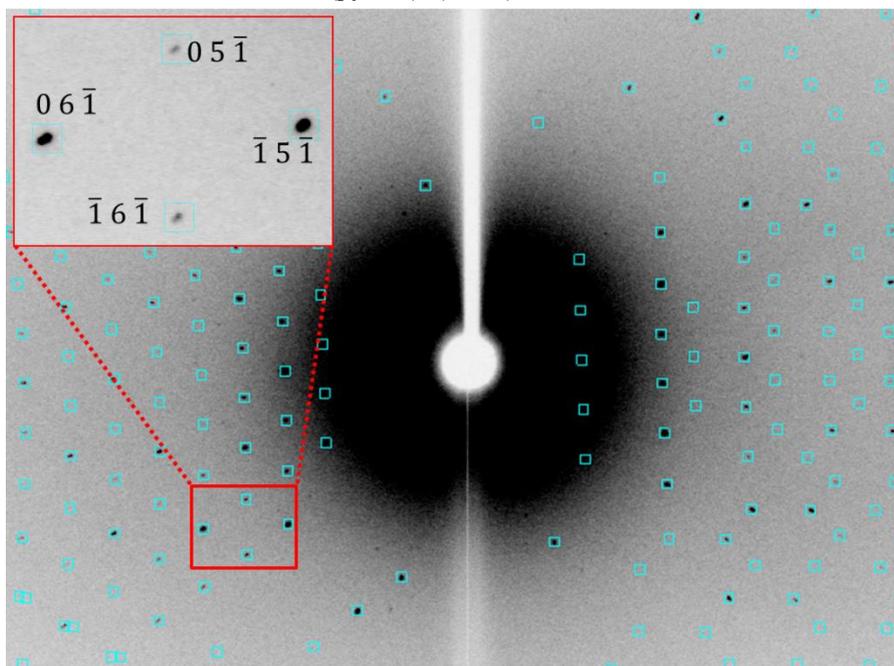


図 2.4 実験室系の X 線回折装置による  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の 2 次元回折イメージに対して、指数付け処理を施した図。黒い斑点が回折斑点を表しており、水色の四角枠は各逆格子点が 2 次元検出器上で観測される位置をシミュレーションしたものである。左上の挿入図の整数値は各四角枠のラウエ指数  $hkl$  である。

図 2.4 は表 2-1 の実験条件で得られたフレームの内の 1 枚のフレームに写った回折イメージに対し、本多准教授の論文で報告された単位格子での指数付け処理を行った結果を示している。図 2.4 を見ると、各回折斑点とシミュレーションした四角枠がほぼ同位置に位置している事が見て取れる。各回折斑点のラウエ指数  $hkl$  はこの四角枠の持つラウエ指数  $hkl$  と判断し、四角枠内で強度抽出を行い、各ラウエ指数  $hkl$  の回折強度のセットを得る。次にこの回折強度を用いて結晶構造解析を行った。

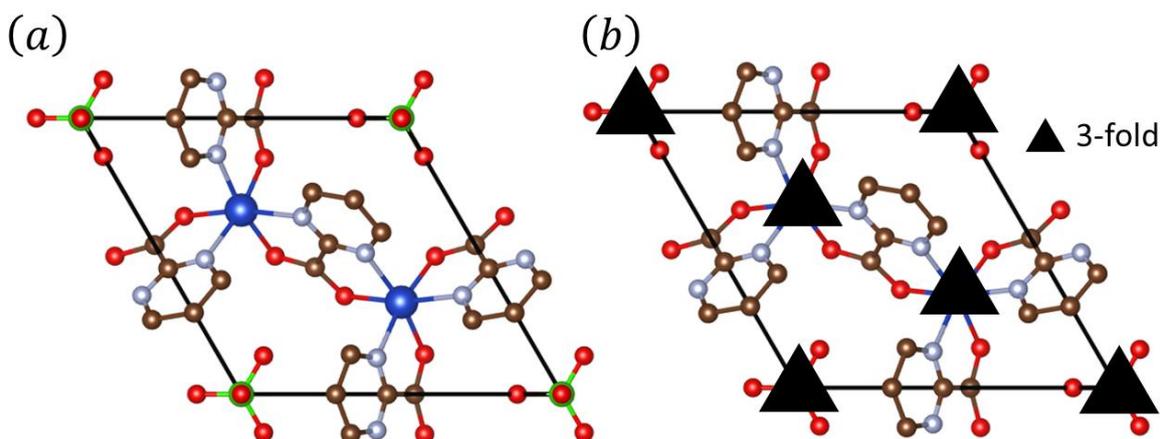


図 2.5 実験室系の X 線回折装置による  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の回折強度データから得られた結晶構造。(a)c 軸方向から見た図。(b)(a)の結晶構造図に 3 回対称の位置を示した図。

解析の結果、格子定数は  $a = 9.6260(6)\text{\AA}$ ,  $c = 5.9391(8)\text{\AA}$  であり、空間群は本多准教授の論文で報告された空間群と同じ  $P31m$  であることが確認された。 $d > 0.6\text{\AA}$  の回折斑点の強度を用いて構造解析を行った結果、結晶構造の信頼度を示す  $R_{\text{all}}$  値 ( $\sum ||F_{\text{obs.}}| - |F_{\text{cal.}}|| / \sum |F_{\text{obs.}}|$ ) は 9.28% であった。図 2.5 に結晶構

第2章 スピン・軌道液体候補物質  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の軌道自由度研究  
 造図を示すが、結晶構造は本多准教授の論文で報告された構造とほぼ一致し、また空間群  $P31m$  の対称性から、 $\text{Cu}^{2+}$  上に3回対称が位置するため、 $\text{Cu}^{2+}$  の軌道縮退が解けていない事が示唆される。

#### 2.4 放射光 X 線を用いた単結晶 X 線回折実験

X 線回折実験は放射光施設 SPring-8 の単結晶用ビームライン BL02B1<sup>[1]</sup>で行った。回折計には  $1/4\lambda$  多軸回折計を用い、検出器には大型湾曲 IP を用いた。試料の温度変化には備え付けの  $\text{N}_2$  ガス吹き付け装置を用いた。なお本測定は試料温度  $T = 100 \text{ K}$  で測定を行った。測定に用いた試料は  $0.18 \times 0.07 \times 0.02 \text{ mm}^3$  のサイズである。なお、測定波長は  $\lambda = 0.3885(1) \text{ \AA}$  を用いた。実験条件を表 2-2 に示す。

表 2-2  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の BL02B1 における実験条件

Frame No.	$\omega_{\text{start}} [^\circ]$	$\Delta\omega [^\circ]$	$\chi [^\circ]$	$\phi [^\circ]$	露光時間[sec.]
002	0.0	9.5	0.0	0.0	360
003~021	9.0~171.0	9.5	0.0	0.0	360
022	0.0	9.5	45.0	180.0	360
024	0.0	9.5	45.0	180.0	360
025~043	0.0~171.0	9.5	0.0	0.0	360
044	0.0	9.5	0.0	0.0	360
045	0.0	9.5	0.0	0.0	360

#### 2.5 正しい単位格子の決定

放射光実験の結果から、本多准教授の報告にあった単位格子ではラウエ指数が非整数となる回折斑点が多数観測された。図 2.6 実験室系の X 線回折装置とは異なり、比較的高角までラウエ指数が非整数となる回折斑点が見える事が分かる。既に整数のラウエ指数が付いている回折斑点位置の3分割もしくは6分割した位置に回折斑点が存在することから、本多准教授の報告にあった単位格子より大きな単位格子が正しい単位格子である事が予想された。

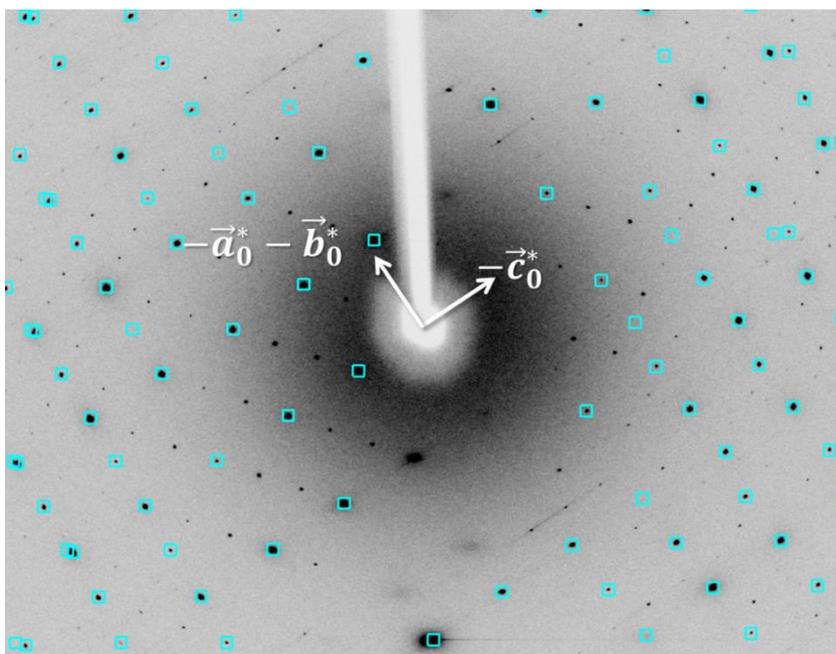


図 2.6 本多准教授の報告にあった単位格子で指数付けした図。水色のマスクが指数付けで得られた  $UB$  行列から回折斑点位置をシミュレーションしたものである。

ラウエ指数が非整数となる回折斑点にも整数のラウエ指数を与えられる単位格子を検討したところ、図 2.7 のような単位格子が候補として考えられた。図 2.7(a) を見ると  $ab$  平面に  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造を取り、図 2.7(b) を見ると  $c$  軸方向に 6 倍構造を持つ単位格子であることが分かる。

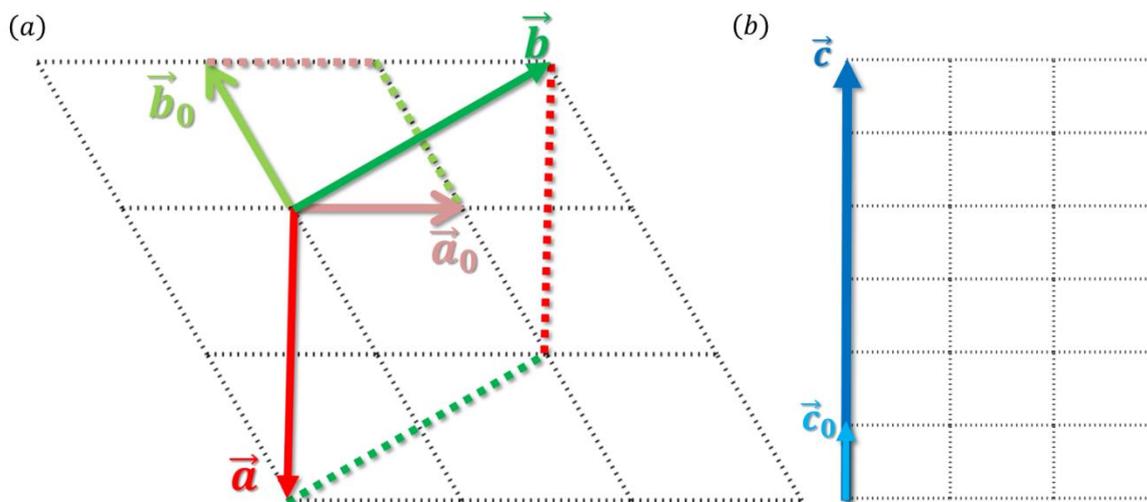


図 2.7 実格子の関係図。本多准教授の報告にあった単位格子のベクトルを  $\vec{a}_0, \vec{b}_0, \vec{c}_0$  とし、今回新しく指数付けをするのに用いた単位格子のベクトルを  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  としている。

この単位格子は全ての回折斑点に整数値のラウエ指数を割り当てる事が可能であるが、一方で図 2.8 に示すように、回折斑点が観測されていない箇所にも多数のラウエ指数が与えられてしまうことが分かる。

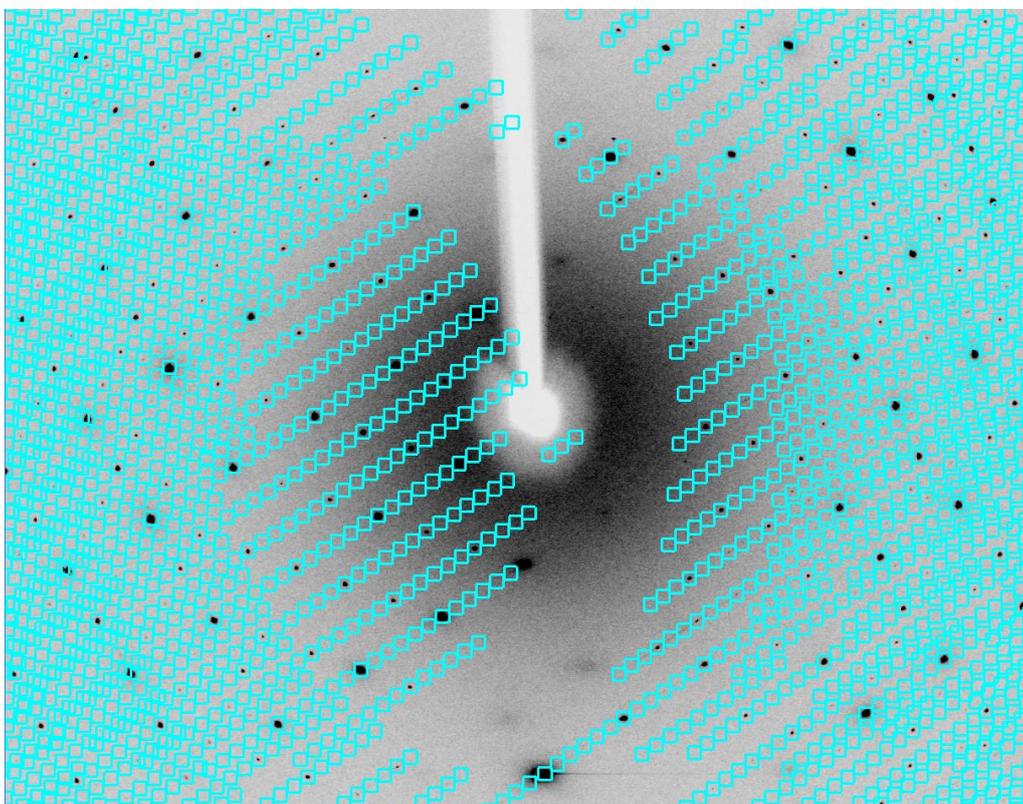


図 2.8 新しい単位格子を用いた回折斑点位置のシミュレーション。

第2章 スピン・軌道液体候補物質  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の軌道自由度研究

このような場合、仮定する単位格子が大き過ぎるか、または複合格子による消滅側の影響が考えられる。回折強度の指数依存性を調査した結果、図 2.9 に示すように、消滅則  $hkl : \bar{h} + k + l \neq 3n (n \in \mathbb{Z})$  が存在する事が確認された。この結果から、本単位格子は Rhombohedral 格子であることが分かった。

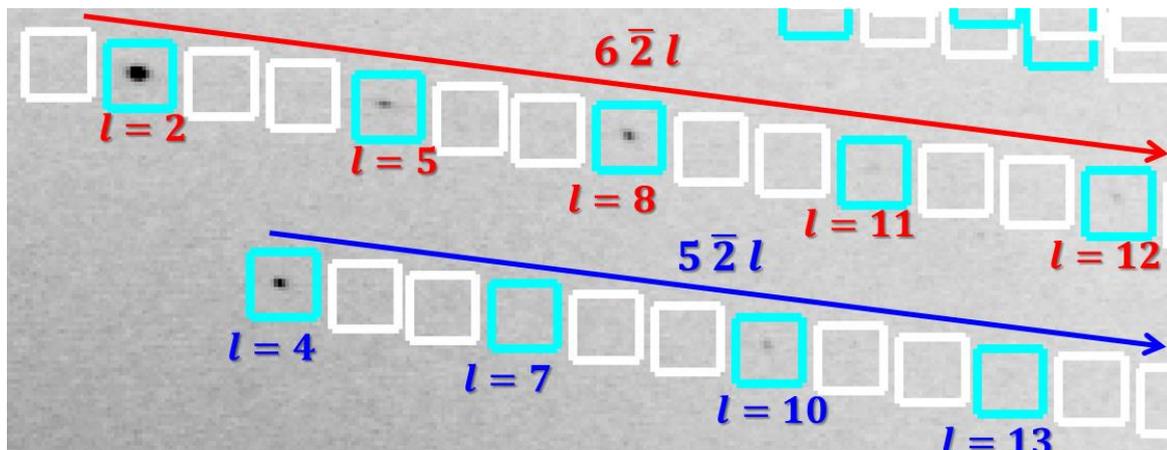


図 2.9 Rhombohedral 格子の消滅則

Rhombohedral 格子は図 2.10 に示すように格子の頂点の他に分率座標  $(x, y, z) = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}), (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$  の 2

点の計 3 つの格子点を有し、基本ベクトルに加え、 $-\frac{\bar{a}}{3} + \frac{\bar{b}}{3} + \frac{\bar{c}}{3}$  の並進対称性が存在する事から  $hkl : \bar{h} + k + k \neq 3n (n \in \mathbb{Z})$  の消滅則が生じる。

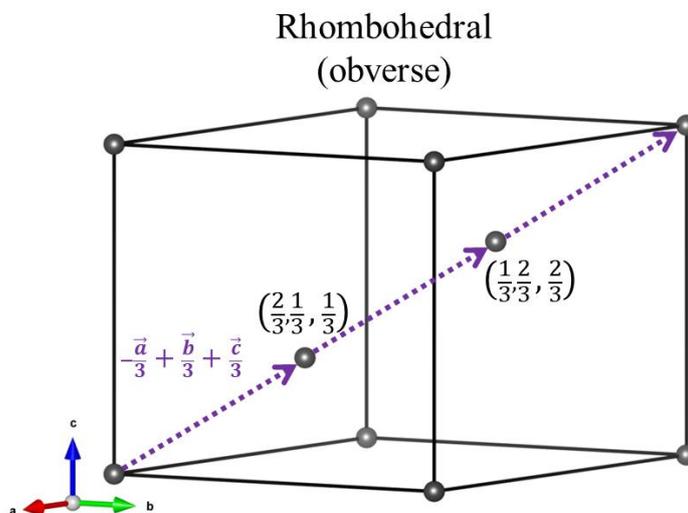


図 2.10 Rhombohedral の格子。灰色の球は格子点位置を示している。Rhombohedral では 3 つの格子点が存在するため、紫の点線のベクトルで示す  $-\frac{\bar{a}}{3} + \frac{\bar{b}}{3} + \frac{\bar{c}}{3}$  の並進対称性に対応する消滅則が生じる。

よって、Rhombohedral 格子の消滅則を考慮して、生成則を満たすラウエ指数の位置のみ表示すると、生成則を満たす指数は全体の 1/3 のみになるため、図 2.11 のようになる。

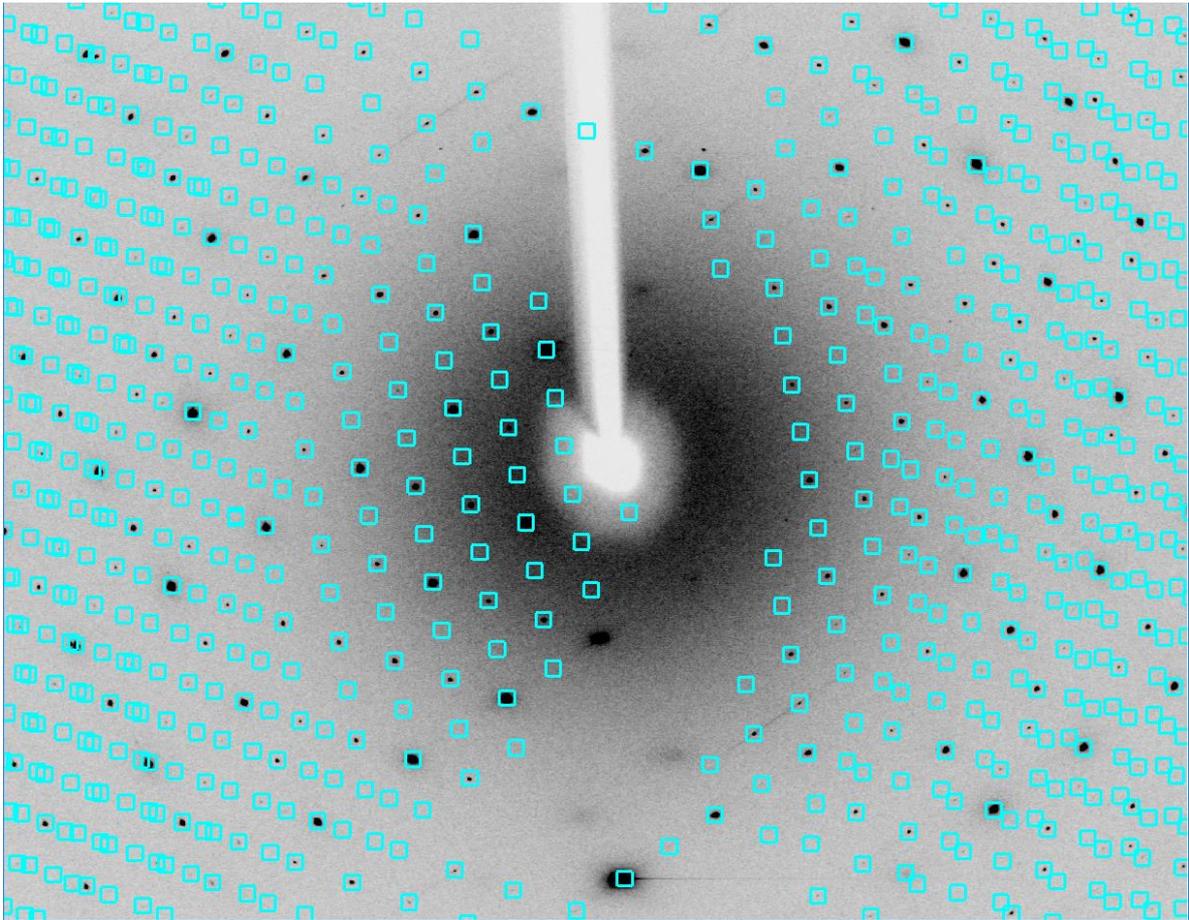


図 2.11 Rhombohedral 格子の消滅則を考慮した回折斑点位置のシミュレーション。

次に空間群の決定を行った。Rhombohedral の対称性を持つ空間群は Laue class と消滅則によって表 2-3 ように分類する事ができる。

表 2-3 Laue class & 消滅則と空間群の対応表

		Laue class	
		$\bar{3}$	$\bar{3}m1$
消滅則	$hkl: -h + k + l \neq 3n (n \in \mathbb{Z})$ のみ	$R3, R\bar{3}$	$R32, R3m, R\bar{3}m$
	上記 & $h\bar{h}0l: l \neq 2n (n \in \mathbb{Z})$	none	$R3c, R\bar{3}c$

まず解析ソフト WinGX の *HKL tool* を用いて Laue class の候補を調べた<sup>[23]</sup>。Rhombohedral の Laue class は  $\bar{3}, \bar{3}m1$  の 2 つが存在する。*HKL tool* ではそれぞれの Laue class を仮定しその等価反射間の一致度  $R_{\text{merge}}$  を計算する (完全一致ならば 0% である)。Laue class  $\bar{1}, \bar{3}, \bar{3}m1$  についての各  $R_{\text{merge}}$  の値を表 2-4 に示す。

表 2-4 各 Laue class における  $R_{\text{merge}}$

Laue class	$R_{\text{merge}}^{1)}$
$\bar{1}$	3%
$\bar{3}$	3.3%
$\bar{3}m1$	3.6%

$$1) R_{\text{merge}} = \frac{\sum |F_{\text{obs.}}^2 - F_{\text{mean.}}^2|}{\sum F_{\text{obs.}}^2}$$

第2章 スピン・軌道液体候補物質  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の軌道自由度研究

結果として、どの Laue class でも  $R_{\text{merge}}$  の値はほとんど変わらなかった。 $R_{\text{merge}}$  の値は通常数%が目安であり、上記には挙げなかった  $\bar{3}1m$ ,  $6/m$  や  $6/mmm$  では  $R_{\text{merge}}$  の値は 30% 近い値になる事からも  $\bar{1}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{3}m1$  の  $R_{\text{merge}}$  が十分小さな値である事が分かる。よって  $\bar{3}$ ,  $\bar{3}m1$  の両方の Laue class が候補として残される。ただし一般的に、解析結果に支障を及ぼさない限りより高対称の Laue class が選択される。

次に消滅則のチェックを行った。Rhombohedral の消滅則  $hkl : \bar{h} + k + l \neq 3n (n \in \mathbb{Z})$  は既に満たされている事が確認されているので、ラウエ指数  $h\bar{h}0l$  における消滅則をチェックした。 $h\bar{h}0l$  における消滅則の内、 $h + l \neq 3n (n \in \mathbb{Z})$  は Rhombohedral である時点で自動的に満たされる。一方、空間群の差別化をする消滅則は  $h\bar{h}0l : l \neq 2n (n \in \mathbb{Z})$  である。これは  $c$  グライド起因する消滅則である。Laue class と同じく WinGX の HKL tool で消滅則のチェックを行ったところ<sup>[23]</sup>、表 2-5 に示すように  $h\bar{h}0l : l \neq 2n (n \in \mathbb{Z})$  の消滅則が確認された。また図 2.12 でも確かに  $h\bar{h}0l : l \neq 2n (n \in \mathbb{Z})$  が満たされていることが分かる。

表 2-5  $h\bar{h}0l$  における消滅則確認。

条件	平均 SN 比	反射本数
$h\bar{h}0l : \text{No conditions}$	4042558.75	1032
$h\bar{h}0l : l = 2n (n \in \mathbb{Z})$	8132399.00	513
$h\bar{h}0l : l \neq 2n (n \in \mathbb{Z})$	0.21	519

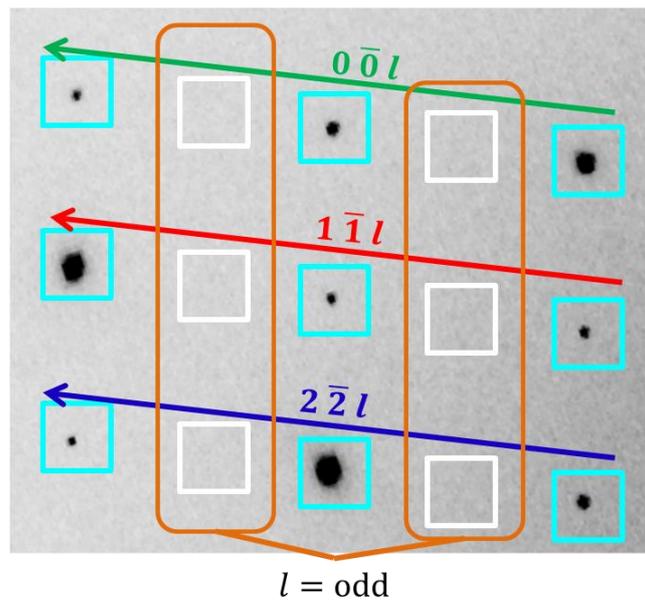


図 2.12 回折イメージ上の  $h\bar{h}0l$  における消滅則の様子。

これにより空間群の候補は  $R3c (161)$  と  $R\bar{3}c (167)$  の 2 つに絞る事ができる。次にこの 2 つの空間群に対して初期構造モデルを考える。

2.6 初期構造モデルの探索

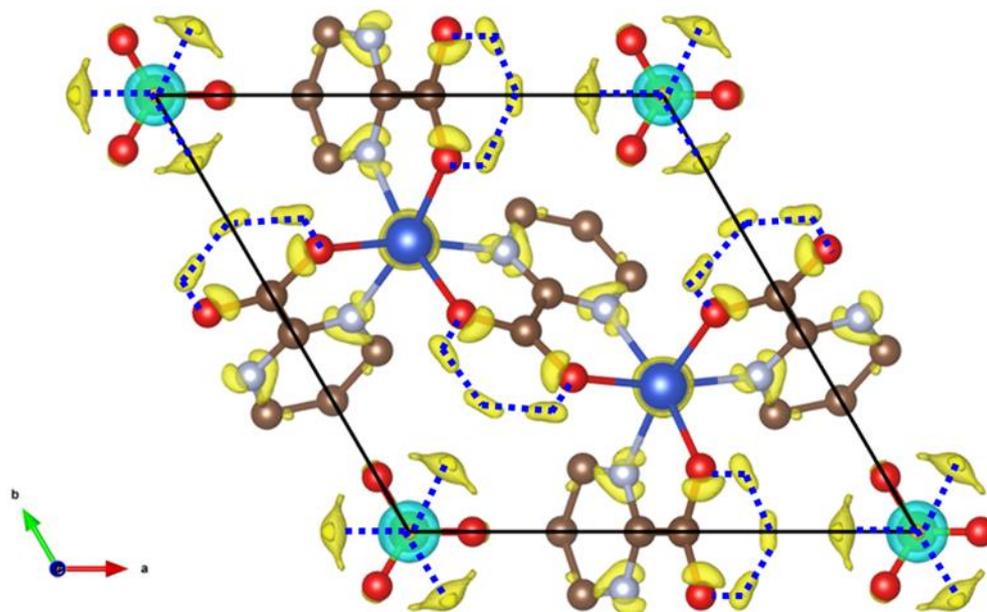


図 2.13  $P31m$  で結晶構造を解いた際の差フーリエ合成図。黄色と水色の分布はそれぞれ  $\pm 1.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$  の等高面を表している。青の点線は差フーリエ合成の分布を繋いだものである。

本多准教授等の報告にあった単位格子で結晶構造を解いた際、 $\text{pymca}$  分子が逆向きの差フーリエピークや  $\text{O}$  の方向が異なる  $\text{ClO}_4^-$  の差フーリエピークが観測された。よって新たな格子では  $\text{pymca}$  分子や  $\text{ClO}_4^-$  分子が単純な 18 倍構造と異なるように配列している事が予想される。図 2.14 に、本多准教授等の報告にあった結晶構造を 18 個並べた構造を示す。なおこの構造は空間群  $R3c$  の対称性は満たすが、 $R\bar{3}c$  の対称性は満たさない。 $R\bar{3}c$  の対称性は  $\text{pymca}$  分子や  $\text{ClO}_4^-$  は差フーリエ合成の結果から予想される分子の向きの変化を仮定しても満たす事が出来ないため、今後は空間群  $R3c$  における結晶構造について考える。

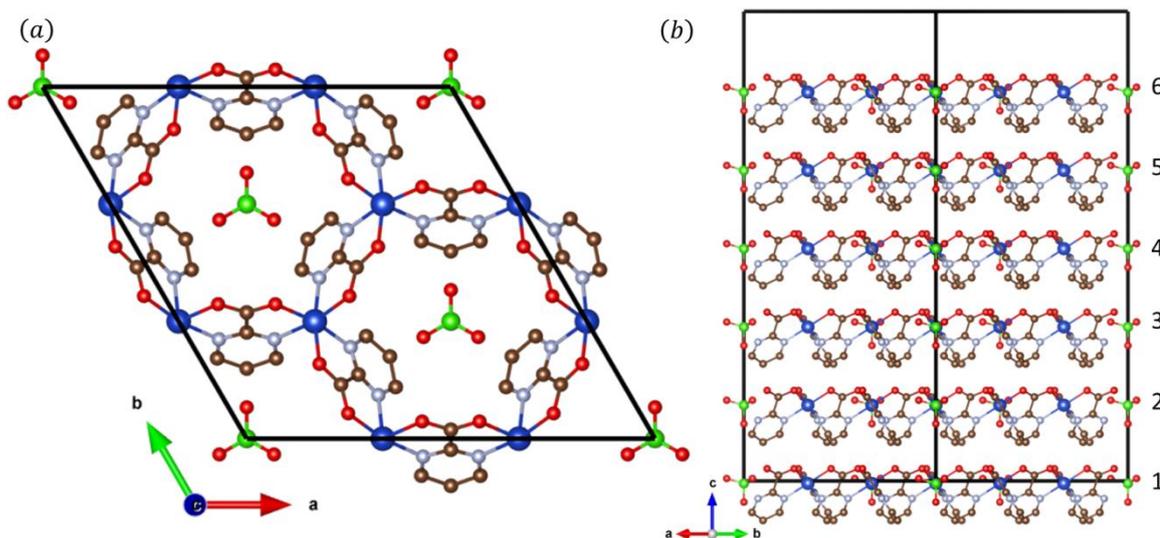


図 2.14 18 倍構造の結晶構造図。(a)は  $c$  軸方向、(b)は  $a+b$  軸方向から見た図。

第2章 スピン・軌道液体候補物質  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の軌道自由度研究

図 2.14 では非常に多くの原子が存在するように見えるが、 $R3c$  の対称性を考えると 6 層のハニカム格子の内独立なのは 1 層のみであり、残りは Rhombohedral 格子の並進対称性と  $c$  グライドによってそれぞれ関連付けられる。

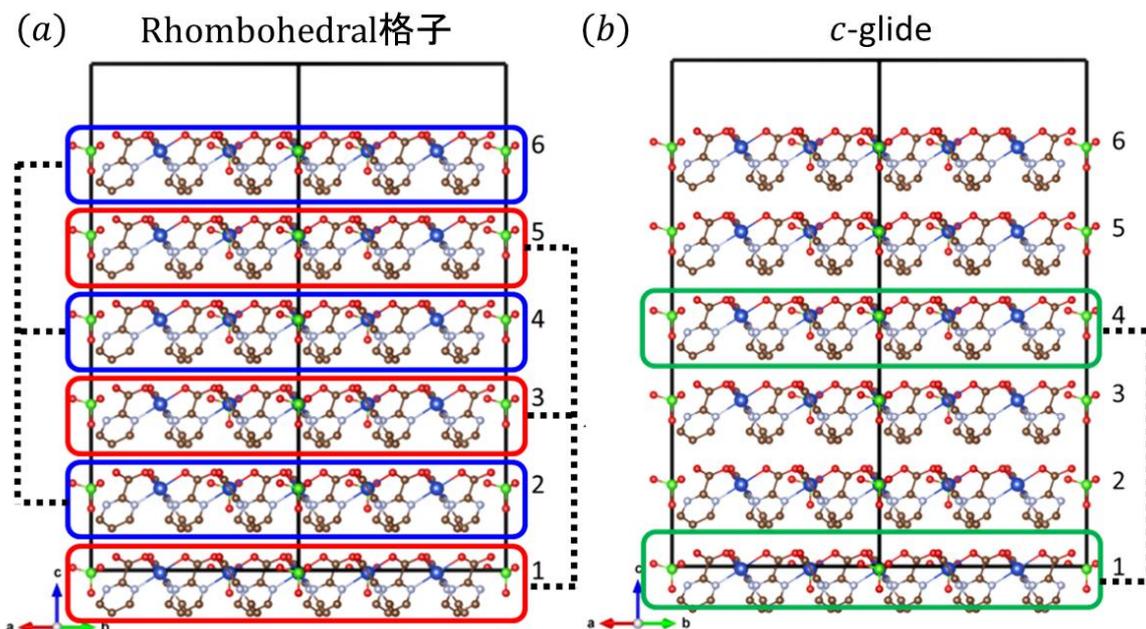


図 2.15  $R3c$  の対称性で関係付けられる各層の様子。(a) Rhombohedral 格子の対称性により、赤枠で囲んだ奇数層および、青枠の偶数層はそれぞれ非独立となる（面内の原点がシフトしている。）(b)  $c$  グライドの対称性により、 $n$  層と  $n+3$  層が非独立となる。これにより 6 層の内独立なのは 1 層のみであることが分かる。

次に面内の対称性について考えてみる。空間群  $R3c$  では、図 2.16 に示すように独立なサイト数は、Cu は 2 サイト、pymca 分子は 3 サイト、 $\text{ClO}_4$  分子は 3 サイト存在する。

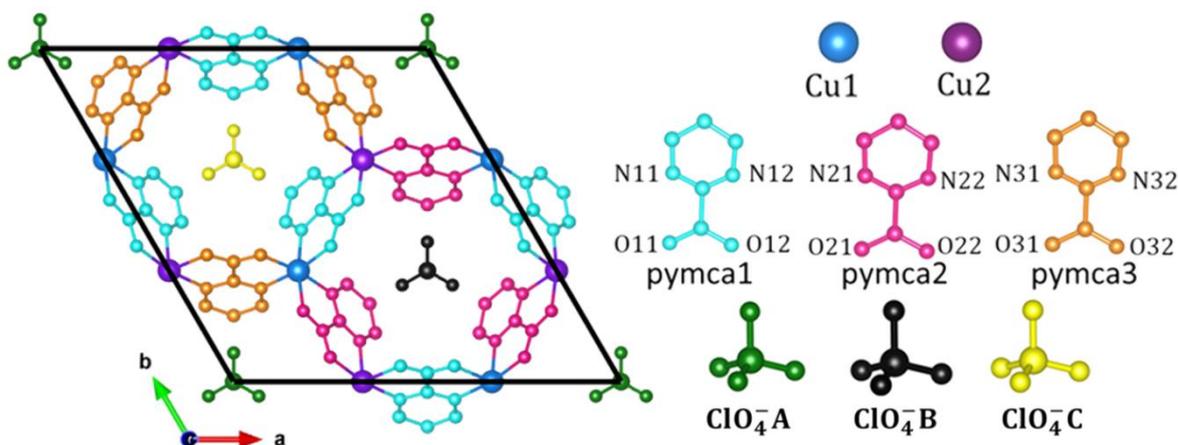


図 2.16  $R3c$  の対称性で関係付けられる面内での各分子、原子の色分けを表した図。同色の物は  $R3c$  の対称性によって結ばれており結晶学的に非独立である。

よってこれらの原子や分子位置が独立に振舞うと考え、直接法による初期構造探索と結晶構造の精密化を行った。

2.7 構造精密化結果

直接法による初期構造探索の後、結晶構造の精密化を行った。構造精密化には *SHELXL-2016* を用いた。図 2.17 に解析によって求めた結晶構造をのせる。

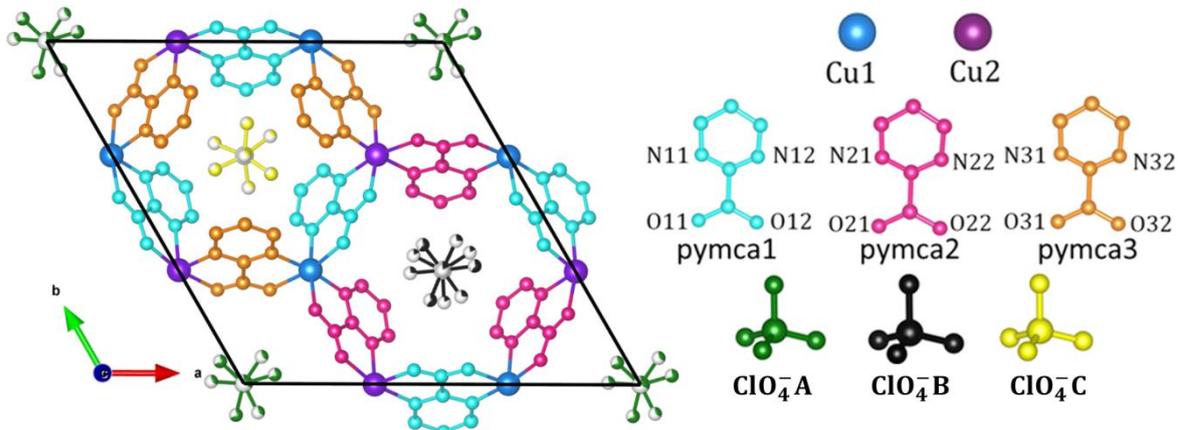


図 2.17  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の構造 (1層目) を  $c$  軸方向から見た図。

図 2.16 の結晶構造と図 2.17 の結晶構造を比較すると、 $\text{pymca}$  3 の分子の向きが変化している事と、3 つの  $\text{ClO}_4^-$  分子がそれぞれ、ディスオーダーしている事が分かる。 $\text{ClO}_4^-$  分子のディスオーダーは重心の Cl 原子位置を維持したまま、 $c$  軸方向に上下反転していたり  $c$  軸回りに回転していたりする乱れである。これは  $\text{ClO}_4^-$  分子がハニカム構造と結合を持っておらず、 $\text{ClO}_4^-$  分子の方向に自由度がある事が原因であると考えられる。またこの乱れが  $c^*$  方向のストリーク状の弱い散漫散乱にも影響している事が考えられる。次に表 2-6 に  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の構造解析情報を記述する。

表 2-6 Cu<sub>2</sub>(pymca)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)の構造解析情報

Chemical formula	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> ClCu <sub>2</sub>
Formula weight	598.82
Temperature [K]	100(2)
Wavelength [Å]	0.38850
Crystal system	Trigonal
Space group	<i>R3c</i>
<i>a</i> [Å]	16.6120(9)
<i>b</i> [Å]	35.486(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	8480.8(12)
<i>Z</i>	18
Density (calculated) [g/cm <sup>3</sup> ]	2.111
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	0.479
<i>F</i> (000)	5328
Crystal size [mm]	0.18 × 0.07 × 0.02
Reflections collected ( <i>d</i> > 0.6 Å)	52139
Independent reflections	4404
Data / restraints / parameters	4404 / 320 / 308
Goodness-of-fit ( <i>GOF</i> ) <sup>a)</sup>	1.036
Final <i>R</i> indices [ <i>F</i> <sub>o</sub> > 4σ( <i>F</i> <sub>o</sub> )]	<i>R</i> 1 <sup>b)</sup> = 0.0772, <i>wR</i> 2 <sup>c)</sup> = 0.1794
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 <sup>b)</sup> = 0.1266, <i>wR</i> 2 <sup>c)</sup> = 0.1969

a)  $GOF = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$ . b)  $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ .

c)  $wR2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2)]^{1/2}$ .

第2章 スピン・軌道液体候補物質  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の軌道自由度研究

次に、 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  における各分子と原子の座標および温度因子の値を表 2-7 から表 2-9 に分けて記載する。

表 2-7  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  における構造パラメータ。 $\text{ClO}_4^-$  アニオンについて。原子数が多いため  $\text{ClO}_4^-$  A, B, C で分類して表記している。 $\text{ClO}_4^-$  A, B, C はそれぞれトータルで占有率が 1 になるように制約をかけた。

Group	Label	Site symmetry	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$	占有率
$\text{ClO}_4^-$ A	CIA1	3.	0	0	0	0.0041(14)	0.325(14)
	OA11	3.	0	0	-0.04059(3)	0.0041(14)	0.325(14)
	OA12	1	-0.0057(7)	-0.0844(3)	0.01351(4)	0.0041(14)	0.325(14)
	CIA2	3.	0	0	-0.0009(3)	0.074(2)	0.675(14)
	OA21	3.	0	0	-0.0415(3)	0.074(2)	0.675(14)
	OA22	1	-0.0649(8)	-0.0918(3)	0.0126(3)	0.074(2)	0.675(14)
$\text{ClO}_4^-$ B	CIB1	3.	2/3	1/3	-0.0099(3)	0.006(2)	0.250(12)
	OB11	3.	2/3	1/3	-0.0505(3)	0.006(2)	0.250(12)
	OB12	1	0.5809(4)	0.3246(9)	0.0036(3)	0.006(2)	0.250(12)
	CIB2	3.	2/3	1/3	-0.0087(4)	0.115(5)	0.601(15)
	OB21	3.	2/3	1/3	-0.0493(4)	0.115(5)	0.601(15)
	OB22	1	0.5922(10)	0.2459(6)	0.0048(4)	0.115(5)	0.601(15)
	CIB3	3.	2/3	1/3	-0.0084(5)	0.027(7)	0.148(13)
	OB31	3.	2/3	1/3	0.0322(5)	0.027(7)	0.148(13)
OB32	1	0.624(3)	0.23908(16)	-0.0219(5)	0.027(7)	0.148(13)	
$\text{ClO}_4^-$ C	CIC1	3.	1/3	2/3	0.0042(3)	0.014(2)	0.269(11)
	OC11	3.	1/3	2/3	0.0448(3)	0.014(2)	0.269(11)
	OC12	1	0.2760(6)	0.7029(7)	-0.0093(3)	0.014(2)	0.269(11)
	CIC2	3.	1/3	2/3	-0.00299(18)	0.0246(10)	0.731(11)
	OC21	3.	1/3	2/3	-0.04357(18)	0.0246(10)	0.731(11)
	OC22	1	0.23922(6)	0.6258(5)	0.01055(18)	0.0246(10)	0.731(11)

第2章 スピン・軌道液体候補物質  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の軌道自由度研究

表 2-8  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  における構造パラメータ。  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3^+$  レイヤーについて (その1)。原子数が多いため pymca 1, 2, 3 で分類して表記している。

Group	Label	Site symmetry	x	y	z	占有率
Cu1	Cu1	1	0.33391(6)	0.33250(9)	-0.00070(17)	1
Cu2	Cu2	1	0.00151(9)	0.33086(8)	-0.00071(17)	1
pymca 1	N12	1	0.0571(5)	0.4614(6)	-0.0350(3)	1
	N11	1	0.0541(6)	0.6031(6)	-0.0327(3)	1
	O12	1	-0.0409(5)	0.4086(5)	0.0304(3)	1
	O11	1	-0.0437(5)	0.5434(6)	0.0309(3)	1
	C11	1	-0.0233(5)	0.4862(7)	0.0179(3)	1
	C12	1	0.0332(5)	0.5184(6)	-0.0193(3)	1
	C15	1	0.1122(7)	0.4884(10)	-0.0660(3)	1
	C14	1	0.1402(6)	0.5743(10)	-0.0813(3)	1
	C13	1	0.1081(7)	0.6275(9)	-0.0644(3)	1
pymca 2	N21	1	0.3876(5)	0.2636(5)	-0.0308(3)	1
	N22	1	0.3834(5)	0.1193(5)	-0.0299(3)	1
	O21	1	0.2880(5)	0.2164(6)	0.0328(3)	1
	O22	1	0.2865(5)	0.0797(5)	0.0354(3)	1
	C21	1	0.3059(5)	0.1542(7)	0.0209(3)	1
	C22	1	0.3623(5)	0.1793(5)	-0.0157(2)	1
	C25	1	0.4348(5)	0.1416(5)	-0.0616(3)	1
	C24	1	0.4669(4)	0.2283(5)	-0.0785(3)	1
	C23	1	0.4398(6)	0.2867(5)	-0.0621(3)	1
pymca 3	N31	1	0.1178(4)	0.3804(4)	0.0296(3)	1
	N32	1	0.2607(5)	0.3822(5)	0.0288(3)	1
	O31	1	0.0706(5)	0.2742(5)	-0.0322(3)	1
	O32	1	0.2031(5)	0.2749(5)	-0.0338(3)	1
	C31	1	0.1452(6)	0.2949(4)	-0.0196(3)	1
	C32	1	0.1775(5)	0.3552(4)	0.0153(3)	1
	C33	1	0.1491(6)	0.4390(5)	0.0596(3)	1
	C34	1	0.2346(7)	0.4654(5)	0.0758(3)	1
	C35	1	0.2929(6)	0.4364(5)	0.0593(3)	1

第2章 スピン・軌道液体候補物質 Cu<sub>2</sub>(pymca)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)の軌道自由度研究

表 2-9 Cu<sub>2</sub>(pymca)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)における構造パラメータ。Cu<sub>2</sub>(pymca)<sub>3</sub><sup>+</sup>レイヤーについて (その2)。原子数が多いため pymca1,2,3 で分類して表記している。

Group	Label	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]
Cu1	Cu1	0.0267(5)	0.0132(3)	0.0116(4)	0.0011(3)	0.0030(5)	0.0102(3)
Cu2	Cu2	0.0179(4)	0.0093(3)	0.0160(4)	-0.0024(3)	-0.0002(4)	0.0035(3)
pymca 1	N12	0.016(3)	0.031(3)	0.021(3)	-0.005(3)	-0.008(2)	0.011(3)
	N11	0.031(4)	0.030(4)	0.029(4)	0.014(3)	-0.003(3)	0.015(3)
	O12	0.026(3)	0.038(3)	0.018(3)	0.011(3)	-0.001(2)	0.011(3)
	O11	0.033(4)	0.048(4)	0.041(5)	-0.010(4)	0.006(3)	0.023(3)
	C11	0.017(3)	0.029(3)	0.020(3)	0.002(3)	-0.002(2)	0.013(3)
	C12	0.021(3)	0.027(3)	0.019(3)	0.005(3)	-0.003(2)	0.017(3)
	C15	0.029(4)	0.087(7)	0.025(4)	-0.002(5)	0.002(3)	0.040(5)
	C14	0.024(3)	0.088(7)	0.013(3)	0.009(5)	0.003(3)	0.014(5)
pymca 2	C13	0.031(4)	0.059(6)	0.018(4)	0.024(4)	-0.003(3)	0.008(4)
	N21	0.025(3)	0.018(3)	0.012(3)	0.008(2)	0.001(2)	0.012(2)
	N22	0.017(3)	0.015(3)	0.011(3)	0.001(2)	-0.004(2)	0.008(2)
	O21	0.025(3)	0.042(4)	0.023(4)	-0.010(3)	0.003(2)	0.018(3)
	O22	0.021(3)	0.044(4)	0.018(3)	0.019(3)	0.001(2)	0.011(3)
	C21	0.018(3)	0.036(4)	0.006(2)	0.008(3)	0.0032(19)	0.017(3)
	C22	0.016(2)	0.012(2)	0.004(2)	0.003(2)	-0.0003(17)	0.003(2)
	C25	0.020(3)	0.017(2)	0.014(3)	0.002(2)	-0.005(2)	0.009(2)
pymca 3	C24	0.014(2)	0.015(2)	0.018(3)	0.001(2)	0.004(2)	0.003(2)
	C23	0.035(4)	0.016(3)	0.010(3)	0.009(2)	0.005(3)	0.013(3)
	N31	0.006(2)	0.014(2)	0.014(3)	-0.004(2)	-0.0041(18)	0.0050(18)
	N32	0.018(3)	0.018(3)	0.017(3)	-0.005(2)	-0.002(2)	0.005(2)
	O31	0.025(3)	0.024(3)	0.032(4)	-0.007(2)	-0.013(2)	0.010(2)
	O32	0.039(4)	0.042(4)	0.028(4)	-0.009(3)	0.008(3)	0.029(3)
	C31	0.019(3)	0.011(2)	0.020(3)	-0.002(2)	0.000(3)	0.006(2)
	C32	0.017(3)	0.009(2)	0.019(3)	-0.0036(19)	0.000(2)	0.008(2)
pymca 3	C33	0.030(3)	0.017(3)	0.015(3)	0.001(2)	0.001(3)	0.015(3)
	C34	0.034(4)	0.021(3)	0.014(3)	-0.002(2)	0.001(3)	0.011(3)
	C35	0.028(3)	0.014(3)	0.015(3)	-0.006(2)	-0.005(3)	0.010(3)

なおClO<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンの制約として正四面体の形状を維持するために、SHELXLのコマンド DFIX を用いて Cl-O 間距離を 1.44 Å、コマンド DANG を用いて O---O 間距離を  $1.44 \times 2 \times \sin(109.5^\circ/2) = 2.35$  Å に固定して解析を行った。

### 2.7.1 $\text{Cu}^{2+}$ 上の 3 回対称の不在

この結晶構造において特に重要なのが、 $\text{Cu}^{2+}$  上に 3 回対称が存在しない事である。 $\text{Cu}^{2+}$  の Site symmetry は "1" であり、一般位置であることを意味している。3 回対称は  $\text{ClO}_4^-$  の Cl とその Cl に対して +c または -c 軸方向に結合した O 原子のみに存在する。なお、Cu1 サイトと Cu2 サイトには 3 回回転は無く、代わりに付近に  $3_1, 3_2$  螺旋が存在している。これにより、 $\text{Cu}^{2+}$  サイトには 3 回対称性は存在しないため、本多准教授の論文で報告されていた  $e_g$  軌道の縮退は存在せず、軌道はその歪みに応じて秩序化していることになる。

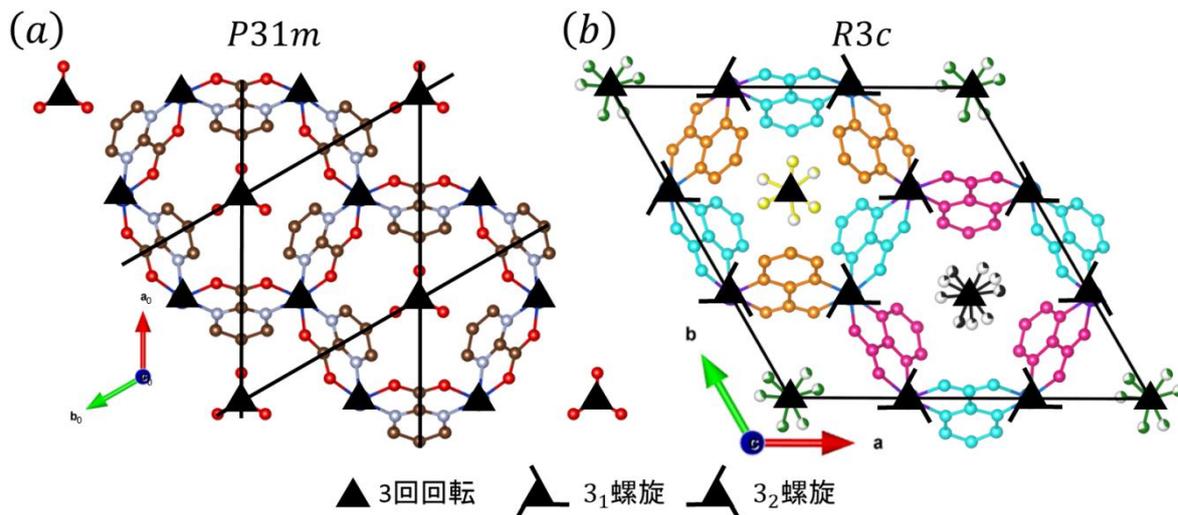


図 2.18  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  における対称操作軸の配置。(a)(b)はそれぞれ空間群  $P31m$  と  $R3c$  における 3 回回転軸、 $3_1$ 螺旋軸、 $3_2$ 螺旋軸の位置を示している。なお図中では鏡映面やグライド面等の対称要素は省略している。

図 2.19 に  $\text{CuO}_3\text{N}_3$  八面体の結合長を図示した。pymca 分子の 1 つが  $180^\circ$  回転していることから、3 回対称で等価であった 3 つの O と N はその 1 つが O と N で入れ替わり、更に結合長にも長短が生まれている事が分かる。結合長から電子軌道を推定すると、 $\text{Cu}^{2+}$  の  $e_g$  軌道は  $d_{x^2-y^2}$  が電子軌道が最高準位を占有している事が予想される。また表 2-10 に  $\text{CuO}_3\text{N}_3$  八面体の結合角を記載する。Cu は 2 サイトとも一般位置であるため 12 種類の結合角が存在する。

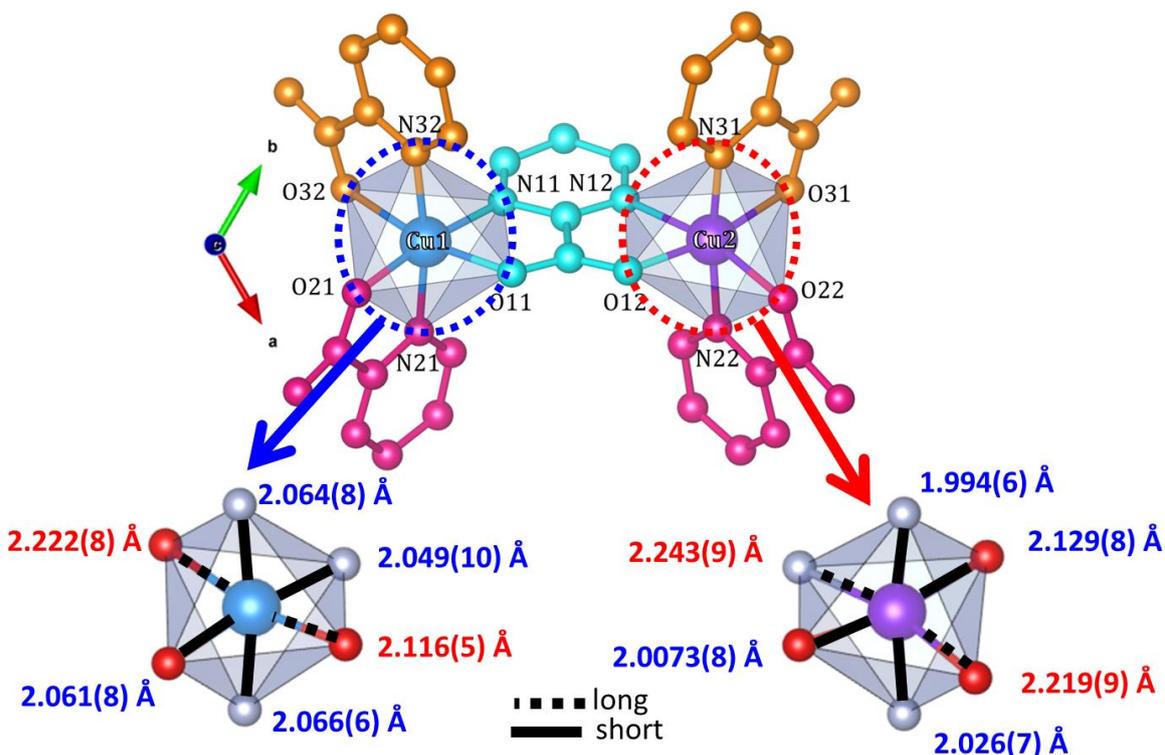


図 2.19  $\text{Cu1, Cu2}$  における  $\text{CuO}_3\text{N}_3$  八面体。  $c$  軸方向から見た図。

表 2-10  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の  $\text{CuO}_3\text{N}_3$  における結合角一覧。

Bond angles/ °			
N11-Cu1-N32	91.0(3)	N31-Cu2-O12	90.9(3)
O21-Cu1-N32	93.8(3)	N22-Cu2-O12	93.5(2)
N11-Cu1-N21	95.2(3)	N31-Cu2-O31	80.8(2)
O21-Cu1-N21	80.8(3)	N22-Cu2-O31	95.5(3)
N11-Cu1-O11	79.6(3)	N31-Cu2-O22	94.9(3)
O21-Cu1-O11	94.2(3)	N22-Cu2-O22	79.1(3)
N32-Cu1-O11	93.0(3)	O12-Cu2-O22	91.9(3)
N21-Cu1-O11	94.5(3)	O31-Cu2-O22	96.0(3)
N11-Cu1-O32	92.3(3)	N31-Cu2-N12	92.8(3)
O21-Cu1-O32	94.4(3)	N22-Cu2-N12	94.0(3)
N32-Cu1-O32	78.1(2)	O12-Cu2-N12	77.9(3)
N21-Cu1-O32	95.1(3)	O31-Cu2-N12	95.2(3)

2.7.1 Cu ハニカムの歪み

空間群  $R3c$  ではその対称性から Cu のハニカムの歪みが許される。(  $P31m$  では対称性により正六角形しか許されない。) 今回解析により明らかにした構造において Cu のハニカムに定量的な歪みが見られた。Cu---Cu 間距離は Cu 間を繋ぐ pymca 分子毎で異なるため pymca 1,2,3 に応じて、それぞれのパス名を  $\text{Cu1---Cu2}_{\text{pymca1}}$ ,  $\text{Cu1---Cu2}_{\text{pymca2}}$ ,  $\text{Cu1---Cu2}_{\text{pymca3}}$  と命名した。

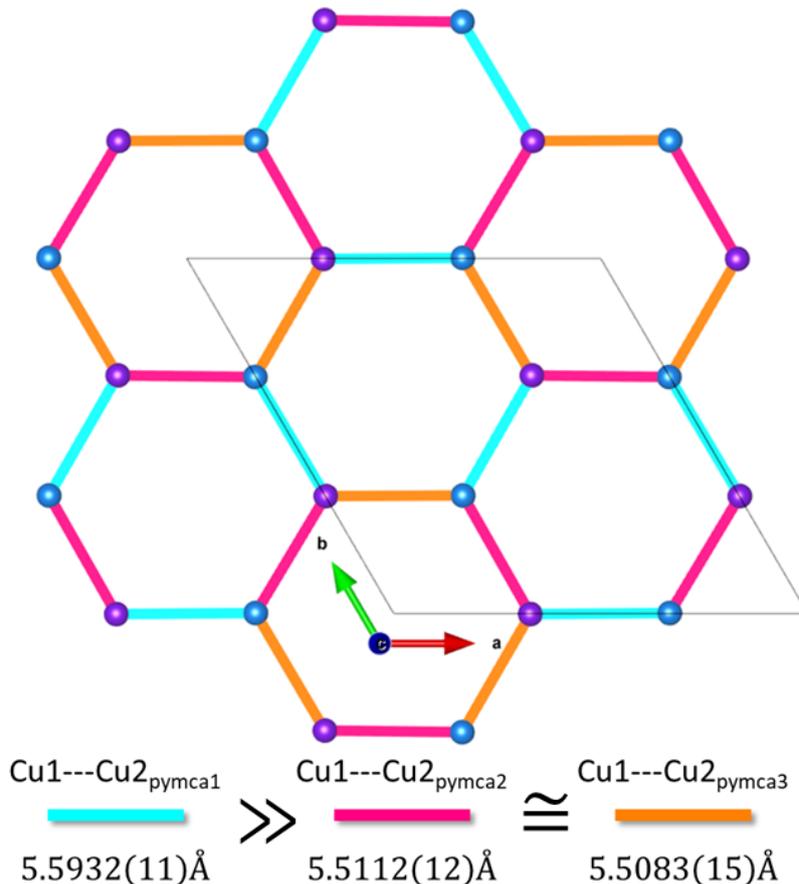


図 2.20 歪んだハニカム格子。

Cu---Cu 間距離の値は  $\text{Cu1---Cu2}_{\text{pymca1}} = 5.5932(11) \text{ \AA}$ 、 $\text{Cu1---Cu2}_{\text{pymca2}} = 5.5112(12) \text{ \AA}$ 、 $\text{Cu1---Cu2}_{\text{pymca3}} = 5.5083(15) \text{ \AA}$  と pymca 1, 2, 3 の順に短くなっていく。また、ハニカム格子を構成する Cu の六角形は pymca に配向によって 3 種類に分類される。表 2-11 と図 2.21 にその分類方法と構造の図を示す。

表 2-11 Cu ハニカムの分類。

名称	特徴
Ring A	全ての pymca 分子の六員環がハニカムの内側を向いているもの
Ring B	全ての pymca 分子の六員環がハニカムの外側を向いているもの
Ring C	pymca 分子の六員環がハニカムの内側と外側を交互に向いているもの

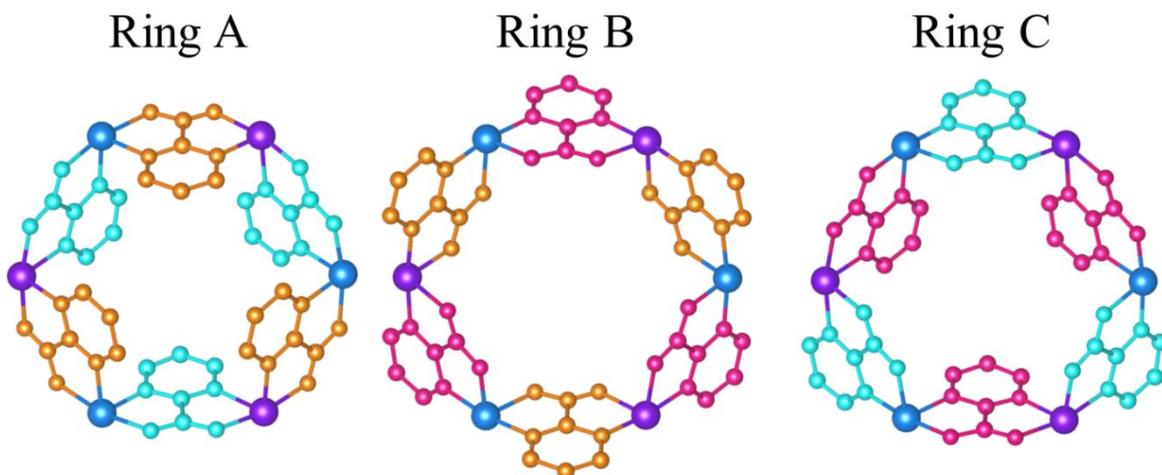


図 2.21 3 種類の Cu ハニカム。Ring A, B, C の  $c$  軸方向から見た構造図。

図 2.22 に示すように、これらの六角形は互いの辺を共有しており、隣り合う Ring は必ず異なる。また Ring A, B, C は結晶中に同数存在する。また、Ring B は図 2.20 における短い 2 種類の  $\text{Cu}---\text{Cu}$  間距離である  $\text{Cu}1---\text{Cu}2_{\text{pymca}2}$ ,  $\text{Cu}1---\text{Cu}2_{\text{pymca}3}$  で繋がれてできた Cu ハニカムである。一方辺の長さという観点から言えば、Ring A, C はほぼ同じ大きさのハニカムであると言える。

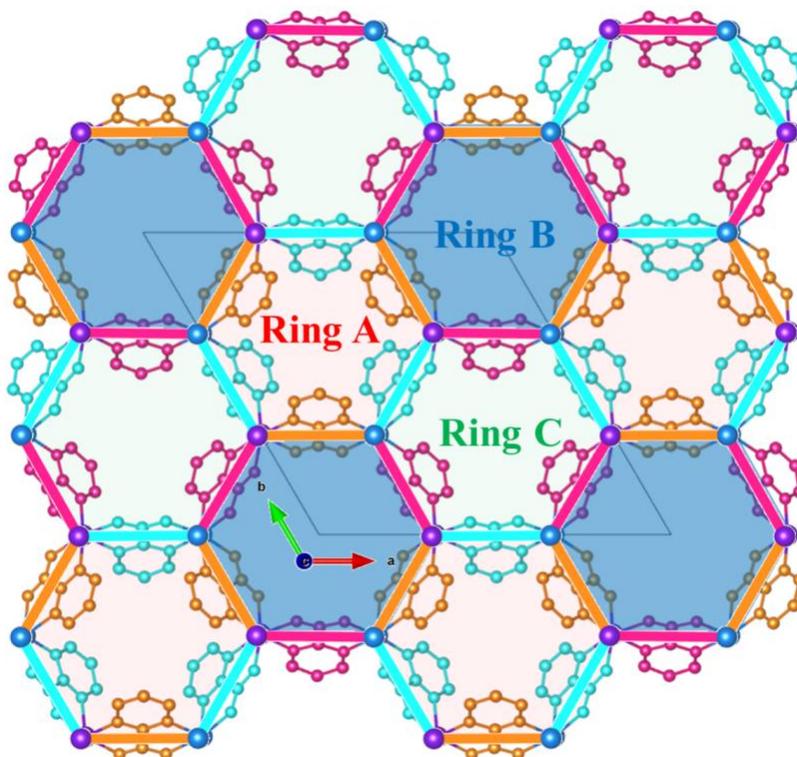


図 2.22 ハニカム格子面内の Ring A, B, C の配置。

2.8 考察

放射光 X 線を用いることで  $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の正しい格子および結晶構造を解くことに成功した。今回求めた結晶構造は、本多准教授が報告していた結晶構造とは対称性が大きく異なる事が判明した。特に  $\text{Cu}^{2+}$  上の 3 回回転が無かった事が分かったことにより、 $\text{Cu}^{2+}$  の  $e_g$  軌道の縮退が解けている事が分かった。そのため期待されていた軌道の液体状態は実現していなかった。配位子との結合長から  $e_g$  軌道は  $d_{x^2-y^2}$  軌道(ホール)が最高準位を占有すると考えられ、軌道の配列を反映した異方的な磁氣的相互作用が  $\text{Cu}---\text{Cu}$  間に働くと考えられる。また  $\text{Cu}^{2+}$  上の 3 回回転が無くなったことにより、 $\text{Cu}---\text{Cu}$  間の距離が 3 方向で異なり  $\text{Cu}---\text{Cu}$  間の距離関係は  $\text{pymca1}$  で繋がれたパスだけ長く、 $\text{pymca2}$  と  $\text{pymca3}$  のパスはほぼ同じ長さである事が分かった。2017 年の阪大の萩原教授等による報告によると  $\text{Cu}---\text{Cu}$  間の磁氣的相互作用  $J$  を 1 つの弱い  $J$  と 2 つの同値の強い  $J$  を仮定した場合、その比が 20% ほどになる場合に 1/3 プラトーの出現を再現できる事が報告されている<sup>[24]</sup>。今回の結合長比はおよそ 1.5% 程度に過ぎないため、定量的な観点から考えると、結合長の長短だけで磁氣的相互作用の強弱が説明されているとは考えにくく、縮退が解けた電子軌道についても考慮する必要があると考える。

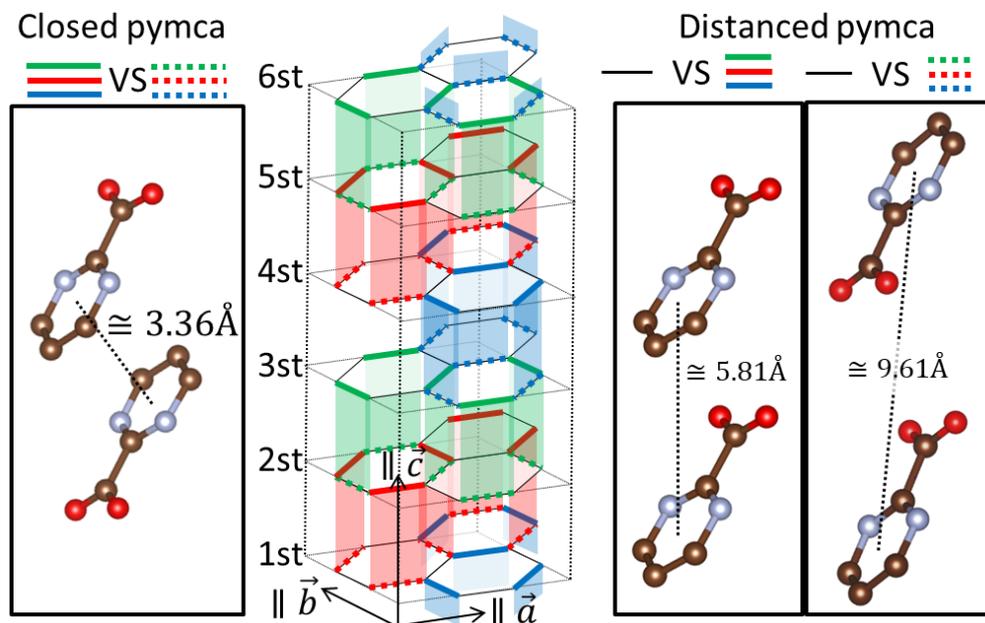


図 2.23  $c$  軸方向の  $\text{pymca}$  分子の六員環間距離の関係

また、 $c$  軸方向のハニカム格子の並びについて見てみると、図 2.23 に示すように  $\text{pymca}$  分子の六員環が一部の上下のハニカム間で接近していることが分かった。もともと本多准教授の論文で報告されていた結晶構造ではこのように上下で接近することなく、 $c$  軸方向の相互作用は考慮されていなかったが、今回の構造では  $\text{pymca}$  分子間の相互作用があるのではないかと考えられる。過去に報告された  $M_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$  の格子定数<sup>[22]</sup>と(室温での)比較を行うと、今回の超格子構造の  $c/6$  の距離は  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{N}$  の  $c$  軸より若干短い。本多准教授が報告した帯磁率では  $T = 15 \text{ K}$  以下で実験値と計算値でのズレが指摘されていたが、少なくとも今回明らかになったハニカム構造の歪みと軌道についてはその効果を取り入れて計算する必要があると考える。

3.1  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の構造・物性

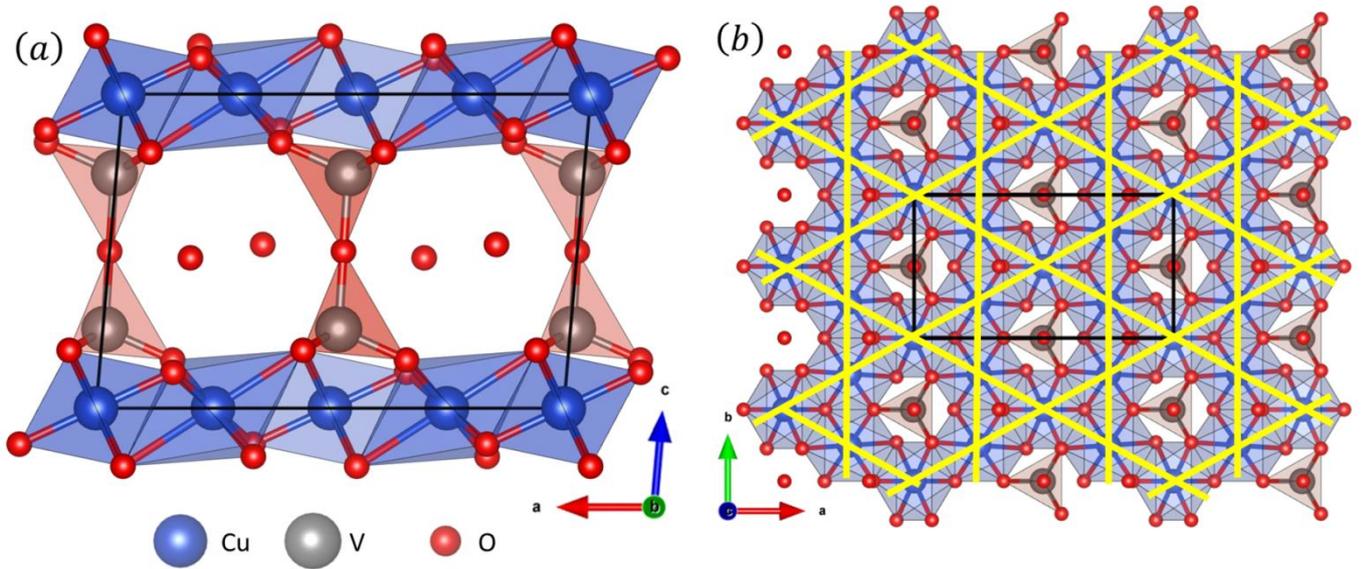


図 3.1 粉末 X 線回折実験によって求められた  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造図。(a) $b$  軸方向から見た図。(b) $c$  軸方向から見た図。(a)(b)の黒い太線はユニットセルを示している。(b)の黄色い太線は  $\text{Cu}^{2+}$  で形成されるカゴメ格子を示している。

$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (通称 volborthite) は元々鉱物として古くから知られていたが、1990 年に Lafontaine 氏等によって粉末結晶の X 線・中性子線回折実験による室温での結晶構造が報告された<sup>[9]</sup>。この結晶構造では図 3.1 に示すように、 $\text{Cu}^{2+}$  がカゴメ格子を形成している。カゴメ格子間は  $\text{V}_2\text{O}_7$  の柱によって繋がれており、また  $\text{V}_2\text{O}_7$  の柱とカゴメ格子との間に  $\text{H}_2\text{O}$  が存在しており、カゴメ格子は高い 2 次元性を有している。その後、2001 年に東京大学の廣井教授等によって粉末試料を用いた磁化率測定が行われ、ワイス温度  $\theta = -115 \text{ K}$  をもった反強磁性体であり、 $T = 2 \text{ K}$  まで磁気秩序を示す異常が観測されない<sup>[12]</sup> ことからスピン液体の候補物質としての期待が高まった。また、粉末試料の高品質化が行われ、比熱測定において  $T = 1 \text{ K}$  付近に肩が観測され、何らかの磁気転移をすることが報告された<sup>[25]</sup>。また磁場を印加した測定では磁気曲線のステップが 4.3 T, 25.5 T, 46 T にて観測され、さらに高磁場下での観測では理論で予想される  $1/3$  プラトーでなく  $2/5$  プラトーが現れる事が報告された<sup>[15],[16]</sup>。また  $^{51}\text{V}$ -NMR 測定により磁気的な基底状態がより詳細に調べられ、磁気相図が報告された<sup>[17]</sup>。

3.2  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の Orbital Switch

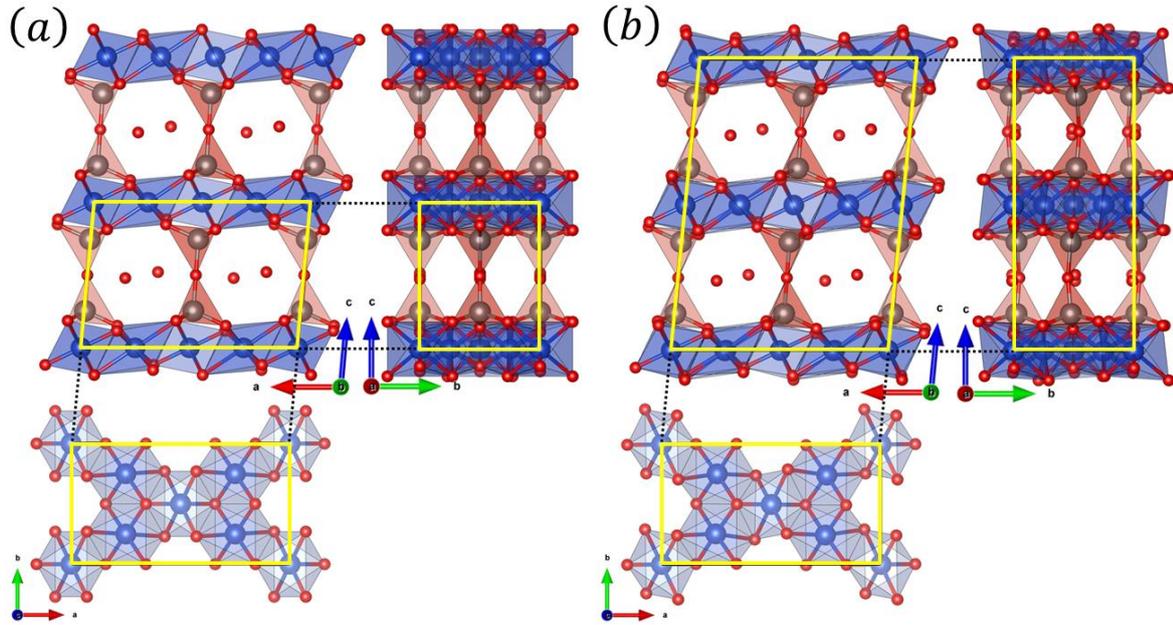


図 3.2 volborthite の構造相転移前後の結晶構造図。(a)は高温相  $C2/m$  の結晶構造図。(b)は低温相  $I2/a$  の結晶構造図。(a)(b)の左上の図は  $b$  軸方向から見た結晶構造図。右上は  $a$  軸方向から見た結晶構造。左下は  $c$  軸方向から見たカゴメ面 1 層。黄色の太線はユニットセルを示している。原子座標は吉田助教の報告された物を用いている。ただし、高温相と低温相の比較のために、高温相は  $c$  軸方向に 2 周期分描画し、低温相は  $I2/a$  において許されている  $(+1/4, 1/4, 3/4)$  の原点変更をして描画している。

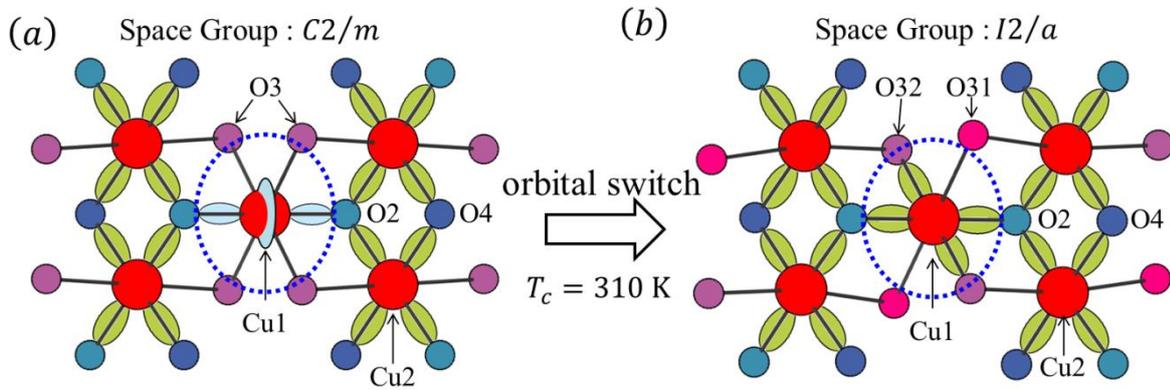


図 3.3 Orbital Switch の模式図。<sup>[10]</sup> (a)高温相  $C2/m$  における、Cu と配位子との結合長から予想される電子軌道図。(b)低温相  $I2/a$  における、Cu と配位子との結合長から予想される電子軌道図。

2012 年に NIMS の吉田氏等 (現 北海道大学助教) によって単結晶の volborthite で磁性の変化を伴う構造相転移がある事が報告された<sup>[10]</sup>。この構造相転移は過去の粉末試料では観測されておらず、単結晶試料でのみ観測された。この構造相転移で注目されたのは、図 3.3 に示すように Cu1 周りの配位子の変位により  $\text{Cu}^{2+}$  の最高準位の電子軌道が  $d_{3z^2-r^2}$  型から  $d_{x^2-y^2}$  型へと変化している事である。これは「Orbital Switch」と命名された。既に高温相で Jahn-Teller 歪みが生じ、自由度が消失しているのにも関わらず、更に別の電子軌道へと変位する相転移は、電子物理の観点からも大きな期待を持たれた。

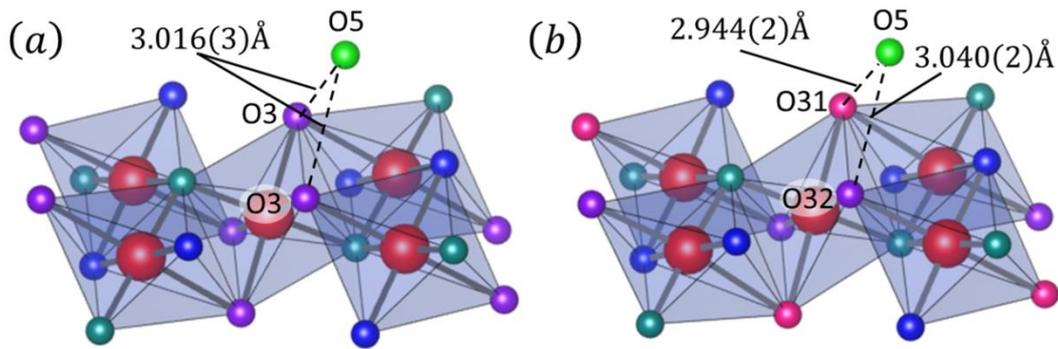


図 3.4 (a)高温相(b)低温相における結晶水の酸素 O5 と  $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$  八面体の(a)O3 および(b)O31,O32 との距離を示した図。O の色は図 3.3 と合わせている。

吉田助教等は **Orbital Switch** の要因として、2 つのカゴメ面の間に位置する結晶水の水素結合が、 $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$  八面体の歪みに寄与しているのではないかと指摘した<sup>[10]</sup>。彼らの実験では結晶水の水素位置の同定は出来なかったため、図 3.4 (a) ,(b)に示すように、結晶水の酸素である O5 と  $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$  八面体の O3 および O31 と O32 の結合長の比較を行った。まず高温相の O5-O3 間距離は空間群の制約から 1 種類しか存在せず、その距離は  $3.016(3)\text{Å}$  であった。一方低温相では O5-O31 と O5-O32 の 2 種類存在し、それぞれの距離は  $2.944(2)\text{Å}$  と  $3.040(2)\text{Å}$  であった。彼らは O5-O31 が O5-O32 より短くなっている事から O5-O31 の間に結晶水の H が存在して水素結合を形成しているという事を主張した。またこれにより O31 が結晶水に引き寄せられ、Cu-O31 の距離が伸び **Orbital Switch** の要因になっているのではないかと主張した<sup>[10]</sup>。

### 3.3 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Orbital Flip

**Orbital Switch** の発見後、同年に volborthite の高温相で別の空間群を持つ結晶構造が東京大学の石川氏等によって発見された<sup>[11]</sup>。結晶構造解析は単結晶 X 線回折実験でなされ、既報の高温相の空間群  $C2/m$  とは異なる  $c$  軸長が 2 倍の空間群  $C2/c$  の結晶構造を持つ事が報告された<sup>[11]</sup>。この系も低温に下げると **Orbital Switch** の系より若干低い  $T = 290\text{K}$  で空間群  $I2/a$  に構造転移する事も報告された。図 3.5 に構造転移前後の結晶構造を示す。ただし、この系における低温相の詳細な構造の報告は論文中では行われてはいないため、低温相は吉田助教等が報告した結晶構造を載せている<sup>[10]</sup>。

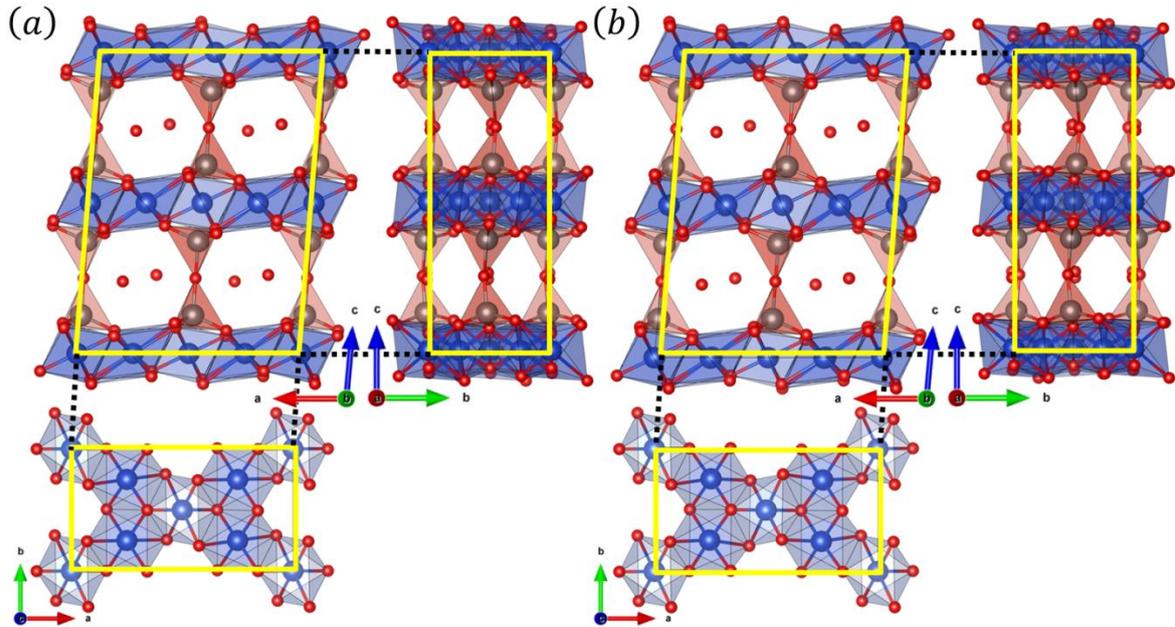


図 3.5 volborthite の構造相転移前後の結晶構造図。(a)は高温相  $C2/c$  の結晶構造図。(b)は低温相  $I2/a$  の結晶構造図。(a)(b)の左上の図は  $b$  軸方向から見た結晶構造図。右上は  $a$  軸方向から見た結晶構造。左下は  $c$  軸方向から見たカゴメ面 1 層。黄色の太線はユニットセルを示している。ただし、低温相は高温相の比較のため  $(+1/4, 1/4, 3/4)$  の原点変更をして描画している。

図 3.5 のように、原点位置を合わせて表示すると、 $b$  軸方向から見る限りでは、両者の構造の違いは見えてこない。一方  $c$  軸方向から見た図では中央の Cu1 周りの配位子の位置が変化している事が見て取れる。この配位子の結合長から予想される Cu1 の電子軌道を図 3.6 に示す。

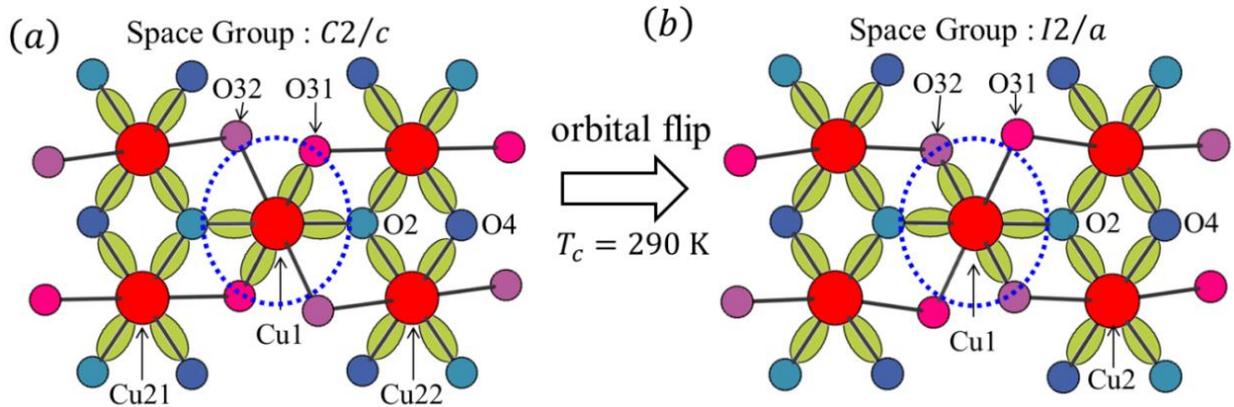


図 3.6 軌道フリップの模式図。(a)高温相  $C2/c$  における、Cu と配位子との結合長から予想される電子軌道図。(b)低温相  $I2/a$  における、Cu と配位子との結合長から予想される電子軌道図。

$C2/c$  から  $I2/a$  への構造相転移に際し、中央 (Cu1) の  $\text{Cu}^{2+}$  の最高準位の電子軌道はどちらも同じ  $d_{x^2-y^2}$  型ではあるが量子化軸の向きが異なっている。高温相(a)は O2 と O31 の方向に軌道が向いているのに対し、低温相(b)では O2 と O32 の方向に変化している。この軌道の変化は Orbital Switch に対して、「Orbital Flip」と命名された。

### 第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

#### 3.4 電子密度分布の多極子展開法

近年放射光 X 線によるデータ質の向上により、電子位置のみに限らず電子の軌道の状態まで明らかにすることが可能になってきた。ここではその解析手法の一つである電子密度分布の多極子展開について説明する。電子密度分布の多極子展開法とは各原子の電子密度分布のモデルに多極子を用いて構築する手法である。利点としてはより現実の電子密度分布のモデルに近づける事ができるため、計算値と観測値との残差を小さくする事ができるが、一方で非常に多くのパラメータを用いるため、非常に多くの独立反射本数が必要となる。また、パラメータの精密化の順序などに気を付けないと、パラメータが発散してしまったり、誤った解にたどり着いてしまったりするため注意が必要である。電子密度分布の多極子展開法では、原子の電子密度  $\rho_{\text{atom}}(\vec{r})$  を内殻の球状の電子密度  $\rho_{\text{core}}(r)$  と価電子密度の球状分布項  $\rho_{\text{valence}}(r)$  と球状からの変形分布  $\sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} R_l(\kappa' r) \sum_{m=-l}^l P_{lm} y_{lm}(\vec{r}/r)$  に分割して表現する。詳細な式は(3-1)のとおりである<sup>[26]</sup>。

$$\rho_{\text{atom}}(\vec{r}) = \rho_{\text{core}}(r) + P_v \kappa^3 \rho_{\text{valence}}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=-l}^l P_{lm} y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3-1)$$

$$R_l(r) \equiv N_l(r)^{n_l} \exp(-\zeta_l r)$$

ここで、 $R_l(r)$  は Slater 型関数と呼ばれる動径分布関数であり、 $N_l$  は規格化因子、 $n_l$  は正の定数、 $\zeta_l$  は電子分布の広がりを表す。また  $\kappa, \kappa'$  は同径方向の電子密度分布の広がりを補正するパラメータであり、一般的には 1 に近い値をとる。また  $R_l(r)$  の特徴として、 $R_l(r)$  は  $r \geq 0$  で 1 つの極大値を持つ関数である。一方、波動関数に基づく電子密度分布は主量子数  $n$  より軌道角運動量量子数  $l$  の方が小さいと複数の極大値を持つため、関数の適用には十分注意して行う必要がある。これより非球状の原子散乱因子が計算できる。これより結晶構造因子を計算し最小二乗法により構造精密化を行う。 $y_{lm}(\vec{r}/r)$  は実数球面調和関数(real spherical harmonics)と呼ばれる関数で、通常の球面調和関数  $Y_{lm}(\vec{r}/r)$  を線形結合し、実数項のみの関数として規定関数を取り直したものである。通常の球面調和関数  $Y_{lm}(\vec{r}/r)$  と異なり、値が実数であるので直接実空間の分布を表現する際に用いられる。図 3.7 に  $l = 0, 1, 2, 3, 4, |m| \leq l$  の  $|R_l y_{lm}|$  を表示した。

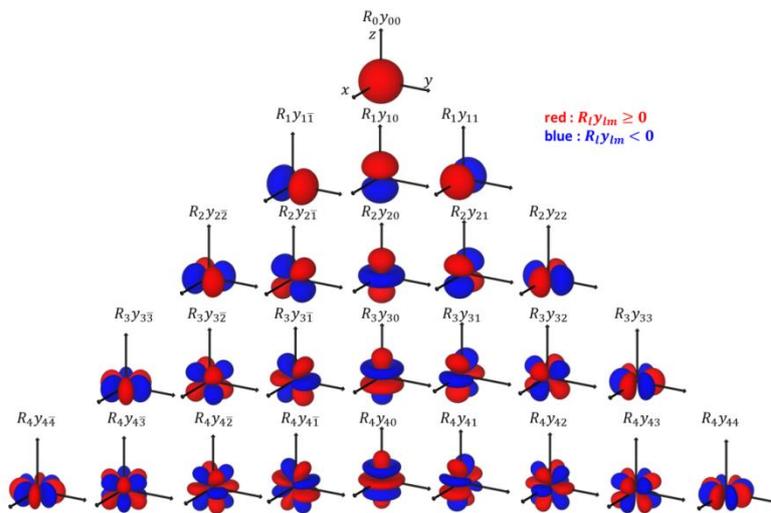


図 3.7  $l = 0, 1, 2, 3, 4, |m| \leq l$  の  $|R_l y_{lm}|$  の等高面一覧。  $\kappa' = 1.0$ ,  $n_{0\sim 4} = 1$ ,  $\zeta_{0\sim 4} = 10.0$ ,  $|R_l y_{lm}| = 13.9$  の条件で描画している。および赤色は  $R_l y_{lm} \geq 0$  を青色は  $R_l y_{lm} < 0$  の領域をそれぞれ表している。

### 3.5 volborthite の精密構造解析の意義

また、Orbital Switch、Orbital Flip は共に Cu と配位子の O との結合長から推定された電子軌道変化である。また軌道の変化のメカニズムについても O---O 間距離の比較による間接的な根拠にとどまっている。そのためこの系において電子密度を直接観測およびH<sub>2</sub>O分子のH原子の観測などができれば、直接的な根拠の元で構造物性の議論が可能となると言える。ただし、この volborthite の単結晶においては、ドメイン構造の存在が問題となる。吉田助教や石川氏等の論文においては、特に明記されていなかったが、この volborthite の単結晶には複数のドメイン構造が存在する事が報告されている<sup>[27]</sup>。そのため、ドメイン構造が X 線回折実験に及ぼす影響でも説明したように、正しい回折強度が得られなければ、電子軌道を観測するような精密構造解析をするのには適さない。そのため、シングルドメイン構造で構成される単結晶の合成（単結晶の良質化）かまたは、複数のドメイン構造を有する結晶においても精密構造解析が可能な解析ソフトウェアの開発が必要である。そこで私は他の物質に対しての汎用性も考え、ドメイン構造を複数有する結晶においても精密構造解析が可能な解析ソフトウェアの開発を行い、volborthite における軌道変化を直接観測可能な精密構造解析を行った。

### 3.6 双晶とドメイン構造

双晶とは 1904 年に Georges Friedel によって提唱された結晶に関する考えで、要約すると「空間群を有する同組成の双晶則で繋がれた方位の異なる結晶によってできた空間群を満たさない結晶」の事である。ここでいう「双晶則」とは方位の異なる結晶を関連付ける点群操作の事を意味しており、種類として鏡映双晶、回転（回反）双晶、反転双晶がある。本論文ではこうした単結晶中に存在する方位の異なる結晶の事をドメイン構造と呼ぶこととする。

このドメイン構造の形成の要因は大きく分けて「結晶成長による双晶(Growth twins)」と「構造相転移による双晶(Transformation twins)」の 2 つに分けられる。結晶成長によるドメイン形成には、図 3.8(a) に示すような、結晶成長中に何らかのアクシデントで成長する結晶の方位が入れ替わってしまった場合や図 3.8(b)のようにある程度成長した複数の結晶が成長途中で接合してしまった場合などが存在する。また結晶がマクロに成長した後に接着する(post-growth twins)<sup>[28]</sup>もこの分類に含まれる。ただしドメイン構造が生じる必要条件には格子レベル（格子定数が似ている）や構造レベル（局所的な構造や一部の分子の配列が類似している）での結晶境界での類似性などが存在する。今回の volborthite では相転移前からドメイン構造が複数存在していることから、この結晶成長によるドメイン構造形成のカテゴリーに分類されると考えられる。

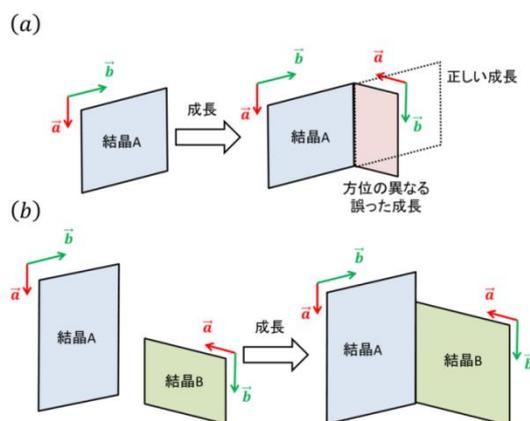


図 3.8 結晶成長によるドメイン形成の模式図。(a)成長途中で生じるドメイン構造形成の模式図。(b)複数の結晶が成長中に接合するドメイン構造形成の模式図。

### 第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

「結晶成長による双晶」の有名な例としては霰石( $\text{CaCO}_3$ )は(110)面の双晶がある。図 3.9 を見ると、2つのドメイン構造の境界をまたいで $\text{CO}_3$ および  $\text{Ca}$  の配置が非常に類似しているのが分かる。そのため(110)面の双晶が生じてドメイン構造間の境界面でのエネルギーの損失は比較的小さく済み、ドメイン構造が生じやすい結晶構造となっている。

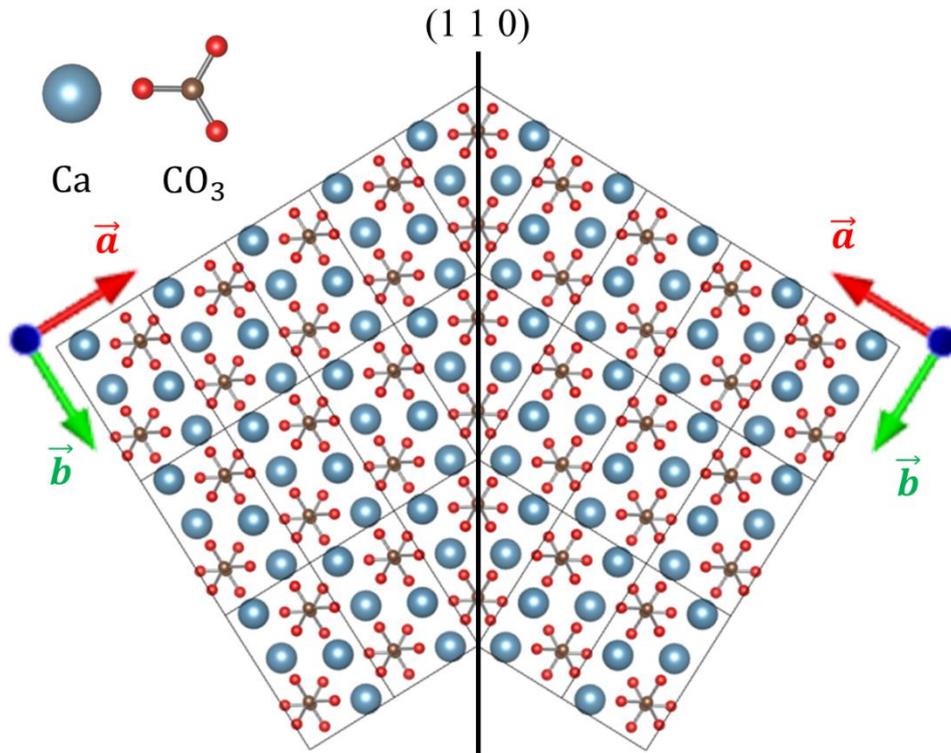


図 3.9 霰石の(110)双晶の構造図<sup>あられ</sup>[29]。

また、合成した段階では複数のドメイン構造を有していない結晶でも、構造相転移によって複数のドメイン構造が生じる場合がある。特に高対称な空間群から低対称な空間群に各ドメイン構造の対称性が低下する場合、一般的に剰余類（高対称な空間群に存在し、低対称な空間群に存在しない対称要素の集まり）の点群操作が双晶則となる。これらのドメイン構造形成の成り立ちの違いはドメイン構造を理解する上では大変重要ではあるが、解析する観点ではむしろ「メロヘドラル双晶」と「非メロヘドラル双晶」といった格子点および逆格子点の対称性に着目した分類が重要となってくる。

3.6.1 ドメイン構造が単結晶 X 線回折実験に及ぼす影響

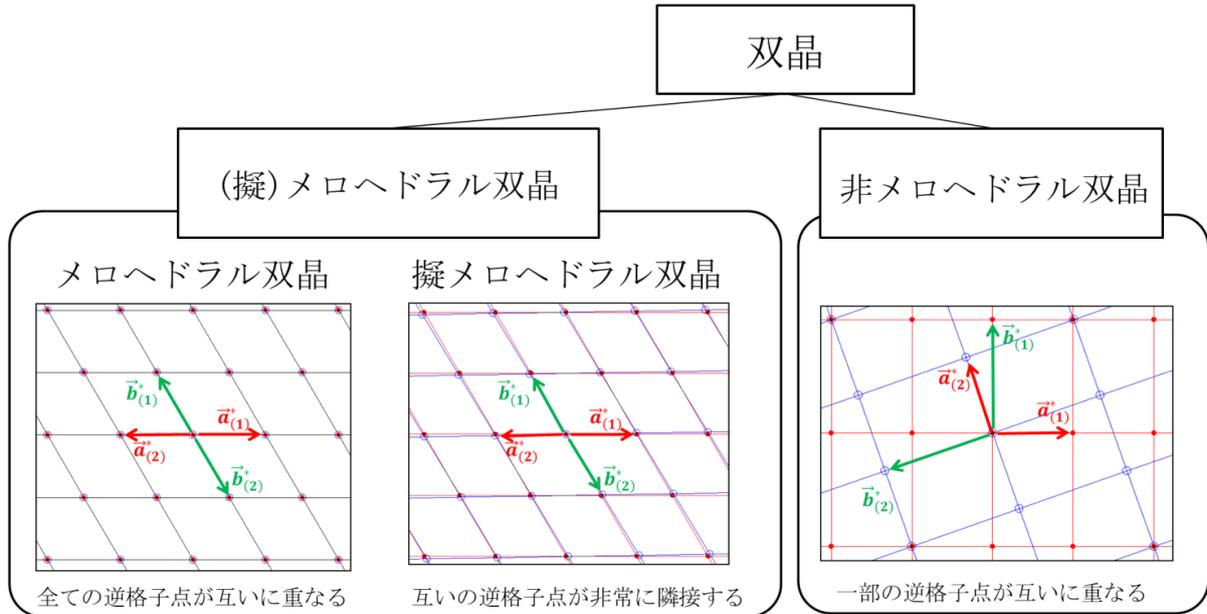


図 3.10 双晶の分類。(擬)メロヘドラル双晶と非メロヘドラル双晶。それぞれ下部に書かれているのは双晶における逆格子点の位置関係を赤・青の2つのドメイン構造が生じた場合を仮定して表している。

ドメイン構造が単結晶 X 線回折実験に及ぼす影響は、双晶の対称性に大きく依存する。双晶は大別して(擬)メロヘドラル双晶と非メロヘドラル双晶の2種類に分類される。<sup>[30]</sup>図 3.10 に示すように、メロヘドラル双晶は双晶を構成する互いの逆格子点位置が互いに完全に重なっている。また完全には重なっていても、互いの逆格子点が非常に隣接している場合は擬メロヘドラル双晶と呼ばれ、メロヘドラル双晶の仲間に分類される。メロヘドラル双晶では各ドメイン構造の逆格子点は互いに完全に重なっているため、単一の結晶方位で指数付けが可能であり、強度抽出においても通常の単結晶の場合と同様に行う事ができる。擬メロヘドラル双晶でも強度抽出用の範囲を広めにとる事で互いに隣接した逆格子点の強度を取り込むことにより、メロヘドラル双晶同様に解析が可能である。(擬)メロヘドラル双晶の単結晶(シングルドメイン構造)の解析との相違点は、回折強度を抽出した後、双晶を構成する対称性(双晶則)を仮定して1つの回折斑点の強度を複数の指数の強度として取り扱う事で解析を行う事である。

一方で非メロヘドラル双晶の場合は序章の図 1.3 に示したように、回折斑点が「互いに重ならない」場合と「互いに完全に重なり合う」場合と「部分的に回折斑点が重なる」場合の3つの回折斑点の関係性が想定される。「互いに重ならない」については指数が分かれば、通常の単結晶の場合と同様の処理で個々の回折斑点の強度を抽出できる。一方「互いに完全に重なり合う」場合と「部分的に回折斑点が重なる」場合は単結晶の場合と同様には扱えない。少なくとも「互いに完全に重なり合う」ではどのドメイン構造のどのラウエ指数の逆格子点が1点の回折斑点を共有しているかの情報が必要である。さらに厄介なのは「部分的に回折斑点が重なる」の場合で、2つもしくは複数の回折斑点を抽出する抽出方法を用いる必要がある。これらの3つの場合は測定された回折データに混ざって存在しているため、これらのそれぞれの場合に応じて適切に判定し、解析を行う必要がある。さらに問題となるのは得られた回折データでは、そもそもどの回折斑点がどのドメイン構造に属するかが不明であるため、通常の単結晶の指数付けのように、各回折斑点に単にラウエ指数を割り当てるだけでなく、どのドメイン構造に属するかも同定する必要が生じてくるため、通常の単結晶の構造解析と比べて解析が非常に煩雑になる。

3.7 複数のドメイン構造を持つ結晶構造の解析手法

ここでは複数のドメイン構造を有する結晶の構造解析方法について説明する。まずドメイン構造が1つしかない場合（シングルドメイン構造）の場合との解析方法の違いを説明し、次に各サブルーチンに該当する手法の詳細について説明する。

3.7.1 シングルドメイン構造解析とマルチドメイン構造解析の比較

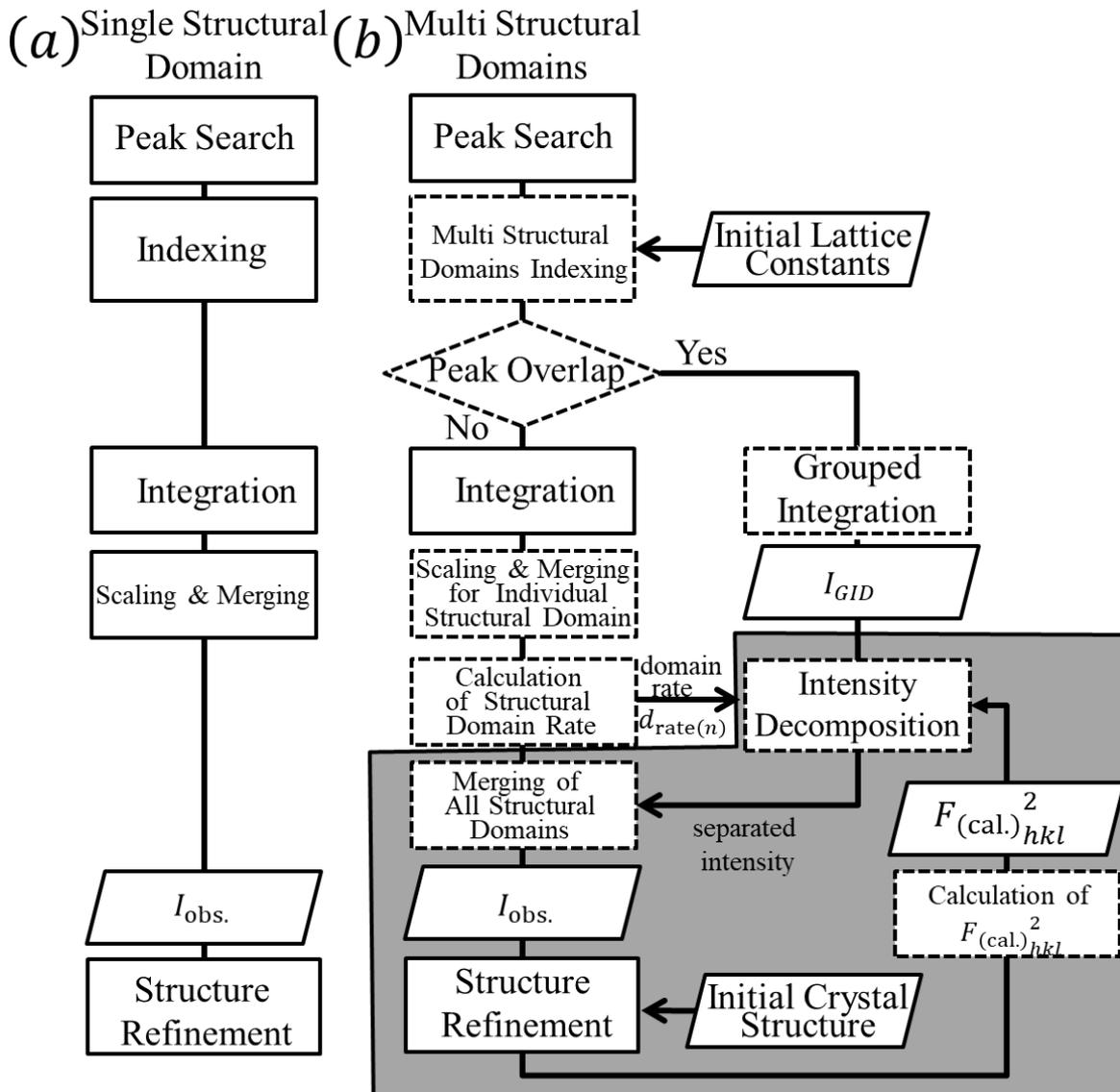


図 3.11 単結晶 X 線回折実験による結晶構造解析のフローチャートを表した図。(a)単独ドメイン構造で構成されている単結晶の構造解析のフローチャート。(b)複数のドメイン構造で構成されている単結晶の構造解析のフローチャート。破線で囲まれた要素は複数のドメイン構造の構造解析が可能になるように変更、または追加した項目である。

### 第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

図 3.11 は従来の単独ドメイン構造で構成されている結晶の構造解析と複数のドメイン構造で構成されている結晶の構造解析とを比較するために両者のフローチャートを記載している。図 3.11(a)は単独ドメイン構造で構成されている単結晶の構造解析の流れを示している。上から順に「Peak Search」で検出器上のピーク位置を同定し、「Indexing」で格子定数を決定し各回折斑点のラウエ指数を特定する。その後各回折強度を「Integration」で取り込んだ後、等価反射の処理などを「Scaling & Merging」で行い得られた独立反射強度のセットを用いて構造解析を行うのが通常の構造解析の手順である。一方、図 3.11(b)は複数のドメイン構造で構成されている単結晶の構造解析の流れを示している。単独ドメインの解析から変更または追加した部分については破線で表記している。まず初めに複数のドメイン構造の指数付けを行う為に「Indexing」処理が「Multi Structural Domains Indexing」処理に変更した。また回折斑点の重なりを判断するために「Indexing」と「Integration」の間に「Peak Overlap」判定が新たに追加された。「Peak Overlap」判定が Yes となった回折斑点等は「Grouped Integration」処理においてグループ化され、まとめて積算強度が抽出される。「Grouped Integration」処理にて得られた重なり合った回折斑点の強度は「Intensity Decomposition」処理にてグループを構成する各回折斑点の強度比率を推定して分配される。一方で「Peak Overlap」判定が No の場合は、その回折斑点の積算強度は単独ドメインの場合と同じ「Integration」にて強度抽出される。ドメイン構造比率 $d_{rate(n)}$ は「Scaling & Merging for Individual Structural Domain」処理の後「Calculation of Structural Domain Rate」処理にて推定される。なお「Scaling & Merging for Individual Structural Domain」処理は通常単独ドメイン構造の際に行われる等価反射の異常値の除去やスケールリングした後データをマージする「Scaling & Merging」処理をドメイン構造毎に行う処理である。「Merging of All Structural Domains」処理は指数付けされた全てのドメイン構造の強度 $I_{obs}$ に対してデータのマージを実行する。「Structure Refinement」処理では「Merging of All Structural Domains」でマージされた $I_{obs}$ を用いて与えた初期構造の精密化を実行する。「Grouped Integration」で得られた重なり合った回折斑点の強度データは構造最適化を行う為に追加され、構造精密化の終了後、重なった回折斑点の強度はドメイン構造比率 $d_{rate(n)}$ と「Calculation of  $F_{(cal.)_{hkl}}^2$ 」で計算された結晶構造因子 $F_{(cal.)_{hkl}}$ を用いて各回折斑点の強度に再分配される。この構造精密化は図 3.11(b)のフローチャートの灰色の領域のサイクルを繰り返して行い、出力される  $R$  値が収束するまで実行する。次に「Multi Structural Domain Indexing」処理、「Peak Overlap」判定、「Grouped Integration」処理、「Intensity Decomposition」処理、「Intensity Decomposition」処理の詳細について説明していく。

#### 3.7.2 Multi Structural Domain Indexing

##### 3.7.2.1 既存の指数付けソフトの問題点

新手法の指数付けについて説明する前に既存の指数付けソフトの問題点について説明する。ここでは以下に示す 2 つの主な問題点について紹介する。

- $\Delta\omega$ が大きな測定における逆格子点位置の不正確性

まず、1 つ目の問題点は振動角 $\Delta\omega$ の増大により指数付けの精度が著しく低下する事である。X 線回折実験で良く用いられる振動写真法では、 $\omega$ 軸の周りに結晶を $[\omega_{start}, \omega_{start} + \Delta\omega]$ の範囲で回転させ、各逆格子点のブラッグ条件を満たすことで、回折斑点を観測する。

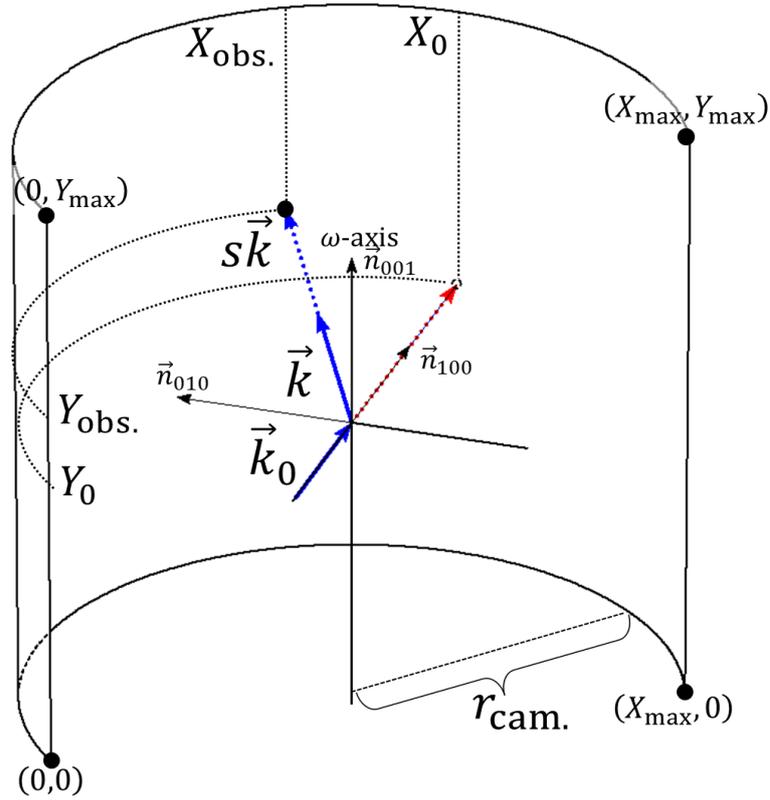


図 3.12 円筒型検出器における回折斑点の2次元座標位置 $\overline{XY}_{\text{obs.}} = (X_{\text{obs.}}, Y_{\text{obs.}})$ と回折 X 線の波数ベクトル $\vec{k}$ の関係の模式図。 $\vec{k}_0$ は入射 X 線の波数ベクトル、 $(X_0, Y_0)$ は $\vec{k}_0$ の延長線上に当たる検出器上の座標、 $r_{\text{cam.}}$ は円筒検出器の円筒半径を表している。

観測される回折斑点と回折 X 線の関係は図 3.12 のようになっており、観測された回折斑点の位置を $\overline{XY}_{\text{obs.}}$ とすると、回折 X 線の波数ベクトル $\vec{k}$ は(3-2)の式で与えられる。<sup>[31]</sup>

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda\sqrt{r_{\text{cam.}}^2 + (Y_{\text{obs.}} - Y_0)^2}} \begin{pmatrix} r_{\text{cam.}} \cos\left(-\frac{X_{\text{obs.}} - X_0}{r_{\text{cam.}}}\right) \\ r_{\text{cam.}} \sin\left(-\frac{X_{\text{obs.}} - X_0}{r_{\text{cam.}}}\right) \\ Y_{\text{obs.}} - Y_0 \end{pmatrix} \quad (3-2)$$

指数付けを行う為には回折 X 線の波数ベクトル $\vec{k}$ を逆格子ベクトル $\vec{G}_{\text{obs.}}$ に変換する必要がある。ただし、その変換には $\overline{XY}_{\text{obs.}}$ がブラッグ条件を満たした際の $\omega$ 角 $\omega_{\text{obs.}}$ が必要となる。ところが、検出器に用いられるイメージングプレート(IP)は時間積分型の検出器であるため、 $\omega_{\text{obs.}}$ は $[\omega_{\text{start}}, \omega_{\text{start}} + \Delta\omega]$ の範囲にある事しか分からない。そのため、既存の指数付けソフトである Rigaku 製の *RAPID* では $\omega_{\text{obs.}}$ の代わりに $\omega_{\text{ave.}}$ を用いて、 $\vec{G}_{\text{obs.}}$ を近似的に $\vec{G}_{\text{obs.(ave.)}}$ として計算している。<sup>[32]</sup>

$$\omega_{\text{obs.}} \cong \omega_{\text{ave.}} \equiv \omega_{\text{start}} + \Delta\omega/2$$

$$\vec{G}_{\text{obs.}} \cong \vec{G}_{\text{obs.(ave.)}} \equiv \begin{pmatrix} \cos \omega_{\text{ave.}} & \sin \omega_{\text{ave.}} & 0 \\ -\sin \omega_{\text{ave.}} & \cos \omega_{\text{ave.}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} (\vec{k} - \vec{k}_0) \quad (3-3)$$

(3-3)の近似は $\Delta\omega$ の値が小さい時のみに成立する。図 3.13 は(3-3)の近似を用いた時の $\vec{G}_{\text{obs.(ave.)}}$ の $\Delta\omega$ 依存性を示した図である。

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

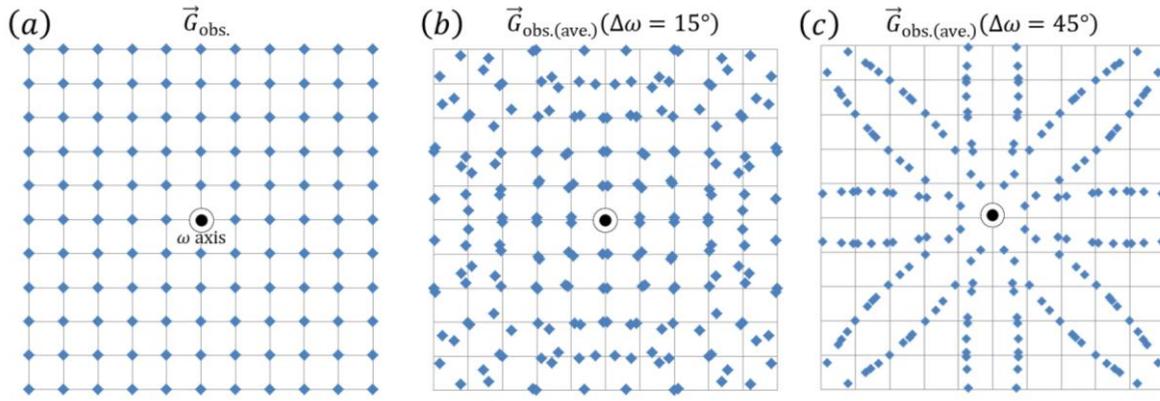


図 3.13 既存ソフトにおける  $\vec{G}_{\text{obs.}}$ ,  $\vec{G}_{\text{obs.(ave.)}}$  (マーカー位置) の  $\Delta\omega$  依存性を表した図。(a)のマーカーは  $\vec{G}_{\text{obs.}}$  の位置を示している。(b)(c)のマーカーはそれぞれ  $\Delta\omega = 15^\circ, 45^\circ$  における  $\vec{G}_{\text{obs.(ave.)}}$  を示している

$\Delta\omega$  が大きくなるにつれて  $\vec{G}_{\text{obs.(ave.)}}$  は  $\vec{G}_{\text{obs.}}$  の位置からずれていくのが見て取れる。なお既存のソフトでは実格子の基本ベクトルと逆格子ベクトルとの内積値が  $2\pi \times$  整数になる事を利用し、(3-4) のような評価関数  $FOM$  が大きな値になるベクトル  $\vec{d}$  を探索している。<sup>[32]</sup>

$$FOM = \sum \cos(\vec{G}_{\text{obs.(ave.)}} \cdot \vec{d}) \quad (3-4)$$

$\vec{G}_{\text{obs.(ave.)}}$  が  $\vec{G}_{\text{obs.}}$  から大きくずれると  $\vec{d}$  との内積も  $2\pi \times$  整数からずれるため正確な  $\vec{d}$  を探索が行えなくなる。このため既存のソフトでは  $\Delta\omega$  の大きな測定では指数付けが行えない。

● 指数付けできた回折斑点情報の除外

もう 1 つの問題点は、複数のドメイン構造の指数付けを行おうとした場合に、1 度指数を付けた回折斑点およびそれに付随する逆格子点の情報を除外してしまうことである。<sup>[32]</sup> 図 3.14 の例に示すように複数のドメイン構造で構成される逆格子点はその位置を共有している場合が多い。そのため指数付けが完了した回折斑点の位置情報を除外してしまうと、残りの回折斑点のデータから重要な位置情報のデータが欠損してしまい解析するのには不十分となってしまう。図 3.14 の例では半分の位置情報が失われている。

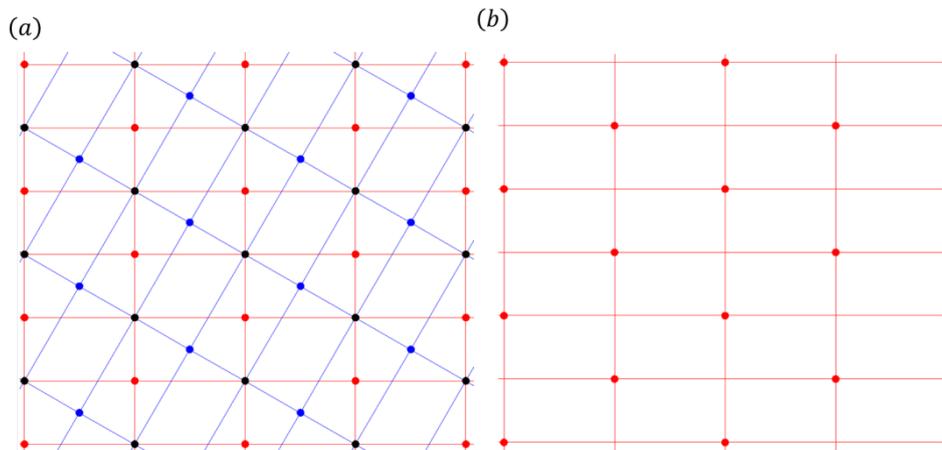


図 3.14 (a)2 つのドメイン構造(青と赤)で構成される逆格子点位置の図。黒点は 2 つのドメイン構造で共有される逆格子点。(b)(a)から青の逆格子点位置の情報を取り除いた場合の図。青および共有されていた黒の逆格子点を取り除かれている。

### 3.7.2.2 新手法の提案

既存のソフトの問題点は、

- ① $\Delta\omega$ が大きくなるにつれて逆格子点位置 $\vec{G}_{\text{obs.}(ave.)}$ が不正確なる点
- ②指数付けできた回折斑点情報の除外を除外してしまう点

であったそのため新しい指数付けのアルゴリズムでは以下のように対処する事で上記の問題を解決した。

①に対しては以下の対策を行う。

- 逆格子点位置 $\vec{G}_{\text{obs.}(ave.)}$ に振動範囲の情報 $[\omega_{\text{start}}, \omega_{\text{start}} + \Delta\omega]$ を加えた円弧ARCを用いる。
- 格子定数を固定し逆格子点が円弧ARC上に位置する結晶方位を探索する。

②に対しては以下の対策を行う。

- 代表となる逆格子点 $\vec{G}_{\text{obs.}(ave.)_j}$ を1点選び、それが属するドメイン構造の指数付けを行う。
- 指数付けできた逆格子点の位置情報は除外しない。
- 代表となる逆格子点はまだ指数の付いていないものから選出する。

次に上記の提案を元に指数を同定する具体的なアルゴリズムを示す。

まず結晶の方位決定の前処理として、各回折斑点のラウエ指数 $hkl$ の候補を決定する。ラウエ指数 $hkl$ の候補は以下のように決定する。なお各回折斑点 $\overline{XY}_{\text{obs.}}$ を区別するために添え字として $i$ を用いる。

- 1) 各回折斑点座標 $\overline{XY}_{\text{obs.}i}$ のラウエ指数の候補の集合 $hkl_i$ を空集合として用意する。
- 2) 各 $\overline{XY}_{\text{obs.}i}$ から $\vec{G}_{\text{obs.}(ave.)_i}$ を計算する。
- 3) 各 $\vec{G}_{\text{obs.}(ave.)_i}$ からブラッグ角 $\theta_{B\text{obs.}i}$ を計算する。
- 4) ブラッグ角 $\theta_{B\text{obs.}i}$ の最大値を $\theta_{B\text{max.}}$ と定義する。
- 5)  $\theta_{B\text{max.}}$ より小さな全てのブラッグ角 $\theta_{B\text{cal.}hkl}$ (ラウエ指数 $hkl$ を持つ逆格子点のブラッグ角)を格子定数を用いて計算する。
- 6) 各 $\theta_{B\text{obs.}i}$ に対して条件 $|\theta_{B\text{obs.}i} - \theta_{B\text{cal.}hkl}| \leq \Delta\theta_B$ を満たすかを判定する。

※ $\Delta\theta_B$ のデフォルト値は $\Delta\theta_B = 0.01 \text{ deg.}$ に設定されている。

- 7) 6)の条件を満たす場合は $\theta_{B\text{cal.}hkl}$ のラウエ指数 $hkl$ を集合 $hkl_i$ の要素として追加する。
- 8) 6)の条件を満たすラウエ指数 $hkl$ が1つも存在しない場合は $\overline{XY}_{\text{obs.}i}$ に関連する $hkl_i, \vec{G}_{\text{obs.}(ave.)_i}, \theta_{B\text{obs.}i}$ のデータを破棄する。

次に指数 $hkl_i$ を持つ逆格子点が円弧 $ARC_i$ 上に位置する結晶方位を探索する。なお説明のために任意の単位ベクトル $\vec{n}$ 周りに角度 $\theta$ だけ回転させる操作を $M_r[\vec{n}, \theta]$ と定義する事とする。

- 1) ドメイン構造番号 $n$ を1とする。
- 2) ドメイン構造番号 $n$ のUB行列 $UB_{(n)}$ に初期方位を与える。

※初期方位は入射X線方向に $\vec{a}$ 、 $\omega$ 軸方向に $\vec{c}^*$ が向く結晶方位とする。

- 3)  $UB_{(n)}$ の方位を持つ指数 $hkl_i$ の逆格子点位置 $\vec{G}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ を計算する。
- 4) まだ指数の付いていない逆格子点 $\vec{G}_{\text{obs.}(ave.)_j}$ を代表点として一つ選択し、 $\vec{G}_{\text{obs.}(ave.)_j}$ と $\vec{G}_{\text{cal.}(n)hkl_j}$ の方位を一致させる回転行列 $M_r[\vec{n}_1, \pi]$ を $UB_{(n)}$ に作用させ、その値を新たな $UB_{(n)}$ とする。この時 $\vec{n}_1$ は

図 3.15 のように定義される。

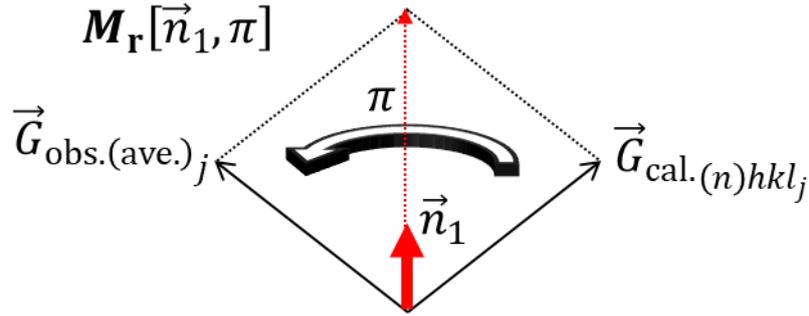


図 3.15  $M_r[\vec{n}_1, \pi]$ による回転操作の模式図。 $\vec{n}_1$ は $\vec{G}_{\text{obs.}(ave.)_j} + \vec{G}_{\text{cal.}(n)hkl_j}$ の単位ベクトル。

- 5)  $\vec{G}_{\text{obs.}(ave.)_j}$ の単位ベクトル $\vec{n}_2$ を軸として各 $\vec{G}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ が円弧 $ARC_i$ と交わる回転角 $\theta_i$ を計算する。
- 6)  $\theta_i$ を階級としたヒストグラムを作成し、ヒストグラムで最大値を持つ階級に属する $\theta_i$ の平均値 $\theta_{i(\text{ave.})}$ とし、回転操作 $M_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}]$ を $UB_{(n)}$ に作用させ、その値を新たな $UB_{(n)}$ とする。
- 7)  $\vec{G}_{\text{cal.}(n)hkl_j}$ を $\omega$ 軸方向の単位ベクトル $\vec{n}_3$ 回りに $\omega_{\text{shift}} = [-\Delta\omega/2, \Delta\omega/2]$ の範囲で回転させ、各 $\omega_{\text{shift}}$ における計算回折斑点位置 $\overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ が $|\overline{XY}_{\text{obs.}i} - \overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl_i}| \leq \Delta XY$ を満たす個数 $N_{\text{rep}}$ を記録する。
- 8)  $N_{\text{rep}}$ の値が最も大きい時の $\omega_{\text{shift}}$ を $\omega_{\text{shift}_{\text{max}}}$ とし、回転操作 $M_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift}_{\text{max}}}]$ を $UB_{(n)}$ に作用させ、その値を最終的な $UB_{(n)}$ とする。
- 9)  $UB_{(1)} \sim UB_{(n)}$ を用いて $\overline{XY}_{\text{cal.}(1)hkl_i} \sim \overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ を計算する。
- 10) いずれの $\overline{XY}_{\text{cal.}(1)hkl_i} \sim \overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ とも $\Delta XY$ の範囲内で一致しない $\overline{XY}_{\text{obs.}i}$ が存在する場合は $n = n + 1$ とし4)以降を繰り返す。
- 11) 全ての $\overline{XY}_{\text{obs.}i}$ が $\overline{XY}_{\text{cal.}(1)hkl_i} \sim \overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ と $\Delta XY$ の範囲内で一致した場合、またはドメイン構造数 $n$ の上限に達した場合にこのアルゴリズムを終了する。

なお、Multi Structural Domains Indexing はオリジナルの指数付け方法であるため、このアルゴリズムの検証を Appendix に記載した。結果としては、 $\Delta\omega = 90^\circ$ のような非常に大きな $\Delta\omega$ の場合や、10個のドメイン構造を含む場合でも指数付けが可能であることが分かった。

### 3.7.2.3 Multi Structural Domains Indexing の補助機能

Multi Structural Domains Indexing のアルゴリズムの自動指数付けの他に補助的な機能として、結晶学的観点に基づいた2つの指数付けの方法を導入する。ただしこの手法は解析者が結晶学的な知識を持っている事を前提とする。この手法は以下の条件において使用可能な指数付け方法である。

Case-A :

マルチドメイン構造の内、少なくとも1つのUB行列が特定され、ドメイン構造間の対称性の予想がついている場合。

Case-B :

構造相転移前のシングルドメイン構造で構成される単結晶のUB行列が同定できており、構造相転移後の結晶の対称性の予想がついている場合。

それぞれのケースにおける UB 行列の計算方法について説明する。

● Case-A

条件として少なくとも 1 つのドメイン構造の UB 行列が特定されている場合、そのドメイン構造の  $UB_{(n)}$  に対して特定の結晶軸の単位ベクトル  $\vec{n}_{(n,m)}$  回りに角度  $\theta_{(n,m)}$  回転させる回転行列  $M_r[\vec{n}_{(n,m)}, \theta_{(n,m)}]$  を作用させることで  $m$  番目のドメイン構造の  $UB_{(m)}$  を計算する。

$$UB_{(m)} = M_r[\vec{n}_{(n,m)}, \theta_{(n,m)}]UB_{(n)} \quad (3-5)$$

この手法は極めて原子的ではあるが、ドメイン間の関係があらかじめ予想できる場合は極めて強力な手法である。例えば、共有しそうな結晶軸の予想が付いていれば、その軸の単位ベクトルを  $\vec{n}_{(n,m)}$  とし、回転角  $\theta_{(n,m)}$  を少しずつ変化させていき、計算された  $\overline{XY}_{cal.(m)hkl}$  と  $\overline{XY}_{obs.i}$  を比較する事でドメイン構造の探索を行う。またこの時の角度  $\theta_{(n,m)}$  は擬似対称性即ち、 $\theta_{(n,m)} = \pm 60, \pm 90, \pm 120, 180^\circ$  等の特徴的な角度付近である事が多い。そのためこの角度付近で探索すると  $UB_{(m)}$  が決定できる事がある。

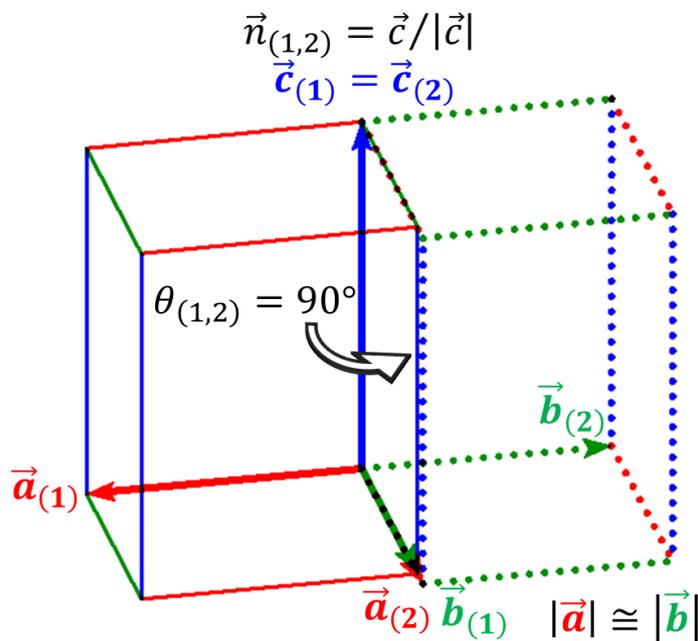


図 3.16 Case-A における指数付けの例。  $|\vec{a}| \cong |\vec{b}|$  の orthorhombic の結晶では上記のように  $a$  軸と  $b$  軸の入れ替わったドメイン構造形成が起きやすい。ドメイン構造 1 に指数付けができていれば、もう一つのドメイン構造は  $c$  軸方向の単位ベクトル周りに  $90^\circ$  回転させることで指数を付ける事ができる。

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

● Case-B

一般的に高対称から低対称に低下した場合、失われた対称操作の点群操作がドメイン構造間の対称性となる。そのためドメイン形成に対応した基底変換を行う事により指数付けができる。既知である高対称の結晶の  $UB$  行列を  $UB_{old}$  とし、低対称の結晶の  $UB$  行列を  $UB_{new}$  とする。高対称から低対称への実格子の基底ベクトル  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  の変換行列を  $P$  すると  $UB_{new}$  は (3-6) のように表せる。

$$(\vec{a} \ \vec{b} \ \vec{c}) = (\vec{a} \ \vec{b} \ \vec{c})P, \quad UB_{new} = UB_{old}(P^{-1})^t \quad (3-6)$$

例として Cubic の対称性を持つ結晶構造からある温度（や圧力などの要因）で  $c$  軸長が2倍の3つの Tetragonal の対称性を持つ結晶構造のドメイン構造が出来た場合を考える。失われた対称性は Cubic の  $[1,1,1]$  方向の3回回転軸である。この場合 Cubic の  $UB$  行列を  $UB_{cubic}$  とし、3つの Tetragonal のドメイン構造の  $UB$  行列をそれぞれ、 $UB_{tetra.(1)}, UB_{tetra.(2)}, UB_{tetra.(3)}$  と定義するとこれらの行列の関係は (3-7) のように表せる。

$$P_{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}, P_{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, P_{(3)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3-7)$$

$$UB_{tetra.(n)} = UB_{cubic}(P_{(n)}^{-1})^t$$

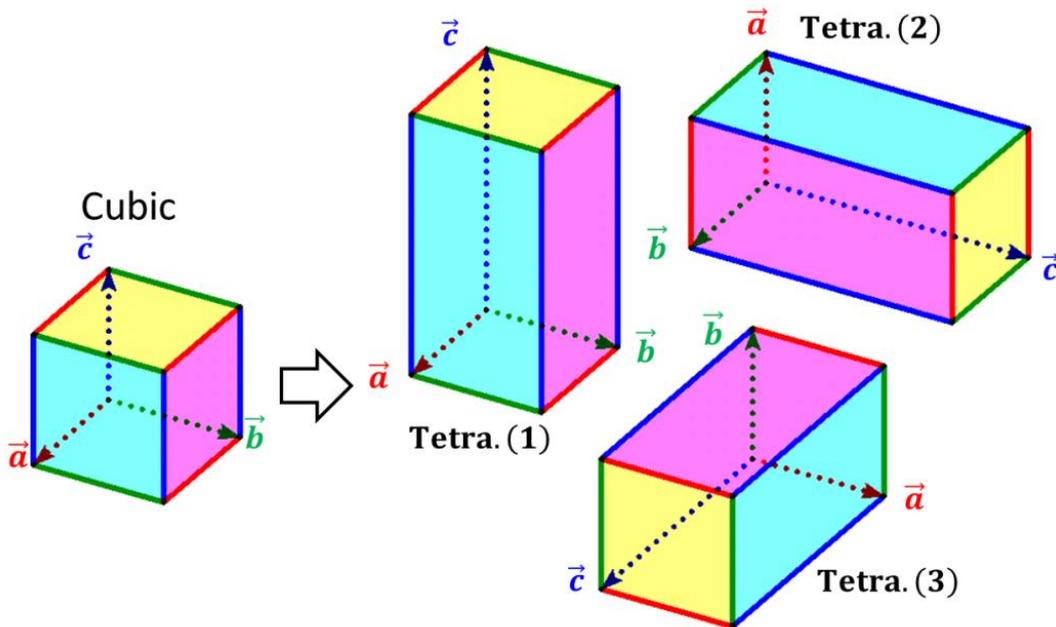


図 3.17 Cubic → Tetragonal の相転移に伴うドメイン形成例。

3.7.2.4 擬似ワイセンベルグ測定による UB 精密化

指数付けによって得られた各 **UB** 行列の初期値では実験で得られる高角の回折斑点位置を正確に計算する事は出来ないため、**UB** 行列を精密化する必要がある。ここでは、ワイセンベルグ測定を応用した **UB** 行列の精密化方法について説明する。

3.7.2.4.1 ワイセンベルグ測定と擬似ワイセンベルグ測定

ワイセンベルグ測定は 1924 年に Karl Weissenberg によって考案された測定手法<sup>[33]</sup>である。X 線を照射しながら結晶を回転させて 2 次元検出器で回折線を観測するという点では振動写真法と同じである。両者の違いは図 3.18 に示すように、結晶と 2 次元検出器の間に赤道面のみスリットの空いた遮蔽板があり、 $\omega$  軸の回転角に連動して 2 次元検出器が  $\omega$  軸と平行に移動する事である。

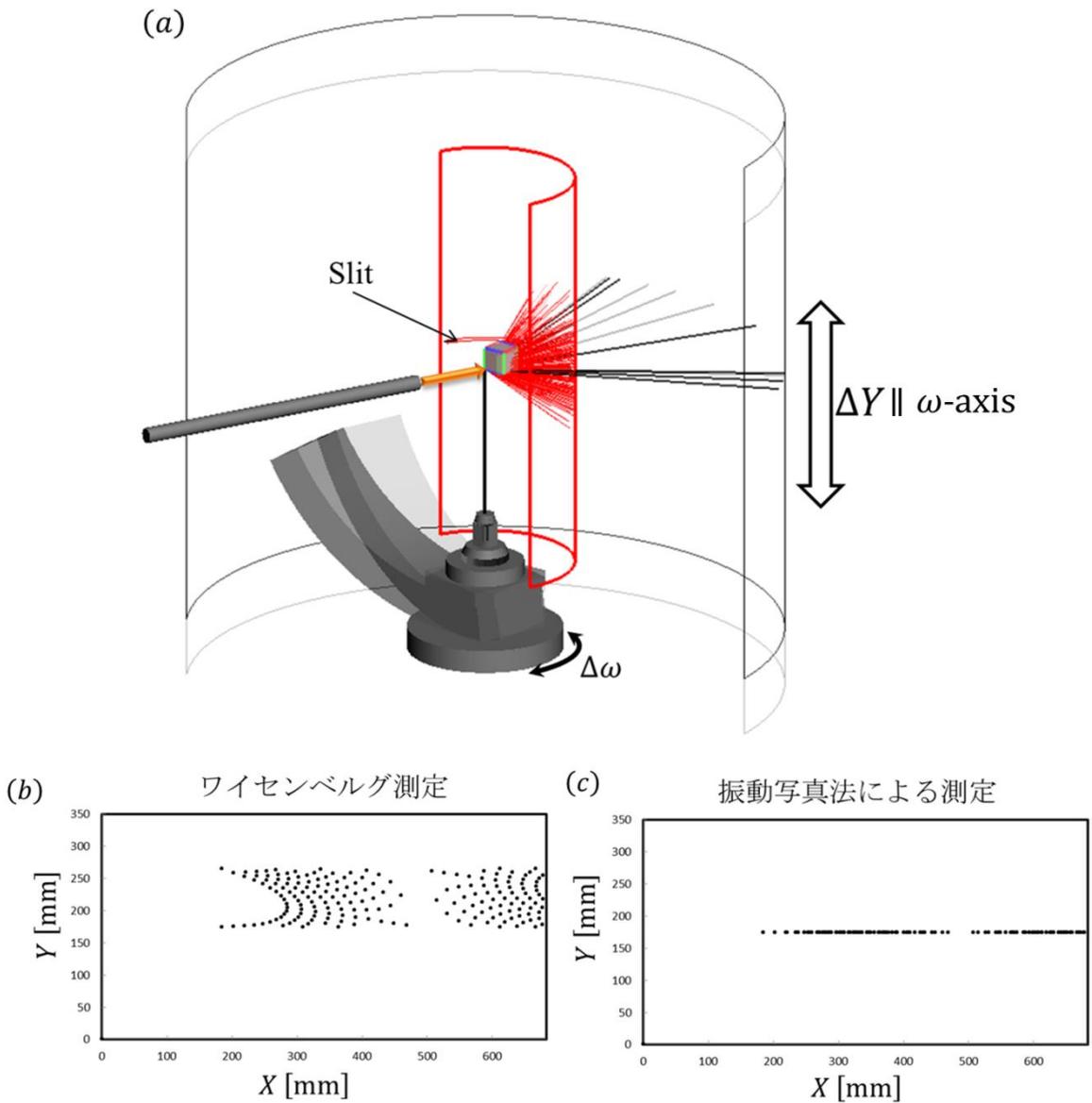


図 3.18 (a)ワイセンベルグ測定の模式図。(b)ワイセンベルグ測定と(c)振動写真法による回折斑点位置の比較図。

この測定法では、結晶のある層線（例えば  $hk0$  のような）が  $\omega$  軸に垂直になるように配置し、この層線のみが通過する広さにスリットを開口して測定を行うと、層線の回折斑点が検出器上で重なる事無く

### 第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

検出する事ができる。本来検出器が $\omega$ 軸の回転角に連動していない場合は、層線の回折斑点は検出器上にて密集して観測され、正しい強度抽出が困難となる。ただしこの方法では検出器が $\omega$ 軸の回転角に連動しているため、同じ方向に時間差 ( $\omega$ 角度差) を持って回折した回折線は検出器上の異なる場所で観測される。また遮蔽版を設けず、 $\omega$ 軸の回転角と検出器の連動のみの要素を残して、ある層線のシリーズ ( $hkl: l_{\min.} \leq l \leq l_{\max.}$ ) を $\omega$ 軸に垂直にして測定を行う方法もある。これは一般に擬似ワイセンベルグ測定と呼ばれており、複数の層線が同時に観測されるため、隣接する層線同士の回折斑点が重なり合う恐れがある。ただし振動角 $\Delta\omega$ とワイスカップリング定数 $WC$  [mm/°] (回転角との連動係数) を上手く調整する事により、回折斑点の重なりを最小限に抑えた測定が可能である。

#### 3.7.2.4.2 (擬似) ワイセンベルグ測定と振動写真法を組み合わせた結晶方位の精密化

(擬似) ワイセンベルグ測定は結晶方位が同定 (少なくとも層線を $\omega$ 軸に垂直になるように軸立て) されている事を前提とした測定法である。指数付けの観点から考えると、ワイセンベルグ測定のデータのみでは、回折斑点が本来の位置から異なる位置で検出されることから指数付けには不向きなデータと言える。ところが、(擬似) ワイセンベルグ測定と振動写真法による測定を組み合わせる事で、振動写真法より高精度に結晶方位を同定できる。ここではその仕組みを説明する。

振動写真法の測定において、結晶方位が決まりにくい一番の原因は、振動角 $\Delta\omega$ 中で回折条件を満たした正確な $\omega_{\text{obs}}$ が求まらない事である事はこれまでに述べた。一方 (擬似) ワイセンベルグ測定では $\omega$ の値に連動して検出器が移動するため、回折斑点の位置は $\omega$ の値に依存する。この回折斑点位置の $\omega$ 依存性を利用して以下のように正確な $\omega_{\text{obs}}$ を求める事ができる。まず振動写真法での測定である回折斑点が ( $X_{\text{obs},i}, Y_{\text{obs},i}$ ) の位置で検出されたとする。一方、振動写真法と同様の $\omega, \Delta\omega, \chi, \phi, \text{露光時間}$ の条件下で (擬似) ワイセンベルグ測定を行ったとする。この時、(擬似) ワイセンベルグ測定にて検出される回折斑点の位置 ( $X_{\text{obs.}(weiss.),i}, Y_{\text{obs.}(weiss.),i}$ ) と振動写真法における回折斑点の位置 ( $X_{\text{obs},i}, Y_{\text{obs},i}$ ) の間には (3-8) のような関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} X_{\text{obs.}(weiss.),i} &= X_{\text{obs},i} \\ Y_{\text{obs.}(weiss.),i} &= Y_{\text{obs},i} + (\omega_{\text{obs},i} - \omega_{\text{start}})WC + Y_{WC} \end{aligned} \quad (3-8)$$

ここで $WC$ はワイスカップリング定数、 $\omega_{\text{obs},i}$ は回折条件を満たした際の $\omega$ 値、 $Y_{WC}$ は (擬似) ワイセンベルグ測定を行うときにのみ生じる、測定開始時の ( $\omega = \omega_{\text{start}}$ ) の検出器のシフト量を表す値である。

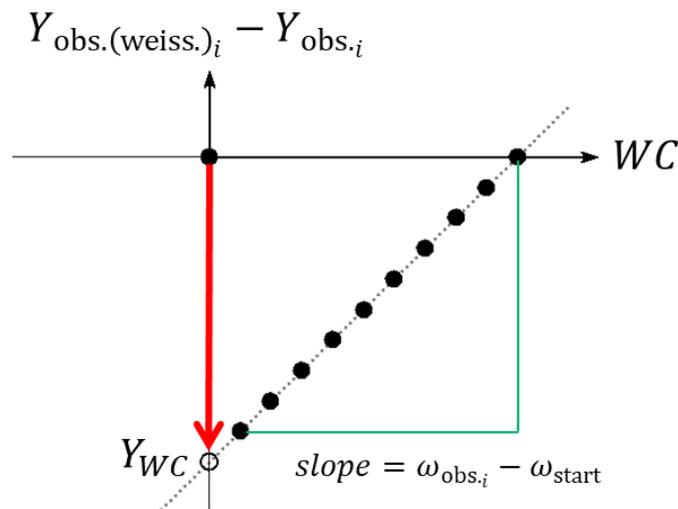


図 3.19  $\omega_{\text{obs},i}$  と  $Y_{WC}$  の関係

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

$Y_{WC}$ の値は図 3.19 に示すように、 $WC$ を $WC > 0 \text{ mm}/^\circ$ の範囲で変化させていき、横軸を $WC$ 、縦軸を $(Y_{\text{obs.}(weiss.)_i} - Y_{\text{obs.}_i})$ としたグラフのy軸切片の値である。(3-8)からも分かるように、振動写真法の測定と(擬似)ワイセンベルグ測定では回折斑点位置のX方向の変化は無く、Y方向では $\omega_{\text{obs.}_i}$ に依存した差が生じる。 $\omega_{\text{start}}$ ,  $WC$ ,  $Y_{WC}$ の値は既知の値であるので、 $\omega_{\text{obs.}_i}$ は一意に求める事が可能である。これにより、不明瞭であった逆格子点位置の精度が向上する。UB 行列の精密化ではワイセンベルグ測定で上下にずれた回折斑点位置を正確に再現するパラメータを最適化する事により。振動写真法のみを用いた精密化に比べ高精度な精密化が可能になる。

3.7.3 Peak Overlap

(a) Overlapped Peaks      (b) Non – Overlapped Peaks

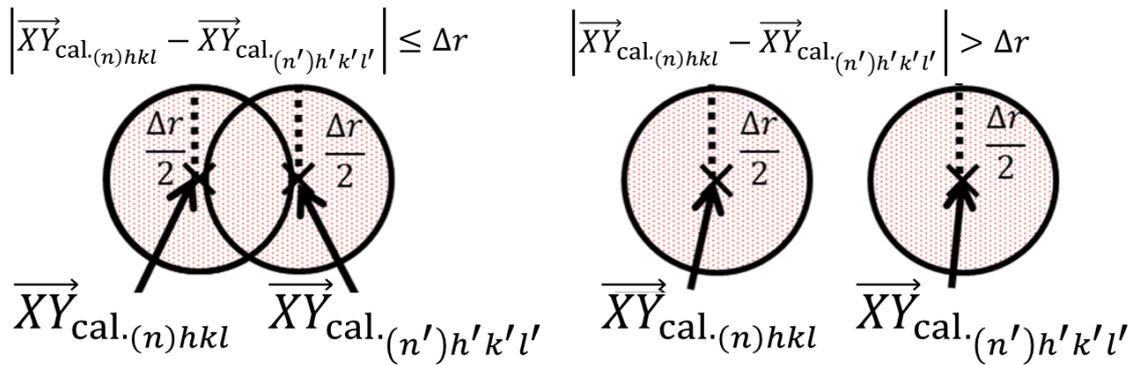


図 3.20 隣接する回折斑点間の重なり判定を示した図。(a)重なっているとみなされる場合(b)回折斑点は重なっていないとみなされる場合

「Peak Overlap」では**UB**行列によって計算された隣接する2つの回折斑点位置 $\overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl}$ と $\overline{XY}_{\text{cal.}(n')h'k'l'}$ の重なり判定を行う。重なり判定には2点間の距離に対する閾値 $\Delta r$ を用いる。

$$\left| \overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl} - \overline{XY}_{\text{cal.}(n')h'k'l'} \right| \leq \Delta r \tag{3-9}$$

もし2点間の距離が $\Delta r$ 以下であった場合は、その回折斑点には共通のグループ識別番号  $GID$  が与えられグループ化される。グループ化された回折斑点のドメイン構造番号とラウエ指数のセットである $(n)hkl$ と $(n')h'k'l'$ は $(n)hkl_{GID}$ という集合の要素として扱われる。また $(n)hkl$ または $(n')h'k'l'$ の回折斑点が他の回折斑点と重なり合う場合はそのドメイン構造番号とラウエ指数も集合 $(n)hkl_{GID}$ の新たな要素として追加される。集合 $(n)hkl_{GID}$ の要素がそれ以上増えない場合には、集合 $(n)hkl_{GID}$ には属していない回折斑点に対して重なり判定を行う。全ての $\overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl}$ に対して重なり判定を終えたら「Peak Overlap」は終了する。

3.7.4 Integration と Grouped Integration

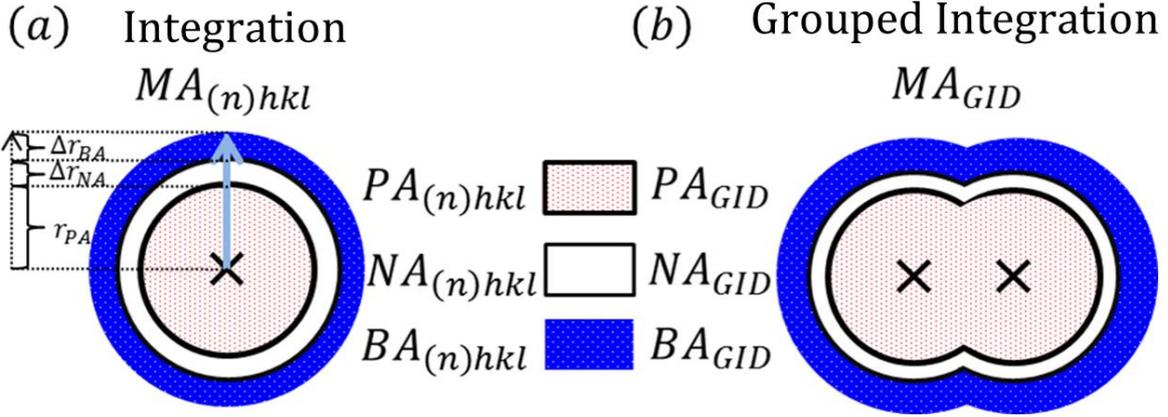


図 3.21 「Integration」と「Grouped Integration」で用いられる強度抽出マスクを表す図。

「Integration」と「Grouped Integration」処理における回折斑点の強度抽出用のマスク領域  $MA$  はピーク領域  $PA$  と非利用領域  $NA$  とバックグラウンド領域  $BA$  の3つで構成されている。これらの領域の範囲は(3-10)のように各回折斑点中心からの半径で定義される。

$$\begin{aligned}
 PA_{(n)hkl} &: 0 \leq r \leq r_{PA} \\
 NA_{(n)hkl} &: r_{PA} < r < r_{PA} + \Delta r_{NA} \\
 BA_{(n)hkl} &: r_{PA} + \Delta r_{NA} \leq r \leq r_{PA} + \Delta r_{NA} + \Delta r_{BA}
 \end{aligned} \tag{3-10}$$

ピーク領域を定義する半径  $r_{PA}$  は「Peak Overlap」で用いられた閾値  $\Delta r$  の 1/2 の値である。各パラメータのデフォルト値は  $r_{PA} = 6$  pixel,  $\Delta r_{NA} = r_{PA}/10$  pixel,  $\Delta r_{BA} = 5$  pixel である。ピーク領域におけるバックグラウンド強度の値は  $PA$  と  $BA$  の領域内のピクセル数である  $N_{PA_{(n)hkl}}$  と  $N_{BA_{(n)hkl}}$  の比を用いて推定される。積算強度  $I_{(n)hkl}$  と標準分散  $\sigma(I_{(n)hkl})$  は(3-11)の式のように表せる。

$$\begin{aligned}
 I_{(n)hkl} &= \sum_{\overline{XY} \in PA_{(n)hkl}} int_{\cdot \overline{XY}} - \left( \frac{N_{PA_{(n)hkl}}}{N_{BA_{(n)hkl}}} \right) \sum_{\overline{XY} \in BA_{(n)hkl}} int_{\cdot \overline{XY}} \\
 \sigma(I_{(n)hkl}) &= \sqrt{\sum_{\overline{XY} \in PA_{(n)hkl}} \sigma(int_{\cdot \overline{XY}})^2 + \left( \frac{N_{PA_{(n)hkl}}}{N_{BA_{(n)hkl}}} \right)^2 \sum_{\overline{XY} \in BA_{(n)hkl}} \sigma(int_{\cdot \overline{XY}})^2}
 \end{aligned} \tag{3-11}$$

ここで  $int_{\cdot \overline{XY}}$  は各ピクセル位置  $\overline{XY}$  における観測強度値である。

「Group Integrate」ではグループ識別番号  $GID$  毎に  $MA_{GID}, PA_{GID}, NA_{GID}, BA_{GID}$  という  $MA, PA, NA, BA$  を拡張した強度抽出用マスクが用いられる。これらの領域は  $MA_{(n)hkl}, PA_{(n)hkl}, NA_{(n)hkl}, BA_{(n)hkl}$  を用いて(3-12)のように定義される。

$$\begin{aligned}
 MA_{GID} &\equiv \bigcup_{(n)hkl \in (n)hkl_{GID}} MA_{(n)hkl} \\
 PA_{GID} &\equiv \bigcup_{(n)hkl \in (n)hkl_{GID}} PA_{(n)hkl} \\
 NA_{GID} &\equiv \left( \bigcup_{(n)hkl \in (n)hkl_{GID}} NA_{(n)hkl} \right) \cap \bar{P}_{GID} \\
 BA_{GID} &\equiv \left( \bigcup_{(n)hkl \in (n)hkl_{GID}} BA_{(n)hkl} \right) \cap \bar{P}_{GID} \cap \bar{N}_{GID}
 \end{aligned} \tag{3-12}$$

また積算強度 $I_{GID}$ と標準偏差 $\sigma(I_{GID})$ は(3-13)のように表せる。

$$\begin{aligned}
 I_{GID} &= \sum_{\bar{X}\bar{Y} \in PA_{GID}} int_{\cdot\bar{X}\bar{Y}} - \left( \frac{N_{PA_{GID}}}{N_{BA_{GID}}} \right) \sum_{\bar{X}\bar{Y} \in BA_{GID}} int_{\cdot\bar{X}\bar{Y}} \\
 \sigma(I_{GID}) &= \sqrt{ \sum_{\bar{X}\bar{Y} \in PA_{GID}} \sigma(int_{\cdot\bar{X}\bar{Y}})^2 + \left( \frac{N_{PA_{GID}}}{N_{BA_{GID}}} \right)^2 \sum_{\bar{X}\bar{Y} \in BA_{GID}} \sigma(int_{\cdot\bar{X}\bar{Y}})^2 }
 \end{aligned} \tag{3-13}$$

ここで $N_{PA_{GID}}$ と $N_{BA_{GID}}$ はそれぞれ $PA_{GID}$ と $BA_{GID}$ の領域内のピクセル数を表している。

### 3.7.5 Calculation of Structural Domain Rate

「Multi Structural Domains Indexing」によって全てのドメイン構造の指数付けが行われた後、ドメイン構造の強度比率の計算を行う。「Calculation of Structural Domain Rate」ではドメイン構造比率 $d_{rate(n)}$ を「Peak Overlap」で重なっていないとみなされた回折斑点の積分強度の内、同じラウエ指数または等価なラウエ指数を持つ回折斑点の積分強度を利用して決定する。

### 3.7.6 構造解析サイクル

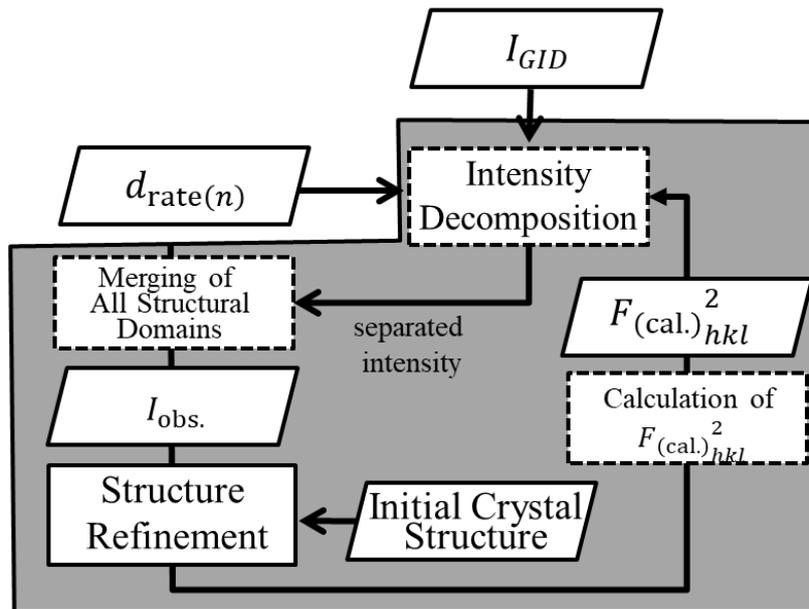


図 3.22 構造精密化サイクルのフローチャート。

### 第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

上記にマルチドメイン構造における構造精密化サイクルのフローチャートをのせる。まず、最初に強度抽出できた強度だけ用いて構造解析を行う。この時の等価反射間のマージやスケージングは *SORTAV* で行っており、構造精密化は *SHLXL-2016* で行っている<sup>[34], [35], [36], [37]</sup>。*SHLXL-2016* から得られた結晶構造データから全ての  $hkl_{GID}$  について結晶構造因子  $F_{(cal.)_{hkl}}^2$  を計算する。そしてこの  $|F_{(cal.)_{hkl}}|^2$  と予め求めていた  $d_{rate(n)}$  を用いて、重なった回折斑点の強度  $I_{GID}$  分離を行う「Intensity Decomposition」を実行する。「Intensity Decomposition」では  $I_{GID}$  を各  $I_{(n)hkl \in (n)hkl_{GID}}$  に分配する。この積分強度  $I_{(n)hkl \in (n)hkl_{GID}}$  は(3-14)の式で表す事ができる。

$$I_{(n)hkl \in (n)hkl_{GID}} = \frac{d_{rate(n)} |F_{(cal.)_{hkl}}|^2}{\sum_{(n')h'k'l' \in (n)hkl_{GID}} d_{rate(n')} |F_{(cal.)_{h'k'l'}}|^2} \times I_{GID} \quad (3-14)$$

こうして新たに得られた回折強度  $I_{(n)hkl \in (n)hkl_{GID}}$  を、元の独立に抽出できた回折強度とマージを行い、再度構造解析を行う。この一連の流れを一定サイクル数行う。一定サイクル数後に構造の評価値である  $R$  値および原子位置のシフト量などの値が収束していれば解析を終了する。

#### 3.8 解析ソフトウェア

本研究において、マルチドメインの結晶構造解析を行う為にソフトウェアを開発した。ソフトウェアは非常に大規模であるため、同講座卒業の樋口氏と工程を分担して開発に当たった。フローチャートにおけるサブルーチンとソフトの関係は表 3-1 のようになる。

表 3-1 開発ソフトと機能の割り当て

担当	ソフト名	機能	開発言語(Library)
菅原	QruQru.exe	Peak Search, Multi Structural Domains Indexing	C/C++, (OpenGL, glut)
樋口	imgintegrater.exe	Peak Overlap, Integrate, Group Integrate	C/C++, Fortran90, (Minpack)
菅原	domainmerge.exe	Calculation of Structural Domain Rate	C/C++
樋口	intseparator.exe	構造精密化サイクル	C/C++, (Boost)

### 第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

#### 3.9 試料準備

単結晶試料は同講座の藤井達也氏によって行われた。合成材料としては  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  を用い、水熱合成法にて合成した。まず合成材料をテフロン製の容器に入れ、さらに濃度 1% の硝酸水溶液を加えてオートクレーブで密閉した。このオートクレーブを恒温槽に入れ、10 日間、温度を  $170^\circ\text{C}$  の状態に保ち、恒温槽の電源を切り、3 日放置した後合成した試料を取り出した。なお装置は同大学の竹中研の装置を使用させていただいた。

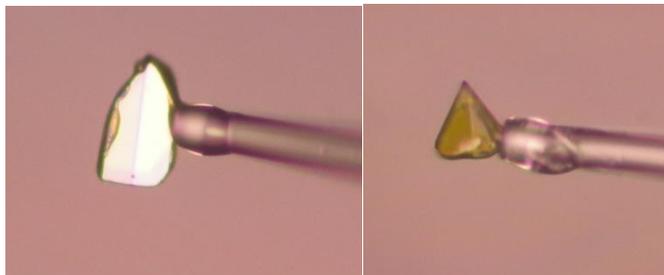


図 3.23 高温相用試料と低温相用試料

高温相および低温相の測定用試料はそれぞれ同バッチから採取した別々の試料を用いた。これは放射線ダメージと測定中に結晶水が抜け出て劣化してしまうためである。それぞれの試料サイズは高温相が  $90 \times 50 \times 10 \mu\text{m}^3$  で、低温相が  $65 \times 65 \times 30 \mu\text{m}^3$  であった。上の図はそれぞれ高温相と低温相の測定用試料の写真である。平面のように見えるが実際は中央にうっすらと見える線を境に若干折れ曲がっている。



図 3.24 試料の保管方法

試料は水に浸して保管を行った。そのため、通常の保管方法とは少し異なるやり方で保管した。まず、普通のコンパウンドの代わりに蜜ろう粘土 (STOCKMAR 社製) を用いた。蜜ろう粘土は水には溶けださない。室温だと固いが、体温で温めると柔らかくなるのでガラス棒を刺して固定することもできる。接着剤には、アラルダイトの代わりにセメダインを用いた。セメダインは水に強いとされているからである。そして、図 3.24 のように保管をした。スチロール角ケースの中は水で満たされている。スチ角のふたをのせる前に、パラフィルムを一枚かませている。これにより、密閉度がかなり上がり、水が空気中に出ていくのを防ぐことができる。

3.10 単結晶 X 線回折実験

3.10.1 放射光 X 線を用いた単結晶 X 線回折実験（予備実験）

合成した試料を放射光施設 SPring-8 の単結晶用ビームライン BL02B1 で予備測定を行った。 $\Delta\omega = 10^\circ$  で露光時間 3 分で室温 (RT, 約 300 K) で測定を行った。この温度領域では **Orbital Switch** の結晶であれば低温相の  $I2/a$  に、**Orbital Flip** の結晶であれば  $C2/c$  の空間群に属しているため、それぞれの格子、空間群を仮定して、各ラウエ指数の  $2\theta$  位置を回折図形上にプロットした。

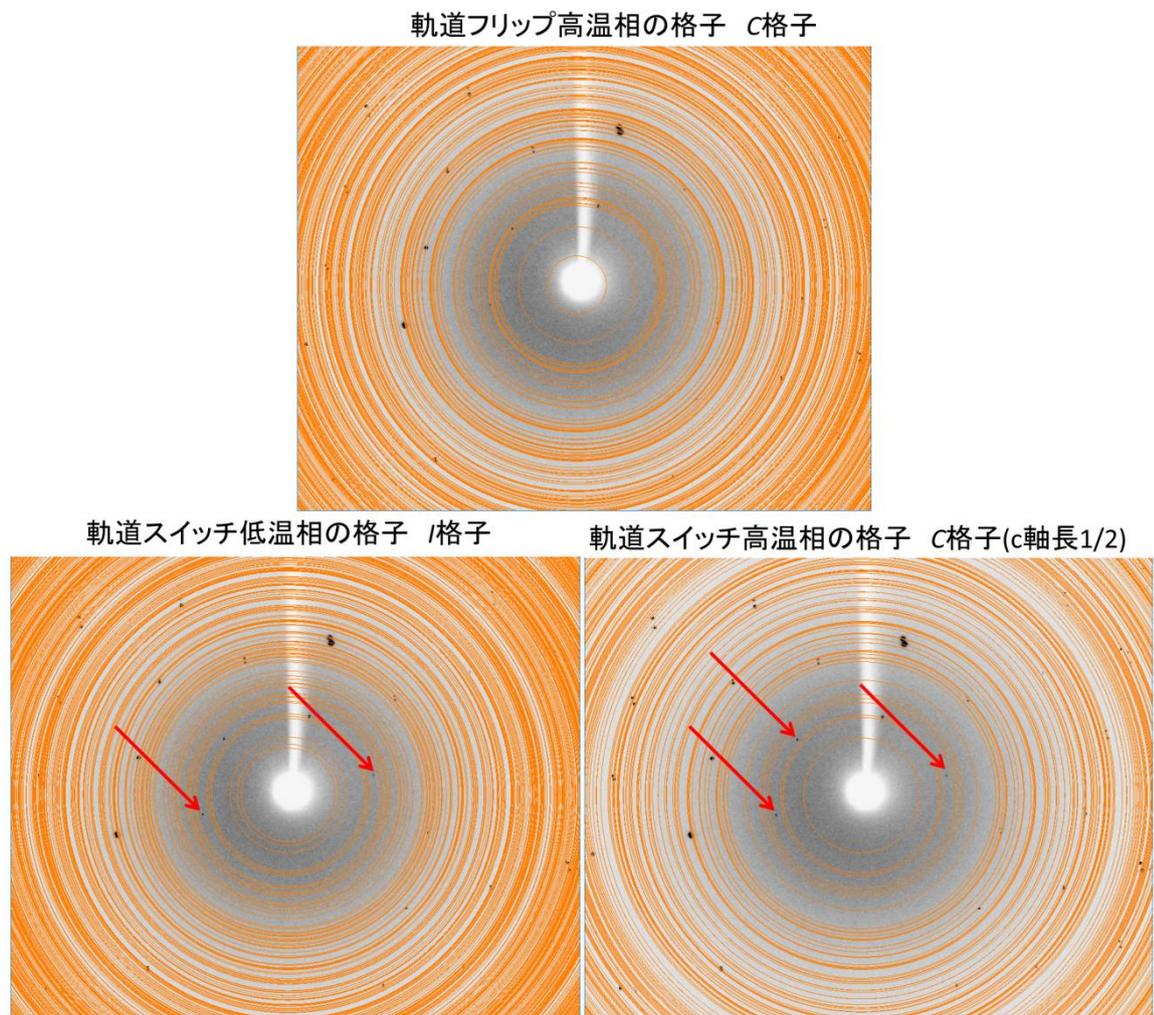


図 3.25 同一の回折画像に **Orbital Flip** の高温相 ( $C2/c$ )、**Orbital Switch** の低温相 ( $I2/a$ ) と高温相 ( $C2/m$ ) の格子空間群における回折斑点の  $2\theta$  位置をオレンジのリングで表した図。**Orbital Switch** の低温相と高温相の赤の矢印は、ラウエ指数の割り当てられていない回折斑点を示している。

図 3.25 に示すように、測定した結晶は **Orbital Flip** の高温相の結晶である事が分かった。また **Orbital Switch** の高温相も仮定してみたが、格子に合わない回折斑点が観測された。同様の測定および解析を他の試料についても行ったが、いずれの試料も **Orbital Flip** の高温相の格子を示した。そのため、本実験で合成された試料は **Orbital Flip** の方であると考えられる。

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

3.10.2 放射光 X 線を用いた単結晶 X 線回折実験

精密構造解析用の X 線回折実験は同じく放射光施設 SPring-8 の単結晶用ビームライン BL02B1 で行った。回折計には  $1/4\chi$  多軸回折計を用い、検出器には大型湾曲 IP を用いた。試料の温度変化には備え付けの He/N<sub>2</sub> 吹き付け装置を用いた。なお本測定では高温相としては室温(RT)での測定を、低温相としては  $T = 50\text{ K}$  での測定を行った。なお、測定波長は CeO<sub>2</sub> の粉末パターンによる波長校正の結果  $\lambda = 0.3538(1)\text{\AA}$  である事が分かっている。高温相および低温相の実験条件を表 3-2 と表 3-3 に示す。

表 3-2 volborthite の高温相 (RT) における実験条件

Frame No.	$\omega_{\text{start}}$ [°]	$\Delta\omega$ [°]	$\chi$ [°]	$\phi$ [°]	WC [mm/deg.]	露光時間[sec.]
001	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0	480
002~020	9.0~171.0	9.5	0.0	0.0	0.0	480
021	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0	480
022~041	0.0~171.0	9.5	45.0	90.0	0.0	480
042	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0	480
043~053	0.0~171.0	9.5	39.07	204.82	1.0	480
101	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0	480

表 3-3 低温相 ( $T = 50\text{ K}$ ) における実験条件

Frame No.	$\omega_{\text{start}}$ [°]	$\Delta\omega$ [°]	$\chi$ [°]	$\phi$ [°]	WC [mm/deg.]	露光時間[sec.]
001	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0	480
002~020	9.0~171.0	9.5	0.0	0.0	0.0	480
021	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0	480
022~041	0.0~171.0	9.5	0.0	0.0	5.0	480
042	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0	240
043~062	0.0~171.0	9.5	43.04	-149.01	1.0	480
063	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0	240
064~083	0.0~171.0	9.5	45.0	90.0	0.0	480
084	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0	240
085	135.0	9.5	0.0	0.0	0.0	480
086	18.0	9.5	0.0	0.0	0.0	480
087~093	18.0~72.0	9.5	45.0	270.0	0.0	480

### 第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

#### 3.11 ドメイン構造の同定

まず、シングルドメイン構造を仮定して指数付けを行った。図 3.26 中の水色の四角形は 1 つのドメイン構造の  $UB$  行列を用いて計算した回折斑点位置を示している。図 3.26 を見ても明らかなように、多くの回折斑点にラウエ指数が割り当てられていないことが分かる。

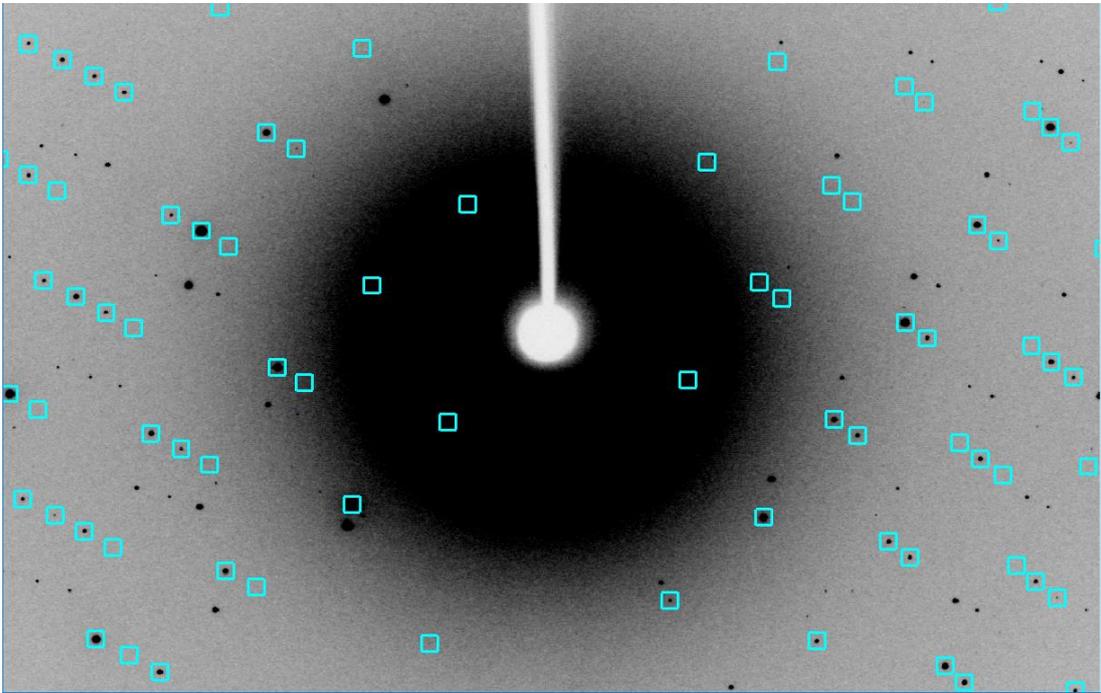


図 3.26 高温相(RT)の回折図形に 1 ドメインを仮定した指数付けの様子。水色の四角形は $UB_{(1)}$ より計算された回折斑点位置を示している。

次に、複数のドメイン構造を仮定して指数付けを行った結果を示す。

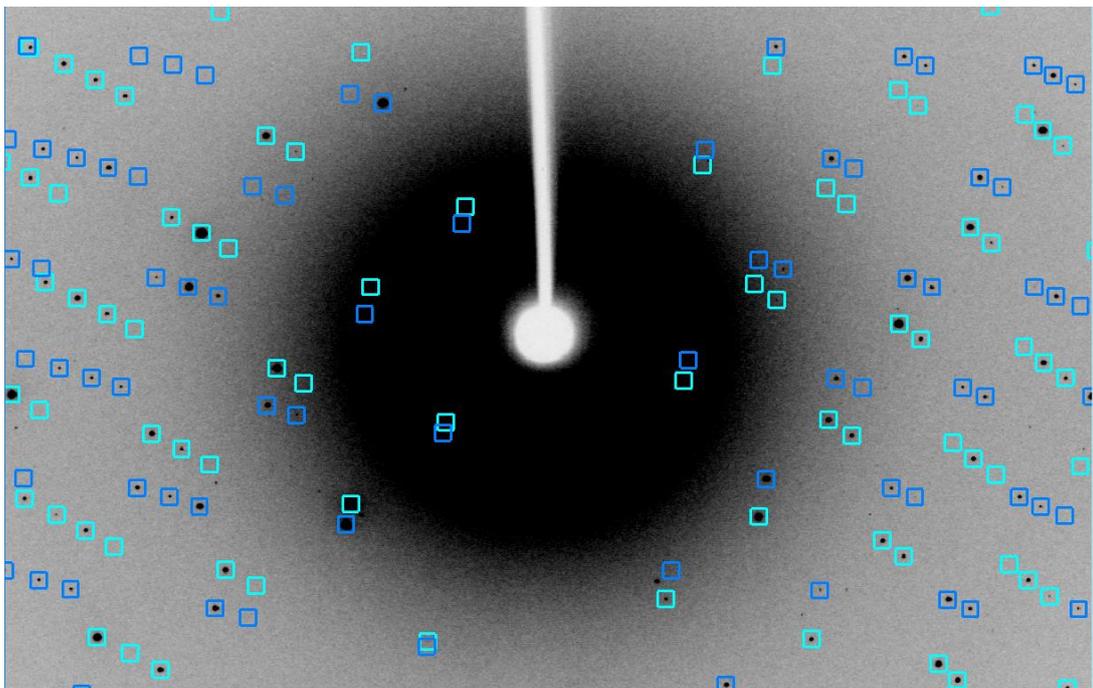


図 3.27 高温相(RT)の回折図形にマルチドメイン構造を仮定した指数付けの様子。水色、青色の四角はそれぞれ $UB_{(1)}$ ,  $UB_{(2)}$ より計算された回折斑点位置を示している。

### 第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

指数付けの結果、2つのドメイン構造にてほぼ全ての回折斑点にラウエ指数を割り当てられる事ができた。次にワイセンベルグ測定と組み合わせて精密化を行った後の各ドメイン構造のUB行列を示す。高温相のドメイン構造1、2のUB行列 $UB_{(1)}$ 、 $UB_{(2)}$ はそれぞれ表3-4の値を示した。

表 3-4 ドメイン構造1,2のUB行列の値

Matrix	Value
$UB_{(1)}$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.0545 & -0.1047 & -0.0410 \\ -0.0773 & 0.0780 & 0.0192 \\ 0.0031 & 0.1094 & -0.0529 \end{pmatrix}$
$UB_{(2)}$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.0258 & 0.1356 & -0.0391 \\ 0.0746 & 0.0863 & 0.0290 \\ 0.0521 & -0.0564 & -0.0498 \end{pmatrix}$

次にドメイン構造1と2の間の対称性を調査した。まず回転操作 $M_r[\vec{n}, \theta]$ を仮定した場合、単位ベクトル $\vec{n}$ と回転角 $\theta$ は表3-5に示す値が得られた。

表 3-5 ドメイン構造1,2間の回転操作行列 $M_r[\vec{n}, \theta]$ の値

Matrix / Parameter	Value
$M_r[\vec{n}, \theta] (= UB_{(2)} UB_{(1)}^{-1})$	$\begin{pmatrix} -0.041 & 0.399 & 0.916 \\ -0.953 & -0.291 & 0.084 \\ 0.300 & -0.870 & 0.392 \end{pmatrix}$
$\vec{n}$	$0.00001 \vec{a} + 0.00003 \vec{b} + 0.06937 \vec{c}$
$\theta [^\circ]$	118.04

表3-5の単位ベクトル $\vec{n}$ と回転角 $\theta$ を見ると、ほぼ $c$ 軸周りに約 $120^\circ$ 回転していることが分かる。これが擬3回回転ならドメイン構造は最大3個できるのが一般的である。ただし、この室温測定用の試料および本測定には用いなかった他の試料においても $c$ 軸回りに更に回転した3つめのドメイン構造は現れなかった。そのため、2つのドメイン構造を生じさせる、鏡映操作の可能性を調査した。鏡映操作では変換前後の関係が右手系と左手系である必要があるため、MonoclinicのLaue classの対称性を利用し、 $b$ 軸に垂直な鏡映対称性を用いてドメイン構造2のUB行列を左手系に変換した。なおドメイン構造2の $\vec{b}$ の単位ベクトルを $\vec{n}_{\vec{b}(2)}$ とし、それを法線とした鏡映操作の行列を $M_m[\vec{n}_{\vec{b}(2)}]$ と表している。法線(回転軸)の単位ベクトルを $\vec{n}$ とし、回転角を $\theta$ とした回映行列を $M_{rm}[\vec{n}, \theta]$ とした場合、左手系のドメイン構造2のUB行列とドメイン構造1のUB行列との関係は表3-6のように表せる。

表 3-6 ドメイン構造1,2間の回映操作行列 $M_{rm}[\vec{n}, \theta]$ の値

Matrix / Parameter	Value
$M_{rm}[\vec{n}, \theta] = (M_m[\vec{n}_{\vec{b}(2)}] UB_{(2)}) UB_{(1)}^{-1}$	$\begin{pmatrix} 0.938 & -0.330 & -0.106 \\ -0.330 & -0.781 & -0.567 \\ -0.107 & -0.566 & 0.817 \end{pmatrix}$
$\vec{n}$	$-9.066 \vec{a}^* + 3.022 \vec{b}^* + 0.001 \vec{c}^*$
$\theta [^\circ]$	0.02

回映操作における回転角 $\theta$ が非常に小さいため、法線 $\vec{n}$ で定義される面の鏡映操作とみなす事が可能である。 $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ の係数比を簡単な整数比に取り直すと、 $(\bar{3}10)$ となる。図3.28は鏡映面 $(\bar{3}10)$ とドメイン構造1,2における $Cu^{2+}$ のカゴメ格子配置関係を示した図である。 $(\bar{3}10)$ 面は $Cu^{2+}$ を1つおきに通る周

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

期性を持っている。そのため図 3.28 のようにドメイン構造の境界にてカゴメ格子の形状の崩れが最小限になるような配置が可能である。ただし  $c$  軸垂直方向から見るとカゴメ格子が折れ曲がっている事が分かる。

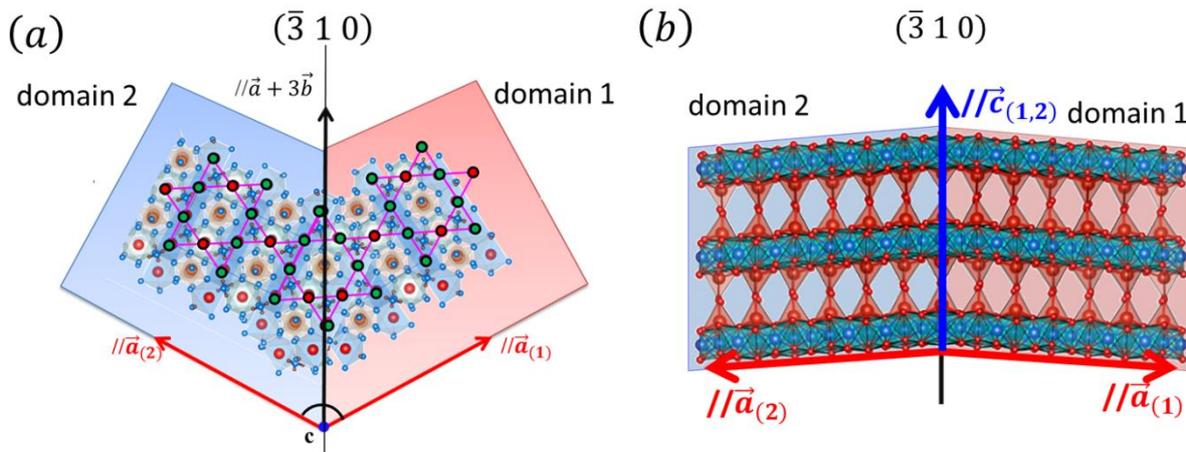


図 3.28 volborthite におけるドメイン構造 1, 2 の幾何学関係を表した図。(a)  $c$  軸方向から見た図。(b)  $c$  軸垂直方向から見た図。

次に低温相用試料(50 K)の室温における指数付けの結果を示す。

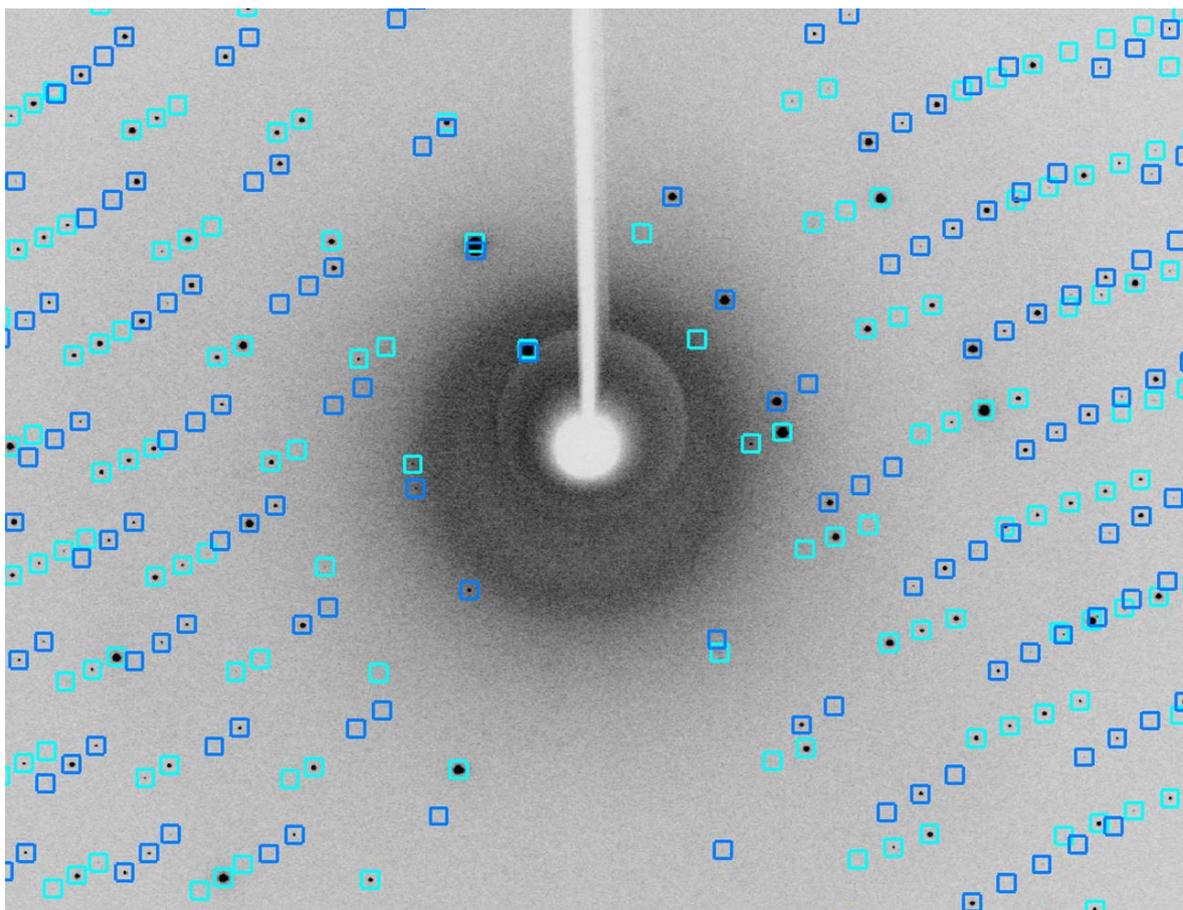


図 3.29 低温相用試料に室温での回折図形にマルチドメイン構造を仮定した指数付けの結果。水色、青色の四角はそれぞれ  $UB_{(1)}$ ,  $UB_{(2)}$  より計算された回折斑点位置を示している。

### 第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

指数付けの結果2つのドメイン構造で指数付けができた。高温相のドメイン構造と混同しないように、ドメイン構造番号を1', 2'とする。その後  $T = 260 \text{ K}$  まで  $1 \text{ K/min.}$  の速度で温度を下げていき、図 3.30 のグラフに示す各温度で、各指数の回折強度の温度依存性を調べた。

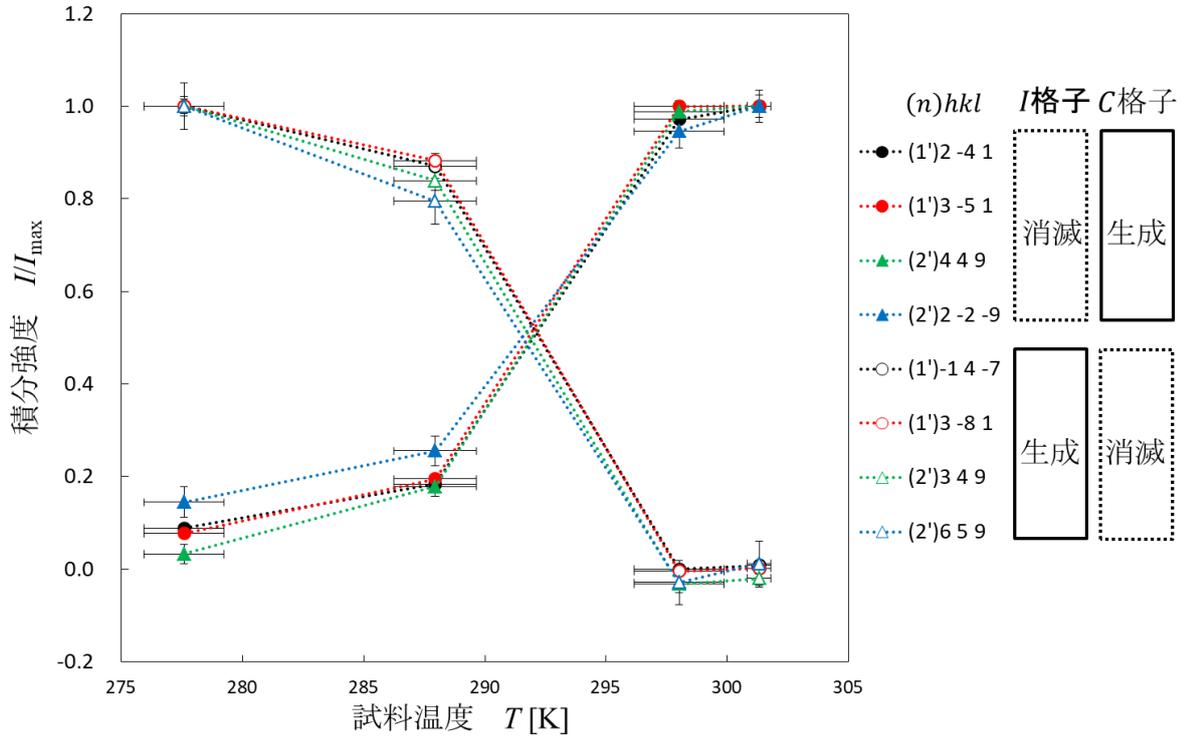


図 3.30 低温相測定用試料の回折強度の温度依存性。ドメイン構造 1', 2' でそれぞれ、C 格子と I 格子を区別するラウエ指数の回折強度 4 個を表示している。回折強度は、それぞれの指数の回折強度の最大値で規格化している。

C 格子の消滅則は  $hkl : h + k \neq 2n (n \in \mathbb{Z})$ 、I 格子の消滅則は  $hkl : h + k + l \neq 2n (n \in \mathbb{Z})$  である。図 3.30 でピックアップした各指数は I 格子の消滅則を満たすが C 格子の消滅則を満たさない指数 ( $hkl = 2\bar{4}1, 3\bar{5}1, 449, 2\bar{2}\bar{9}$ ) と、I 格子の消滅則を満たさないが C 格子の消滅則を満たす指数 ( $hkl = \bar{1}4\bar{7}, 3\bar{8}1, 349, 659$ ) である。結果として、低温測定用試料は Orbital Flip の報告にあった  $T = 290 \text{ K}$  付近でドメイン 1', 2' 共に C 格子から I 格子に構造相転移していることが確認できた。

その後、測定温度である  $T = 50 \text{ K}$  まで  $3 \text{ K/min.}$  の速度で下げた。その後実験条件に示す条件で低温相 ( $50 \text{ K}$ ) の測定を行った。

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

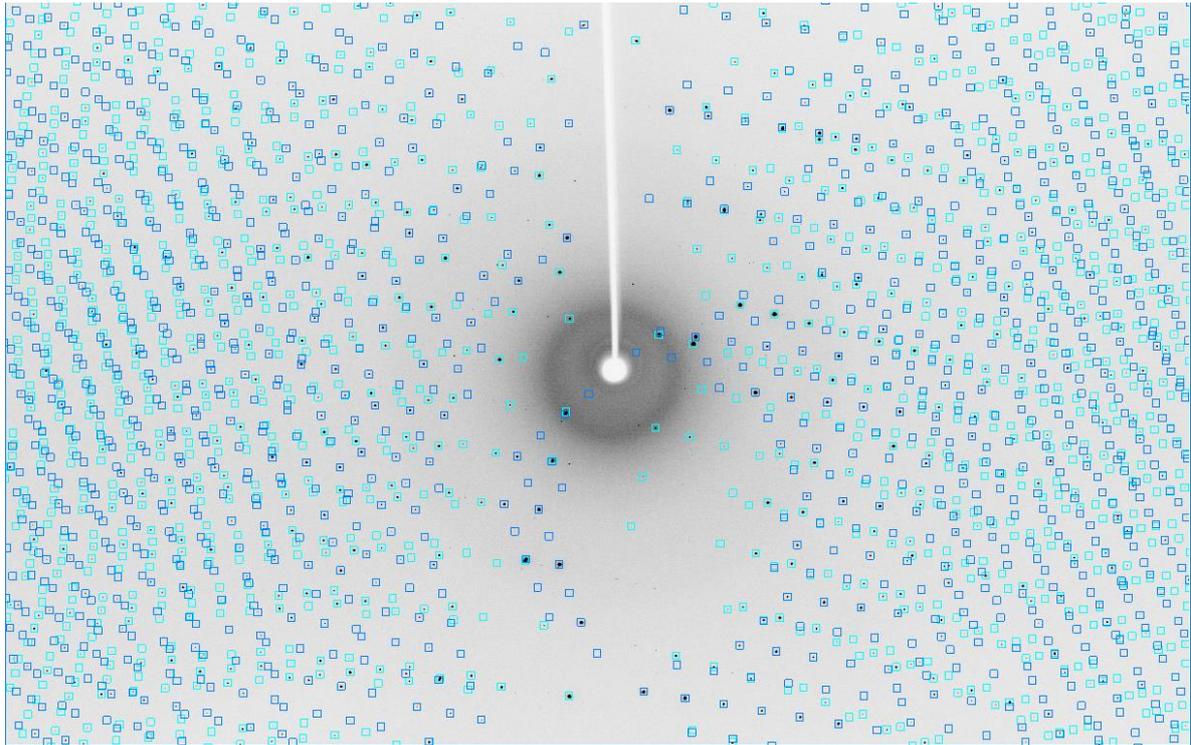


図 3.31 低温相測定用試料を低温相(50 K)にて2つのドメイン構造にて指数付けした図。水色、青色の四角はそれぞれ $UB_{(1')}$ ,  $UB_{(2')}$ より計算された回折斑点位置を示している。

表 3-7 に低温相用試料の低温相(50 K)における精密化後のドメイン構造1', 2'のUB行列 $UB_{(1')}$ ,  $UB_{(2')}$ の値を示す。

表 3-7 低温相(50 K)測定用試料におけるドメイン構造1', 2'のUB行列の値

Matrix	Value
$UB_{(1')}$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.0276 & -0.1161 & 0.0448 \\ 0.0646 & -0.1098 & -0.0195 \\ 0.0630 & 0.0617 & 0.0498 \end{pmatrix}$
$UB_{(2')}$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.0439 & 0.1356 & -0.0391 \\ -0.0835 & 0.0863 & 0.0290 \\ 0.0521 & -0.0564 & -0.0498 \end{pmatrix}$

この2つのUB行列から、高温相と同じように $\vec{n}$ と $\theta$ を求めると表 3-8 のような値となった。

表 3-8 低温相(50 K)測定用試料におけるドメイン構造1', 2'の幾何学関係変数値

Parameter	Value
$\vec{n}$	$-9.067\vec{a}^* + 3.022\vec{b}^* - 0.004\vec{c}^*$
$\theta$ [°]	0.0

以上より、低温相の試料も高温相の試料と同様に $(\bar{3}10)$ 面の鏡映操作で繋がれていることが分かった。

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

表 3-9 に、高温相と低温相における格子定数パラメータをのせる。

表 3-9 高温相(RT)、低温相(50 K)の格子定数パラメータ

	RT	50 K
$\lambda$ [Å]	0.3538(1)	0.3538(1)
Space Group	$C2/c$	$I2/a$
$a$ [Å]	10.6141(15)	10.648(11)
$b$ [Å]	5.8717(14)	5.837(11)
$c$ [Å]	14.422(5)	14.406(12)
$\beta$ [°]	95.017(13)	95.57(2)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	895.4(4)	891.0(16)
$d$ [Å]	>0.4	>0.4

3.12 ドメイン構造の比率決定

まずドメイン構造比を計算した。SORTAV で各々の反射の等価反射をマージ後、ドメイン構造間で等価反射の相関を調べる。その結果を図 3.32 に示す。

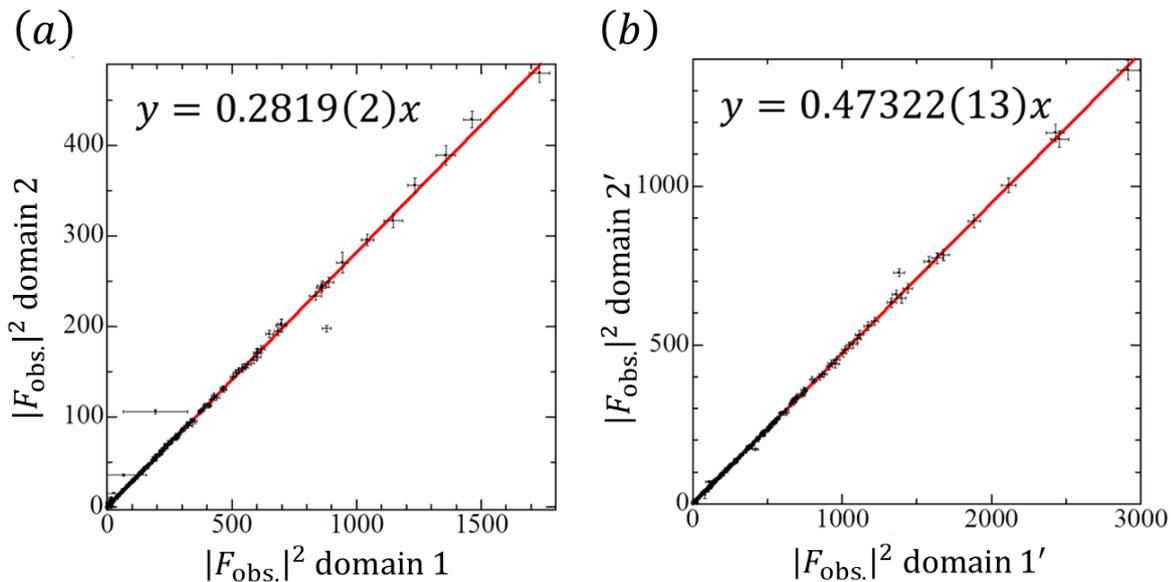


図 3.32 ドメイン構造比 $d_{\text{rate}(2)}$ ,  $d_{\text{rate}(2')}$ 。(a)高温相(RT)における domain 1 と domain 2 の等価反射における $|F_{\text{obs}}|^2$ の相関。(b) 低温相(50K)における domain 1' と domain 2' の等価反射における $|F_{\text{obs}}|^2$ の相関。

高温相において domain 1, 2 で共通に観測された等価反射は 7254 本あり、低温相において domain 1', 2' で共通に観測された等価反射は 7278 本あった。高温相におけるドメイン構造比率は domain 1 を 1 とすると図 3.32(a)のグラフの傾きから $d_{\text{rate}(2)} = 0.2819(2)$ であることが分かった。また低温相ではドメイン構造比率は domain 1' を 1 とすると、図 3.32(b)のグラフの傾きから $d_{\text{rate}(2')} = 0.47322(13)$ である事が分かった。このように、同バッチ内の結晶であってもドメイン比率が異なることが分かる。また高温相と低温相共に相関性が高い事から、適切にドメイン構造を同定できている事が窺える。ドメイン構造数や結晶方位を誤った場合はこのような線形的な相関関係は成立しないため、その場合は指数付けの段階からの見直しが必要である。

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

3.13 シングルドメイン構造を仮定した結晶構造解析

まず、マルチドメイン構造の解析との比較のためにシングルドメイン構造を仮定して結晶構造解析を行った。シングルドメイン構造を仮定している場合は、他のドメインの影響は無視して解析を行う。すなわち他のドメイン構造の回折斑点と隣接または重なっていても無視して従来の単結晶と同様に強度抽出及び構造解析を行う。表 3-10 に *SHELXL-2016* にて構造解析した結果の各評価値をのせる。

表 3-10 高温相(RT)におけるシングルドメイン構造を仮定した構造解析評価

	domain 1	domain 2
$R1_{4\sigma cut}^{a)}$	3.17%	7.89%
$R1_{all}^{a)}$	4.79%	12.74%
$wR2_{all}^{b)}$	8.32%	16.73%
$n_{4\sigma cut}$	5915	4817
$n_{all}$	7339	7340
$n_p$	79	79
$Gof_{4\sigma cut}^{c)}$	1.065	1.046
$Gof_{all}^{c)}$	1.065	1.046
Different Density		
Max / Min [ $e/\text{\AA}^3$ ]	+ 1.98 / - 1.48	+ 3.98 / - 2.45
$d$ [ $\text{\AA}$ ]	> 0.4	> 0.4

a)  $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ . b)  $wR2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$ .

c)  $Gof = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ .

※ $4\sigma cut$  は  $I > 4\sigma(I)$  を示す独立反射を利用した時の数値である。

$R1_{all}$  や  $wR2_{all}$  を見ても domain 2 に比べて domain 1 の方が値が小さく、評価が良いのが分かる。これはドメイン構造の比率が domain 1 の方が domain 2 より大きいためである。domain 1 では重なったまたは隣接した domain 2 の回折斑点の強度の影響が小さいのに対し、domain 2 ではその逆で大きくなる。次に、解析精度の差が具体的に分かるように、そのそれぞれの解析における差フーリエ合成の図を示す。

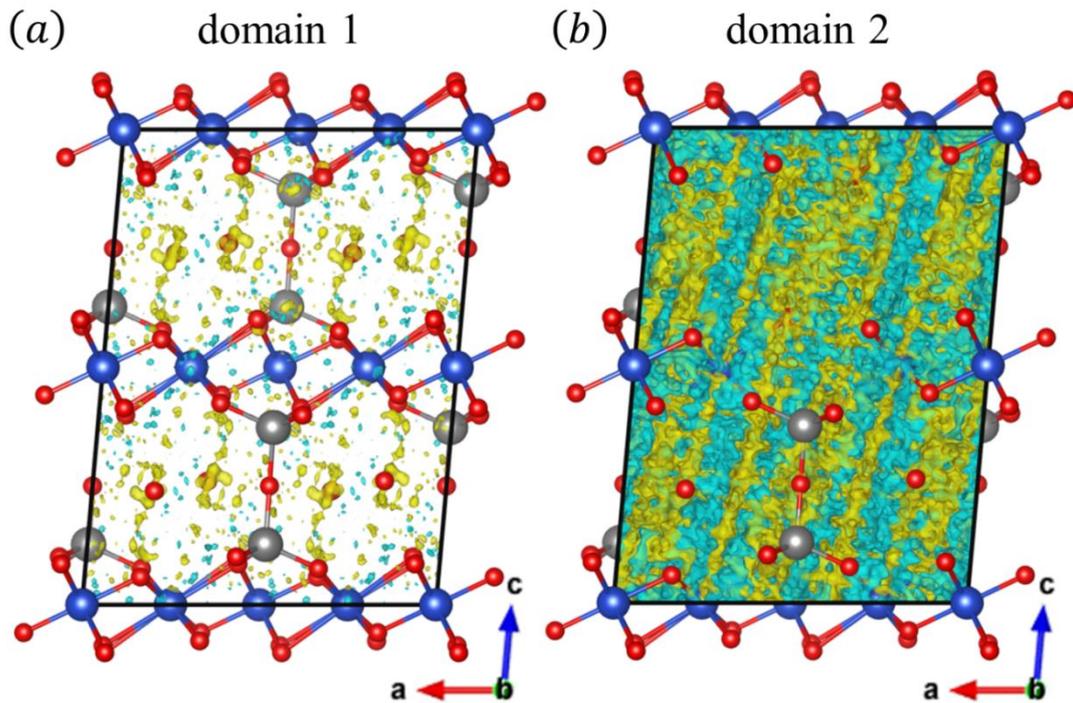


図 3.33 高温相(RT)において、シングルドメイン構造を仮定して構造解析した際の差フーリエ合成図。(a)domain 1 のみで構成されていると仮定し、domain 2 の存在を無視した解析における差フーリエ合成図。(b)domain 2 のみで構成されていると仮定し、domain 1 の存在を無視した解析における差フーリエ合成図。電子密度図は共に $\pm 1.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ で描かれており、黄色が $+1.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 、水色が $-1.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ の分布をそれぞれ表している。

図 3.33 の差フーリエ合成の図をみても domain 1 の方が domain 2 よりノイズが小さい事が分かる。ただしそれでも原子も何もない所に残差であるノイズが多数見えることから、ドメイン構造比率が大きくても、無視できないことが分かる。次に、高温相と同様に低温相においてもシングルドメイン構造を仮定して構造解析を行った。*SHELXL-2016* による評価値は表 3-11 のようになった。

表 3-11 低温(50K)におけるシングルドメイン構造を仮定した構造解析評価

	domain 1'	domain 2'
$R1_{4\sigma\text{cut}}$	2.43%	4.47%
$R1_{\text{all}}$	2.80%	5.11%
$wR2_{\text{all}}$	8.38%	16.87%
$n_{4\sigma\text{cut}}$	6519	6312
$n_{\text{all}}$	7222	7220
$n_p$	76	76
$Gof_{4\sigma\text{cut}}$	1.288	1.219
$Gof_{\text{all}}$	1.288	1.219
Different Density Max / Min [ $\text{e}/\text{\AA}^3$ ]	+ 2.53 / - 2.29	+ 8.46 / - 3.24
$d$ [ $\text{\AA}$ ]	> 0.4	> 0.4

低温相(50 K)の解析においても、高温相の時と同じくドメイン構造比率の大きなドメイン構造の方が解析精度が良いことが分かる。また同様に差フーリエ合成の結果を図 3.34 に示す。

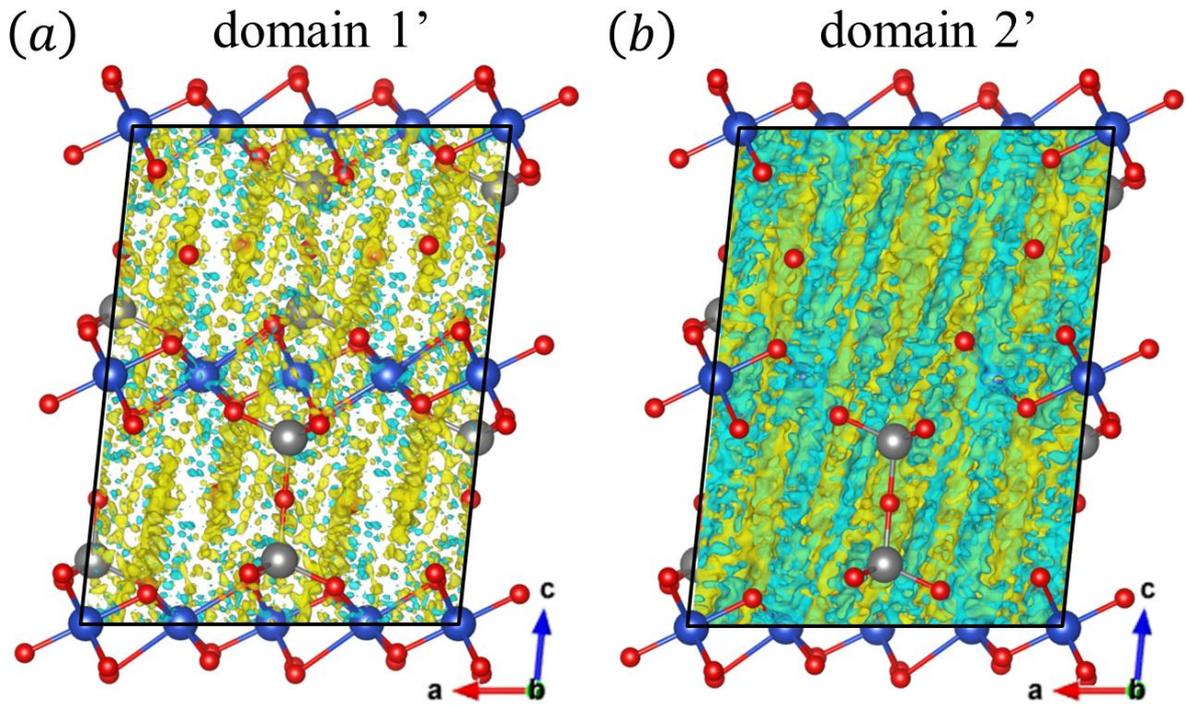


図 3.34 低温相(50K)において、シングルドメイン構造を仮定して構造解析した際の差フーリエ合成図。(a)domain 1'のみで構成されていると仮定し、domain 2'の存在を無視した解析における差フーリエ合成図。(b)domain 2'のみで構成されていると仮定し、domain 1'の存在を無視した解析における差フーリエ合成図。電子密度図は共に $\pm 1.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ で描かれており、黄色が $+1.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 、水色が $-1.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ の分布をそれぞれ表している。

図 3.34 から、domain 1'の方が domain 2'より残差が小さいのが分かるが、ここで注目したいのは、高温相の時の domain 1 の解析と比べ、domain 1'の残差が多く表れている事である。これは高温相のドメイン比率が  $1.0 : 0.2819(2)$ であったのに対し低温相のドメイン比率が  $1 : 0.47322(13)$ というように、無視したドメイン比率が相対的に大きい事であるからだと考えられる。これらの事から、他方のドメイン構造を適切に処理する必要性がある事が分かる。

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

3.14 マルチドメイン構造に対応した結晶構造解析

次にこの高温相・低温相において、求めたドメイン比率を用いて、マルチドメイン構造を考慮した構造解析を行った。その結果を表 3-12 に示す。

表 3-12 マルチドメイン構造を考慮した構造解析評価

	RT	50 K
$R1_{4\sigma cut}$	2.95%	1.50%
$R1_{all}$	4.41%	1.77%
$wR2_{all}$	7.39%	3.94%
$n_{4\sigma cut}$	5911	6699
$n_{all}$	7342	7314
$n_p$	79	76
$Gof_{4\sigma cut}$	0.867	0.995
$Gof_{all}$	0.867	0.995
Different Density Max / Min [ $e/\text{\AA}^3$ ]	+ 1.33 / - 1.24	+ 1.98 / - 2.51
$d$ [ $\text{\AA}$ ]	> 0.4	> 0.4

$R1_{all}, wR2_{all}$ 共にシングルドメイン構造の domain 1, 1'の際より値が良いことが分かる。また改善の様子は図 3.35 に示す差フーリエ合成の結果を見ると良く分かる。

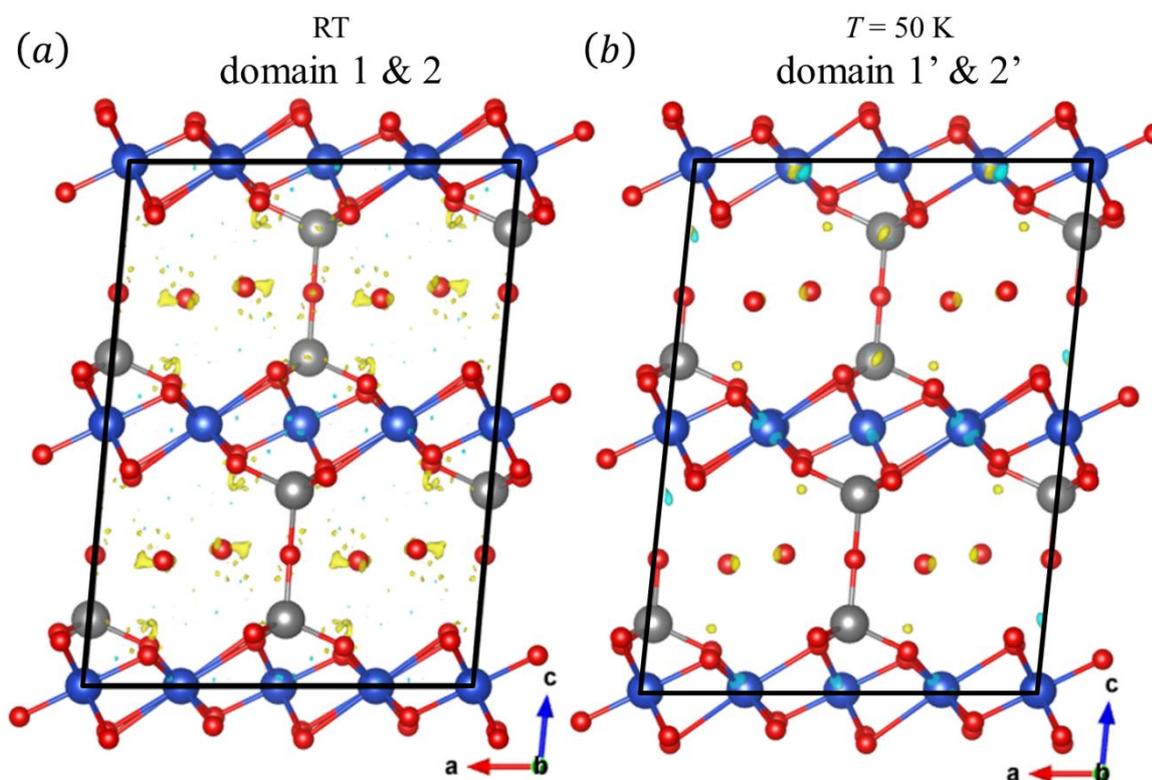


図 3.35 マルチドメインを考慮して構造解析した際の差フーリエ合成図。(a)高温相(RT)にて domain 1 と domain 2 の両方を考慮した解析における差フーリエ合成図。(b)低温相(50K)に domain 1' と domain 2' の両方を考慮した解析における差フーリエ合成図。電子密度図は共に $\pm 1.0 e/\text{\AA}^3$ で描かれており、黄色が $+1.0 e/\text{\AA}^3$ 、水色が $-1.0 e/\text{\AA}^3$ の分布をそれぞれ表している。

### 第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

図 3.35 を見ると、図 3.33 や図 3.34 で見られた残差のほとんどが無くなっている事が見て取れる。次にこの差フーリエ合成によって得られた Q ピークを初期値とし、OH 基の H と H<sub>2</sub>O の H の位置決定を行った。ただし H<sub>2</sub>O 分子内の結合長を 0.957 Å、結合角 104.5° の制約をかけている。解析の結果得られた構造を図 3.36 に示す。

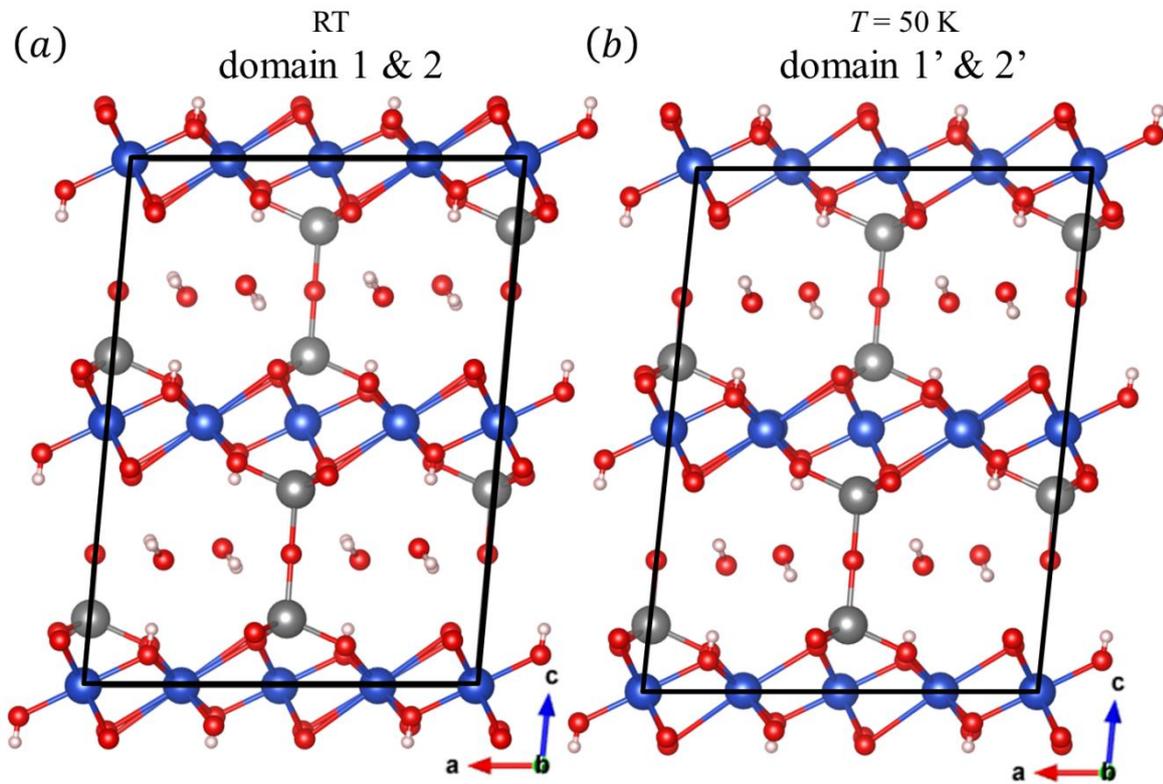


図 3.36 水素位置も考慮した構造解析結果を *b* 軸方向から見た図。(a)高温相(RT)の構造。(b)低温相(50 K)の構造。

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

まず、高温相の構造パラメータを表 3-13 に示す。

表 3-13① 高温相(RT)の結晶構造パラメータ (Site symmetry & Coordinates)。空間群は $C2/c$  (No. 15, unique axis  $b$ , cell choice 1)である。

LABEL	Site symmetry	$x$	$y$	$z$
Cu1	$\bar{1}$	0	0	0
Cu21	$\bar{1}$	1/4	1/4	0
Cu22	$\bar{1}$	1/4	1/4	1/2
V1	1	0.49661(2)	-0.02361(2)	0.12692(2)
O1	2	0	0.4524(2)	1/4
O2	1	0.84227(5)	-0.00102(7)	0.05844(3)
O31	1	0.06972(5)	0.24336(9)	0.08591(4)
O32	1	0.07614(6)	0.29244(10)	0.60093(5)
O4	1	0.65874(5)	-0.00510(8)	0.42392(4)
O5	1	0.82329(17)	-0.0164(2)	0.23910(8)
H1	1	0.8575(7)	0.1199(3)	0.2676(5)
H2	1	0.8630(6)	-0.1369(4)	0.2755(4)
H3	1	0.8388(19)	-0.003(2)	0.1072(14)

表 3-13② 高温相(RT)の結晶構造パラメータ ( $U_{\text{iso}}, U_{\text{anis}}$  [ $\text{\AA}^2$ ])。なお H の温度因子は結合した O の 1.2 倍になるように束縛をかけている。

Lable	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Cu1	0.00730(3)	0.00832(3)	0.01154(4)	-0.00253(3)	0.00152(3)	-0.00081(2)
Cu21	0.00858(3)	0.00586(3)	0.01155(4)	-0.00020(2)	-0.00155(3)	-0.00077(2)
Cu22	0.00966(4)	0.00594(3)	0.01260(4)	0.00057(3)	-0.00284(3)	-0.00066(2)
V1	0.00789(3)	0.00765(3)	0.00583(3)	-0.00035(2)	0.00000(2)	-0.00010(2)
O1	0.0228(4)	0.0263(4)	0.0062(2)	0	0.0010(2)	0
O2	0.00860(13)	0.00702(12)	0.00923(12)	-0.00015(9)	0.00001(10)	-0.00019(9)
O31	0.01188(16)	0.01044(15)	0.01376(19)	-0.00339(12)	0.00047(14)	0.00061(12)
O32	0.01408(18)	0.01081(15)	0.0154(2)	-0.00161(13)	0.00078(15)	0.00251(13)
O4	0.00991(14)	0.00951(14)	0.01227(15)	0.00077(11)	-0.00183(12)	0.00013(10)
O5	0.0588(9)	0.0588(9)	0.0138(3)	0.0026(4)	-0.0007(4)	-0.0006(5)
Label	$U_{\text{iso}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]					
H1	0.053					
H2	0.053					
H3	0.01					

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

次に、低温相の構造パラメータを表 3-14 に示す。

表 3-14① 低温相(50 K) の結晶構造パラメータ (Site symmetry & Coordinates)。空間群は  $I2/a$  (No. 15, unique axis  $b$ , cell choice 3)である。

Label	Site Symmetry	$x$	$y$	$z$
Cu1	$\bar{1}$	1/4	1/4	1/4
Cu2	1	-0.00362(2)	0.49463(2)	0.25165(2)
V1	1	0.24684(2)	0.72608(2)	0.37680(2)
O1	1	1/4	0.70160(7)	1/2
O2	1	0.09370(2)	0.24718(4)	0.30919(2)
O4	1	0.09150(2)	0.74399(4)	0.32468(2)
O31	1	0.32571(2)	-0.04173(4)	0.35118(2)
O32	1	0.32088(2)	0.49110(4)	0.33675(2)
O5	1	0.42918(4)	0.23479(8)	0.50982(3)
H1	1	0.4065(9)	0.3660(3)	0.4720(3)
H2	1	0.4050(8)	0.1067(3)	0.4706(3)
H3	1	0.0884(13)	0.2441(15)	0.3546(9)

表 3-19 表 3-14② 低温相(50 K) の結晶構造パラメータ (Site symmetry & Coordinates)。なお水素原子の温度因子は結合した酸素原子の 1.2 倍になるように束縛をかけている。

Lable	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Cu1	0.00207(1)	0.00216(1)	0.00291(2)	-0.00051(1)	0.00032(1)	-0.00024(1)
Cu2	0.00256(1)	0.00160(1)	0.00320(1)	-0.00013(1)	-0.00061(1)	0.00022(1)
V1	0.00229(1)	0.00228(1)	0.00195(1)	-0.00002(1)	0.00000(1)	0.00004(1)
O1	0.00769(10)	0.00763(10)	0.00258(8)	0	0.00036(7)	0
O2	0.00340(6)	0.00315(5)	0.00353(6)	-0.00007(4)	0.00004(4)	0.00006(4)
O4	0.00354(5)	0.00358(5)	0.00474(6)	-0.00002(4)	-0.00086(4)	0.00007(4)
O31	0.00535(6)	0.00431(6)	0.00644(6)	0.00095(5)	0.00031(4)	-0.00085(5)
O32	0.00453(6)	0.00423(6)	0.00534(6)	-0.00144(4)	0.00050(5)	0.00011(4)
O5	0.01239(11)	0.02474(17)	0.00536(8)	0.00081(9)	-0.00001(8)	0.00023(10)

Label	$U_{\text{iso}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
H1	0.017
H2	0.017
H3	0.004

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

3.15 結晶場計算による電子軌道解析

得られた結晶構造を元に Cu1 周りの結晶場を計算し推定される電子軌道を見積った。Cu1 サイトの量子化軸は図 3.37 のように設定した。

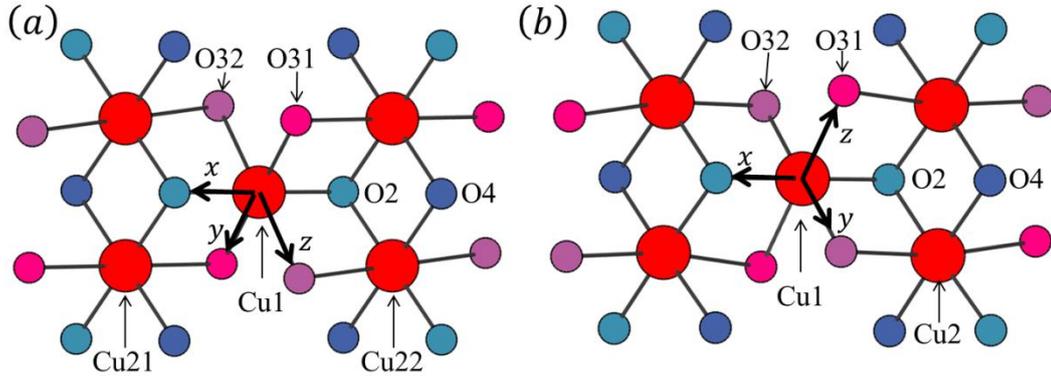


図 3.37 Cu1 サイトの量子化軸の設定。(a)高温相(b)低温相の場合。

まず、Cu1 サイトにおける Cu-O 間距離は表 3-15 のようになっている。

表 3-15 高温相(RT)、低温相(50 K)における Cu1 サイトの配位子 O との結合長。単位は何れも Å

	RT		50 K
Cu1-O2	1.9391(7)	Cu1-O2	1.9422(2)
Cu1-O31	1.9910(7)	Cu1-O31	2.3336(19)
Cu1-O32	2.3483(8)	Cu1-O32	1.9821(16)

この事から定性的には高温相では結合長の短い O2,O31 方向、低温相では O2,O32 方向を向く  $d_{x^2-y^2}$  である事が予想される。波動関数においてエネルギーに縮退がある場合、外場を加えた後の波動関数は近似的に元々縮退していた波動関数の線形結合にて表現できる。Jahn-Teller 歪みが起きている場合  $e_g$  軌道の波動関数は  $|3z^2 - r^2\rangle$  と  $|x^2 - y^2\rangle$  の 2 つの軌道の波動関数の線形結合で表現できる。

$$|e_g\rangle = C_1|3z^2 - r^2\rangle + C_2|x^2 - y^2\rangle \quad (3-15)$$

この場合は 2 次の正方行列として摂動の式を組み立てられる。

$$\begin{pmatrix} \langle 3z^2 - r^2 | V(\vec{r}) | 3z^2 - r^2 \rangle & \langle 3z^2 - r^2 | V(\vec{r}) | x^2 - y^2 \rangle \\ \langle x^2 - y^2 | V(\vec{r}) | 3z^2 - r^2 \rangle & \langle x^2 - y^2 | V(\vec{r}) | x^2 - y^2 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} \quad (3-16)$$

係数およびエネルギー値はこれらの行列の固有値、固有ベクトル問題を解くことを意味し、行列要素を具体的に数値計算によって求め、目的のエネルギー値（固有値）の固有ベクトルを計算することで係数を知る事ができる。よって、高温相・低温相における Cu1 周りのクーロンポテンシャルを計算して、 $e_g$  軌道の混成比率の計算を行った。結晶場としては高温相・低温相それぞれ Cu1 から半径 14 Å 球内に位置する Cu1 周りからのクーロンポテンシャルを考えた。求めた値を表 3-16 に示す。

表 3-16 高温相(RT)と低温相(50 K)の結晶構造を用いて求めた  $e_g$  軌道の線形係数  $C_1, C_2$

	RT	50K
$C_1$	0.0002	1.0000
$C_2$	0.0030	1.0000

### 第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

計算の結果、最上位の準位を構成する軌道はほぼすべて $d_{x^2-y^2}$ であると分かる。また $d_{3z^2-r^2}$ の寄与については1%未満しか含まれていない事が分かる。

#### 3.16 多極子展開による電子軌道解析

最後に JANA2006<sup>[38]</sup>を用いて多極子パラメータの精密化を行った。構造データおよび強度データは SHELXL-2016 で用いた res ファイルおよび hkl ファイルから引き継いだ。Cu 上の量子化軸については図 3.38 のように設定した。

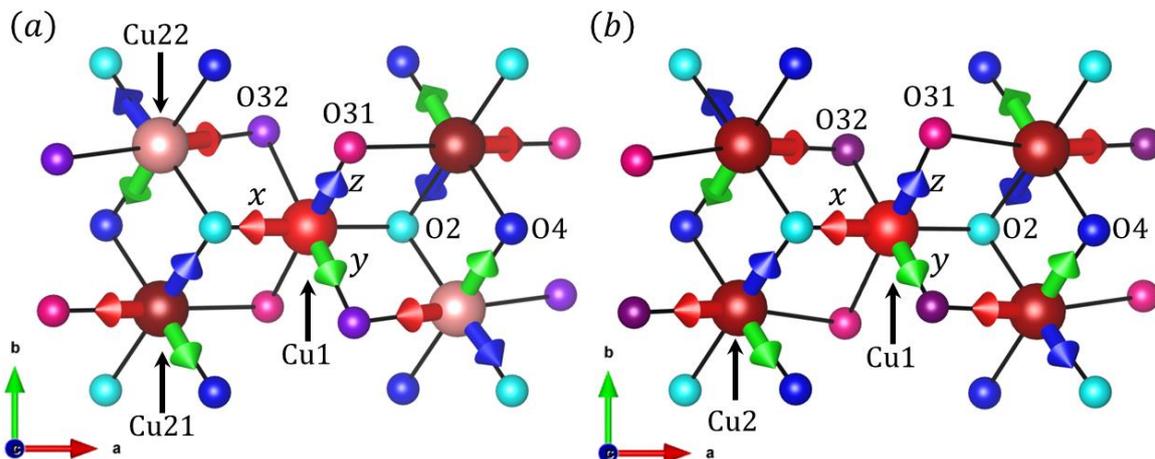


図 3.38 多極子展開における Cu 上の量子化軸の設定。太い赤、緑、青のベクトルがそれぞれ  $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸である。(a)は高温相、(b)は低温相の量子化軸をそれぞれ表している。

図 3.38 に示すように、量子化軸はラベルおよび矢印で示した Cu1, Cu21, Cu22, Cu2 がそれぞれ右手系になるように定義している。また(a)高温相と(b)低温相で多極子のパラメータ  $P_{lm}$  の対応が取れるように量子化軸をこの定義をそろえた。なお Cu 以外の原子については、(JANA2006 のデフォルト値である)  $a$  軸方向に  $x$  軸、 $ab$  面上に  $y$  軸が来るように設定した。

Cu の価電子の影響は  $d$  値に換算して  $d \geq 0.8 \text{ \AA}$  の  $2\theta$  低角領域に強く表れる。そのため、まず  $d \leq 0.8 \text{ \AA}$  の  $2\theta$  高角データを用いて Cu, V, O の原子位置  $x, y, z$  および異方性温度因子  $U_{ij}$  のパラメータの精密化を行い、値が収束した後、 $d \geq 0.8 \text{ \AA}$  の  $2\theta$  低角データを用いて価電子に関するパラメータの精密化を行う。価電子に関するパラメータには  $\kappa, \kappa', P_{lm}$  があるが、まず、価電子の球状分布の広がりに関する  $\kappa$  の精密化を行い、次に  $\kappa$  を固定して変形項に関する  $\kappa', P_{lm}$  の精密化を行い、この工程を各パラメータが収束するまで繰り返した。なお  $P_{lm}$  は Cu, V, O の全てにおいて  $l \leq 4$  までを用いた。ただし、V, O の  $\kappa'$  は 1 に固定した。その後、 $d$  値による制約を無くし、 $x, y, z, U_{ij}, \kappa, \kappa', P_{lm}$  の精密化を行った。

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

表 3-17 高温相(RT)と低温相(50K)の多極子解析による解析評価値一覧。

	RT	50 K
$R_{3\sigma cut}$	2.46	1.14
$wR_{3\sigma cut}$	2.71	1.42
$R_{all}$	4.25	1.45
$wR_{all}$	3.04	1.48
$n_{3\sigma cut}$	5457	6540
$n_{all}$	7342	7314
$n_p$	295	287
$Gof_{3\sigma cut}$	0.96	0.92
$Gof_{all}$	1.00	0.91
Different Density Max / Min [ $e/\text{\AA}^3$ ]	+ 0.7 / - 0.69	+ 0.61 / - 0.46
$d$ [ $\text{\AA}$ ]	> 0.4	> 0.4

なお $\#_{3\sigma cut}$ の表記の物は $I/\sigma(I) \geq 3.0$ の反射のみを用いた値であり、 $\#_{all}$ の表記の物は全ての反射を用いたものである。次に高温相における各原子の $\kappa, \kappa', P_{lm}$ の収束後の結果を表 3-18 に表示する。

表 3-18① 室温 (RT) での各原子の $\kappa, \kappa', P_{10}, P_{11+}, P_{11-}$ の値

Label	$\kappa$	$\kappa'$	$P_{10}$	$P_{11+}$	$P_{11-}$
Cu1	1.031(7)	1.01(6)	0	0	0
Cu21	1.031(7)	1.09(9)	0	0	0
Cu22	1.036(7)	1.06(7)	0	0	0
V1	0.996(4)	1	0.06(2)	-0.02(2)	0.04(2)
O1	0.851(8)	1	0	0	0.14(5)
O2	0.908(4)	1	-0.09(4)	-0.05(4)	-0.01(2)
O31	0.896(5)	1	0.07(5)	-0.04(4)	0.09(3)
O32	0.902(5)	1	0.03(4)	-0.06(4)	0.12(4)
O4	0.891(6)	1	-0.13(5)	-0.14(5)	-0.03(3)
O5	0.92(2)	1	0.08(6)	-0.03(8)	0.00(7)

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

表 3-18② 室温 (RT) での各原子の $P_{2m}$ の値

Label	$P_{20}$	$P_{21+}$	$P_{21-}$	$P_{22+}$	$P_{22-}$
Cu1	0.00(3)	-0.02(3)	0.11(3)	-0.17(3)	-0.05(3)
Cu21	-0.05(3)	0.04(3)	0.03(3)	0.02(3)	-0.02(3)
Cu22	0.00(3)	0.04(3)	0.03(3)	-0.02(3)	0.03(3)
V1	-0.01(3)	0.04(3)	-0.02(2)	0.00(3)	0.05(2)
O1	0.29(8)	0.04(9)	0	-0.01(8)	0
O2	-0.01(6)	0.12(6)	-0.08(4)	-0.14(6)	0.02(3)
O31	-0.09(6)	0.09(6)	0.02(5)	-0.06(6)	-0.13(4)
O32	-0.08(6)	0.13(6)	0.10(5)	-0.06(6)	-0.06(5)
O4	-0.08(6)	0.25(6)	0.04(4)	0.07(6)	0.05(3)
O5	0.23(8)	-0.07(8)	0.00(6)	0.12(9)	-0.05(6)

表 3-18③ 室温 (RT) での各原子の $P_{3m}$ の値

Label	$P_{30}$	$P_{31+}$	$P_{31-}$	$P_{32+}$	$P_{32-}$	$P_{33+}$	$P_{33-}$
Cu1	0	0	0	0	0	0	0
Cu21	0	0	0	0	0	0	0
Cu22	0	0	0	0	0	0	0
V1	-0.06(3)	0.04(3)	-0.06(3)	-0.01(3)	0.00(3)	0.03(3)	0.02(3)
O1	0	0	0.17(11)	0	-0.03(9)	0	0.10(9)
O2	0.19(7)	0.11(8)	-0.02(5)	0.15(8)	-0.07(5)	0.05(8)	-0.05(4)
O31	0.05(8)	0.05(8)	0.03(6)	0.01(7)	-0.04(7)	-0.03(7)	-0.04(6)
O32	0.09(8)	-0.14(8)	0.06(7)	0.07(7)	0.09(7)	-0.10(6)	0.03(7)
O4	-0.10(8)	0.04(9)	0.02(5)	-0.09(8)	-0.06(5)	-0.04(8)	-0.03(4)
O5	0.21(10)	-0.22(10)	0.03(7)	-0.09(12)	-0.04(7)	0.50(12)	0.00(5)

表 3-18④ 室温 (RT) での各原子の $P_{4m}$ の値

Label	$P_{40}$	$P_{41+}$	$P_{41-}$	$P_{42+}$	$P_{42-}$	$P_{43+}$	$P_{43-}$	$P_{44+}$	$P_{44-}$
Cu1	-0.15(3)	-0.03(2)	0.01(2)	0.12(2)	0.04(2)	-0.02(2)	0.00(2)	-0.08(2)	0.03(2)
Cu21	-0.16(2)	0.04(2)	0.01(2)	-0.06(2)	0.02(2)	-0.02(2)	0.02(2)	-0.05(2)	0.00(2)
Cu22	-0.18(3)	-0.03(2)	-0.01(2)	-0.07(3)	0.00(2)	0.00(3)	0.01(3)	-0.09(2)	0.00(2)
V1	-0.03(5)	0.08(5)	0.03(3)	-0.03(4)	-0.02(4)	0.00(4)	0.02(3)	-0.05(4)	0.00(3)
O1	-0.3(2)	0.10(14)	0	-0.18(14)	0	-0.16(12)	0	-0.05(11)	0
O2	0.11(11)	-0.01(10)	0.04(7)	-0.14(10)	0.05(6)	-0.15(9)	0.00(5)	-0.11(9)	0.00(5)
O31	-0.06(10)	-0.15(10)	0.06(8)	-0.11(10)	-0.03(8)	-0.19(8)	-0.06(8)	-0.09(9)	0.01(7)
O32	-0.07(10)	-0.16(10)	-0.03(8)	0.02(10)	0.06(8)	-0.25(9)	-0.06(9)	-0.04(9)	0.06(8)
O4	-0.06(10)	-0.13(10)	0.06(6)	-0.09(11)	-0.02(7)	-0.28(10)	-0.05(6)	-0.09(10)	-0.02(6)
O5	-0.12(12)	0.03(11)	0.11(8)	0.07(12)	-0.10(8)	0.25(14)	0.02(8)	-0.01(13)	-0.04(9)

第3章 マルチドメイン構造を持つ単結晶の精密構造解析

次に低温相における各原子の $\kappa, \kappa', P_{lm}$ の収束後の結果を表 3-19 に表示する。

表 3-19① 低温相 (50 K) での各原子の $\kappa, \kappa', P_{10}, P_{11+}, P_{11-}$ の値

Label	$\kappa$	$\kappa'$	$P_{10}$	$P_{11+}$	$P_{11-}$
Cu1	1.032(3)	1.08(3)	0	0	0
Cu2	1.034(3)	1.11(2)	-0.017(8)	-0.036(8)	0.012(8)
V1	0.997(2)	1	0.039(11)	-0.007(11)	0.134(9)
O1	0.900(4)	1	0.08(3)	0	0
O2	0.938(3)	1	-0.11(3)	-0.03(3)	0.013(12)
O31	0.918(3)	1	-0.10(2)	-0.06(2)	0.00(2)
O32	0.913(3)	1	0.05(2)	-0.03(2)	0.19(2)
O4	0.927(3)	1	0.04(3)	0.12(3)	0.012(11)
O5	0.932(5)	1	-0.06(3)	0.11(3)	-0.01(2)

表 3-19② 低温相 (50 K) での各原子の $P_{2m}$ の値

Label	$P_{20}$	$P_{21+}$	$P_{21-}$	$P_{22+}$	$P_{22-}$
Cu1	0.084(11)	0.010(11)	0.089(12)	0.055(12)	0.006(11)
Cu2	-0.099(9)	0.057(9)	0.072(10)	0.128(10)	0.023(9)
V1	0.04(2)	-0.05(2)	-0.001(11)	0.025(15)	0.029(12)
O1	0.40(5)	0	0	0.12(4)	0.02(5)
O2	-0.10(4)	0.12(4)	0.003(14)	-0.01(4)	-0.01(2)
O31	-0.01(3)	0.07(4)	-0.16(3)	-0.06(3)	0.13(3)
O32	-0.06(3)	0.06(4)	0.15(3)	0.00(3)	-0.10(3)
O4	-0.08(4)	0.26(4)	0.00(2)	0.14(4)	-0.02(2)
O5	0.10(4)	-0.03(4)	0.01(2)	0.10(4)	0.03(2)

表 3-19③ 低温相 (50 K) での各原子の $P_{3m}$ の値

Label	$P_{30}$	$P_{31+}$	$P_{31-}$	$P_{32+}$	$P_{32-}$	$P_{33+}$	$P_{33-}$
Cu1	0	0	0	0	0	0	0
Cu2	0.003(5)	-0.008(4)	-0.001(4)	-0.018(5)	0.005(5)	0.005(4)	-0.002(4)
V1	-0.09(2)	0.02(2)	0.014(14)	0.01(2)	-0.004(14)	0.08(2)	-0.006(14)
O1	0.30(5)	0	0	0.22(5)	-0.07(5)	0	0
O2	0.25(5)	0.09(5)	0.00(3)	0.02(5)	-0.04(2)	0.19(5)	0.01(2)
O31	0.15(4)	0.06(4)	0.05(4)	-0.05(4)	0.01(4)	-0.02(4)	0.04(4)
O32	0.13(5)	0.06(5)	-0.07(3)	-0.11(4)	-0.02(4)	0.06(4)	-0.01(3)
O4	0.14(6)	0.10(6)	-0.03(2)	0.11(6)	-0.01(2)	0.08(5)	0.03(2)
O5	-0.02(5)	-0.16(5)	0.03(2)	-0.06(6)	0.05(2)	-0.18(5)	0.01(2)

表 3-19④ 低温相 (50 K) での各原子の $P_{4m}$ の値

Label	$P_{40}$	$P_{41+}$	$P_{41-}$	$P_{42+}$	$P_{42-}$	$P_{43+}$	$P_{43-}$	$P_{44+}$	$P_{44-}$
Cu1	-0.073(10)	0.020(9)	-0.005(8)	0.019(9)	-0.001(9)	0.000(9)	0.004(9)	-0.182(9)	-0.015(8)
Cu2	-0.177(8)	0.042(6)	0.034(6)	-0.080(7)	-0.038(6)	0.029(6)	0.032(7)	-0.061(6)	-0.003(6)
V1	0.02(2)	-0.04(3)	0.01(2)	0.07(2)	-0.02(2)	0.06(2)	-0.01(2)	0.00(2)	0.01(2)
O1	-0.11(9)	0	0	-0.09(8)	0.13(9)	0	0	-0.12(5)	-0.04(6)
O2	0.12(7)	-0.03(6)	0.00(3)	0.02(6)	-0.03(3)	-0.24(6)	0.02(3)	0.08(6)	0.02(3)
O31	-0.26(6)	-0.04(5)	-0.05(5)	-0.08(6)	0.05(5)	-0.25(5)	-0.07(5)	0.05(5)	0.02(5)
O32	-0.07(5)	0.00(5)	0.03(4)	-0.09(6)	-0.06(4)	-0.16(5)	-0.07(5)	0.10(5)	0.04(4)
O4	-0.06(7)	-0.06(6)	0.04(3)	0.02(7)	0.06(3)	-0.39(6)	-0.01(3)	0.16(6)	0.00(3)
O5	-0.06(7)	-0.01(6)	-0.09(4)	-0.05(6)	-0.06(3)	0.24(7)	0.05(3)	-0.17(6)	0.00(3)

ここで、図 3.39 に Cu の価電子の球状分布からの変形項の電子密度分布を表示する。

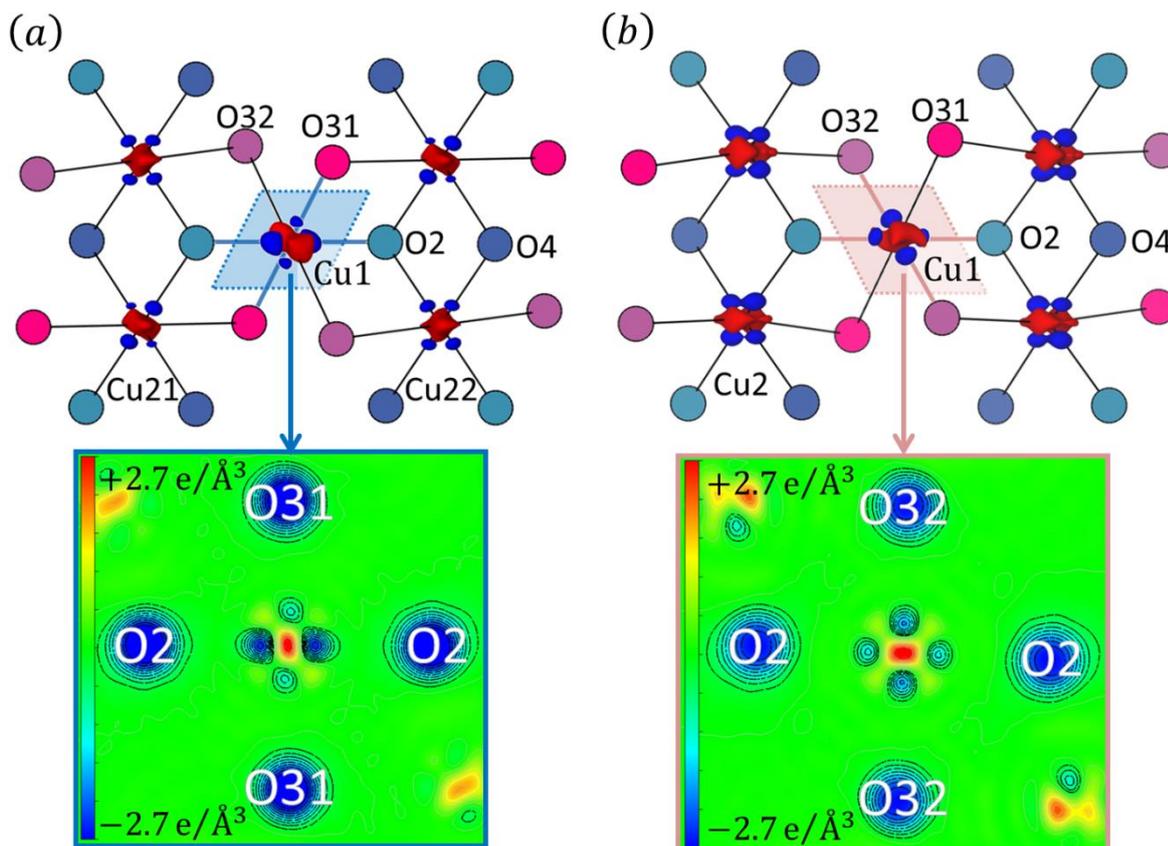


図 3.39 (a)高温相(RT)と(b)低温相(50 K)の電子密度分布の球状からの変形項の分布図。赤色の分布が $+0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 、青色の分布が $-0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ を表している。図下部の2次元の図は(a)はCu1, O2, O31 が(b)はCu1, O2, O32 がのる平面上の電子密度分布の球状からの変形項の分布を表している。

図 3.39 に示すように(a)高温相(RT)と(b)低温相(50 K)において(Cu21, Cu22)と(Cu2)での変化はほとんどないのに対し、Cu1 に関しては変形項の負の部分の分布が高温相ではO2 と O31 の2方向であったのに対し、低温相ではO2 と O32 の2方向に変化していることが見て取れる。この変形項の変化はまさに軸長から想定される Orbital Flip と整合性がとれている。これより複数のドメイン構造の結晶においても電子軌道の形状を観測できるような高精度な解析ができたことが証明された。

3.17 考察

吉田助教等による Orbital Switch の論文では、Orbital Switch の要因として、 $H_2O$  と  $CuO_4(OH)_2$  八面体の O との水素結合を上げていた。そこで今回解析した構造の水素位置を用いて Orbital Flip における結晶水と  $CuO_4(OH)_2$  八面体の酸素との距離について検証した。

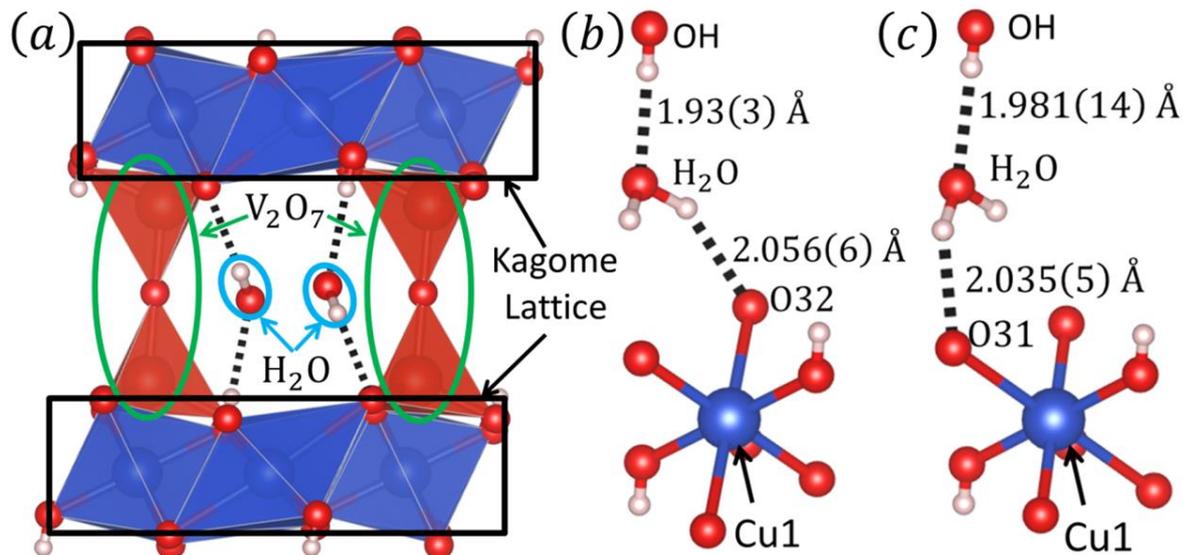


図 3.40 構造精密化後の水素原子位置の図。(a)volborthite の結晶中の $H_2O$ 分子の空間配置図。(b)高温相(RT)における水素の位置関係および原子間距離。(c) 低温相(50 K)における水素の位置関係および原子間距離。

図 3.40 を見ると、OH 基の H と  $H_2O$  の O は高温相では 1.93(3) Å、低温相では 1.981(14) Å と水素結合を組むような距離間にあることが分かった。また、注目すべき点として、 $H_2O$  の H と最も近い  $CuO_4(OH)_2$  の O が、高温相の時は O32 が 2.056(6) Å と最も近く、低温相では O31 が 2.035(5) Å と最も近かった。このように Orbital Flip の系では最近接する  $H_2O$  の H と O の関係が構造相転移前後で入れ替わっているのが見て取れる。高温相の O32 と低温相の O31 はそれぞれ Cu との結合長が長く、 $d_{x^2-y^2}$  軌道が向いていない方向であった。高温相と低温相でそれぞれ  $CuO_4(OH)_2$  八面体の Jahn-Teller 歪みに整合した  $H_2O$  分子位置の変動が見られることから、Jahn-Teller 歪みによる配位子 O の変位を水素結合で増強する役割が  $H_2O$  分子に存在していると考えられる。

## 第4章 総括

### 第4章 総括

本研究ではスピン・軌道液体候補物質である $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の構造解析と、 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Orbital Flip の直接観測および水素原子位置の同定を SPring-8 の放射光 X 線を用いて行った。 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の構造解析では、SPring-8 の BL02B1 で単結晶 X 線回折実験を行ったところ、従来考えられてきた $\text{Cu}^{2+}$ 上の3回対称による軌道縮退が実際には生じていない事が明らかとなった。これにより $\text{Cu}^{2+}$ 上の軌道は縮退しておらず、解析で求めた結合長のみからの推定では $d_{x^2-y^2}$ の電子軌道が配列している物と考えられる。また $\text{Cu}^{2+}$ 上の3回対称が無くなったことにより、最近接の $\text{Cu}---\text{Cu}$ 間距離に長短が生じる事も明らかになった。 $\text{Cu}---\text{Cu}$ 間距離は1つの長い $\text{Cu}---\text{Cu}$ 間距離と2つの短い $\text{Cu}---\text{Cu}$ 間距離に分類され、その差は約1.5%であった。この歪んだハニカム構造は、短い $\text{Cu}---\text{Cu}$ だけで構成される $\text{Cu}$ のRingを生み出し、このハニカム格子が一様な相互作用で表す事が出来ない事を示している。このハニカムの歪みは $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ で観測されている1/3プラトーと定性的な整合性は取れている。よって構造解析がもたらす物性理解の大きな手助けになったと考える。ただしまだ定量的な整合性は示されていないため、そのため、今後、電子軌道の縮退の解消による軌道の配列といった構造解析の結果をより生かした計算が必要になってくると考える。

また $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造解析ではドメイン構造が結晶内に複数存在する事から、これまでその結晶の精密な構造解析が阻まれてきた。この問題は放射光 X を用いたからといって避けては通れない問題であり、その解決が求められてきた。今回の私の研究では複数のドメイン構造を含んだ結晶においても精密構造解析が可能になるよう、本講座の精密構造解析のノウハウを生かしながら、それを複数のドメイン構造の結晶にも適用させた。その際構造解析において重要となるドメイン構造の方位同定のアルゴリズムの考案およびそのソフトウェアの実装を行い $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のドメイン構造同定に成功した。また同定したドメイン構造の結晶方位情報を元に本研究室で開発した強度抽出ソフトおよびドメイン構造比率と結晶構造を元にした強度分離サイクルシステムを利用する事により、従来の単結晶の精密構造解析のデータに匹敵する高品質な回折強度データおよび構造解析結果を得た。そしてその回折強度データに対して、電子密度の多極子展開法を適用する事により $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で注目されていた Orbital Flip による電子密度分布の変化を世界で初めて直接的に観測することに成功した。複数のドメイン構造を含んだ結晶においてこうした電子の軌道まで観測する超精密構造解析はこれまで報告されてきてはおらず、そうした意味でも初の研究成果と言える。今回私の研究では $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ という物質に限って研究を行った。複数のドメイン構造を含んだ結晶において精密構造解析を行うシステム自体は、この結晶に限らず様々な系において適用が可能である。特に今回の $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は結晶成長由来のドメイン構造であったが、今回のシステムは構造相転移に伴うドメイン構造の形成にも対応しており、その実用範囲は非常に広いといえる。そのため、今後の放射光 X 線を用いた様々な系での複数のドメイン構造を持った結晶の精密構造解析の実現が期待される。複数のドメイン構造を持たない単結晶でも、複数のシングルドメイン構造の単結晶試料を封入したような測定にも対応しており、結晶を自由に回転させることができない場合や、開口角の小さな測定においてもその効果が発揮される。

## 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] Y. Ishiguro, K. Kimura, S. Nakatsuji, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, T. Kimura, and Y. Wakabayashi, *Nat. Commun.* **4**, 2022 (2013).
- [4] 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).
- [5] Y. Han, M. Hagiwara, T. Nakano, Y. Nozue, K. Kimura, M. Halim, and S. Nakatsuji, *Phys. Rev. B* **92**, 180410(R) (2015).
- [6] H. A. Jahn and E. Teller, *Proceedings of the Royal Society A Mathematical, Physical and Engineering sciences*, **161**, 220 (1937).
- [7] 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).
- [8] Y. Nii, H. Sagayama, T. Arima, S. Aoyagi, R. Sakai, S. Maki, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, H. Ohsumi, and M. Takata, *Phys. Rev. B* **86**, 125142 (2012).
- [9] M. A. Lafontaine, A. L. Bail, and G. Férey, *J. Solid State Chem.* **85**, 220 (1990).
- [10] H. Yoshida, J. Yamaura, M. Isobe, Y. Okamoto, G. J. Nilsen, and Z. Hiroi, *Nat. Commun.* **3**, 860 (2012).
- [11] H. Ishikawa, J. Yamaura, Y. Okamoto, H. Yoshida, G. J. Nilsen, and Z. Hiroi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **68**, i41 (2012).
- [12] Z. Hiroi, M. Hanawa, N. Kobayashi, M. Nohara, H. Takagi, Y. Kato, and M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3377 (2001).
- [13] A. Fukaya, Y. Fudamoto, I. M. Gat, T. Ito, M. I. Larkin, A. T. Savici, Y. J. Uemura, P. P. Kyriakou, G. M. Luke, M. T. Rovers, K. M. Kojima, A. Keren, M. Hanawa, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 207603 (2003).
- [14] F. Bert, D. Bono, P. Mendels, F. Ladieu, F. Duc, J.-C. Trombe, and P. Millet, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087203 (2005).
- [15] H. Yoshida, Y. Okamoto, T. Tayama, T. Sakakibara, M. Tokunaga, A. Matsuo, Y. Narumi, K. Kindo, M. Yoshida, M. Takigawa, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 043704 (2009).
- [16] Y. Okamoto, M. Tokunaga, H. Yoshida, A. Matsuo, K. Kindo, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **83**, 180407 (2011).
- [17] M. Yoshida, M. Takigawa, S. Krämer, S. Mukhopadhyay, M. Horvatić, C. Berthier, H. Yoshida, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 024703 (2012).
- [18] U. Löw, *Condens. Matter Phys.* **12**, 497 (2009).
- [19] P. H. Y. Li, R. F. Bishop, D. J. J. Farnell, and C. E. Campbell, *Phys. Rev. B* **86**, 144404 (2012).
- [20] K. Takano, *Phys. Rev. B* **74**, 140402(R) (2006).
- [21] L. Balents, *Nature* **464**, 199 (2010).

#### 第4章 総括

- [22] Z. Honda, T. Kodama, M. Hagiwara, T. Kida, A. Okutani, M. Sakai, T. Fukuda, and N. Kamata, *Solid State Sciences* **59**, 15 (2016).
- [23] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45**, 849 (2012).
- [24] A. Okutani, T. Kida, Y. Narumi, T. Shimokawa<sup>A</sup>, K. Sugawara<sup>B</sup>, N. Katayama<sup>B</sup>, H. Sawa<sup>B</sup>, Z. Honda<sup>C</sup>, and M. Hagiwara, 日本物理学会第72回年次大会, 17pC36-9 (2017).
- [25] N. K. Hansen and P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. A* **34**, 909 (1978).
- [26] S. Yamashita, T. Moriura, Y. Nakazawa, H. Yoshida<sup>1</sup>, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 083710 (2010).
- [27] 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 基盤科学研系物質系専攻, 石川 孟, 修士論文(2013).
- [28] M. Nespolo and G. Ferraris, *European Journal of Mineralogy* **16**, 401 (2004).
- [29] Dal Negro A, Ungaretti L, *American Mineralogist* **56**, 768 (1971).
- [30] S. Parsons, *Acta Crystallogr., Sect. D* **59**, 1995 (2003).
- [31] U. W. Arndt and A. J. Wonacott, *The rotation method in crystallography*. Amsterdam: North-Holland.
- [32] Rigaku R-AXIS Auto Software Manual
- [33] K. Weissenberg, *Z. Phys.* **23**, 229 (1924).
- [34] C. T. Grainger, *Acta Crystallogr. Sect. A* **25**, 435 (1969).
- [35] R. H. Blessing, *Crystallogr. Rev.* **1**, 3 (1987).
- [36] R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.* **22**, 396 (1989).
- [37] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **64**, 112 (2008).
- [38] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **229**, 345 (2014).

## 第4章 総括

### 謝辞

学士から博士の6年の研究生活において、実に多くの方々のご指導、ご協力を頂きまして、この博士論文をまとめる事が出来ました。

本研究を行うにあたり、熱心なご指導、ご助言をしてくださいました名古屋大学大学院工学研究科 澤博教授に深く感謝申し上げます。澤教授には学部の時代から放射光施設で実験を行う機会を非常に多く与えていただき、そのことが現在の私の研究姿勢や研究テーマに深く結びついていると感謝しております。また研究指導のみならず、発表におけるテクニック等、事細かな指導をしてくださり深く感謝申し上げます。

本論文の執筆における多大なるご指導およびSPRING-8での実験においてご協力頂きました高輝度光科学研究センター 杉本邦久博士に深く感謝申し上げます。杉本様には博士課程後期課程3年時からの急な受け入れに応じてくださり非常に感謝いたしております。日々のお忙しい中、私の為に論文執筆の時間を捻出していただき、感謝してもしきれません。こうして無事、博士論文をまとめる事が出来たのも杉本様のおかげであると考えております。重ね重ね感謝申し上げます。

6年の研究生活において熱心にご指導、ご教授して下さいました名古屋大学大学院工学研究科 片山尚幸准教授に深く感謝いたします。片山准教授には研究の事のみならず、様々な場面でご相談に乗っていただき、非常に心の支えとなりました。心から深く感謝申し上げます。

$\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の試料を提供して下さいました埼玉大学 本多善太郎准教授 並びに、 $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$ の磁性に関する物性議論およびご教授いただいた大阪大学 萩原政幸教授に深く感謝申し上げます。

volborthite の試料合成における設備提供および合成指導をして下さった名古屋大学大学院工学研究科 竹中康司教授並びに岡本佳比古准教授に深く感謝いたします。

volborthite の試料合成を行って下さった名古屋大学大学院工学研究科 藤井達也修士並びに、マルチドメイン構造解析ソフトウェアの開発に多大なる貢献をしてくれた名古屋大学大学院工学研究科 樋口貴文修士に深く感謝いたします。

本論文をまとめ上げるに際し、大阪大学 若林裕助准教授には副査としての確なご指導ご助言をしていただき深く感謝申し上げます。

今回の博士論文執筆に当たり名古屋大学大学院工学研究科 増淵雄一教授、田仲由喜夫教授を始め旧応用物理学分野の先生方には非常にお世話になりました。紙面にて大変恐縮ではございますが、感謝申し上げます。

最後に、同研究室の皆様、これまで非常にお世話になりました。皆様のおかげで非常に有意義な研究生活を送る事が出来ました。今後の皆様の御活躍を期待すると共に、ここに感謝申し上げます。

## Appendix : 指数付けアルゴリズムの検証

私が開発を担当した複数のドメイン構造の同定の為のアルゴリズムについて、実際にソフトウェアに搭載して正常に機能するかの実験を行った。条件として格子定数や結晶方位を変化させたり、振動角 $\Delta\omega$ の大きさによる性能の検証をしたりした。またドメイン構造数を増加させ、ドメイン構造数と指数付けの決定の性能についても検証を行った。

- 振動角の大きな単独ドメイン構造の指数付けの検証

まず、単独ドメイン構造の斜方晶の結晶を仮定して、振動角 $\Delta\omega$ を徐々に大きくしていき、結晶方位の再現性を検証した。詳しい条件は表 4-1 に記載している。

表 4-1 単独ドメイン構造のシミュレーション条件

$a, b, c$ [Å], $\alpha, \beta, \gamma$ [°]	8.0, 10.0, 12.0, 90, 90, 90
晶系	orthorhombic
格子	$P$ 格子
$UB_{(1)\text{input}}$ [Å <sup>-1</sup> ]	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0833 \end{pmatrix}$
$\phi$ [°]	0.0
$\chi$ [°]	0.0
$\omega_{\text{start}}$ [°]	0.0
$\Delta\omega$ [°]	5.0
$h, k, l$	-10~10
$d$ [Å]	>1.0

orthorhombic の Laue class は $2/m 2/m 2/m$ であるため、回転操作で表現できる  $UB$  行列の解はオリジナルおとび $\vec{c}, \vec{b}, \vec{a}$ 軸回りに 2 回回転させる計 4 つである。この 4 つの等価な解をそれぞれ

$UB_{(1)\text{input}}^{[1]}, UB_{(1)\text{input}}^{[2]}, UB_{(1)\text{input}}^{[3]}, UB_{(1)\text{input}}^{[4]}$  と定義すると表 4-2 のようになる。

表 4-2  $UB_{(1)\text{input}}^{[1]}, UB_{(1)\text{input}}^{[2]}, UB_{(1)\text{input}}^{[3]}, UB_{(1)\text{input}}^{[4]}$  の値

Matrix	Value
$UB_{(1)\text{input}}^{[1]}$	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0833 \end{pmatrix}$
$UB_{(1)\text{input}}^{[2]}$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0833 \end{pmatrix}$
$UB_{(1)\text{input}}^{[3]}$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -0.0833 \end{pmatrix}$
$UB_{(1)\text{input}}^{[4]}$	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -0.0833 \end{pmatrix}$

Appendix : 指数付けアルゴリズムの検証

まず、表 4-1 の値を用いて、図 4.1 のように回折斑点位置のシミュレーションを行った。まず初めに  $\Delta\omega = 5.0^\circ$  を用いて検証を行った。

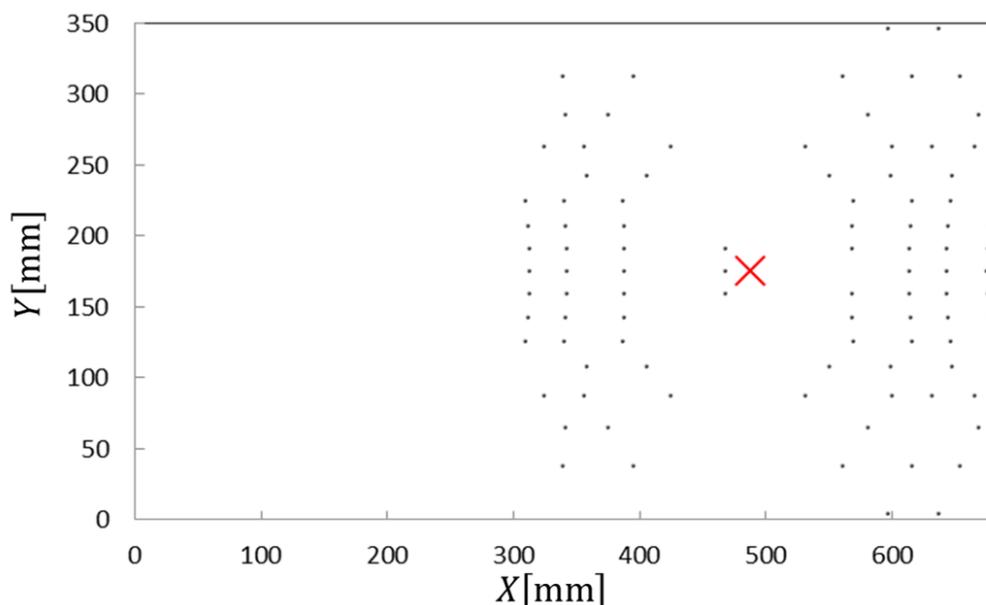


図 4.1  $\Delta\omega = 5.0^\circ$ における回折斑点のシミュレーション値

反射本数は 97 本である。なお赤色のバツ印は  $X_0, Y_0$  の位置を示している。まず、格子定数の値を元に

$UB$  行列の初期値を  $UB_{(1)} = 2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0333 \end{pmatrix}$  とする。

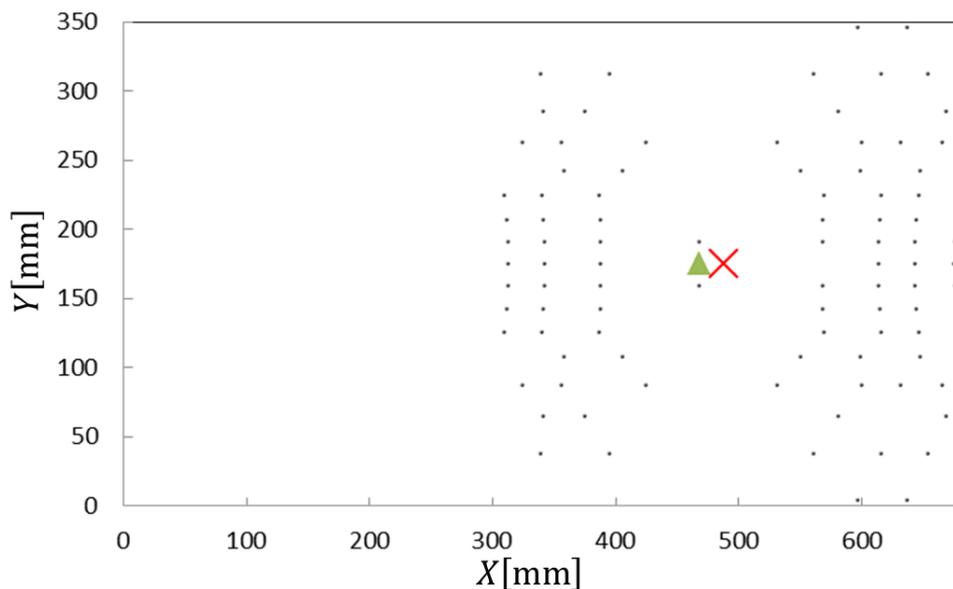


図 4.2  $\overline{XY}_{obs,j}$  の設定 (黄緑三角印)。

次に図 4.2 の緑三角印を  $\overline{XY}_{obs,j}$  に選択した。ブラッグ角の比較から  $\overline{XY}_{obs,j}$  の指数の候補  $hkl_j$  は  $001, 00\bar{1}$  の 2 つであることが分かった。この内、ラウエ指数として  $001$  を採用し、 $\vec{G}_{obs.(ave.)j}$  と  $\vec{G}_{cal.(n)hkl_j}$  から  $\vec{n}_1$  を計算し、 $M_r[\vec{n}_1, \pi]$  を求め、 $UB_{(1)}$  の値を更新した。その値を表 4-3 に示す。

Appendix : 指数付けアルゴリズムの検証

表 4-3  $M_r[\vec{n}_1, \pi]$  および更新された  $UB_{(1)}$  の値。

Vector / Matrix Name	Value
$M_r[\vec{n}_1, \pi]$	$\begin{pmatrix} -1.0000 & -0.0064 & 0.0000 \\ -0.0064 & 1.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -1.0000 \end{pmatrix}$
$UB_{(1)} (= M_r[\vec{n}_1, \pi]UB_{(1)})$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.125 & -0.0006 & 0.0000 \\ -0.0008 & 0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -0.0833 \end{pmatrix}$

次に各  $\vec{G}_{cal.(n)hkl_i}$  が  $ARC_i$  との交点を持つ  $\vec{n}_2$  周りの回転角  $\theta_i$  のヒストグラムを作成した。なおヒストグラムは級数の区域の異なる 2 種類を計算している。これは級数の区域の境界上に解が存在した時に 2 つの級数領域に分かれて値が低下する恐れがある為である。それぞれのヒストグラムは表 4-4 のような級数領域で定義される。単位は共に [deg.] である。

表 4-4 2 種類のヒストグラムの構成

	級数 0	級数 1	...	級数 $n$	...	級数 359
ヒストグラム 1	[0.0,1.0)	[1.0,2.0)	...	[ $n, n + 1.0$ )	...	[359.0,360.0)
ヒストグラム 2	[-0.5,0.5)	[0.5,1.5)	...	[ $n - 0.5, n + 0.5$ )	...	[358.5,359.5)

※[ $a, b$ ) は  $a \leq x < b$  を意味する。

表 4-4 に基づいたヒストグラム 1,2 を図 4.3, 図 4.4 に示す。

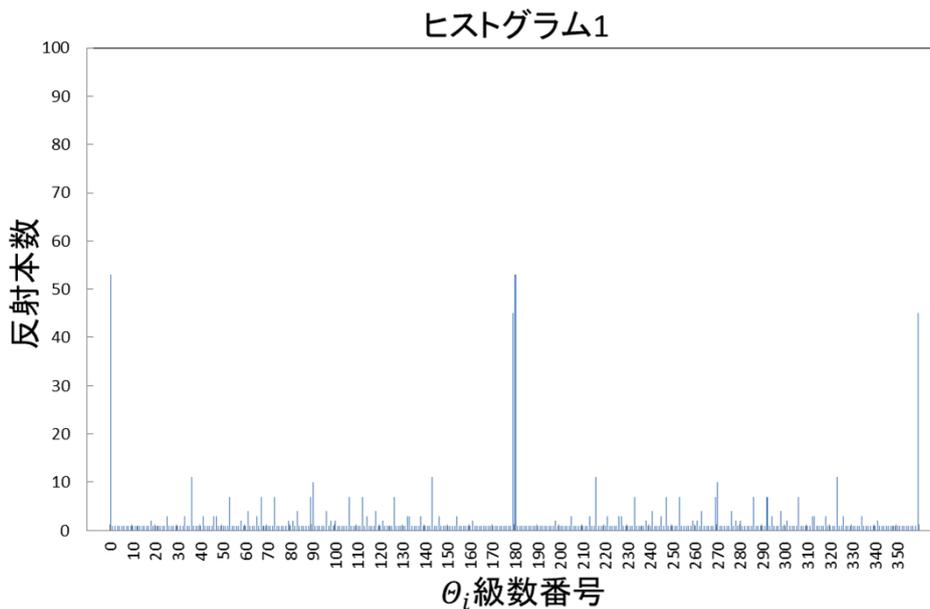


図 4.3 ヒストグラム 1 における  $\theta_i$  ヒストグラム

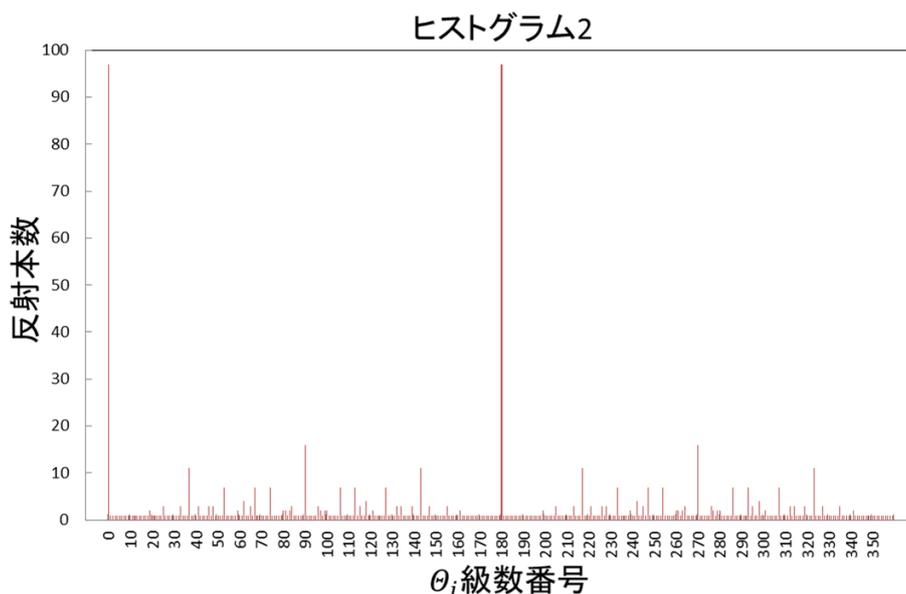


図 4.4 ヒストグラム 2 における  $\theta_i$  ヒストグラム

ヒストグラム 1, 2 の内、最大値を取る  $[-0.5, 0.5]$  および  $[179.5, 180.5]$  が  $\theta_i$  の範囲の候補となる。なお 2 つの最大値が生じたのは orthorhombic の対称性のためである。ここでは後者の  $[179.5, 180.5]$  を利用し、範囲内に属する  $\theta_i$  の平均値  $\theta_{i(\text{ave.})}$  を計算したところ  $\theta_{i(\text{ave.})} = 180.0^\circ$  だった。その結果  $M_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}]$  および更新された  $UB_{(1)}$  は表 4-5 の値となった。

表 4-5  $M_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}]$  および更新された  $UB_{(1)}$  の値。

Matrix Name	Value
$M_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}]$	$\begin{pmatrix} -0.9999 & -0.0128 & 0.0000 \\ -0.0128 & 0.9999 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -1.0000 \end{pmatrix}$
$UB_{(1)} (= M_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}] UB_{(1)})$	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & -0.0006 & 0.0000 \\ 0.0008 & 0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0833 \end{pmatrix}$

次に  $\vec{G}_{\text{cal.}(n)hkl_j}$  を円弧  $ARC_j$  上で移動させて、回折斑点位置の再現本数  $N_{\text{rep}}$  を計算した。この時  $\vec{G}_{\text{cal.}(n)hkl_j}$  はステップ幅  $\Delta\omega/100$  で移動させた。元の位置からのズレを  $\omega_{\text{shift}}$  とすると図 4.5 のようになった。

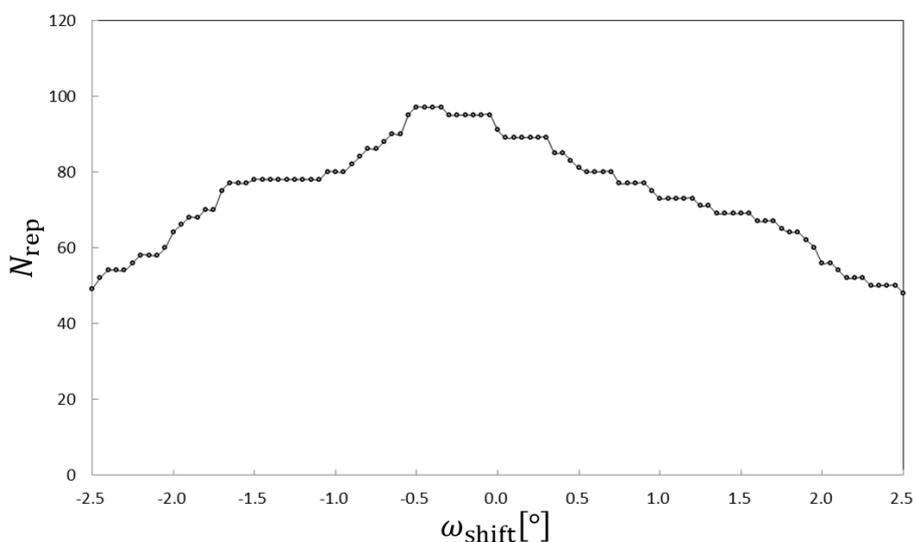


図 4.5  $\omega_{\text{shift}}$  ごとの回折斑点位置の再現本数  $N_{\text{rep}}$

Appendix : 指数付けアルゴリズムの検証

再現本数 $N_{\text{rep}}$ が最大値をとる $\omega_{\text{shift}}$ の平均値 $\omega_{\text{shift(ave.)}}$ は $-0.43^\circ$ であった。その結果 $\mathbf{M}_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift(ave.)}}]$ および更新された $\mathbf{UB}_{(1)}$ の最終結果は表 4-6 のようになった。

表 4-6  $\mathbf{M}_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift(ave.)}}]$ および更新された $\mathbf{UB}_{(1)}$ の値。

Matrix Name	Value
$\mathbf{M}_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift(ave.)}}]$	$\begin{pmatrix} 1.0000 & 0.0075 & 0.0000 \\ -0.0075 & 1.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -1.0000 \end{pmatrix}$
$\mathbf{UB}_{(1)} (= \mathbf{M}_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift(ave.)}}]\mathbf{UB}_{(1)})$	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0001 & 0.0000 \\ -0.001 & 0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0833 \end{pmatrix}$

表 4-6 の $\mathbf{UB}_{(1)}$ の値は $\mathbf{UB}_{(1)}^{\text{input}[1]}$ と比べて極めて良い一致を示している。この UB 行列を用いて回折斑点位置をシミュレーションしたものを図 4.6 に示す。

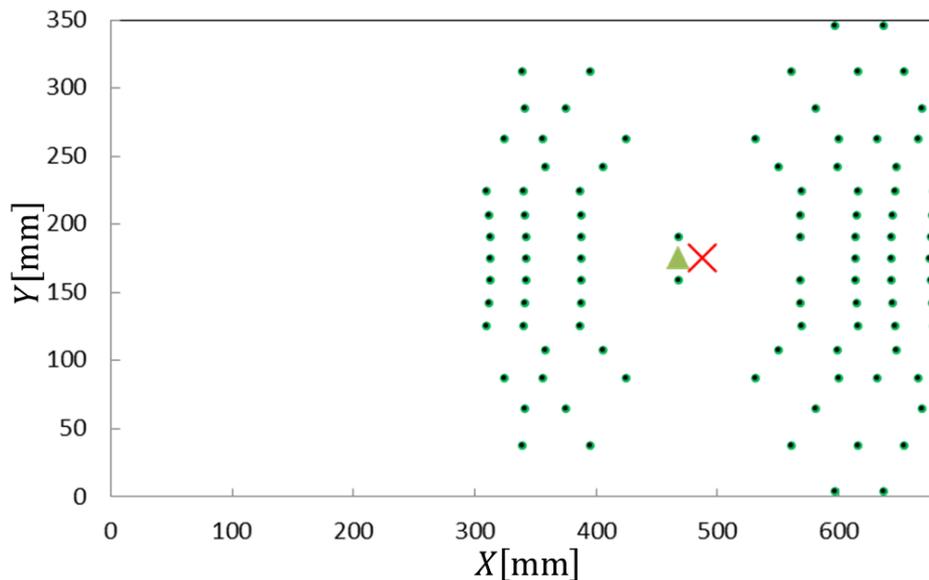


図 4.6 最終結果の $\mathbf{UB}_{(1)}$ を用いた $\overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$  (緑丸) と $\overline{XY}_{\text{obs.}i}$  (黒丸) の図。

次に振動角 $\Delta\omega$ を徐々に大きくしていき、結晶方位の再現性を検証した。 $\Delta\omega$ の値は $5.0^\circ \sim 90.0^\circ$ まで $5.0^\circ$ 刻みで増加させた。インプットのデータとして用いた結晶方位角 $\phi_x = 0^\circ, \phi_y = 0^\circ, \phi_z = 0^\circ$ と計算で求めた結晶方位角との差を $\Delta\phi_x, \Delta\phi_y, \Delta\phi_z$ と定義し、横軸を $\Delta\omega$ の値、縦軸を $\Delta\phi_x, \Delta\phi_y, \Delta\phi_z$ の値としてプロットしたものを図 4.7 に示す。結果として、 $\Delta\phi_x, \Delta\phi_y$ は常に $0^\circ$ で $\Delta\phi_z$ は $\pm 0.5^\circ$ 範囲に収まった。

Appendix : 指数付けアルゴリズムの検証

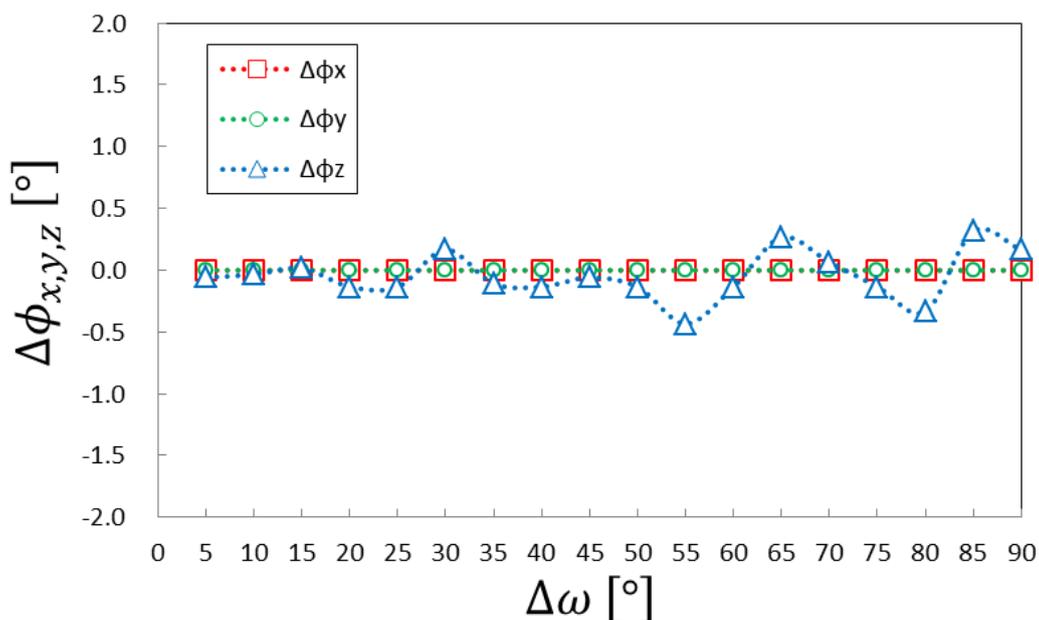


図 4.7  $\Delta\omega$ 毎の $\Delta\phi_x, \Delta\phi_y, \Delta\phi_z$ 。

次に晶系や格子定数、実験条件を表 4-7 の範囲にて変化させて、回折斑点位置の再現率（シミュレーションした回折斑点位置が 0.1mm の誤差で一致する割合）を計算した。結果、表 4-8 のような再現率を得た。どの晶系においてもほぼ 100%の再現率を記録した。

表 4-7 格子定数、結晶方位、回折軸範囲の範囲設定。

$a, b, c$ [Å]	5.0~15.0
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	60.0~120.0
$\phi_x, \phi_y, \phi_z$ [°]	-180.0~180.0
$\phi$ [°]	-180.0~180.0
$\chi$ [°]	0.0~45.0
$\omega_{\text{start}}$ [°]	0.0~180.0
$\Delta\omega$ [°]	5.0~90.0

表 4-8 各晶系における再現率。各晶系において 1000 個のランダムな格子定数、結晶方位、測定条件のデータを使用。シミュレーションした回折斑点位置の再現率の平均値を計算した。

晶系	triclinic	monoclinic	orthorhombic	tetragonal	trigonal hexagonal	cubic
再現率	99(5)%	99(4)%	99(4)%	99(5)%	99(4)%	99(4)%

Appendix : 指数付けアルゴリズムの検証

● マルチドメイン構造の指数付けの検証

次に複数のドメイン構造を持つ場合に正しく指数付けできるかの検証を行った。ドメイン構造は2種類存在し、ドメイン構造2はドメイン構造1と  $a$  軸を共有しており、 $a$  軸回りに  $45^\circ$  回転している場合を想定した。詳しい条件は表 4-9 に示す。

表 4-9 シミュレーションに用いた格子定数および実験条件情報

$a, b, c$ [Å], $\alpha, \beta, \gamma$ [°]	8.0, 10.0, 12.0, 90, 90, 90
晶系	orthorhombic
格子	$P$ 格子
$UB_{(1)\text{input}}$ [Å <sup>-1</sup> ]	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0833 \end{pmatrix}$
$UB_{(2)\text{input}}$ [Å <sup>-1</sup> ]	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0707 & -0.0589 \\ 0.0000 & 0.0707 & 0.0589 \end{pmatrix}$
$\lambda$ [Å]	1.0
$\phi, \chi, \omega_{\text{start}}, \Delta\omega$ [°]	0.0, 0.0, 0.0, 45.0
$hkl$	-10~10
$d$ [Å]	> 1.0

なお、逆格子点群は  $2/m\ 2/m\ 2/m$  の対称性を持つため、 $UB_{(1)\text{input}}, UB_{(2)\text{input}}$  には、その内の回転操作だけで記述できる4つの解がそれぞれ存在する。そのため解の候補は表 4-10 のようになる。

表 4-10 対称性を考慮した  $UB_{(1)\text{input}}, UB_{(2)\text{input}}$  の値

Matrix	Value	Matrix	Value
$UB_{(1)\text{input}}^{[1]}$	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0833 \end{pmatrix}$	$UB_{(2)\text{input}}^{[1]}$	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0707 & -0.0589 \\ 0.0000 & 0.0707 & 0.0589 \end{pmatrix}$
$UB_{(1)\text{input}}^{[2]}$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0833 \end{pmatrix}$	$UB_{(2)\text{input}}^{[2]}$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.0707 & -0.0589 \\ 0.0000 & -0.0707 & 0.0589 \end{pmatrix}$
$UB_{(1)\text{input}}^{[3]}$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -0.0833 \end{pmatrix}$	$UB_{(2)\text{input}}^{[3]}$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0707 & 0.0589 \\ 0.0000 & 0.0707 & -0.0589 \end{pmatrix}$
$UB_{(1)\text{input}}^{[4]}$	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -0.0833 \end{pmatrix}$	$UB_{(2)\text{input}}^{[4]}$	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.0707 & 0.0589 \\ 0.0000 & -0.0707 & -0.0589 \end{pmatrix}$

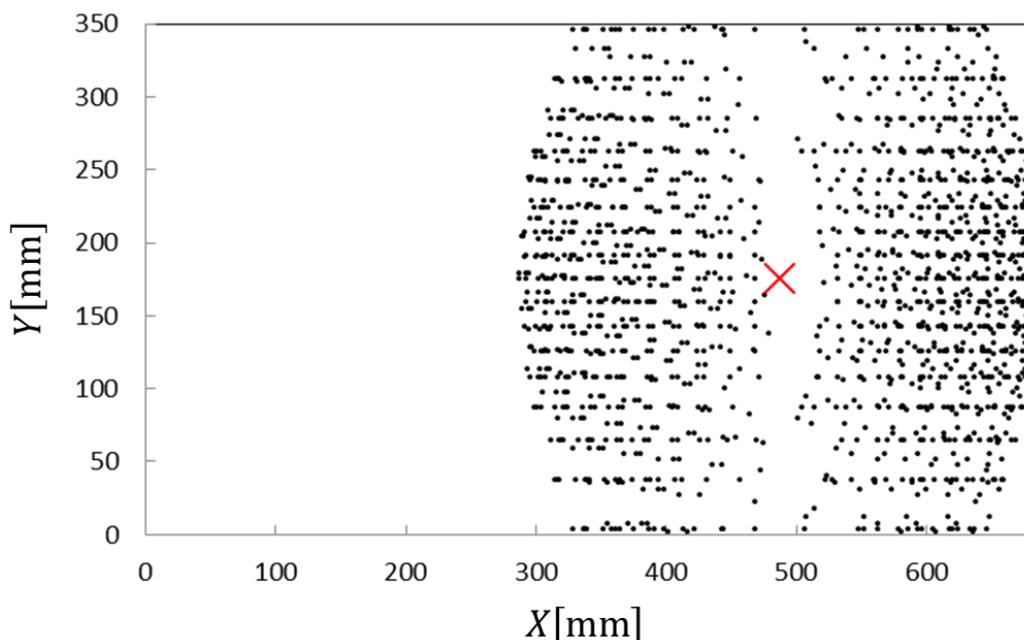


図 4.8 2つのドメイン構造を持つ結晶の回折斑点位置のシミュレーション。赤のバツ印は $X_0, Y_0$ の位置を示している。

図 4.8は表 4.9の条件を仮定した回折斑点位置 $\overline{XY}_{\text{obs},i}$ を示したものである。この回折斑点位置 $\overline{XY}_{\text{obs},i}$ をインプットデータとして、各ドメインの $UB$ 行列の決定を試みた。2つのドメイン構造からの $d \geq 1.0 \text{ \AA}$ の総反射本数は1536本であった。なお、格子定数の値を元に $UB$ 行列の初期値を

$$UB_{(1)} = 2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0333 \end{pmatrix} \text{とする。}$$

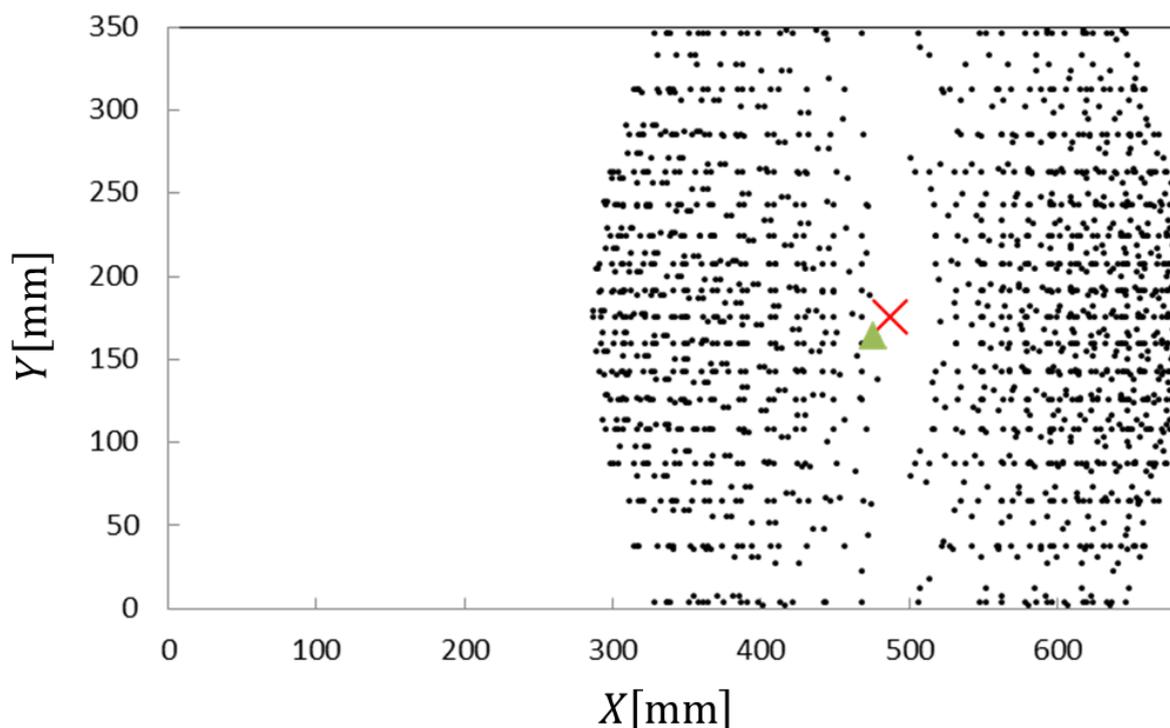


図 4.9 1目のドメイン構造の決定に用いた $\overline{XY}_{\text{obs},j}$ (緑三角印)

Appendix : 指数付けアルゴリズムの検証

まず 1 つ目のドメイン構造の決定に図 4.9 の緑三角印の $\overline{XY}_{\text{obs},j}$ を選択した。 $\overline{XY}_{\text{obs},j}$ のラウエ指数の候補 $hkl_j$ は $001, 00\bar{1}$ の2つであった。ラウエ指数として $001$ を採用し、 $\vec{G}_{\text{obs.}(ave.)j}$ と $\vec{G}_{\text{cal.}(n)hkl_j}$ から $\vec{n}_1$ を計算し、 $M_r[\vec{n}_1, \pi]$ を求め、 $UB_{(1)}$ を更新した。その値を表 4-11 に示す。

表 4-11 構造ドメイン 1 における $M_r[\vec{n}_1, \pi]$ および更新された $UB_{(1)}$ の値。

Matrix	Value
$M_r[\vec{n}_1, \pi]$	$\begin{pmatrix} -0.8168 & 0.5284 & 0.2316 \\ 0.5284 & 0.5239 & 0.6681 \\ 0.2316 & 0.6681 & -0.7071 \end{pmatrix}$
$UB_{(1)} (= M_r[\vec{n}_1, \pi]UB_{(1)}) [\text{\AA}^{-1}]$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.1021 & 0.0528 & 0.0193 \\ 0.0661 & 0.0524 & 0.0557 \\ 0.0290 & 0.0668 & -0.0589 \end{pmatrix}$

次に各 $\vec{G}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ が $ARC_i$ との交点を持つ $\vec{n}_2$ 周りの回転角 $\theta_i$ のヒストグラムを作成した。各ヒストグラムを図 4.10 と図 4.11 に示す。

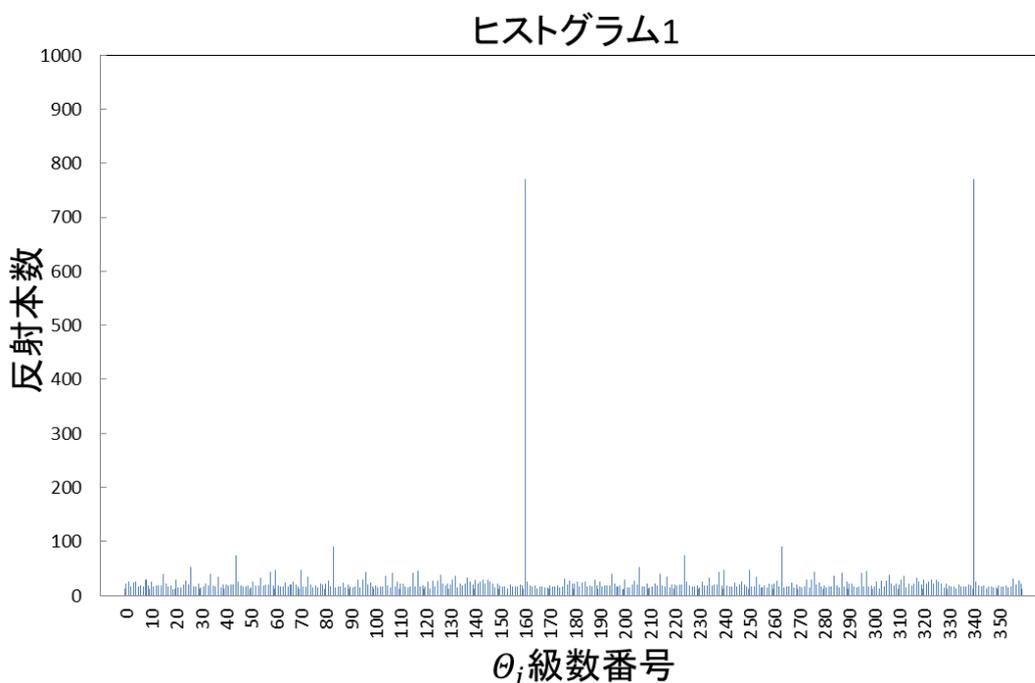


図 4.10 1 つ目のドメイン構造の $\theta$ ヒストグラム 1。

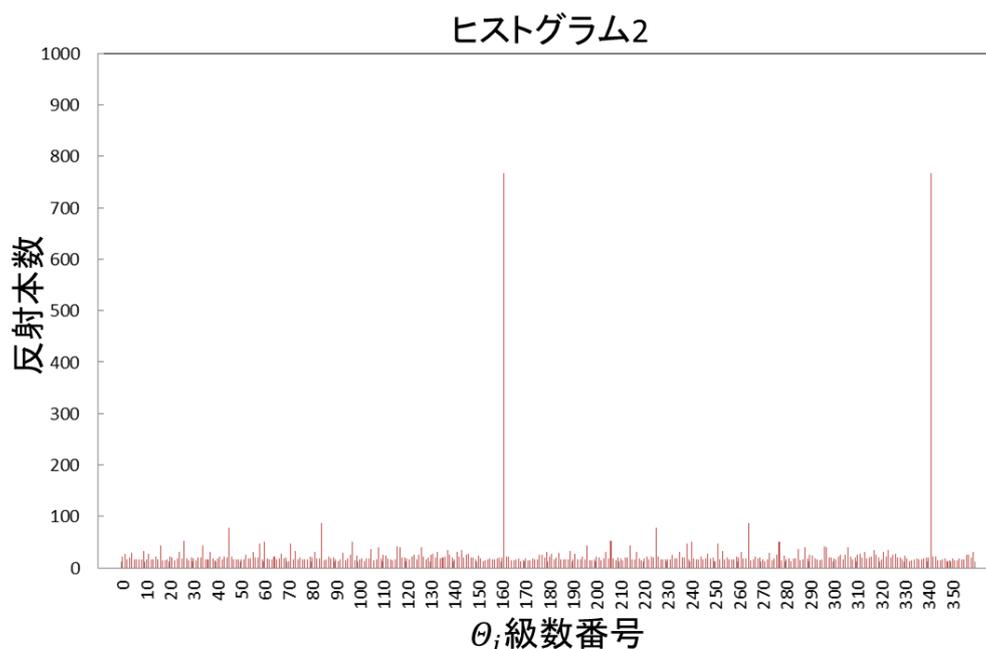


図 4.11 1つ目のドメイン構造の  $\theta$  ヒストグラム2。

図 4.10 と図 4.11 におけるヒストグラム 1, 2 の内最大値を持つ範囲[160.5,161.5)と[340.5,341.5)、[340.0,341.0)の範囲の  $\theta_i$  の平均値を計算したところ  $\theta_{i(\text{ave.})} = 340.87(6)^\circ$  となった。その結果  $M_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}]$  は表 4-12 のような値になった。

表 4-12 構造ドメイン1における  $M_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}]$  および更新された  $UB_{(1)}$  の値。

Matrix	Value
$M_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}]$	$\begin{pmatrix} 0.9477 & -0.2232 & -0.2280 \\ 0.2403 & 0.9694 & 0.0498 \\ 0.2099 & -0.1020 & 0.9724 \end{pmatrix}$
$UB_{(1)} (= M_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}] UB_{(1)}) [\text{\AA}^{-1}]$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.1181 & 0.0232 & 0.0193 \\ 0.0409 & 0.0668 & 0.0557 \\ 0.0000 & 0.0707 & -0.0589 \end{pmatrix}$

次に  $\vec{G}_{\text{obs. (ave.) } j}$  を  $ARC_j$  上で移動させて、元の位置からの  $\omega$  方向のズレ  $\omega_{\text{shift}}$  に対する反射の再現本数  $N_{\text{rep}}$  の値を調べた。結果を図 4.12 に示す。

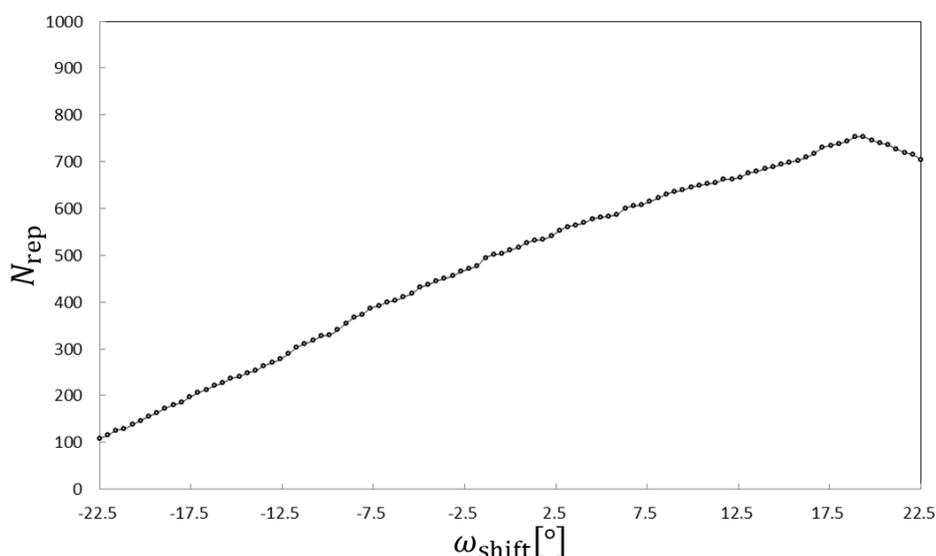


図 4.12 1つ目のドメイン構造の  $\omega_{\text{shift}}$  ヒストグラム。

Appendix : 指数付けアルゴリズムの検証

図 4.12 より、元の位置から $\omega_{\text{shift(ave.)}} = 19.1(2)^\circ$ で $N_{\text{rep}}$ が最大となった。これにより $\mathbf{M}_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift(ave.)}}]$ は表 4-13 のようになった。

表 4-13 構造ドメイン 1 における $\mathbf{M}_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift(ave.)}}]$ および更新された $\mathbf{UB}_{(1)}$ の値。

Matrix	Value
$\mathbf{M}_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift(ave.)}}]$	$\begin{pmatrix} 0.9448 & -0.3276 & 0.0000 \\ 0.3276 & 0.9448 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 1.0000 \end{pmatrix}$
$\mathbf{UB}_{(1)} = \mathbf{M}_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift(ave.)}}]\mathbf{UB}_{(1)} [\text{\AA}^{-1}]$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.1250 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0707 & 0.0589 \\ 0.0000 & 0.0707 & 0.0589 \end{pmatrix}$

表 4-13 の $\mathbf{UB}_{(1)}$ は $\mathbf{UB}_{(2)}^{[3]}_{\text{input}}$ に相当する。この $\mathbf{UB}_{(1)}$ を用いて回折斑点位置 $\overline{XY}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$ を再現したのが図 4.13 である。全体の約 50%にあたる 755 本の $\overline{XY}_{\text{obs.}i}$ の位置を再現している。

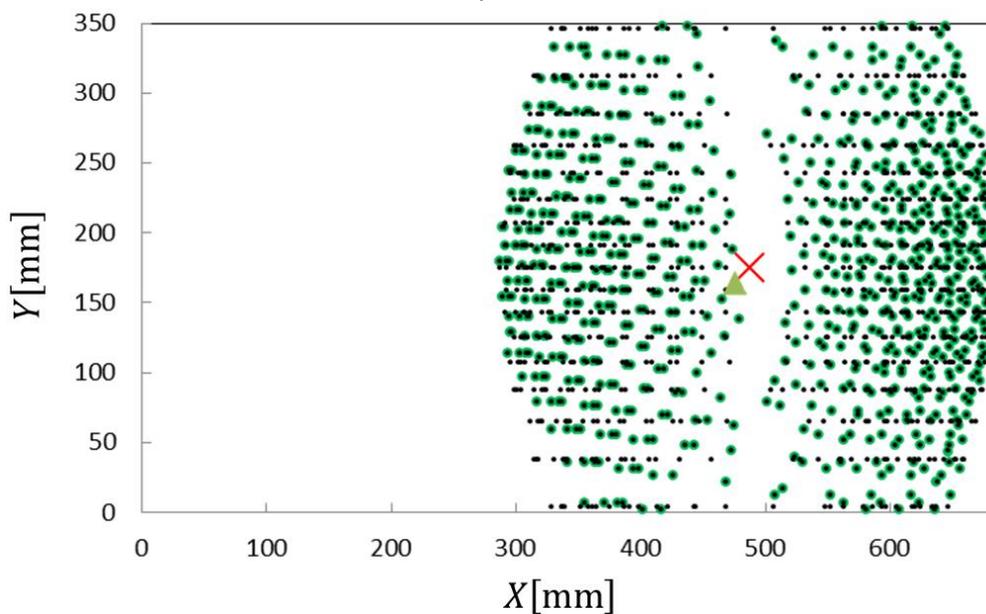


図 4.13 1 つ目のドメイン構造の UB 行列を用いた回折斑点位置。

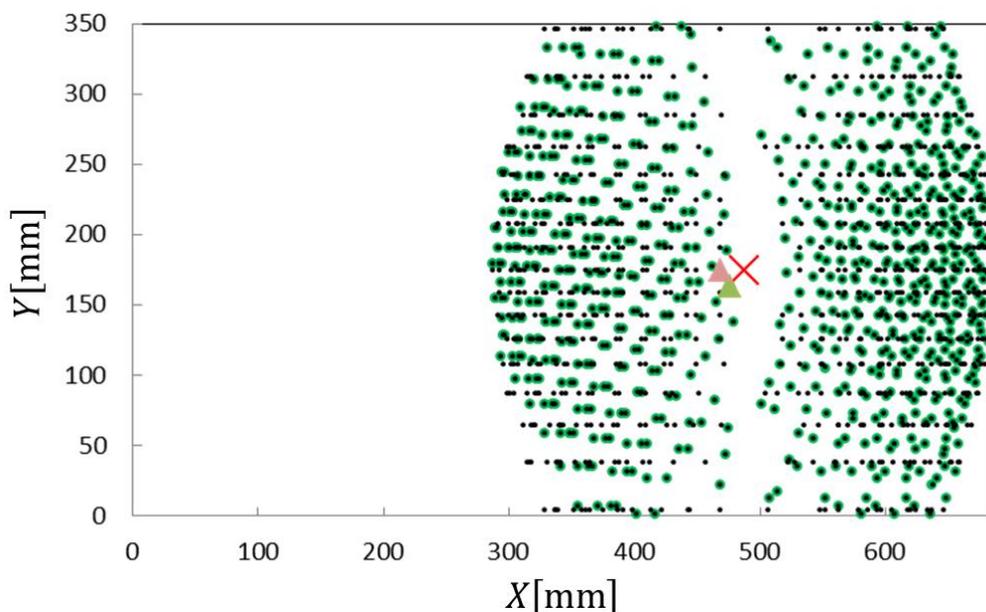


図 4.14 2 つ目のドメイン構造 UB 決定のための $\overline{XY}_{\text{obs.}j}$ の設定 (桃色三角印)

Appendix : 指数付けアルゴリズムの検証

次に図 4.14 の指数の付いていない  $\overline{X\overline{Y}}_{\text{obs},i}$  の中から、 $\overline{X\overline{Y}}_{\text{obs},j}$  を選んだ (ピンク三角印)。  $\overline{X\overline{Y}}_{\text{obs},j}$  の指数候補  $hkl_j$  は  $010, 0\bar{1}0$  の 2 つであり、ラウエ指数として  $010$  を採用し、  $\vec{G}_{\text{obs.}(ave.)_j}$  と  $\vec{G}_{\text{cal.}(n)hkl_j}$  から  $\vec{n}_1 = (0.7282 \ 0.5133 \ 0.4542)^t$  を計算し、  $M_r[\vec{n}_1, \pi]$  を求めた。その値を表 4-14 に示す。

表 4-14 構造ドメイン 2 における  $M_r[\vec{n}_1, \pi]$  および更新された  $UB_{(2)}$  の値。

Matrix	Value
$M_r[\vec{n}_1, \pi]$	$\begin{pmatrix} -0.9419 & 0.3360 & 0.0000 \\ 0.3360 & 0.9419 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -1.0000 \end{pmatrix}$
$UB_{(2)} = M_r[\vec{n}_1, \pi]UB_{(2)} [\text{\AA}^{-1}]$	$2\pi \begin{pmatrix} -0.1177 & 0.0336 & 0.0000 \\ 0.0420 & 0.0942 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -0.0833 \end{pmatrix}$

次に各  $\vec{G}_{\text{cal.}(n)hkl_i}$  における  $\vec{n}_2 = (0.3360 \ 0.9419 \ 0.0000)^t$  周りの回転角  $\theta_i$  と円弧上で  $\vec{G}_{\text{obs.}(ave.)_i}$  とのズレ角  $\Delta\omega'_i$  を求めた。  $\Delta\omega'_i$  が  $\pm\Delta\omega$  の範囲に位置する  $\theta_i$  のヒストグラムは図 4.15 と図 4.16 のようになった。

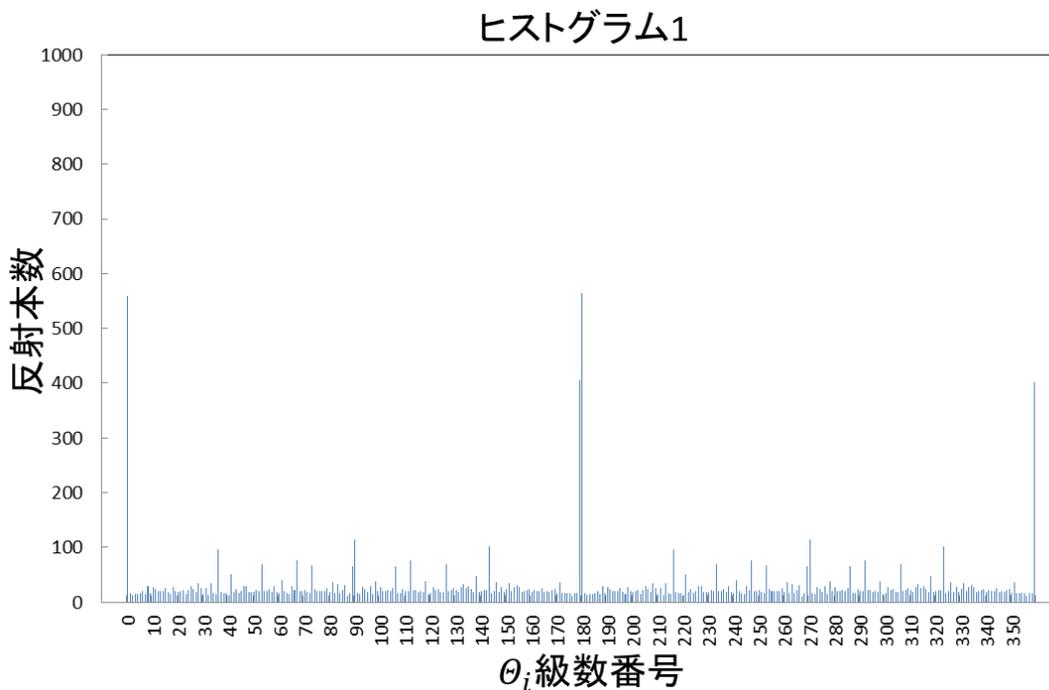


図 4.15 2 つ目のドメイン構造の  $\theta$  ヒストグラム 1。

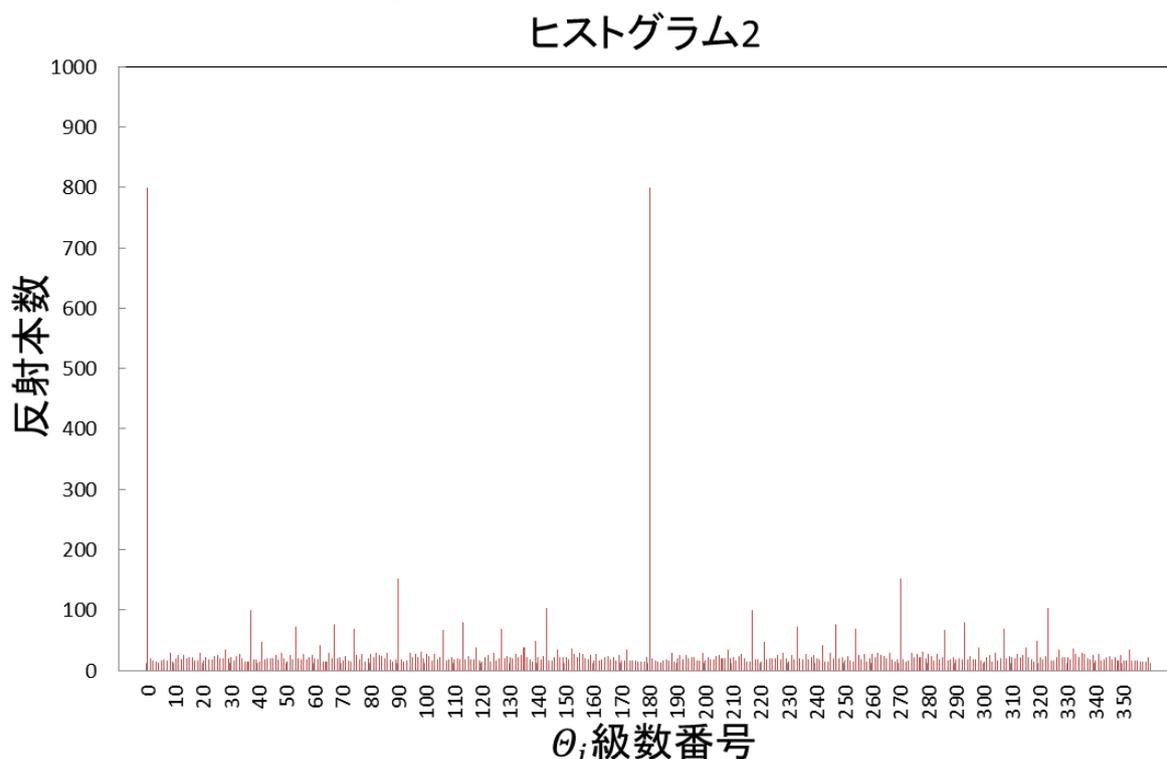


図 4.16 2つ目のドメイン構造の  $\theta$  ヒストグラム 2。

図 4.15 と図 4.16 のヒストグラムで最大値を取る  $[179.5, 180.5)$  の範囲の  $\theta_i$  の平均値を計算したところ  $\theta_{i(\text{ave.})} = 180.00(4)^\circ$  となった。その結果  $\mathbf{M}_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}]$  は表 4-15 のような値になった。

表 4-15 構造ドメイン 2 における  $\mathbf{M}_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}]$  および更新された  $\mathbf{UB}_{(2)}$  の値。

Matrix	Value
$\mathbf{M}_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}]$	$\begin{pmatrix} -0.7742 & 0.6329 & 0.0000 \\ 0.6329 & 0.7742 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & -1.0000 \end{pmatrix}$
$\mathbf{UB}_{(2)} (= \mathbf{M}_r[\vec{n}_2, \theta_{i(\text{ave.})}] \mathbf{UB}_{(2)}) [\text{\AA}^{-1}]$	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1177 & 0.0336 & 0.0000 \\ -0.0420 & 0.0942 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0833 \end{pmatrix}$

次に  $\vec{G}_{\text{obs.}(\text{ave.})_j}$  を  $\text{ARC}_j$  上で移動させて、元の位置からの  $\omega$  方向のズレ  $\omega_{\text{shift}}$  に対する反射の再現本数  $N_{\text{rep}}$  の値を調べた。その結果を図 4.17 に示す。

Appendix : 指数付けアルゴリズムの検証

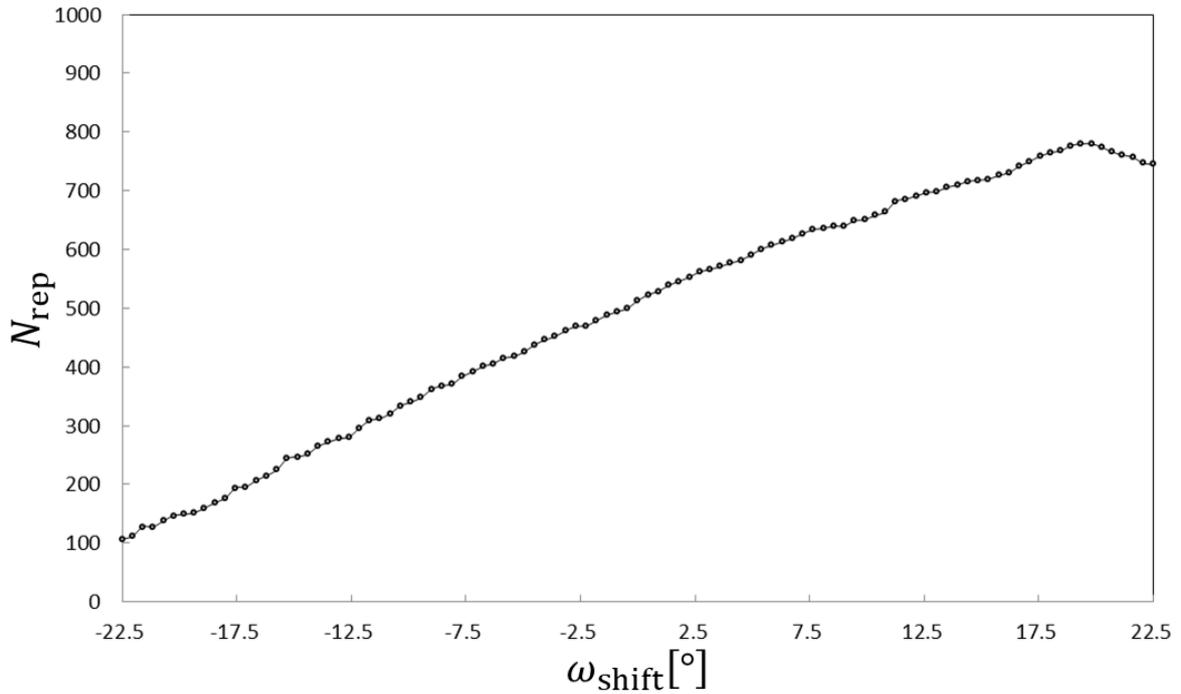


図 4.17 2つ目のドメイン構造の  $\omega_{\text{shift}}$  ヒストグラム。

図 4.17 より、元の位置から  $\omega_{\text{shift}} = 19.80, 20.25^\circ$  の 2 点で最大値を取る事が分かった。 $\omega_{\text{shift(ave.)}} = 20.025(225)^\circ$  として  $\mathbf{M}_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift(ave.)}}]$  および更新された  $\mathbf{UB}_{(2)}$  は表 4-16 のようになった。

表 4-16 構造ドメイン 2 における  $\mathbf{M}_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift(ave.)}}]$  および更新された  $\mathbf{UB}_{(2)}$  の値。

Matrix	Value
$\mathbf{M}_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift(ave.)}}]$	$\begin{pmatrix} 0.9395 & -0.3424 & 0.0000 \\ 0.3424 & 0.9395 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 1.0000 \end{pmatrix}$
$\mathbf{UB}_{(2)} (= \mathbf{M}_r[\vec{n}_3, \omega_{\text{shift(ave.)}}] \mathbf{UB}_{(2)})$	$2\pi \begin{pmatrix} 0.1250 & 0.0001 & 0.0000 \\ -0.0001 & 0.1000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0833 \end{pmatrix}$

これは  $\mathbf{UB}_{(1)}^{[1]}$  に相当する。この  $\mathbf{UB}_{(2)}$  と  $\mathbf{UB}_{(1)}$  を用いて回折斑点位置  $\overline{XY}_{\text{cal.}(n=1,2)hkl_i}$  を再現したのが図 4.18 である。緑の丸が  $\overline{XY}_{\text{cal.}(n=1)hkl_i}$  であり、赤の丸が  $\overline{XY}_{\text{cal.}(n=2)hkl_i}$  である。その結果 1536 本の  $\overline{XY}_{\text{obs.}_i}$  の内、約 100% にあたる 1536 本の  $\overline{XY}_{\text{obs.}_i}$  の位置を再現している。

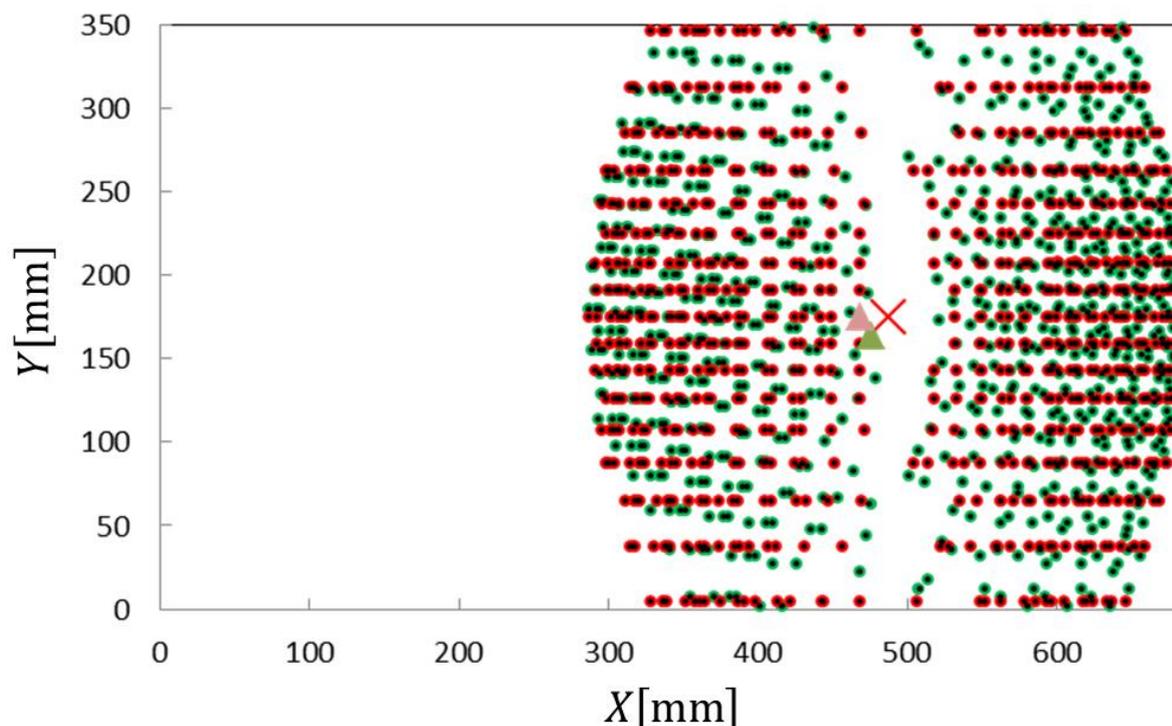


図 4.18 2つのドメイン構造の UB 行列を用いた回折斑点位置シミュレーション図。

次に晶系ごとにドメイン構造数が 1~10 の間の値をとるサンプルを 1000 個ずつ用意し、その再現率の検証を行った。詳しい条件は表 4-17 に示す。検証を行った結果、各晶系で表 4-18 のような再現率を得た。

表 4-17 格子定数、結晶方位、回折軸、ドメイン構造数の範囲設定。

$a, b, c$ [Å]	5.0~15.0
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	60.0~120.0
$\phi_x, \phi_y, \phi_z$ [°]	-180.0~180.0
$\phi$ [°]	-180.0~180.0
$\chi$ [°]	0.0~45.0
$\omega_{\text{start}}$ [°]	0.0~180.0
$\Delta\omega$ [°]	5.0~90.0
ドメイン構造数	1~10
$h, k, l$	-5~5

表 4-18 マルチドメイン構造における各晶系での回折斑点位置再現率。各晶系において 1000 個のランダムな格子定数、結晶方位、測定条件、ドメイン構造数のデータを使用。シミュレーションした回折斑点位置の再現率の平均値を計算した。

晶系	triclinic	monoclinic	orthorhombic	tetragonal	trigonal hexagonal	cubic
再現率	98(5)%	98(7)%	97(9)%	97(10)%	97(7)%	96(8)%

Appendix : 指数付けアルゴリズムの検証

次に横軸をドメイン構造数とした時の再現率の平均値のグラフを図 4.19 に示す。

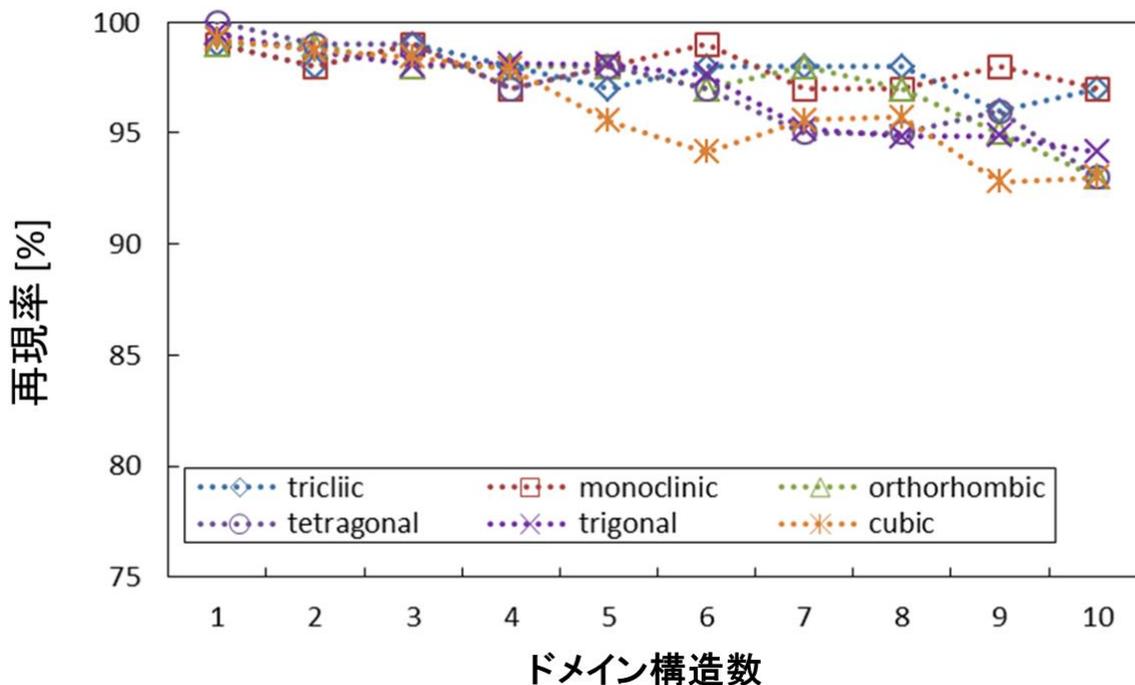


図 4.19 ドメイン構造数に対する各晶系の回折斑点位置再現率。

図 4.19 を見ると、ドメイン構造数が増加するほど、再現率は低下する傾向にある。特に対称性の高い orthorhombic, tetragonal, trigonal, cubic は再現率の低下が大きい。しかし何れの晶系においても再現率の平均値が 90% を下回る事はなかった。ドメイン構造数が増える事による再現率の低下の原因には、 $\theta_{i(\text{ave.})}$  を計算する際に、級数区間内に他のドメイン構造が偶然混入して真の値からずれてしまう場合や、前者の理由から指数の付かなかった回折斑点に指数付けを行ってしまい、実質 1 つのドメイン構造を複数回指数付けしてしまった事が原因であると考えられる。特に対称性の高い晶系では多重度が大きいため、指数の候補  $hkl_i$  も多くなり、先に述べた級数区間内への混入の可能性が増加する。