

同時発表：  
筑波研究学園都市記者会（資料配布）  
文部科学記者会（資料配布）  
科学記者会（資料配布）  
大学記者会（資料配布）



## 「軌道スイッチング」現象を発見

— 磁気フラストレーション系の基底状態の理解と制御に期待 —

平成24年6月15日

独立行政法人 物質・材料研究機構

国立大学法人 東京大学物性研究所

### 概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）超伝導物性ユニット（ユニット長：宇治 進也）強相関物質探索グループの吉田 紘行博士研究員、磯部 雅朗グループリーダー、及び、東京大学物性研究所（所長：家 泰弘）の山浦 淳一助教、岡本 佳比古助教、ヨーラン・ニルセン博士研究員、廣井 善二教授からなる共同研究チームは、フラストレート磁性体<sup>1)</sup>において、構造相転移<sup>2)</sup>に付随して現れる新しい物理現象「軌道スイッチング」を発見しました。
2. 固体は、原子核が周期的に規則正しく並んだ格子と多数の電子から構成されています。遷移金属酸化物などの強相関電子系物質<sup>3)</sup>では、多くの場合、格子系は電子系と強く結びついており、電子の3つの属性、即ち、電荷・スピン・軌道の自由度の選択性によって、様々な相転移（秩序化）が起きます。
3. 例えば、 $\text{NaNiO}_2$ は、約 480 K で三方晶系の高温相と単斜晶系の低温相の間で構造相転移を起こします。このとき、相転移温度より低温側では、協力的ヤーン・テラー効果<sup>4)</sup>によって格子は歪み、不対電子<sup>5)</sup>は、特定の軌道を占有します。その軌道は空間的に規則正しく整列するため、軌道秩序<sup>6)</sup>が起きます。相転移より高温側では、軌道秩序は破壊されており、電子は縮退<sup>7)</sup>した軌道をランダムに占有します。即ち、軌道秩序は、一種の秩序・無秩序転移として定義できます。
4. これに対し、今回観測された「軌道スイッチング」は、或る秩序状態（軌道占有状態）から別の秩序状態への相転移であり、これまでの軌道秩序とは質的に異なるものです。研究チームは、「軌道スイッチング」現象を、銅鉍物の一種である、ボルボサイト ( $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) において発見しました。この物質は、カゴメ格子<sup>8)</sup>を持つ磁気フラストレーション系として知られています。これまで、この物質の単結晶<sup>9)</sup>を作ることはできませんでしたが、今回、水熱合成法<sup>10)</sup>のプロセスに工夫を加え、初めて単結晶を作製することに成功しました。そして、「軌道スイッチング」は、単結晶試料でのみ観測されることが分かりました。
5. さらに、「軌道スイッチング」現象は、磁気フラストレーション系の磁気基底状態<sup>11)</sup>にも影響を及ぼすことが分かりました。「軌道スイッチング」は、磁気相互作用の不均衡化を通じて、極低温で磁気転移を誘起します。理論的には、スピン 1/2 カゴメ格子フラストレート磁性体の基底状態は、スピン液体という強い量子ゆらぎ状態であることが予想されていますが、その存在は、実験的には、明確には確認されていません。今回、「軌道スイッチング」によって磁気基底状態を変化させ得ることが分かりましたので、今後、「軌道スイッチング」をうまく制御することができれば、スピン液体状態の発現に繋がる可能性があります。
6. 本研究成果は、英国科学雑誌「Nature Communications」（電子版）にて公開されています。

## 研究の背景

固体物理学の世界では、近年、「磁気フラストレーション」という概念が注目を集めています。例えば、三角格子上に局在する電子のスピン間に反強磁性的な最近接相互作用が働くとき、スピンの向きを上スピン↑と下スピン↓に限定すると、系全体としては、全ての最近接相互作用を同時に満たすスピン配列を決定することができなくなります。このとき、系は不安定になりやすく、大きな揺らぎが発生します。その結果、新奇な秩序や熱力学相が実現される可能性があります。

磁気フラストレーション効果は、カゴメ格子でより顕著に表れます。数々の理論計算から、スピン1/2（電子1個分のスピン）を持つカゴメ格子の磁気基底状態は、スピン液体と呼ばれる強い量子揺らぎ状態であると予想されています。スピンの配列が系全体できちんと決まった通常の状態をスピンの固体と考えるのに対し、強いゆらぎによってスピン配列が決まらずフラフラした状態をスピンの液体として表現しています。ところが、これまで、実験的には、スピン液体の存在を証明する明確な観測結果は得られていません。スピン液体は、銅酸化物高温超伝導体の発現メカニズムとも関連している可能性があり、その存在の有無の実験的検証は、現在の固体物理学の重要な課題のひとつになっています。

研究チームは、スピン液体状態の探索にあたり、二次元カゴメ格子を有する銅鉱物のひとつであるボルボサイト ( $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) に着目しました。これまで、多結晶試料を用いた物性研究が行われており、スピン液体らしき兆候が観測されていましたが、より詳細な測定に必要な良質の単結晶試料の合成はできていませんでした。

そこで、今回、研究チームは、試料合成プロセスの改良を試み、世界で初めてボルボサイトの人工結晶を作製することに成功しました。そして、この結晶の構造・物性を調べたところ、室温付近で構造相転移が起こることを見だし、それに付随して現れる新しい物理現象「軌道スイッチング」を発見するに至りました。

## 成果の内容

ボルボサイトの人工結晶は、水熱合成法によって作製されました。原料の混合溶液から直接水熱反応を行うことにより、最大0.7 mm程度の大きさの単結晶を得ることができました（図1 a）。

図1 b, cは、従来報告されていたボルボサイトの結晶構造です。銅（Cu）原子が、*ab*面内で二次元カゴメ格子を形成します。カゴメ格子面は、バナジウム（V）と酸素（O）で構成される多面体によって*c*軸方向に隔てられています。今回、単結晶X線回折<sup>12)</sup>を用いてボルボサイトの結晶構造をより詳細に解析した結果、室温付近に、今まで知られていなかった新しい構造相転移が存在することを見いだしました。

ボルボサイトに含まれる $\text{Cu}^{2+}$ イオンでは3*d*軌道に9個の電子が入っています。この場合、銅イオンを中心とする八面体が大きく歪むことによって、3*d*<sup>xy</sup>軌道（図2 紫）か*x*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup>軌道（図2 緑）のどちらか一方がエネルギー的に安定に選択されます（ヤーン・テラー効果）。本研究で得られた変わった構造相転移の特徴は、Cu1サイトの八面体の歪みに見ることができます。相転移温度以上の高温相では、八面体の歪み方から、3*d*<sup>xy</sup>軌道が選択されています。一方で、相転移温度以下の低温相では、八面体が著しく変形し、*x*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup>軌道が選択されます。これは、有効な電子軌道が、構造相転移によって劇的に切り替わる非常に不思議な現象です（図2）。

このような軌道の変化は、巨大磁気抵抗効果を示すことで有名なマンガン酸化物等で良く知られている、軌道秩序現象とは異なる新しい現象です。通常の軌道秩序とは、相転移より高温側では配位多面体構造が高対称性であることにより、電子が縮退した軌道をランダムに占有している状態から、ヤーン・テラー効果を通して八面体が歪むことによって、ある特定の軌道状態が選択されることを言います。即ち、軌道秩序は、軌道の秩序・無秩序転移として定義することができます。

これに対し、今回観測された“軌道の切り替わり”は、或る軌道秩序状態から別の軌道秩序状態への相転移であり、従来の軌道秩序転移とは質的に異なるものです。銅イオンの特徴は、ヤーン・テラー歪みによる安定化エネルギーが極めて大きいことです。これにより、結晶が存在できる温度領域では、既にヤーン・テラー歪みに起因する軌道秩序が起こっていると理解されます。今回観測された現象のように、有限の温度で軌道変化を伴う相転移を示す銅酸化物は、我々の知る限り、他に例がありません。このようなことから、研究チームは、今回観測した現象を「軌道スイッチング」と名付けました。

「軌道スイッチング」は、単結晶試料でのみ観測される現象です。「軌道スイッチング」が起こる理由は今のところ不明ですが、恐らく、ボルボサイトにおいては、結晶水の整列が関与しているものと推察されます。

さらに、「軌道スイッチング」は、磁気フラストレーション系の磁気基底状態にも影響を及ぼすことが分かりました。単結晶試料において、1 K 付近の極低温で比熱<sup>13)</sup>に2つのピークが観測されたのです。多結晶試料では、このような比熱のピークは観測されません。単結晶に於ける比熱のピークは、二段階で連続的に磁気転移が生じたものと考えられ、基底状態では、何らかの長距離秩序状態<sup>14)</sup>が安定化されていると考えられます。恐らく、これは、「軌道スイッチング」によって、磁気相互作用に変化が生じたために出現した磁気転移だと考えられます。このことは、磁気フラストレーション系の基底状態が、磁気相互作用の繊細なバランスによって安定化されるものであり、僅かな擾乱がそれを劇的に変化させることを示しています。

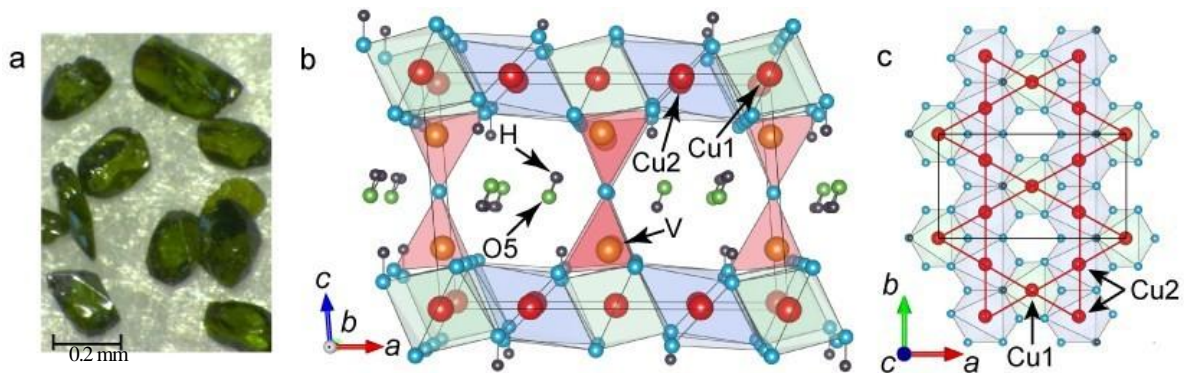


図1 銅鉍物ボルボサイト ( $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の結晶構造

(a) 単結晶の実体顕微鏡写真、(b)  $b$  軸方向から見た全体像、(c)  $c$  軸方向から見たカゴメ格子層。

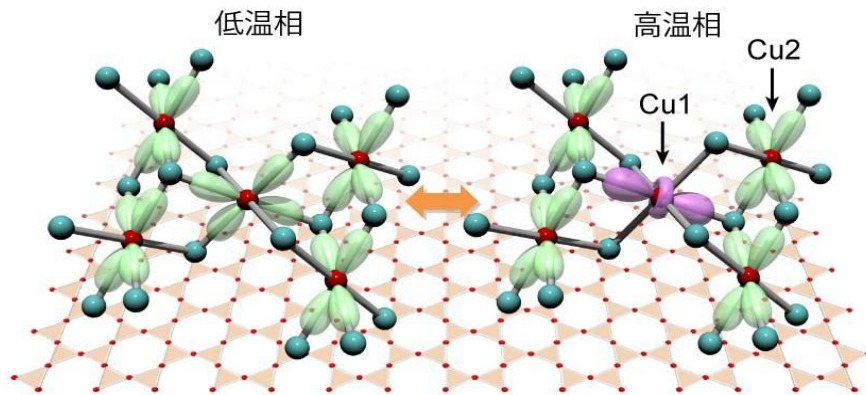


図2 銅鉍物ボルボサイト ( $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の軌道スイッチング

カゴメ格子上のCu1サイトにおいて、不対電子が入る  $d$  軌道は、相転移温度  $T_S = 310 \text{ K}$  を境界にして、 $x^2-y^2$  (低温相: 左) から  $3z^2-r^2$  (高温相: 右) へと切り替わります。これは、一種の秩序・秩序転移であり、「軌道スイッチング」と名付けられました。

### 波及効果と今後の展開

フラストレート磁性体に於けるスピン液体の探索過程で、「軌道スイッチング」という新しい物理現象を発見しました。そして、「軌道スイッチング」によって、フラストレーション系の磁気基底状態を変化させ得ることが分かりました。今後は、「軌道スイッチング」によって誘起された極低温での連続二段転移の素性と、その磁気状態を明らかにすることが求められます。さらに、「軌道スイッチング」を上手く制御することによって、スピン液体状態などの新しい熱力学相の誘起が可能になるかもしれません。このような研究を通じて、「軌道スイッチング」が磁気フラストレーション系の基底状態の理解と制御に繋がることが期待されます。

## 掲載論文

題目：Orbital switching in a frustrated magnet

著者：H. Yoshida, J. Yamaura, M. Isobe, Y. Okamoto, G.J. Nilsen & Z. Hiroi

雑誌：Nature communications 3, 860 (2012).

URL：<http://www.nature.com/ncomms/journal/v3/n5/abs/ncomms1875.html>

## 用語解説

### (1) 磁気フラストレーション系 (=フラストレート磁性体)

格子の幾何学的条件から反強磁性体内部で起こる電子スピン配列の不安定性をフラストレーションという。例えば、三角形の頂点に電子のスピンが局在し、隣接するスピン間に反強磁性的な相互作用が働く場合、3つのうち2つが反平行になって安定になったとしても、残る1つはどちらとも反平行になれないため不安定となる。このように、格子がもつ幾何学的条件によって磁気秩序状態が実現しえないことを磁気フラストレーションという。

### (2) 相転移

或る特定の温度・圧力・組成などを境界にして、系の熱力学的状態 (=相) が別の形態の相へと変化する現象。相転移点において、潜熱が存在するものを一次相転移、潜熱が存在しないものを二次相転移という。例えば、結晶構造の対称性が変化する構造相転移、磁気状態が変化する磁気相転移 (=磁気転移)、超伝導が現れる超伝導転移などがある。

### (3) 強相関電子系

例えば、 $3d$  電子軌道を価電子に持つ化合物では、空間的に狭い軌道内に電子が存在するため、電子間どうしのクーロン斥力が大きくなる。このように、電子間に働く有効なクーロン相互作用が強い物質を強相関電子系、あるいは、強相関物質などという。銅酸化物高温超伝導体、巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物などは、強相関電子系と考えられている。

### (4) ヤーン・テラー効果

原子が正多面体のような高い対称性を持つ幾何学的配置をとる多原子分子において、電子状態が縮退<sup>7)</sup>している場合には、原子がより低い対称性の配置になって縮退がとれた方がエネルギー的に安定になる。これを、ヤーン・テラー効果という。周期配列した結晶では、ヤーン・テラー効果による歪みがイオン間の相互作用により結晶全体にわたった格子変形を起こす。これを協力的ヤーン・テラー効果という。

### (5) 不対電子

原子や分子の最外殻軌道に位置する対になっていない電子。磁性に寄与する。

### (6) 軌道秩序 (=軌道整列)

結晶格子点上に局在した電子軌道が、空間的に一定の周期で整列する秩序状態。マンガン酸化物 ( $Mn^{3+}$ 、例： $LaMnO_3$ )、銅酸化物 ( $Cu^{2+}$ 、例： $K_2CuF_4$ ) などは、軌道秩序を示すことが知られている。

### (7) 縮退

2つ以上の状態が同一エネルギーを持つこと。

### (8) カゴメ格子

原子などが籠目状に配列した結晶パターン。

### (9) 単結晶

結晶中の全ての位置で結晶軸の方向がほぼ変わらないもの。多結晶は、小さな単結晶粒の集合体。

### (10) 水熱合成

高温・高圧の熱水中の反応を利用して行われる化合物合成・結晶成長方法。通常、オートクレーブ（密閉容器）に原料と水を入れ、容器を密閉加熱して生成物を得る。

(11) 基底状態

絶対零度 ( $T=0\text{ K}$ ) での系の状態。温度による励起のない状態。

(12) X線回折

X線 (=波長が  $1\text{ pm} \sim 10\text{ nm}$  程度の電磁波) が、結晶格子で回折を示す現象。結晶構造の決定に利用される。

(13) 比熱

単位質量の物質を単位温度上げるのに必要な熱量。二次相転移点では不連続な“跳び”が現れる。

(14) 長距離秩序

系全体に渡って周期的なスピン配列が決定できている状態。例) 強磁性秩序、反強磁性秩序。

**本件に関するお問い合わせ先**

(研究内容に関すること)

独立行政法人 物質・材料研究機構 超伝導物性ユニット 強相関物質探索グループ

博士研究員 吉田 紘行 (よしだ ひろゆき)

E-mail: YOSHIDA.Hiroyuki@nims.go.jp

TEL: 029-860-3354 (内線 8884)

独立行政法人 物質・材料研究機構 超伝導物性ユニット 強相関物質探索グループ  
グループリーダー 磯部 雅朗 (いそべ まさあき)

E-mail: ISOBE.Masaaki@nims.go.jp

TEL: 029-860-4509

URL: [http://www.nims.go.jp/group/g\\_strongly-correlated-materials/index.html](http://www.nims.go.jp/group/g_strongly-correlated-materials/index.html)

国立大学法人 東京大学 物性研究所 物質設計評価施設

教授 廣井 善二 (ひろい ぜんじ)

E-mail: hiroi@issp.u-tokyo.ac.jp

TEL: 04-7136-3445

URL: [http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/organization/labs/hiro\\_i\\_group.html](http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/organization/labs/hiro_i_group.html)

(報道担当)

独立行政法人 物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

国立大学法人 東京大学 物性研究所 総務係

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

TEL: 04-7136-3207