

CsCuCl₃ のカイラル電荷密度分布の観測

青学大理工^A, 名大工^B, 理研播磨^C, JASRI^D, 広大理^E
高阪 勇輔^A, 青柳 忍^B, 澤 博^B, 大隅 寛幸^C, 杉田 邦久^D,
井上 克也^E, 横堀 利夫^A, 秋光 純^A

Chiral Charge Density Distribution in CsCuCl₃

Department of Physics and Mathematics, Aoyama-Gakuin University^A,
Department of Applied Physics, Nagoya University^B, RIKEN SPring-8 Center^C,
JASRI^D, Graduate School of Science, Hiroshima University^E
Y. Kousaka^A, S. Aoyagi^B, S. Sawa^B, H. Ohsumi^C, K. Sugita^D, K. Inoue^E,
T. Yokobori^A, J. Akimitsu^A

§1 はじめに

磁場で電気分極を誘起したり、電場で磁化を誘起したりすることが可能なマルチフェロイクス物質は、従来にない複合機能材料の開発に繋がることから近年多くの研究が行われている。このマルチフェロイクスが右巻きまたは左巻きのみの螺旋磁気構造 (カイラル螺旋磁気構造) と関係していることは理論的にも実験的にも明らかにされつつある。一般に、螺旋磁性体は、スピンの右巻き・左巻きがエネルギー的に縮退しているため、いずれかのカイラリティのみを持つ螺旋磁気構造の形成は困難である。一方、反転中心のないカイラルな結晶構造を有する物質においては、結晶構造の非対称性のため、この縮退が解け、片巻きのみのカイラル螺旋磁気構造が形成される。これはユニットセル内部で電子雲の非局所的な空間分布に偏りが生じることに起因する効果であり、磁気構造の右巻き・左巻きが、結晶のカイラリティと結合するためであると考えられる。しかし、結晶学的カイラリティ(カイラル電場)・磁気的カイラリティ(カイラル螺旋磁気構造)がどのような機構で結合するかについての系統的な実験はほとんどなく、これらを理解するためには、結晶学的カイラリティの定量的理解が必要である。しかし、

- 1) 結晶学的カイラリティを制御した螺旋磁性体の試料合成が困難であること
- 2) 非局所的な電荷密度分布を精密に求める試みがなされていなかった

といった理由により、現在まで全く未開拓な分野である。そのような状況において、我々は独自の合成手法により螺旋磁性体 CsCuCl₃ の結晶学的カイラリティを制御すること

に成功した。共鳴円偏光 X 線回折測定を SPring-8, BL19LXU で実施し、CsCuCl₃ の Cu²⁺ の電子軌道が結晶学的カイラリティに伴いカイラルに配列していること示す結果を得ている[Fig. 1]。しかし、これは電子軌道を回転楕円体と仮定したモデル計算と観測値の比較に基づいているため、本物質の左・右手系結晶の電荷密度分布を“間接的”に観測したに過ぎない。結晶学的カイラリティと磁気的カイラリティの結合を議論するためには、これまで結晶の形としてのみ理解されてきた結晶学的カイラリティを、電荷密度のカイラルな空間分布により定量化する必要がある。

(a) Right-handed ($P6_122$) (b) Left-handed ($P6_522$)

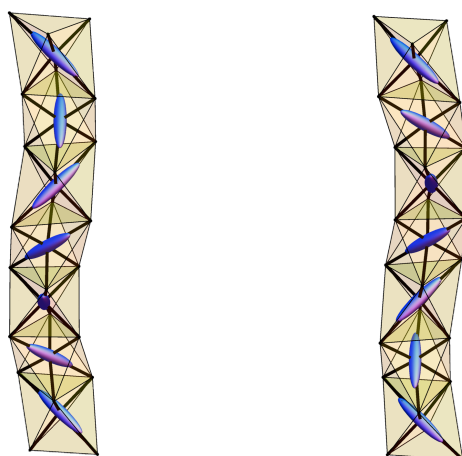


Fig. 1 共鳴円偏光 X 線回折測定から示唆された CsCuCl₃ の Cu²⁺ の電子軌道

§2 目的

カイラルな結晶構造を有する螺旋磁性体 CsCuCl₃ を用い、結晶学的・磁気的カイラリティの結合を理解することを目的として研究を行う。その第一歩として、電子雲のカイラル空間密度分布(非局所的な電荷分布)を観測し、結晶学的カイラリティの定量化を行う。本研究では、高エネルギーX線を用いた超高分解能データを最大エントロピー法により解析し、電荷密度のカイラル空間分布の可視化と数値化を目指した。

§ 3 実験結果

本実験は、SPring-8, BL02B1 で実施した。試料は、右手系と左手系の結晶構造を有する CsCuCl₃ の単結晶試料を用いた。また、比較対象として、軽元素から構成されるカイラルな結晶構造有する SiO₂ (右水晶・左水晶) も用い、合計 4 つの試料を測定した。なお、測定温度は室温及び 30 K とし、吸収・消衰効果の影響を低減するために全ての試料は 20 μm 角と出来るだけ小さい試料を用いた。また、入射 X 線エネルギーを 35 keV と高エネルギーの X 線を用いて測定した。以下に、SiO₂ 及び CsCuCl₃ の実験結果及び現状で完了している構造解析の解析結果を示す。

§ 3.1 SiO₂

一般的に、X 線単結晶構造解析から結晶学的カイラリティを決定するためには、原子散乱因子に含まれる異常分散項を活用する。結晶学的なカイラリティを有する結晶構造において、 (h, k, l) 面と $(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})$ 面の散乱強度が非等価となり、Flack parameter x を構造解析パラメータとして含めることで、その結晶構造が右手系であるか左手系であるかが決定出来る。しかし、異常分散項は軽元素になると小さくなるため、SiO₂ といった軽元素から構成される化合物においては、X 線単結晶構造解析から結晶構造のカイラリティを決定することは困難であると考えられている。しかし、通常散乱因子は高角の散乱面においては減衰するが、異常分散項についてはその影響を受けない。つまり、これらの問題は短波長で且つ高輝度の放射光を用いることで解決可能であると判断し、測定を行った。なお、試料は日本電波工業社が育成した右水晶 (空間群: $P3_121$) 及び左水晶 (空間群: $P3_221$) を用いた。

d 値が 0.3 迄の高角側の散乱面を含めた散乱強度を構造解析に用いた。Shelx-97 を用いて構造解析を行って得られた R 因子及び Flack parameter x を Table 1 にまとめた。結晶構造は過去の報告と一致した。Flack parameter x は決定出来たが誤差が大きい。この原因として本物質の構成させる元素が異常分散の小さい軽元素からであると考えられる。

	R	wR	Flack x
右水晶	0.021	0.061	0.016 (332)
左水晶	0.018	0.068	0.072 (217)

Table 1 SiO₂ の結晶構造解析 ($T = 300$ K)

§ 3.2 CsCuCl₃

CsCuCl₃について、 d 値が 0.3 迄の高角側の散乱面を含めた散乱強度を構造解析に用いた。なお、単結晶試料は、我々が育成した右手系 (空間群: $P6_122$) 及び左手系 (空間群: $P6_522$) の試料を用いた。Shelx-97 を用いて構造解析を行って得られた R 因子及び Flack parameter x を Table 2 にまとめた。結晶構造は過去の報告と一致し、Flack parameter x が精度良く決定出来た。

	R	wR	Flack x
右水晶	0.018	0.059	-0.040 (27)
左水晶	0.019	0.057	-0.052 (46)

Table 2 CsCuCl₃ の結晶構造解析 ($T = 300$ K)

§ 4 まとめ

本報告書では、カイラルな結晶構造を有する SiO₂ 及び CsCuCl₃ の結晶学的なカイラリティを含めた結晶構造を決定した。次の段階として、最大エントロピー法による解析を行うことで単位胞内の電荷密度分布を導出し、結晶学的カイラリティを電子密度のカイラルな空間分布として定量化する。