

# フラストレート磁性体 $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ の スピンと軌道の相関

若林裕助

大阪大学大学院基礎工学研究科 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

## 要旨

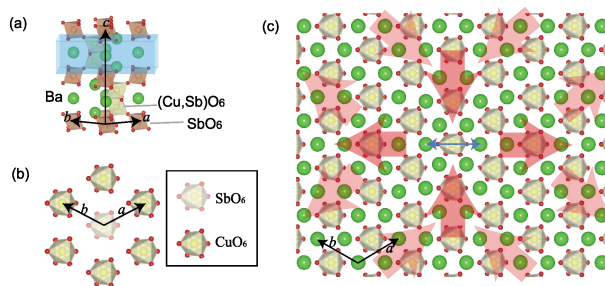
スピン液体的振る舞いを示す  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  は、最近の研究によってスピンと電子軌道の2つの自由度が量子力学的に混ざった、物質の新しい状態を実現していると提案されている。我々はこの物質の3d軌道の空間配置に見られる短距離秩序や軌道配置の時間相関を、X線散漫散乱測定を中心とした手法で測定し、軌道自由度の温度変化が磁性に影響されている事を見出した。通常は磁気的な相互作用は軌道自由度の間の相互作用より弱いために磁性が軌道に支配されるが、今回発見した状態はこれと逆であり、非常に変わった電子状態が実現していると期待される。

## 1. 量子揺らぎによる奇妙な物性

ヘリウムは常圧においた場合、絶対零度まで凍ることなく液体状態に留まる。これはゼロ点振動による動きがお互いの束縛力より強いためであり、そのため量子液体状態と呼ばれる。2.17 K 以下では液体ヘリウムは超流動を示すが、これはその量子性を反映した現象である。このように、量子液体状態を作ると、通常では生じない奇妙な現象が期待できる。電子系での量子液体状態に対応する現象の一例は超伝導状態である。では、スピン系ではどうだろうか？

理論的には、例えばイジング反強磁性結合した三角格子を考えると、隣接サイトとの相互作用が強くても、一つの決まった秩序構造を形成できない事が古くから知られている<sup>1,2)</sup>。このような幾何学的なフラストレーションを利用して、強い相互作用が働いているにも関わらず秩序化できない状態を形成して量子スピン液体状態を作ろうという試みが長く続けられている<sup>3,4)</sup>。多くの物質では自発的に格子を歪ませて何らかの秩序状態に落ち着いてしまうため、実験的に量子スピン液体を作るのは非常に難しい<sup>1)</sup>。

**Fig. 1(a)** に示した構造を持つ  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  は、構造の観点から見て磁気的なフラストレーションをもちうる物質である。70年代にはこの物質では磁性を持つ  $\text{Cu}^{2+}$  が三角格子を組むと報告されていた<sup>5)</sup> が、最新の研究<sup>6)</sup> では Cu と Sb が面共有でつながった金属  $\text{O}_6$  八面体の中で平均構造としては混在しており、ハニカム構造型の短距離秩序を持つと報告されている (**Fig. 1(a)(b)**)。磁化率の温度依存性から見積もった磁気的な相互作用は50 K 程度の大きさで、50 K 前後で一部の  $\text{Cu}^{2+}$  の電子が周囲の  $\text{Cu}^{2+}$  の電子とペアを作り、非磁性のスピンシングレット状態になる。 $\text{Cu}^{2+}$  は3d軌道に電子を9つ持ち、スピン自由度だけで



**Fig. 1** (Color online) (a) Structure of  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ . Half of  $(\text{Cu}, \text{Sb})\text{O}_6$  octahedra are  $\text{CuO}_6$ , and the rest are  $\text{SbO}_6$ , i.e., which are disordered. (b) *c*-axis view of the crystal structure. Short range honeycomb structure is reported in ref. 6). (c) Strain field induced by a JT-distorted  $\text{CuO}_6$  octahedron within the *c*-plane highlighted in panel (a). Reproduced with permission from 9). Copyright 2013 Nature Publishing Group.

なく、どの電子軌道にホールが入るかという軌道自由度も併せ持つ。そのため、シングレット対を作る相手の方向に軌道が広がっている必要があり、スピンと軌道が強い相互作用を持つことが期待される。理論的にはハニカム格子にダイマーをどう配置するかはフラストレーションを持つ問題であることが知られており<sup>7)</sup>、相互作用が強くても秩序化できない状況が生じている事が期待された。最近の理論研究<sup>8)</sup>でもスピンと軌道両方の自由度を持つハニカム格子ではスピン軌道共鳴状態という特殊な状態が広いパラメータ領域で安定化されることが予言され、この物質はその実例である可能性が高まった。

従来、量子スピン液体の研究では当然ながら磁性を中心に研究がなされてきたが、この物質の場合、それに加えて軌道状態を観測する事が求められた。そこで我々は軌道の短距離相関を観測するために、X線散漫散乱を利用した。その結果、磁気的な相互作用のエネルギースケール

と、軌道の相関に変化が生じる温度とが一致する様子が観測され、この物質で軌道とスピンが関連した状況が実現していることを実験的に確認できた<sup>9)</sup>。以下、軌道短距離相関の観測の原理と、実際の実験結果を紹介する。

## 2. 秩序化しない軌道の観測法—Huang 散乱

八面体配位した遷移金属の場合、軌道自由度は Jahn-Teller 効果 (JT 効果) によって八面体を歪ませる。特に Mn や Cu のように  $3z^2-r^2$  や  $x^2-y^2$  の軌道の占有状態が変化する場合、大きな八面体の変形が起こる。Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> の場合、EXAFS によって4つの Cu-O 距離が2.03 Å、2つの Cu-O 距離が2.26 Å になる事が報告されており<sup>6)</sup>、 $x^2-y^2$  (あるいは  $y^2-z^2$  か  $z^2-x^2$ ) にホールが入っている事がわかる。この Cu-O 距離は300 K と10 K でほとんど温度変化が無く、個々のサイトで見ると室温以下で Cu の軌道状態は静的—ここでは八面体を歪ませるのに十分な時間、一つの軌道にホールが留まっている事を意味する—に見える。

一方、単結晶 X 線構造解析では室温でこの物質は六方晶であり<sup>6)</sup>、CuO<sub>6</sub> 八面体は三回対称を持つために JT 歪みを持つことができない。一見 EXAFS の結果と矛盾して見えるが、3種の方向に JT 歪みを起こした八面体が長距離秩序を持たずに配置して結晶を形成していると仮定する事で EXAFS の結果と整合性を取ることができる。組成を微妙にずらした Ba<sub>3</sub>Cu<sub>1- $\delta$</sub> Sb<sub>2+ $\delta$</sub> O<sub>9</sub> を作ると200 K 付近で六方晶から斜方晶に転移する一方、 $\delta$  を小さくすると低温まで六方晶を保つ試料が得られる<sup>6)</sup>。この斜方晶への相転移は、同じ方向に JT 歪みが整列する、いわば強軌道秩序転移であるという見方ができる。具体的には、Fig. 1(c) に示した c 面内の (Cu, Sb)O<sub>6</sub> 八面体がすべて横方向に伸びて、 $\bar{a} + \bar{b}$ ,  $\bar{a} - \bar{b}$ ,  $\bar{c}$  の3つを基本並進ベクトルとする斜方晶が実現する、という転移である。現実の結晶では、c 軸周りに  $\pm 120^\circ$  回転した方向に八面体の変形が向いたドメインが混在して、転移とともに Bragg 反射が分裂する。この転移温度から、軌道間の相互作用は200 K 程度のエネルギースケールであると見積られる。面白いのは低温まで六方晶を保つ試料である。そのような試料では、200 K 程度のエネルギースケールの軌道間の相互作用があるにも関わらず、1 K 以下でも軌道秩序を起こさない。これは、三角格子のイジング反強磁性体が低温まで秩序化できないのと似た状況であるように見える。ただし、軌道間の相互作用が反強的なのか強的なのかは自明ではない。強的な相互作用であるならば200 K あたりで斜方晶に転移しない理由がない。一方、反強的な相互作用であるならば、組成が少しずれた試料が200 K 付近で斜方晶に転移する理由が無い。軌道間の相互作用がどのようになっているのかを知るために、軌道間の時間・空間相関がどうなっているかを観測することが必要である。

軌道の運動が周囲の格子を歪ませるに足るだけ遅ければ、歪んだ八面体は格子全体を歪ませ、結晶の並進対称性を崩す。そのような構造変形は、Bragg 反射周辺に広がった散漫散乱として観測される。まずは歪みのない格子の中に、孤立した JT 歪みを持つ八面体を埋め込んだ状況を考えよう。Fig. 1(c) に示すように、歪んだ八面体を中心に異方的なひずみが結晶格子に生じる。このような“点欠陥周辺に生じる歪み場からの X 線散乱”は Huang 散乱として知られており<sup>10)</sup>、連続体近似を用いて強度分布を計算できる。Huang 散乱強度は中心の Bragg 反射強度に比例し、動径方向には逆格子点からの距離  $\bar{r}$  の自乗に反比例した強度分布を示す。大きな特徴は、その強度分布が極めて強い異方性を持つことである。この異方性は歪みのモードと強く関係している。八面体が全体に膨張するような変形の場合 (中心金属イオンの価数が異なる場合によく見られる) と、今回のような JT 歪みを仮定して計算した ( $hk0$ ) 面 ( $h, k < 2.5$  程度) の散乱強度分布を Fig. 2(a), (b) に示した。モードの違いによる強度分布の違いは明らかである。

軌道の間に空間相関があるとどうなるであろうか。Huang 散乱を生む歪み場の原子変位が、複数の CuO<sub>6</sub> 八面体起因の歪み場を単純に足し合わせる事で近似できると仮定する。三方向どちらに八面体が伸びているか (軌道自由度)

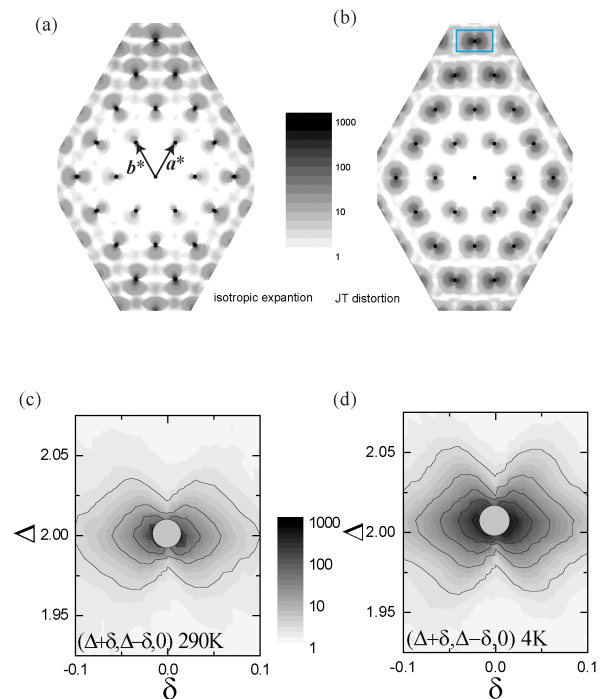


Fig. 2 (Color online) (a) Calculated Huang scattering intensity distribution for isotropically expanded point defects in a hexagonal lattice. (b) That for elongated octahedra in a hexagonal lattice. The blue rectangle highlights the region we measured. (c) Observed diffuse intensity distribution around 220 Bragg reflection of Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> at 290 K. (d) that at 4 K. Reproduced with permission from 9). Copyright 2013 Nature Publishing Group.

を  $\alpha=1, 2$  or  $3$  で表現することとして、散漫散乱強度  $I$  は次のように書くことができる。

$$I(\vec{Q}) = N \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left[ \sum_m \langle \rho^\alpha(\vec{0}) \rho^\beta(\vec{r}_m) \rangle \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_m) \right] \times \vec{Q} \cdot \vec{t}^{\alpha*}(\vec{q}) \vec{Q} \cdot \vec{t}^\beta(\vec{q}) \quad (1)$$

ここで  $\rho^\alpha(\vec{r}_m)$  は位置  $\vec{r}_m$  にある  $m$  番目のサイトの軌道  $\alpha$  の占有率、 $\vec{q}$  は散乱ベクトル  $\vec{Q}$  の逆格子点からのずれ、 $\vec{t}^\alpha(\vec{q})$  は原点にある軌道  $\alpha$  に起因する歪みのフーリエ変換、 $\vec{t}^{\alpha*}(\vec{q})$  はその複素共役、 $N$  は試料中の  $\text{CuO}_6$  八面体の数である。 $m$  に関する和は試料全体にわたって取り、軌道の二体相関関数  $\langle \rho^\alpha(\vec{0}) \rho^\beta(\vec{r}) \rangle$  のフーリエ変換を与える。無相関の場合には  $\langle \rho^\alpha(\vec{0}) \rho^\beta(\vec{r}) \rangle$  が  $\alpha=\beta$  かつ  $\vec{r}_m=\vec{0}$  の時のみ  $1$ 、それ以外で  $0$  となるため、 $[\dots]$  の部分が  $\delta_{\alpha\beta}$  となり、結果として  $I \propto \sum_\alpha |\vec{Q} \cdot \vec{t}^\alpha(\vec{q})|^2$  になる。 $q$  が小さい場合、この強度は  $q^{-2}$  に比例する事が連続体近似のもとで示される。これを具体的に数値計算した結果が **Fig. 2(a), (b)** である。軌道の空間相関があれば、この強度分布が変調を受ける。

このように、散漫散乱強度分布を通して軌道間の空間相関を観測できる。実際、2000年前後にペロプスカイト型 Mn 酸化物の研究で、Huang 散乱を用いた軌道自由度の観測が日本を含めたいくつかのグループで行われた<sup>11,12)</sup>。軌道を直接観測する手法ではなく、周囲の格子歪みを通して軌道相関を観測する手法であるが、軌道短距離相関の観測法として実績のある手法である。

### 3. 軌道短距離相関の実験的観測

Huang 散乱の測定は、KEK PF BL-3A の四軸回折計を用いて行った。極めて強い Bragg 反射周辺の強度分布を測定するために CCD 検出器では測定ができず、ポイントディテクタを用いた。測定領域は **Fig. 2(b)** で水色の枠で囲んだ領域である。290 K での測定結果を **Fig. 2(c)** に示した。強度分布から、明らかに JT 歪み起因の Huang 散乱が観測されている事がわかる。実際にはフォノン起因の熱散漫散乱も重なって観測されているはずであるが、通常の熱散漫散乱はこれほどの異方性を持つことがない。そのため、熱散漫散乱と比べて数倍以上の強度で Huang 散乱が観測されていると思われる。実際、室温で行った非弾性 X 線散乱実験では、音響フォノンからの信号より圧倒的に強い準弾性散乱を観測しており、遅い運動に関連する散乱強度が支配的であることを確認している。

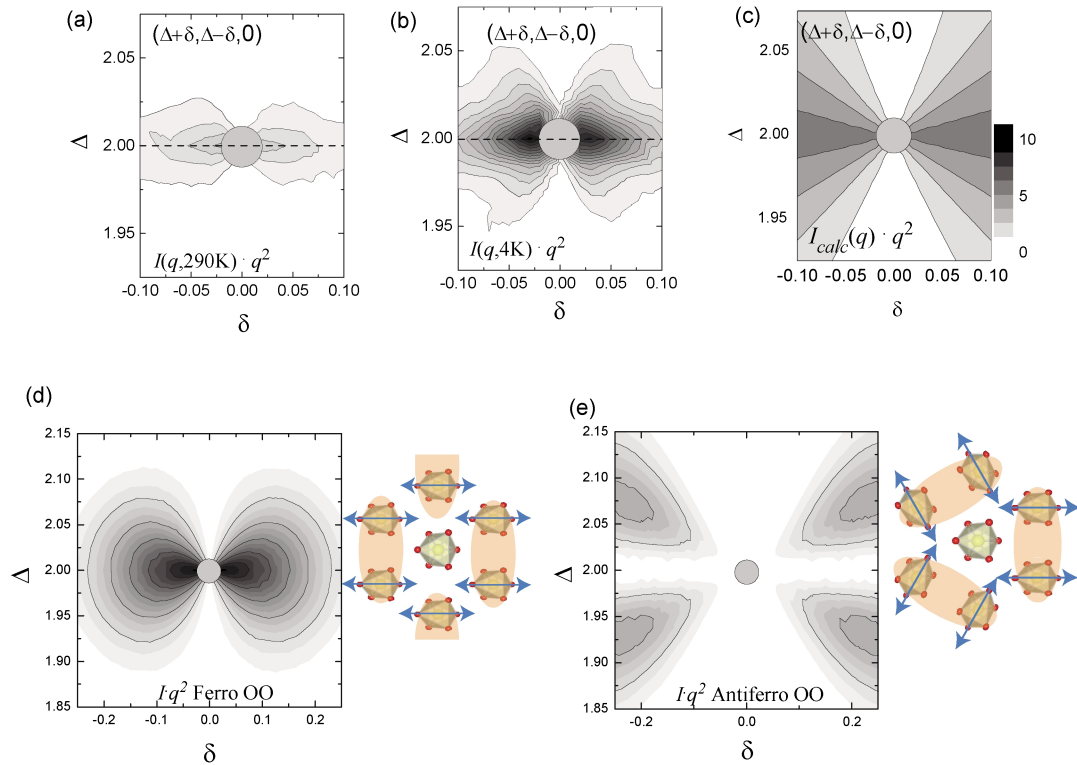
4 K での測定結果を **Fig. 2(d)** に示した。明らかに強度が強くなり、また強度分布の異方性も大きくなっている。このような変化は、直接的には歪み場の強度が低温で増したことを意味する。弾性定数が大幅に温度依存するとは想定しづらいため、この温度依存性は軌道相関の温度変化を反

映していると判断した。

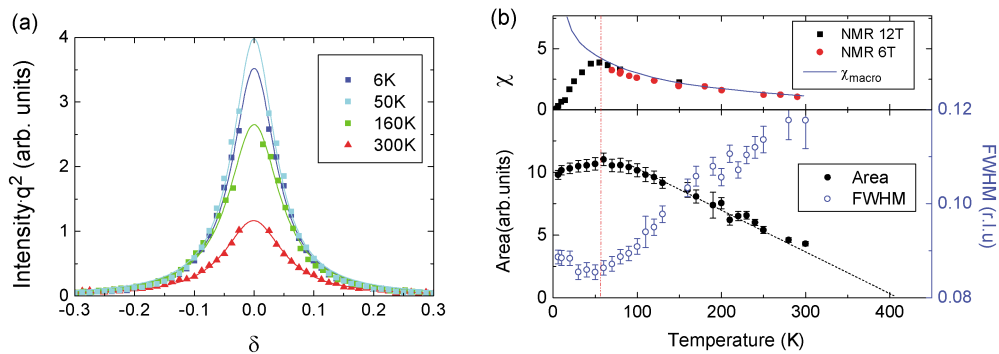
軌道相関は、 $\sum_\alpha |\vec{Q} \cdot \vec{t}^\alpha(\vec{q})|^2$  からの強度のズレとして観測される。 $\sum_\alpha |\vec{Q} \cdot \vec{t}^\alpha(\vec{q})|^2$  は  $q^{-2}$  に比例するため、逆格子点近傍での変化が大きく、多少のズレがあっても気づきづらい。軌道相関をはっきり見るためには、測定された散漫散乱強度を  $\sum_\alpha |\vec{Q} \cdot \vec{t}^\alpha(\vec{q})|^2$  で割る、あるいは散漫散乱強度に  $q^2$  をかけるなどの方法が有効である。ここでは後者の方法を取ることにした。前者の方法では、計算上の強度がゼロになる所（今回の場合、逆格子点を通る  $\Delta$  方向の線上）の周辺で統計誤差を非常に拡大して見てしまうこと、及び異なる種類の軌道間の空間相関に対する係数  $\vec{Q} \cdot \vec{t}^{\alpha*}(\vec{q}) \vec{Q} \cdot \vec{t}^\beta(\vec{q})$  は  $\sum_\alpha |\vec{Q} \cdot \vec{t}^\alpha(\vec{q})|^2$  と異なるため、それほど確定的な軌道の空間相関の情報が得られるわけではないことの 2 つの理由による。

**Fig. 3(a), (b)** に 290 K と 4 K で測定した  $I(Q) \cdot q^2$  を図示した。ここで、計算に必要な弾性定数は SPring-8 BL35XU で行った非弾性 X 線散乱で求めた。無相関の場合の計算結果 **(c)** を見ると、動径方向の依存性が全く無くなっている。これに対し、実験結果を示した **(a), (b)** の図では、動径方向の依存性が残っている。これが軌道相関の証拠である。**Fig. 3(d), (e)** に、それぞれ強軌道秩序相関、反強軌道秩序相関を持つ六角形クラスターを仮定した場合の  $I(Q) \cdot q^2$  の計算結果を図示した。これを見ると、逆格子点にピークを持つ実験で得られた  $I(Q) \cdot q^2$  の形は、軌道間の強的な相関、つまり隣のサイトと同じ軌道を電子が占有したがる傾向を意味している事がわかる。一方、軌道間に反強的な相関がある場合は、逆格子点から離れた点にピークが出る。**(b)** に示した低温側での結果は逆格子点のほか、少しずれた  $(\Delta, \delta) \sim (2 \pm 0.05, \pm 0.05)$  の位置にも強度の極大があるように見える。これは、室温から観測される強的な相関に加え、低温で反強的な相関が現れていることを意味する。以上の測定結果並びに計算結果より、室温では強軌道相関（あるいは強軌道短距離秩序）があることがはっきりした。一方、低温ではその強軌道相関が強くなるのみならず、反強軌道短距離秩序も発達している。

次に時間相関について考える。時間相関は非弾性散乱のエネルギースペクトルの幅から見積もる。静的な構造は狭いエネルギースペクトルを、動的な構造はその寿命の逆数に比例したエネルギー幅を与える。そこで、SPring-8 BL35XU の非弾性散乱装置を用いて、Huang 散乱に対応する散乱強度のエネルギースペクトルを室温で測定した。その結果、装置分解能 1.4 meV に比べ、0.3 meV 程度広いエネルギー幅が観測された。この幅の違いが軌道の寿命に起因すると仮定すると、2 ps 程度の寿命に対応する。これは一般的なフォノンの振動数と比べると顕著に遅く、格子振動に応じて各 Cu サイトの軌道専有状態が自由に変化できる状況では無い、言い換えれば複数の Cu サイトの軌道の配置が相関を持っている事を反映していると思われる。一方、データの解釈については、室温で準弾性領域に



**Fig. 3** (Color online) Experimentally observed intensity around 220 Bragg reflection multiplied by  $q^2$  at (a) 290 K and (b) 4 K. Calculated one with noncorrelated orbitals is presented in panel (c). Panels (d) and (e) show the calculated  $I \cdot q^2$  map for ferro orbital order cluster and antiferro orbital order cluster, respectively. Reproduced with permission from 9). Copyright 2013 Nature Publishing Group.



**Fig. 4** (Color online) (a) Line profiles of  $I \cdot q^2$  along the dashed line in Fig. 3(a) measured at several temperatures. (b) Temperature variation of the peak area and width of  $I \cdot q^2$  profile. Top panel shows the magnetic susceptibility<sup>13)</sup>. Both orbital and spin degrees of freedom show anomaly at 60 K, which is comparable temperature with the energy scale of the magnetic interaction. Reproduced with permission from 9). Copyright 2013 Nature Publishing Group.

は2つ以上のフォノンが絡んだ散乱過程を経た信号が出ることがあり、低温での測定を行っていく必要がある。

#### 4. 軌道短距離秩序と磁氣的性質

反強軌道短距離秩序の正しい構造は現段階でははっきりしていない。また、温度依存性を取り出すのもかなり困難である。そこで、定量的な評価がしやすい強軌道相関に限

定して、その温度依存性を定量的に評価した。**Fig. 3(a)**, **(b)**に点線で示した、最も散漫散乱強度が強い方向のラインプロファイルを**Fig. 4(a)**に示した。このプロフィールでは強軌道秩序の相関の発達を観察することになる。ピーク面積が強軌道相関の強さを、ピーク幅が相関長の逆数を表す。この図から、低温になるにつれて相関が発達していることが見て取れる。**Fig. 4(b)**に、**(a)**で示したプロフィールの面積と幅の温度依存性を示した。図の上側には、比較

のために NMR から見積もった磁化率、及び直流磁化率の測定結果<sup>13)</sup>も示している。この結果を見ると、強軌道相関は温度の低下とともに発達し、相関長も伸びていく事がわかる。しかし、この成長は60 Kあたりで頭打ちになる。この温度は磁性に異常が出る温度と一致しており、磁性と軌道の短距離相関に関係が有ることが伺える。

CuO<sub>6</sub> 八面体が六角形につながったクラスターに対する理論的研究で、磁性と軌道自由度が量子力学的に混ざった“スピン軌道共鳴状態”が広いパラメタ領域で安定になると報告された<sup>8)</sup>。実験的にこの量子力学的な混成を確認するのは困難であるが、本稿で紹介した X 線散漫散乱測定によって軌道の短距離相関を観測し、それを磁性と比較することで、磁性と軌道状態が強く関連していることを確認した。多くの場合、軌道自由度のエネルギースケールは磁気的相互作用のスケールより一桁程度大きく、軌道の状態が磁性に影響を及ぼしている。今回の場合、逆に磁性の変化が軌道自由度の秩序度に影響を及ぼしており、よく見られる状況と異なる状態が実現している。

温度を下げて60 K に達した時、一部のスピニングレット対を形成して磁性を失う<sup>6)</sup>と共に、軌道の短距離相関の発達が飽和する。この状況は、スピンと軌道が混ざったスピン軌道共鳴状態が確立した場合に予想される状況である。他に可能性はないだろうか？ 軌道の運動が単にこの温度で止まり、ガラス転移をした場合にも、同様の現象が観測されることとなる。しかし、比熱<sup>6,14)</sup>や NMR<sup>13)</sup>では軌道のガラス転移を反映する信号は観測されていない。結果として本研究では、スピンと軌道が混ざった新しい状態がこの物質で実現している事を強く支持する実験的証拠を得た。この研究はまだ進行中であり、よりはっきりした軌道短距離相関の構造、時間相関、それらの温度依存性を知るには、これからの測定・解析が必要である。

## 謝辞

この研究は大阪大学基礎工学研究科の石黒友貴氏、木村健太助教、木村剛教授、東大物性研の中辻知准教授、JASRI の筒井智嗣博士、JASRI/理研の A. Q. R. Baron 博士との共同研究です。本研究の一部は科研費 (Grant No. 23684026)、グローバル COE プログラム (G10) の支援のもと行われました。放射光実験は PF の2012G091、

及び SPring-8 の2011B1408の課題で行いました。

## 参考文献

- 1) L. Balents: Nature **464**, 199–208 (2010).
- 2) H. Kawamura: J. Phys.: Condens. Matter **10**, 4707–4754 (1998).
- 3) H. Morita, S. Watanabe and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2109–2112 (2002).
- 4) S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu and Y. Maeno: Science **309**, 1697 (2005).
- 5) V. P. Köhl: Z. Anorg. Allg. Chem. **442**, 280 (1978).
- 6) 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).
- 7) B. Nienhuis, H. J. Hilhorst and H. W. J. Blöte: J. Phys. A: Math. Gen. **17**, 3359 (1984).
- 8) J. Nasu and S. Ishihara: Phys. Rev. B **88**, 094408 (2013).
- 9) Y. Ishiguro, K. Kimura, S. Nakatsuji, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, T. Kimura and Y. Wakabayashi: Nature Commun. **4**, 2022 (2013).
- 10) P. H. Dederichs: J. Phys. F: Met. Phys. **3**, 471–496 (1973).
- 11) S. Shimomura, N. Wakabayashi, H. Kuwahara and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **83**, 43894392 (1999).
- 12) L. Vasiliu-Doloc, S. Rosenkranz, R. Osborn, S. K. Sinha, J. W. Lynn, J. Mesot, O. H. Seeck, G. Preosti, A. J. Fedro and J. F. Mitchell: Phys. Rev. Lett. **83**, 4393–4396 (1999) 4393.
- 13) J. A. Quilliam, F. Bert, E. Kermarrec, C. Payen, C. Guillot-Deudon, P. Bonville, C. Baines, H. Luetkens and P. Mendels: Phys. Rev. Lett. **109**, 117203–1–5 (2012).
- 14) H. D. Zhou, E. S. Choi, G. Li, L. Balicas, C. R. Wiebe, Y. Qiu, J. R. D. Copley and J. S. Gardner: Phys. Rev. Lett. **106**, 147204–1–4 (2011).

## 著者紹介



### 若林裕助

大阪大学基礎工学研究科 准教授

E-mail: wakabayashi@mp.es.osaka-u.ac.jp

専門：固体物理

### 【略歴】

2001年3月、慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程修了、同年4月より千葉大学自然科学研究科助手、2002年3月より高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設助手/助教。2008年12月より現職。

# Spin-orbital correlation in frustrated magnet $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$

**Yusuke WAKABAYASHI** Division of Materials Physics, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka 560-8531, Japan

**Abstract** Based on recent experimental and theoretical studies, the spin liquid  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  is proposed to have spin-orbital resonant state, which is a new quantum state of matter. Here, we report the spatial and temporal correlation of the orbital degree of freedom in this compound by means of the x-ray diffuse scattering method. The result shows that the orbital correlation is affected by the magnetic interaction. This uncommon behavior supports that the new quantum phase to be established.