

報告番号	甲 第 14046 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 放射光 X 線を用いた  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  の軌道自由度に関する研究  
(Research of orbital degrees of freedom in  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  using synchrotron radiation X-rays)

氏 名 萬條 太駿

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1. 序論

私たちの身の周りには機能や性質の異なる物質が数えきれないほど存在する。これらの物質はすべて原子で構成される。しかし周期表を見ると、原子の種類はせいぜい 100 程度である。たった 100 程度の原子から数多の物質が創出される理由は、原子の「組み合わせ」や「並び方」の違いである。したがって、物質の性質を調べるためには構成原子の種類とその並び方である構造を調べるのが基本である。しかし、現代の最先端の固体物理学分野において、興味深い性質を示す物質に関しては、単に構造を調べるだけでは不十分である。その代表として、強相関電子系があげられる。これらの系では、構成原子が有している電子の間の強い相互作用により、電子の持つ電荷、スピン、軌道の自由度が協奏することで、様々な興味深い物性が発現する。これらの物性を正しく理解し、実生活に応用するためには、構造だけでなく電子の自由度も含めて研究をすることが必要である。

本研究では、この 3 つの自由度の中で、特に軌道自由度を研究した。軌道自由度は 1960 年代の  $\text{KCuF}_3$  で認識され始め、その後  $R\text{TiO}_3$  系 ( $R$  は希土類元素) の軌道整列や  $R\text{MnO}_3$  に代表されるような巨大磁気抵抗効果の発見により、固体物理学での重要性が議論されている。しかし、電子の持つ自由度のうち、電荷は電気的性質、スピンは磁气的性質を担うため、それぞれ電場と磁場に直接応答するが、電子軌道は外場と直接応答しないため、電子軌道の状態を実験で直接観測するには工夫が必要である。現在ではい

くつかの手法が提案されてはいるが、あくまでも軌道自由度を失った秩序状態における電子軌道状態しか観測されておらず、軌道自由度のある状態は未だ直接観測されていない。このような状況において筆者は、結晶構造を用いた計算や放射光 X 線によるコア差フーリエ合成 (CDFs) 法、非弾性 X 線散乱実験など組み合わせることで、軌道自由度のある状態における軌道状態の理解に向けた研究を行った。対象物質として、 $\text{FeV}_2\text{O}_4$  を用いた。この系は Fe と V の 2 サイトが軌道自由度を有することから、この 2 サイトの軌道自由度が協奏することで降温過程において 3 度の逐次相転移を示す。各相における軌道状態を調査することで、軌道自由度と物性のかかわりについて調査した。

## 2. 電子軌道状態の計算

電子軌道は格子と強く相互作用することが知られている。そのため、電子軌道の状態を調べるためには、結晶構造を用いて電子軌道を計算する。本研究ではまず、軌道状態が実験から多数報告されている  $\text{YTiO}_3$  の結晶構造を用い、計算手法の有効性を検証した。この系は Ti の形式価数が +3 であり、1 つ  $3d$  電子を持つ。基底状態においてこの  $3d$  電子はおよそ  $0.8|yx\rangle + 0.6|zx\rangle$  という電子軌道を占有していることが多くの理論や実験から報告されている。ユニットセル内において  $\text{TiO}_6$  八面体が形成されていることから、最も単純には  $\text{TiO}_6$  の歪みから軌道状態の予想できる。これを計算する手法として  $Q$  モード解析を行った。これは  $\text{TiO}_6$  の歪みを  $Q_1 \sim Q_6$  モードに分離し、それらの大きさから電子軌道のエネルギーと波動関数を計算する手法である。この手法を用いると、 $3d$  電子は  $0.8021|yz\rangle - 0.0319|zx\rangle - 0.5964|xy\rangle$  という電子軌道を占有する。これは実験結果と異なる。原因としては、結晶内において  $\text{TiO}_6$  より外の第 2 近接の Y イオンが比較的 Ti に近いところに存在しているため、Y からの結晶場の影響が考えられる。そこで、これらの効果を取り入れた形で計算されるクーロンポテンシャルを用いた点電荷モデル計算を行った。この時、クーロンポテンシャルの計算には Ewald の方法を用いた。これを用いることで、収束性の悪いクーロンポテンシャルを早く収束させることができる。計算の結果、 $3d$  電子は  $0.7852|yz\rangle + 0.6137|zx\rangle - 0.0828|xy\rangle$  という電子軌道を占有することがわかった。実験から予想される結果と同じ結果が得られた。この結果は確かに  $\text{TiO}_6$  の外のイオンによる結晶場が Ti に影響していることを示している。

## 3. $\text{FeV}_2\text{O}_4$ の電子軌道状態

$\text{YTiO}_3$  では結晶構造から正しい軌道状態を計算でき、実験とも対応することが分かった。しかし、この軌道状態はあくまでも軌道自由度を失った軌道秩序状態である。真に物性との対応をとるためには軌道自由度がある状態を理解し、その差を見る必要がある。そこで本研究では  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  に注目し、軌道自由度のある軌道状態の解明に取り組んだ。この系において形式価数は Fe が +2、V が +3 であり、それぞれ  $3d^6$ 、 $3d^2$  である。スピネル型構造となっているため、ユニットセルの中では  $\text{FeO}_4$  と  $\text{VO}_6$  が形成されているた

め、Fe も V も軌道自由度を有している。本系はこの 2 サイトの軌道自由度が協奏することで 3 度の逐次相転移が起こる。常磁性 cubic→常磁性 tetragonal→コリニアフェリ磁性 orthorhombic→ノンコリニアフェリ磁性 tetragonal という構造・磁気転移である。この相転移機構としては、Fe の軌道秩序、Fe の磁気秩序、V の軌道秩序の 3 つが考えられているが、各相における軌道状態はよくわかっていない。

本研究ではまず、2 サイトともに軌道自由度を持っている cubic 相の軌道状態に注目した。放射光 X 線を用いた単結晶 X 線回折実験で結晶構造を同定した結果、FeO<sub>4</sub> は正四面体であるが、VO<sub>6</sub> は  $D_{3d}$  歪みを持っていることが分かった。V の  $t_{2g}$  軌道は 3 重縮退から分裂することが考えられるため、その結晶構造を用いて Q モード解析と Ewald の方法を用いた点電荷モデル計算を行い、軌道状態を調査した。その結果、Q モードでは V の  $t_{2g}$  軌道が 2 重縮退と 1 軌道に分裂し、2 重縮退が安定化した軌道状態が得られた。しかし、Ewald の方法の場合は逆の結果が得られた。また、エネルギーの分裂幅によっては、3 重縮退したままという可能性も捨てきれない。結晶構造からの計算だけではこれ以上絞り込めないため、最近開発された CDFS 法を用いて価電子密度分布を直接観測した。その結果、V のサイトでは異方的な価電子密度が観測された。この異方性を再現する軌道状態を探索した結果、2 重縮退が不安定化していることがわかり、その 2 重縮退上に 1 電子が存在し、軌道自由度を有していることが分かった。Fe のサイトでも同様に 2 重縮退上に 1 電子が存在していることが分かった。また、この結果より、2 重縮退上の 1 電子は縮退した軌道を時間・空間的に揺らいでいることが示唆された。そこで、非弾性 X 線散乱実験を行うことで、フォノンを通して軌道揺らぎを確認した。その結果、Fe の軌道秩序転移が知られている 140 K の相転移に向かって、FeO<sub>4</sub> の揺らぎに対応したフォノンのソフトニングが観測された。これは、cubic 相では軌道が揺らいでおり、軌道秩序による相転移に向かい軌道揺らぎが収まっていることを表している。これらの結果を総合的に考えると、軌道自由度とは、縮退軌道を部分的に占有する電子が、縮退軌道を時間・空間的に揺らぎながら存在している状態であるといえる。

次に、Fe の軌道秩序が起きた後の高温 tetragonal 相に注目した。この相では FeO<sub>4</sub> が  $c$  軸方向につぶれていることがすでに報告されており、cubic 相で 2 重縮退上を揺らいでいた電子が  $|3z^2 - r^2\rangle$  を占有していることが予想される。この異方性の CDFS 法による観測を試みた。この相では低対称化によるドメイン形成が観られたので、疑似的にドメイン解析を行った。解析の結果、Fe サイトでは確かに量子化軸  $z$  方向に異方的な価電子密度が観測された。これは軌道秩序を示している。

次に最低温の tetragonal 相に注目した。この相はドメインのないデータを取得することに成功したため、CDSF 法を行った。その結果、Fe サイトでも V サイトでも軌道自由度を失っている状態が確認された。しかし、V サイトは単純な電子相関だけでは予想されない価電子密度の異方性であることが分かった。この相への相転移では、構造相転移だけでなく、磁気相転移も起こるため、磁氣的な影響が表れているといえる。この

効果まで含めた形で軌道状態を調査するために、第一原理計算を利用した。その結果、磁気効果によって、複素軌道を選ぶことでVサイトは軌道秩序していることが確認された。

最後に、Vの軌道秩序が最低温 tetragonal 相への転移で起きているのかを確認するために、最低温まで非弾性 X 線散乱実験を行った。その結果、最後の相転移に向かい強いソフトニングが確認された。これはまさに最後の相転移でVが軌道秩序していることと対応する。

#### 4. まとめ

逐次相転移を示す  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  を対象に、軌道自由度を研究した。研究に先立ち、典型的な軌道秩序を示す  $\text{YTiO}_3$  系を用いて、結晶構造から軌道状態を求める計算手法の有効性を検証した。その結果、結晶場を正しく見積もることが重要であることが分かった。次に  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  の高温 cubic 相に注目し、軌道自由度を持つ軌道状態の決定に取り組んだ。放射光 X 線を用いた CDFS 法を用いて直接観測を行った結果、Fe と V の軌道状態の決定に成功した。両サイトとも、2 重縮退上に 1 電子が存在しており、これが軌道自由度に対応することがわかった。また、この 1 電子は時間・空間的に揺らいでいることが考えられるため、フォノンを通してダイナミクスの調査を行った。非弾性 X 線散乱実験の結果、軌道が揺らいでいることを示すフォノンの異常が観測された。これらの結果を総合的に考えると、軌道自由度とは縮退軌道を部分的に占有する電子が縮退軌道上を揺らぎながら存在している状態であるといえる。これは改めて考えれば当たり前かもしれないが、これを実験的に観測したことが本研究の意義であると考えられる。また、発展的な研究として、ドメインを考慮した CDFS 法や、第一原理計算とのタイアップによる磁気効果の検証も行った。本研究では電子軌道の理解に対して、先進的な研究を行った。