

放射光 X 線を用いた
FeV₂O₄ の軌道自由度に関する研究

名古屋大学大学院
工学研究科
応用物理学専攻

萬條 太駿
博士 (工学)

令和 3 年度
(2021 年度)

目次

第 1 章	序論.....	5
1.1	緒言	5
1.2	軌道自由度と物性	6
1.3	電子軌道の直接観測	7
1.4	コア差フーリエ合成(CDFS)法	8
1.5	論文の構成	10
第 2 章	電子軌道の取り扱い.....	11
2.1	電子軌道の波動関数の導出	11
2.2	結晶場分裂	16
2.3	モデル計算手法	19
2.3.1	Q モード解析	20
2.3.2	クーロンポテンシャルを用いた電子軌道計算	22
2.3.3	モデル計算手法の例： YTiO_3	26
第 3 章	スピネル型酸化物 FeV_2O_4	29
3.1	逐次相転移	29
3.2	結晶構造と電子状態	33
第 4 章	実験の原理と装置.....	36
4.1	放射光 X 線回折実験	36
4.2	放射光 X 線非弾性散乱実験	41
第 5 章	高温 cubic 相の電子軌道状態.....	48
5.1	CDFS 法による電子密度解析	48
5.1.1	V の電子軌道状態	51
5.1.2	軌道自由度の解釈	56
5.1.3	Fe の軌道状態	59
5.2	非弾性散乱実験	60
5.3	高温 cubic 相の総括	70
第 6 章	高温 tetragonal 相の電子軌道状態.....	71
6.1	ドメイン問題	71
6.2	ドメインを考慮した CDFS 法による電子密度解析	73
6.3	高温 tetragonal 相における電子軌道状態	75
第 7 章	最低温 tetragonal 相の電子軌道状態.....	81
7.1	CDFS 法による電子密度解析	82
7.2	第一原理計算との比較	88

第 8 章	低温における非弾性散乱実験.....	93
第 9 章	総括.....	98
参考文献	100	
謝辞	104	

第1章 序論

1.1 緒言

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。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し、様々な興味深い物性が発現する[1-5]。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行うことが必要である。

X 線は電子の情報を得るプローブとして広く利用される。結晶性の物質に対する X 線回折・散乱実験は、物性研究における強力な手法である。実験は試料に X 線を照射し、散乱された X 線を検出器で検出するだけというシンプルなものであるが得られる情報は非常に多い。回折実験において検出される X 線の位置は結晶における単位胞の情報、強度はどのような原子が単位胞のどこに存在するかという情報を持つ。また、試料の電子密度分布をフーリエ変換した形で得られる結晶構造因子の 2 乗が強度であることを考慮すれば、強度から得られる結晶構造因子の情報を逆フーリエ変換し、電子密度分布の観測も可能である。電子密度分布は、原子の電荷量や軌道状態を反映するため、電子密度まで観測すれば、原子の並び方だけでなく、電荷や軌道の自由度の情報も得られる。また、散乱実験において検出される X 線からは原子の動的なふるまいまで調査できる。

本論文で著者は、X 線回折・散乱を利用し、軌道自由度を研究した。電子軌道は電荷やスピンに比べて、直接観測が困難な物理量である。しかし近年、放射光 X 線を用いた精密な実験・解析により、電子軌道は直接観測可能である。研究対象物質としてスピネル型バナジウム酸化物 FeV_2O_4 に注目した。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、降温過程で 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を調査した。

1.2 軌道自由度と物性

電子は電荷、軌道、スピンの自由度を有する。遷移金属酸化物に代表される強相関電子系では、これらの自由度が協奏し、多彩な物性が発現する。本節では、そのうちの軌道自由度がもたらす物性を紹介する。

まず、軌道自由度を定義する。軌道自由度は、同じエネルギーを持つ軌道が複数存在する、軌道縮退上で生まれる。縮退した軌道を電子が部分的に占有する場合、電子は縮退した複数の軌道のどの軌道を占有しても、系全体のエネルギーは変わらない。つまり、電子が複数の軌道を選択する自由を持つ。本論文内ではこのように縮退軌道上に存在する電子が有する、軌道の選択性を軌道自由度とする。

軌道自由度が考えられる発端は、 KCuF_3 である[6]。当時は、 KMnF_3 系として、 $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ が知られており、これらはすべて室温で cubic のペロブスカイト構造であった。しかし、 KCuF_3 は室温で tetragonal のペロブスカイト構造であった。この系は結晶内に形式価数+2 価の Cu を有し、9 つの 3d 電子を持つ。ペロブスカイト型構造のため CuF_6 を持つ。八面体の結晶場において 3d 軌道は t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂するため、9 つの 3d 電子は、6 つが t_{2g} 軌道を、3 つが e_g 軌道を占有する。この e_g 軌道上の 1 つの 3d 電子が軌道自由度を持つ。 KCuF_3 ではこの軌道自由度が解消され、軌道自由度を担っていた 1 つの 3d 電子は $|3z^2 - r^2\rangle$ を占有する。その結果として、ヤーンテラー効果によって CuF_6 が 1 軸方向につぶれ、ユニットセルは tetragonal になると考えられた。のちにこの現象は Kugel 氏や Khomskii 氏らによって、「orbital order (軌道秩序)」として理解された[2]。

次に、軌道自由度が物性と絡み合う系として同じペロブスカイト構造を持つ RTiO_3 系 (R は希土類元素) が発見された[7-10]。この系では Ti が形式価数+3 価であり、3d 電子を 1 つだけ持つ。先ほどの系は e_g 軌道における軌道自由度であったが、こちらは t_{2g} 軌道における軌道自由度を持つ系である。この系は軌道が秩序化した後に磁気転移が起こるが、相転移後の基底状態の磁気構造が R の種類 (イオン半径) によって異なる。これは、イオン半径の違いにより結晶内で頂点共有する TiO_6 八面体の角度が変わり、Ti の電子軌道の配列が異なることに起因する。イオン半径が小さいとき、電子軌道が反強的に並び、強磁性相が誘起され、イオン半径が大きくなると、電子軌道が次第に強的に並び、反強磁性相が誘起される。これは Kugel-Khomskii 相互作用で理解される。

そして、1990 年代半ばにペロブスカイト型マンガ酸化物における超巨大磁気抵抗効果 (CMR) が発見され、軌道自由度が物性物理学で脚光を浴びた [3, 11-13]。これは、磁場印可により、場合によっては数テスラの磁場で電気抵抗

が数桁も変化する現象である。物質群は $RMnO_3$ や R_2MnO_4 (R は希土類元素) である。これらの系は形式価数+3 価の Mn を有し、4 つの $3d$ 電子を持ち、3 つが t_{2g} 軌道を、1 つが e_g 軌道を占有する。この e_g 軌道上の 1 電子が軌道自由度を持ち、CMR の起源となっている。これまでの研究結果を全てまとめると非常に長大になるため、ここでは省略するが、簡単には、配位子の O を経由する二重交換相互作用に支配された強磁性金属相 (軌道無秩序相) と軌道 (と電荷) 秩序した絶縁体相が近いエネルギーで競合し、磁場によってその間を相転移することが CMR の原因である。

ここまですべてを見てわかるとおり、軌道自由度単独では物性がほぼ変化しない。必ず、電荷やスピンといった自由度と協奏し物性が発現する。しかし、重要な役割を担っていることには間違いがないため、電子軌道の状態を調べることは大切である。

1.3 電子軌道の直接観測

電子の持つ自由度のうち、電荷は電氣的性質、スピンは磁氣的性質を担うため、それぞれ電場と磁場に応答する。したがって、状態の調査は簡単である。一方電子軌道は、外場と直接応答しないため、実験による直接観測には工夫が必要である。今日、いくつかの手法が提案されているため、ここで紹介する。

まず、有名な手法が核磁気共鳴 (NMR) である。実験では試料を回転させながら NMR スペクトル、ナイトシフト、核四重極周波数を観測する [14]。この時、電子の占有する軌道に異方性がある場合、観測値が角度依存性を示すため、それらの情報から軌道状態を決定する。NMR は実験室レベルでの実験も可能なため、手軽な手法ではあるが、実空間分解能が乏しい [15]。

それに対して実空間分解能を持つ、偏極中性子回折を紹介する。中性子は電荷をもたないがスピン $1/2$ を持つ粒子である。偏極中性子回折実験では、スピンをそろえた (偏極) 中性子線を試料に入射し、その散乱強度を観測する。上向きスピンを入射した時と下向きスピンを入射した時の散乱強度比から磁気形状因子を取り出す。これは軌道の異方性を反映する値であり、軌道状態を決定できる。この手法では K_2CuF_4 [16] や $YTiO_3$ [9] で軌道状態を決定した報告がある。しかし、この手法は強磁性体でなければならないという制限がある。

別の手法として、共鳴 X 線散乱がある [13, 17, 18]。共鳴 X 線散乱は、対象元素の吸収端付近の X 線を利用し、軌道の異方性を反映する異常分散項を実験により取り出し、軌道状態を決定する手法である。電子の占有する軌道に異方性がある場合、吸収端付近では禁制反射位置で散乱強度が観測されたり、アジマス角依存性を示したりするため、それらの情報から軌道状態を決定する。し

かし、主に用いる K 吸収端では 1s-4p の双極子遷移が観測されるため、3d 軌道の情報を直接扱えるわけではない。また、実験的には、共鳴現象を用いるため、限られた元素の情報しか取り扱えない。

これらが代表的なものだが、どの手法にもまだ制限があり、電子軌道の直接観測手法はいまだ発展途上である。最近では、非共鳴非弾性 X 線散乱による電子軌道のイメージング[19]も提案されており、電子軌道の直接観測手法の開拓が現在進行形で行われている。

1.4 コア差フーリエ合成(CDFS)法

このような背景の中で、本研究室 2019 年度博士の鬼頭俊介氏によってコア差フーリエ合成 (core differential Fourier synthesis : CDFS) 法が開発された[20, 21]。本研究において、重要な役割を果たした手法であるため、ここで紹介する。

CDFS 法には、単結晶 X 線回折実験のデータを用いるため、まず単結晶 X 線回折を説明する。単結晶 X 線回折では、単結晶試料に X 線を入射し、回折された X 線の位置と強度から結晶構造を得る。回折 X 線の観測位置から晶系やユニットセルの格子定数がわかり、強度からは構成原子の種類とユニットセル内における座標がわかる。CDFS 法ではこの強度に注目し、結晶構造以上の情報を抽出する。一般に、X 線回折実験で得られる回折強度 I は、結晶構造因子 $F(\mathbf{K})$ との間に

$$I \propto |F(\mathbf{K})|^2 \quad (1.4-1)$$

の関係を持つ。この結晶構造因子 $F(\mathbf{K})$ は、ユニットセル内の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を用いて

$$F(\mathbf{K}) = \int_{\text{unitcell}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.4-2)$$

とあらわされる。これはフーリエ変換そのものである。これを逆手に取ると、結晶構造因子の逆フーリエ変換により、理論上は電子密度が再現できる。しかし、一般的には実験で得られた結晶構造因子をただ逆フーリエ変換しても、正しい電子密度は得られない。これは、数式をみれば明らかである。実験で得られた結晶構造因子の逆フーリエ変換はフーリエ合成を用いて

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}} |F(\mathbf{K})| P e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.4-3)$$

とあらわされる。実験からはあくまでも $|F(\mathbf{K})|$ までしか取得できないため、位相項 P が必要であることを断っておく。この式は電子密度の完全再現には無限大個の結晶構造因子が必要であることを示すが、実験では無限大個のデータを

取得することは不可能である。したがって、単純な逆フーリエ変換では電子密度を再現できない。また、実験で取得したデータだけをフーリエ変換すると、ノイジーな電子密度が得られる。これはフーリエの打ち切りの効果である。CDFFS 法はこの効果を最小限に抑えることをコンセプトとしている。フーリエの打ち切りの効果を避けるために、結晶構造因子の中身に注目する。結晶構造因子は

$$F(\mathbf{K}) = \sum_j f_j T_j e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (1.4-4)$$

である。 f_j は j 番目の原子の原子散乱因子、 T_j は j 番目の原子の原子変位パラメーター（俗にいう温度因子）、 \mathbf{r}_j は j 番目の原子のユニットセル内の分率座標である。 T_j は最大値1のガウス関数の形であり、 $e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j}$ の項は位相項のため、この結晶構造因子の大きさを司るものは f_j である。この f_j は元素ごとにデータベース化されており、 $\sin\theta/\lambda$ の関数である。図 1.4-1 (a)に酸素の結晶構造因子を示す。図では $\sin\theta/\lambda < 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ を表示しているが、それよりも大きな $\sin\theta/\lambda$ まで数値がある。しかし、実験では $\sin\theta/\lambda < 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ でさえ容易に取得できない。これがフーリエの打ち切りの根源である。しかし、このデータベースには先があり、参考文献[22, 23]では原子散乱因子を内殻と価電子に分離した数値が報告されている（図 1.4-1 (b)）。 $\sin\theta/\lambda$ の大きなところでは内殻の情報しか残っていない。CDFFS 法はここに注目し、 $\sin\theta/\lambda$ の小さいところだけを逆フーリエ変換する。しかし、実験では全電子の情報が得られるため、さらなる工夫が必要である。改めて、結晶構造因子の式(1.4-2)に戻る。この式は f_j がデータベースとして存在すると認めると、結晶構造の情報（温度因子と原子座標）があれば計算可能である。仮に f_j^{core} を用いれば、内殻の情報が計算できる。実験で $|F_{\text{obs}}(\mathbf{K})|$ が得られるため、 $F_{\text{calc}}^{\text{core}}(\mathbf{K})$ を計算して差し引けば、疑似的に価電子の電子密度だけは再現できる。これが CDFFS 法のコンセプトである。数式は、

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}} \left[\left(|F_{\text{obs}}(\mathbf{K})| P - \sum_j f_j^{\text{core}}(\mathbf{K}) T_j e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} \right) P^{\text{core}} \right] e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.4-5)$$

である。この手法では分子性結晶の(TMTTF)₂PF₆における分子軌道[24]や YTiO₃ の Ti の 3d 軌道[20]の直接観測に成功した。YTiO₃ では、電子軌道だけではなく Ti-O の混成軌道まで観測できた（図 1.4-2）。ただし、注意点がある。 $\sin\theta/\lambda$ の小さい領域だけを逆フーリエ変換するコンセプトだが、低角領域だけのフーリエ変換では不十分である。原子周辺に局在した原子軌道を見るためには十分な実空間分解能が必要であり、実空間分解能を上げるためには高角領域の情報が必要なためである。したがって、CDFFS 法を行う際は領域を区切ることなく、測定した全データを用いることが望ましい。

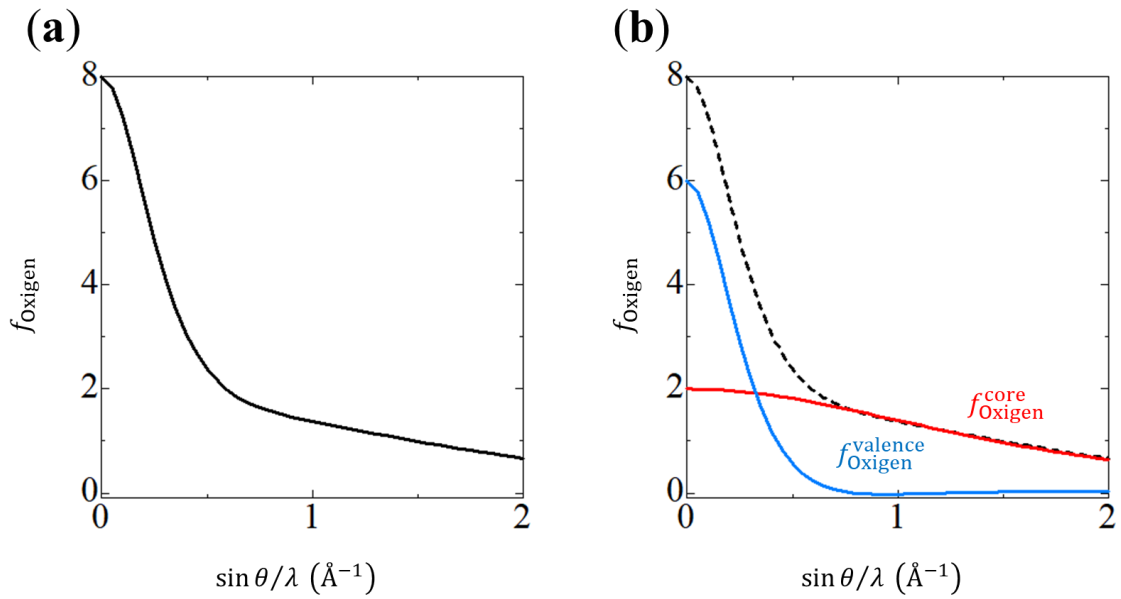


図 1.4-1 O の原子散乱因子。(a)は全電子分。(b)は内殻電子分と価電子分。

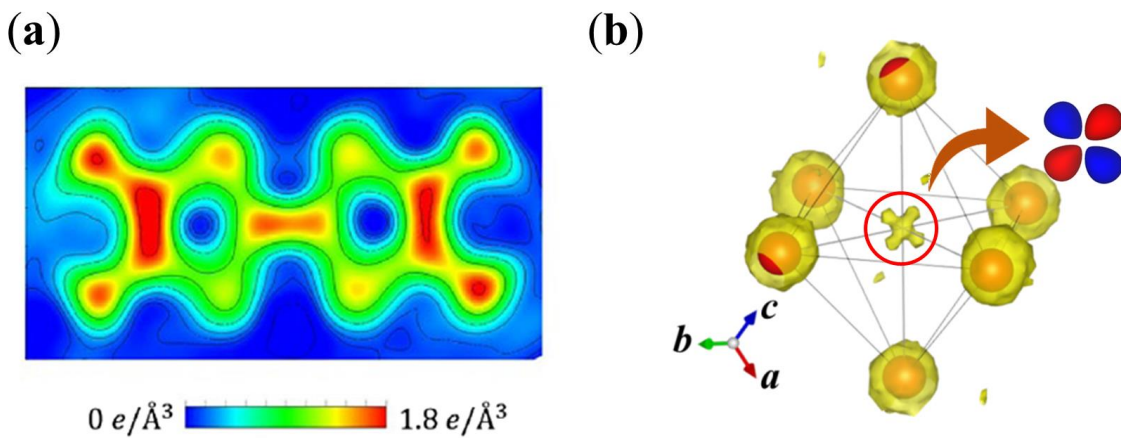


図 1.4-2 CDFS 法の実例。(a)は $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ の分子軌道。(b)は YTiO_3 のTiの $3d$ 軌道。Ti-Oの混成軌道が観測されており、中心部が節ではない。

1.5 論文の構成

第2章では、本研究を説明するうえで欠かせない電子軌道の基本的な取り扱いを説明する。第3章では本研究の対象物質である FeV_2O_4 を紹介する。第4章では本研究で用いた実験の原理や装置について説明する。第5章～第8章では、実際の解析結果と解釈に関して説明する。第9章で総括を行う。

第2章 電子軌道の取り扱い

本章では、電子軌道を取り扱ううえで必要となる波動関数を導出、定義し、電子軌道の一般的な理解について説明する。

2.1 電子軌道の波動関数の導出

電子の波動関数は時間に依存しないシュレーディンガー方程式から導出する。ある電子の波動関数を $\Psi(\mathbf{r})$ としたとき、時間に依存しないシュレーディンガー方程式は一般的に

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.1-1)$$

と表記される。ここで \mathcal{H} はハミルトニアン、 E はエネルギー、 \mathbf{r} は電子の位置ベクトルである。ハミルトニアンはポテンシャルエネルギーを $U(\mathbf{r})$ としたとき一般的に

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(\mathbf{r}) \quad (2.1-2)$$

である。 \hbar はディラック定数で、 m は質量である。電子は一般的に原子核の周りに存在し、正の電荷をもつ原子核からのポテンシャルエネルギーを受けている。したがって、中心力場におけるポテンシャルエネルギー

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.1-3)$$

を使用する。 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r は原子核からの距離 ($r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$) を示す。これまでのことを考慮すると、電子のシュレーディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.1-4)$$

と表記される。この式の左辺を見ると、直交座標 x, y, z と原子核と電子の距離 r が混在するため、この式をこのまま解くことは難しい。そこで、中心力場にあることを考慮し、極座標 (r, θ, ϕ) で計算する。極座標変換の詳細は省略するが、極座標変換によりシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.1-5)$$

となる。この数式を変形すると、

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \quad (2.1-6)$$

となる。すべての項 $\Psi(r, \theta, \phi)$ が入っており、単純に解くことはできないが、この式の Ψ 以外の部分をよく見ると、第1項は r だけ、第2項は θ だけ、第3項は

θ と ϕ 、第4項は r だけである。そこに注目し

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (2.1-7)$$

と変数分離する。式を整理すると、

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right] \quad (2.1-8)$$

となる。左辺は r のみの微分方程式、右辺は θ, ϕ の偏微分方程式である。この数式を成立させるためには両辺が定数 λ である必要がある。したがって、解くべき微分方程式は、

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \lambda \right) R = 0 \\ \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right] + \lambda Y = 0 \end{cases} \quad (2.1-9)$$

である。動径成分の式と、角度成分の式に分かれる。次にそれぞれの式について説明する。

まず、動径成分の式について考える。詳細な計算は省略するが、

$$R_{nl}(r) = -\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) \quad (2.1-10)$$

$$L_k^j(x) = \frac{d^j}{dx^j} \left(e^x \frac{d^k}{dx^k} x^k e^{-x} \right) \quad (2.1-11)$$

となる。この $R_{nl}(r)$ は動径分布関数と呼ばれる。ここで、 $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \sim 0.529\text{\AA}$

はボーア半径である。 $L_k^j(x)$ はLaguerreの陪多項式という。

次に角度成分の式について考える。こちらは

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.1-12)$$

$$\begin{cases} P_l^{|m|}(z) = (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} P_l(z) \\ P_l(z) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l} (z^2-1)^l \end{cases} \quad (2.1-13)$$

となる。この $Y_l^m(\theta, \phi)$ は球面調和関数と呼ばれ、 $P_l^{|m|}(z)$ はLegendre陪多項式といい、 $P_l(z)$ はRodrigueの公式である。

これらの式に特に説明もなく n, l, m という文字を使用しているがこれらについて説明する。これらは電子軌道を考えるための重要な量子数である。 n は主

量子数、 l は方位量子数、 m は磁気量子数である。主量子数は電子の入る電子殻を指定する量子数であり、 n は1,2,3...という定数をとる。電子殻はエネルギーごとに電子軌道をまとめたものである。電子殻はエネルギーの低いものからK殻、L殻、M殻...と呼ばれており、これらはそれぞれ小さいものから $n = 1, 2, 3 \dots$ が対応する。方位量子数は、電子軌道の種類を表す量子数である。電子軌道には、s軌道、p軌道、d軌道...が存在し、主量子数と同様に、 l が小さいものから $l = 0, 1, 2 \dots$ が対応する。 l は最大で $n - 1$ までしか取れない。最後に磁気量子数は、軌道の形状を表す量子数である。これは $0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm (l - 1)$ という数値をとる。電子軌道はこれらの量子数の組み合わせで考えられる。

しかし、真に物理と結びつけるためには、もう一步踏み込み必要がある。例えば、 $n = 2, l = 1$ の場合である。これは一般的に2p軌道と呼ばれる。先ほどの波動関数の式(2.1-10)~(2.1-13)に n, l, m を代入すると、

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \quad (2.1-14)$$

$$\begin{cases} Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \end{cases} \quad (2.1-15)$$

となる。 $\rho \equiv \frac{Z}{a_0} r$ である。ここで、 R_{21}, Y_1^0 は実数だが、 $Y_1^{\pm 1}$ は複素数である。一般的に、球面調和関数は複素数だが、物理と対応させることを考えると、複素数のまま扱うべきではない。したがって、複素数を消去する。一般的に、 m によって場合分けがされており、

$$\begin{cases} Y_{l0} \equiv Y_l^0 & m = 0 \\ Y_{lm} \equiv \frac{(-1)^m Y_l^m + Y_l^{-m}}{\sqrt{2}} & m > 0 \\ Y_{lm} \equiv \frac{(-1)^{|m|} Y_l^{|m|} - Y_l^{-|m|}}{\sqrt{2}i} & m < 0 \end{cases} \quad (2.1-16)$$

と変換すると、球面調和関数は実数化できる。この時の Y_{lm} を立方調和関数という。2p軌道に適用すると、

$$\begin{cases} Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \\ Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi \end{cases} \quad (2.1-17)$$

となる。ここで、極座標を直角座標に取り直すと、

$$\begin{cases} Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \\ Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \\ Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} \end{cases} \quad (2.1-18)$$

となる。立方調和関数を用いると、非常にシンプルに表示されるため、一般的にはこちらの形式で電子軌道を考える。この変換をみると、複素数が出てくる最大の原因は、最初に直角座標から極座標に変換していることである。したがって、立方調和関数への変換はあくまでも座標系を変換しているだけである。最後に、動径分布関数との積で電子軌道は考えられる。 $2p$ 軌道の場合、 Y_{10}, Y_{11}, Y_{1-1} を用いた波動関数をそれぞれ $2p_z$ 軌道、 $2p_x$ 軌道、 $2p_y$ 軌道の波動関数という。実空間では、図 2.1-1 に示した形となる。

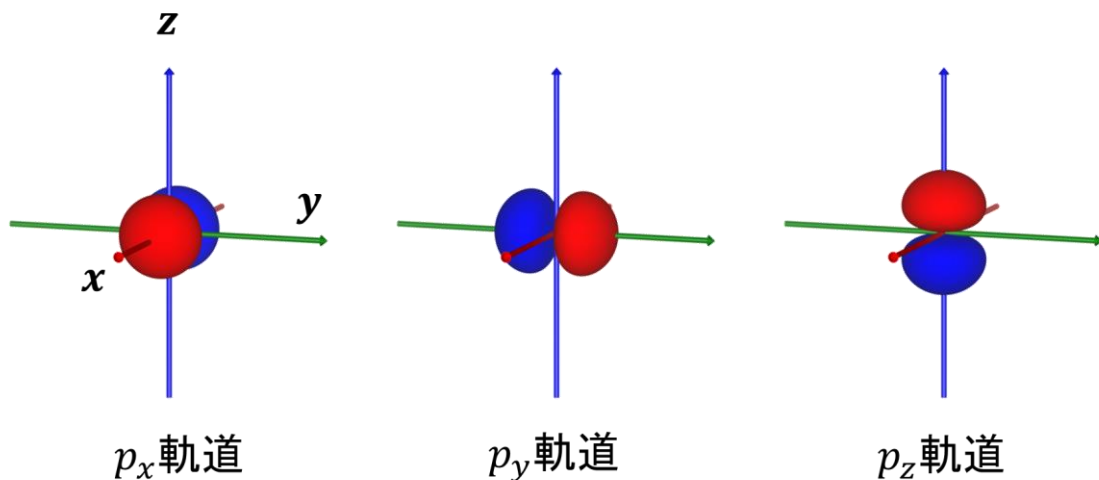


図 2.1-1 $2p$ 軌道の形状。赤い部分と青い部分は波動関数の位相が異なる。

次に、 $n = 3, l = 2$ の場合を見てみる。これは $3d$ 軌道と呼ばれ、動径分布関数と球面調和関数は、

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}} \quad (2.1 - 19)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \\ Y_{21} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2} \\ Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} \\ Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} \\ Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} \end{array} \right. \quad (2.1 - 20)$$

となる。上から、 $3z^2 - r^2$ 軌道、 zx 軌道、 yz 軌道、 $x^2 - y^2$ 軌道、 xy 軌道とい
い、図 2.1-2 に示す形状を持つ。本論文では、これ以降電子軌道の波動関数を
 $|3z^2 - r^2\rangle$ のようにブラケット表記で表記する。

このように、 n, l, m の組み合わせを考え、様々な電子軌道の波動関数を求め
る。

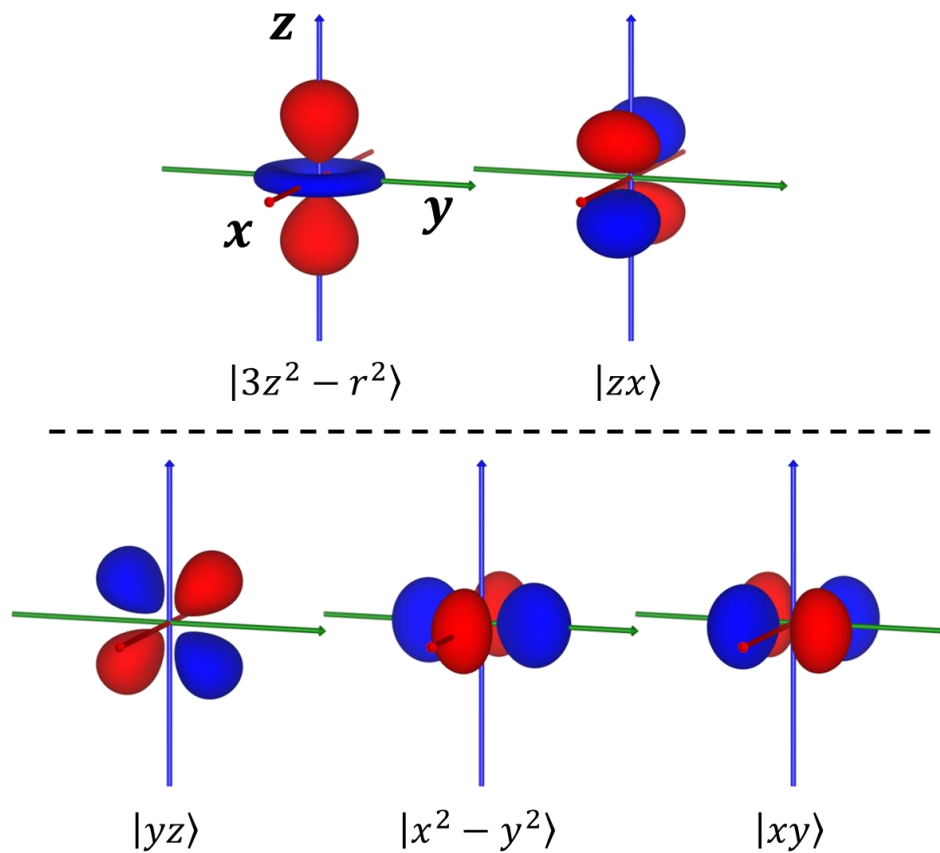


図 2.1-2 3d 軌道の形状。赤い部分と青い部分は波動関数の位相が異なる。

2.2 結晶場分裂

自由原子の場合、同じ n, l を持つ電子軌道は同じエネルギーを持つ。同じ n, l を持つ電子軌道は $(2l - 1)$ 個あるため、 $(2l - 1)$ 重に縮退する (図 2.2-1)。3d 軌道の場合は、5 重縮退する。しかし、3d 軌道が配位多面体内に配置されるとき、配位子の作り出す異方的なポテンシャルの影響を受け、エネルギーに差が生じる。このエネルギー準位の分裂を結晶場分裂という。八面体を例に概要を説明する。

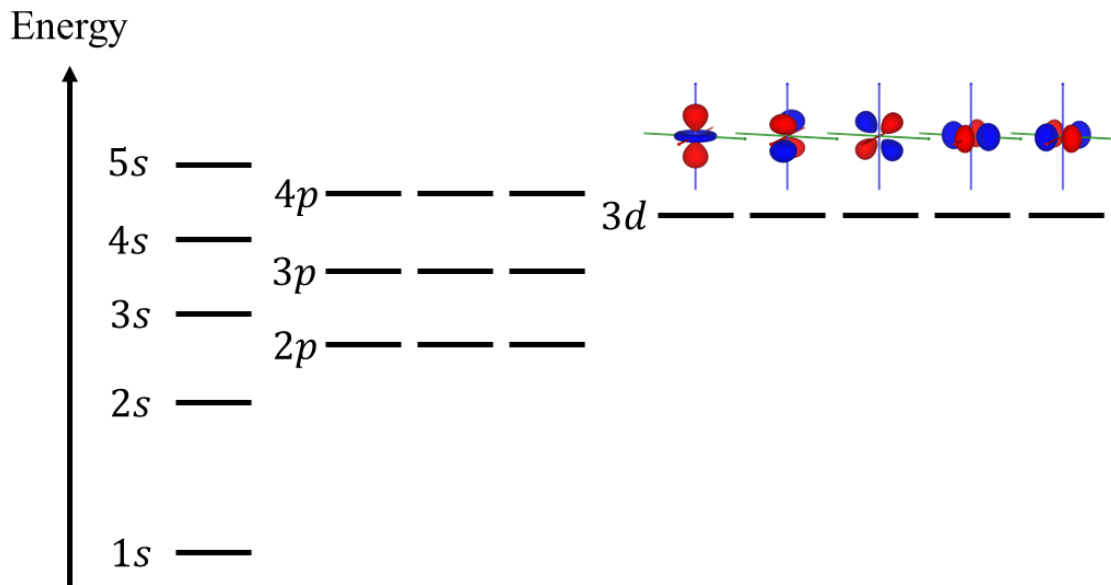


図 2.2-1 自由原子の場合における、各電子軌道のエネルギー準位の模式図。

まず、八面体の中心に $|3z^2 - r^2\rangle$ を配置する。この時、量子化軸 x, y, z は、それぞれ配位子の方向に定義する。 $|3z^2 - r^2\rangle$ は z 方向に電子が広がる形状である。配位子が O^{2-} や S^{2-} などの負の電荷をもつイオンの場合、電子軌道の延びる方向に配位子があると、電子間のクーロン反発により、エネルギーは増大する。つまり、 $|3z^2 - r^2\rangle$ のエネルギーは自由原子の場合に比べて大きい。一方、 $|yz\rangle$ を配置すると、 $|yz\rangle$ の蝶々型は配位子の方向ではなく、配位子と配位子の間に伸びている。また、配位子の方向には電子軌道の成分が全くない。この場合、 $|3z^2 - r^2\rangle$ に比べてクーロン反発は小さい。つまり、 $|yz\rangle$ のエネルギーは自由原子の場合に比べて小さい。同様に考えると、八面体配位においては、 $|yz\rangle, |zx\rangle, |xy\rangle$ が安定化し、 $|3z^2 - r^2\rangle, |x^2 - y^2\rangle$ が不安定化する（図 2.2-2）。またこの時、 $|yz\rangle, |zx\rangle, |xy\rangle$ は配位子との関係がすべて同じであり、この3つの軌道のエネルギーは同じである。したがって、この3つの軌道は3重縮退する。これを一般的に t_{2g} 軌道という。一方の $|3z^2 - r^2\rangle, |x^2 - y^2\rangle$ は配位子との関係だけ見れば、異なる。しかし、電子軌道における電子の存在確率まで含めて考えると、 $|3z^2 - r^2\rangle, |x^2 - y^2\rangle$ は同じエネルギーとなる。したがって、この2軌道は2重縮退する。一般的にこの2重縮退は e_g 軌道という。

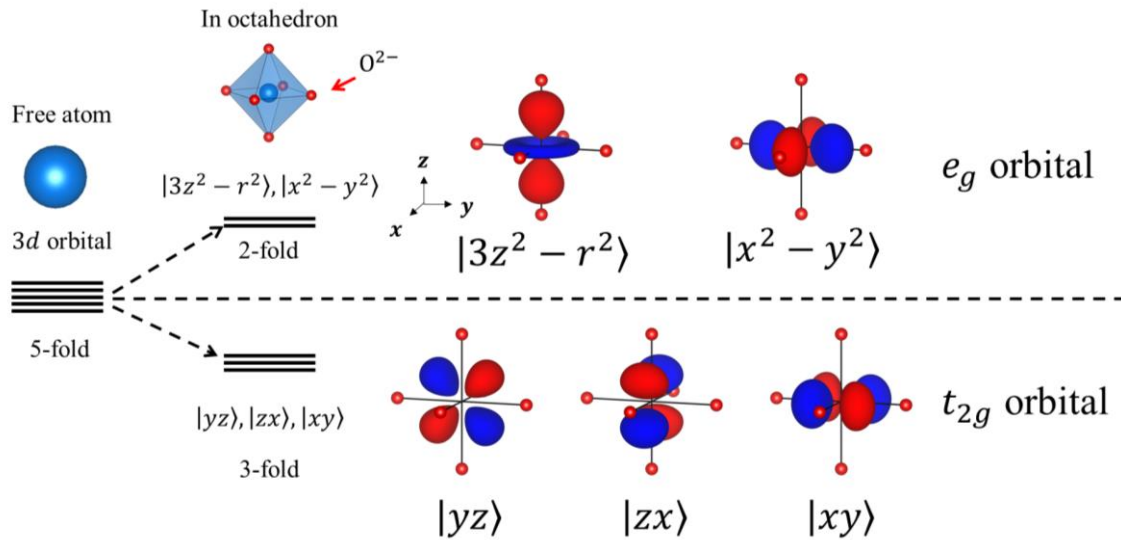


図 2.2-2 八面体配位における結晶場分裂。

また、この考え方は八面体が単純に歪む場合においては、軌道状態を想像する手掛かりとなる。例として八面体が z 方向に伸びる場合を考える。ただし、八面体の体積が変化すると、電荷の自由度を考慮しなければならないため、八面体の体積を一定とするため、 x, y 方向には若干縮むとする。八面体が z 方向に伸びることにより $|3z^2 - r^2\rangle$ から配位子が遠ざかる。また、 $|x^2 - y^2\rangle$ について考えると、 x, y 方向から配位子が近づく。したがって、2重縮退していた e_g 軌道は $|3z^2 - r^2\rangle$ が安定化し、 $|x^2 - y^2\rangle$ が不安定化する。 t_{2g} 軌道で考えると、 z 方向の成分を持つ $|yz\rangle, |zx\rangle$ は安定化し、 xy 面内に広がる $|xy\rangle$ は不安定化する。 $|yz\rangle, |zx\rangle$ はまたしても周囲の配位子に対して同じ環境となるため、2重縮退する（図 2.2-3）。

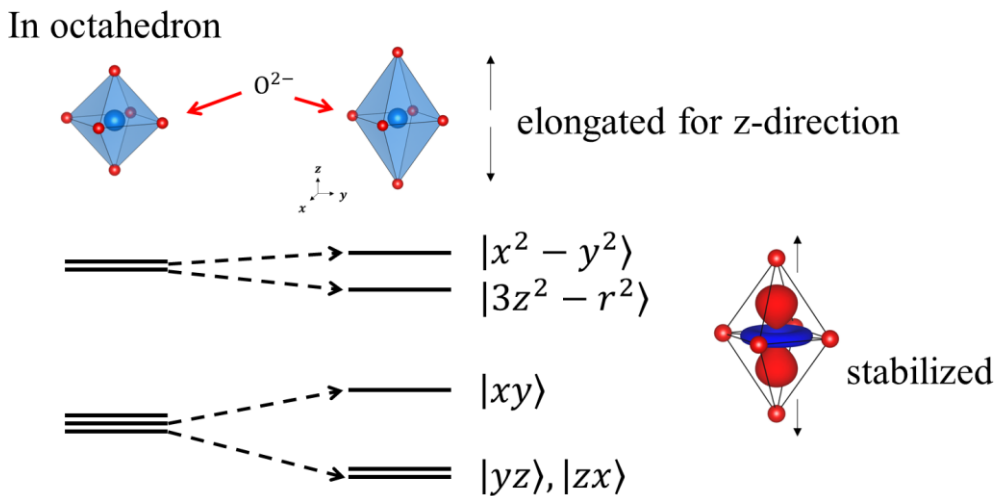


図 2.2-3 八面体が z 方向に伸びた場合の3d軌道の様子。

このように電子軌道の形状と配位子との関係を幾何学的に考えることで配位多面体内の電子軌道状態が予想できる。これは、八面体に限らず、四面体や平面四配位などの場合でも同様である (図 2.2-4)。詳細は省略するが、正四面体配位の場合は、 $|3z^2 - r^2\rangle, |x^2 - y^2\rangle$ が安定化し、2 重縮退する。 $|yz\rangle, |zx\rangle, |xy\rangle$ が不安定化し 3 重縮退する。この時、2 重縮退を e 軌道、3 重縮退を t_2 軌道という。平面四配位の場合は、八面体が z 方向に延びる場合と同様に分裂する。しかし、この場合は z 方向の配位子が無いため、 e_g 軌道から分裂・安定化する $|3z^2 - r^2\rangle$ よりも t_{2g} 軌道から分裂・不安定化した $|xy\rangle$ のほうがエネルギーが高い。

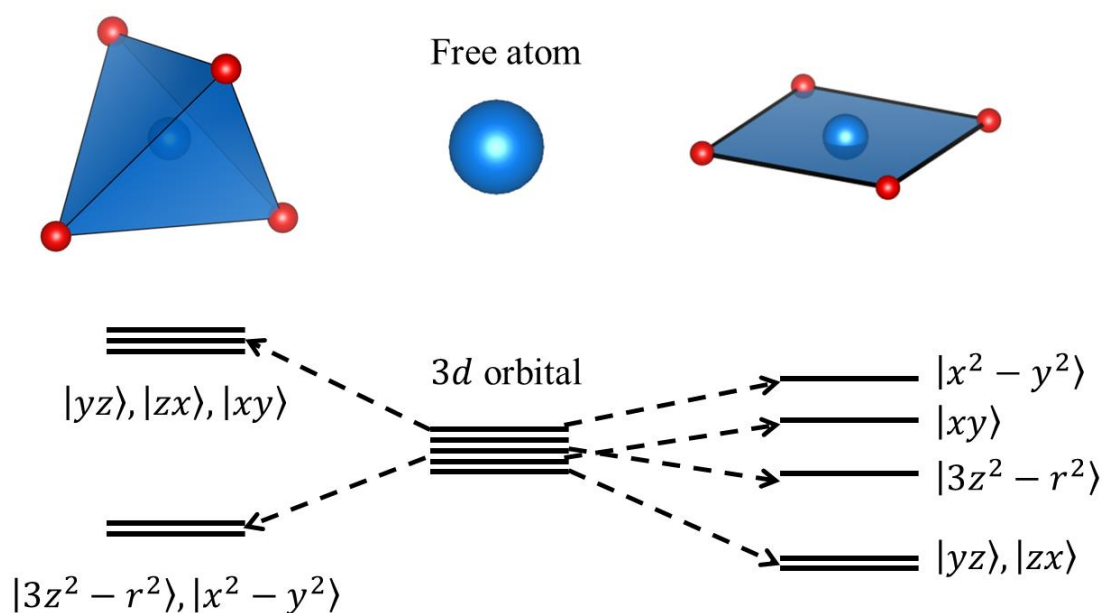


図 2.2-4 四面体配位と平面四配位の場合の 3d 軌道状態。

2.3 モデル計算手法

前節では配位多面体と電子軌道の関係から、軌道状態が予想できることを紹介した。しかし、実際の物質内においては、多くの場合配位多面体が複雑に歪む。この場合において、配位子と電子軌道の関係性を探ることは難しい。また歪みが複雑な場合では、電子軌道が単純な $|yz\rangle$ だけではなく、 $C_1|yz\rangle + C_2|zx\rangle + C_3|xy\rangle$ (C_1, C_2, C_3 は定数で、 $\sqrt{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2} = 1$ を満たす) のように電子軌道の基底関数が増える、軌道の再構成が起こる。これらを幾何学的に追うことは不可能である。そこで、本節では電子軌道の状態を計算で求める方法を紹介する。

2.3.1 Qモード解析

まずは、Qモード解析[25]を紹介する。この手法では、配位多面体の歪みを複数のQモードに分類し、それらの大きさを利用して電子軌道を求める。八面体の t_{2g} 軌道の状態を求める場合は図2.3.1-1の6つのモードを利用する。図2.3.1-1を見てわかる通り、この解析を行う大前提として、対象とする八面体には対称心が必須である。

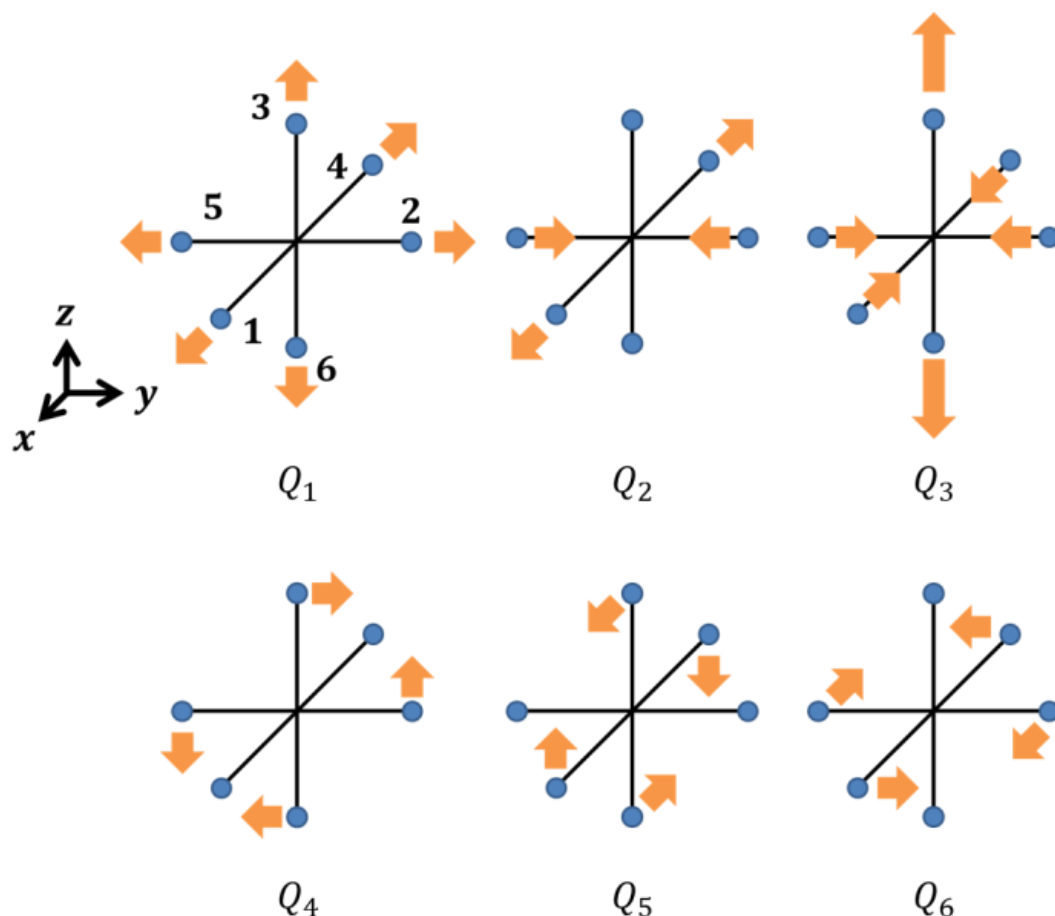


図 2.3.1-1 八面体における6つのQモードの模式図。

八面体の歪みのQモードへの分解に関して説明する。図2.3.1-1の Q_1 図に示す通り、八面体の6つの配位子に番号を付ける。これらの配位子はすべて x, y, z 方向に変位可能である。この変位を単純に行列として

$$\begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \\ x_4 & y_4 & z_4 \\ x_5 & y_5 & z_5 \\ x_6 & y_6 & z_6 \end{pmatrix} \quad (2.3.1-1)$$

と表現する。しかし、対称心を考慮すると、配位子 1 と 4、2 と 5、3 と 6 は同じ変位で表現できるため、 3×3 の行列として、

$$\begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{pmatrix} \quad (2.3.1-2)$$

で表現する。この定義に従えば、図 2.3.1-1 の各 Q モードは変位の大きさを q として、

$$\begin{aligned} Q_1 &= \begin{pmatrix} q_1 & 0 & 0 \\ 0 & q_1 & 0 \\ 0 & 0 & q_1 \end{pmatrix} & Q_2 &= \begin{pmatrix} q_2 & 0 & 0 \\ 0 & -q_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & Q_3 &= \begin{pmatrix} -q_3 & 0 & 0 \\ 0 & -q_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2q_3 \end{pmatrix} \\ Q_4 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & q_4 \\ 0 & q_4 & 0 \end{pmatrix} & Q_5 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & q_5 \\ 0 & 0 & 0 \\ q_5 & 0 & 0 \end{pmatrix} & Q_6 &= \begin{pmatrix} 0 & q_6 & 0 \\ q_6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.3.1-3)$$

と定義できる。したがって、八面体の歪みは変位 q よって、

$$\sum_{i=0}^6 Q_i = \begin{pmatrix} q_1 + q_2 - q_3 & q_6 & q_5 \\ q_6 & q_1 - q_2 - q_3 & q_4 \\ q_5 & q_4 & q_1 + 2q_3 \end{pmatrix} \quad (2.3.1-4)$$

と表現される。これと実際の八面体の変位を比較し、 q を求める。ただし、式 2.3.1-4 は対称行列のため、実際の八面体の変位から作られる行列も xyz 軸周りの任意の回転行列 R によって対称行列に変換する必要がある。変換後の行列を

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{pmatrix} \quad (2.3.1-5)$$

としたとき、各変位 q の大きさは、

$$\begin{cases} q_1 = \frac{A_{11} + A_{22} + A_{33}}{3} \\ q_2 = \frac{A_{11} - A_{22}}{2} \\ q_3 = \frac{A_{33} - q_1}{2} \\ q_4 = A_{23} \\ q_5 = A_{13} \\ q_6 = A_{12} \end{cases} \quad (2.3.1-6)$$

で求められる。ただし、あくまでも変位が求まっただけである。八面体の変形の大きさを見積もるだけであればこれでよいが、電子軌道の状態を求める際には、これらの変位は規格化するとよい。例えば Q_1 の場合は、

$$Q_1 = \frac{q_1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.3.1-7)$$

である。電子軌道の状態を求めるには、これらの大きさを用いて、

$$\begin{pmatrix} q_2 - \frac{q_3}{\sqrt{3}} & q_6 & q_5 \\ q_6 & -q_2 - \frac{q_3}{\sqrt{3}} & q_4 \\ q_5 & q_4 & \frac{2q_3}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad (2.3.1-8)$$

というポテンシャル行列を作成する。全成分に規格化定数の $1/\sqrt{2}$ が含まれるため、それは行列の外に出している。また、 Q_1 の成分は八面体の膨張・収縮に対応し、これは電荷自由度の変化を示すため、軌道の計算には用いない。単純に見ればこの行列は正八面体からのずれ分を表す。このポテンシャル行列の固有値・固有ベクトルを計算すれば、エネルギーの分裂幅と分裂後の軌道を計算できる。ここで求められる固有値は t_{2g} 軌道からのエネルギー変化のため、負であれば、対応する電子軌道が安定化している。また、固有ベクトルは電子軌道の量子パラメーター C_1, C_2, C_3 に対応する。

2.3.2 クーロンポテンシャルを用いた電子軌道計算

次に、汎用的な手法を説明する。 Q モード解析は非常にシンプルな手法だが、八面体の t_{2g} 軌道といった、ある数種類の軌道状態の計算に限られた手法である。一般的な電子軌道を求める手法を説明する。電子軌道の状態を決める結晶場はクーロンポテンシャルである。量子力学において、波動関数にポテンシャル演算子を作用させると、エネルギーが求まる。ポテンシャルを $V(\mathbf{r})$ としたとき、

$$V(\mathbf{r})\Psi = \varepsilon\Psi \quad (2.3.2-1)$$

である。例として t_{2g} 軌道の場合、この式は

$$V(\mathbf{r})\{C_1|yz\rangle + C_2|zx\rangle + C_3|xy\rangle\} = \varepsilon\{C_1|yz\rangle + C_2|zx\rangle + C_3|xy\rangle\} \quad (2.3.2-2)$$

である。 $V(\mathbf{r})$ が演算子であることに注意すると、

$$V(|yz\rangle \ |zx\rangle \ |xy\rangle) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = (|yz\rangle \ |zx\rangle \ |xy\rangle)\varepsilon \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} \quad (2.3.2-3)$$

である。この式は

$$\begin{pmatrix} \langle yz| \\ \langle zx| \\ \langle xy| \end{pmatrix} V(|yz\rangle \ |zx\rangle \ |xy\rangle) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \langle yz|V|yz \rangle & \langle yz|V|zx \rangle & \langle yz|V|xy \rangle \\ \langle zx|V|yz \rangle & \langle zx|V|zx \rangle & \langle zx|V|xy \rangle \\ \langle xy|V|yz \rangle & \langle xy|V|zx \rangle & \langle xy|V|xy \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} \quad (2.3.2 - 4)$$

となる。これは $\mathbf{Ax} = \mathbf{bx}$ の形であり、 \mathbf{A} にあたる

$$\begin{pmatrix} \langle yz|V|yz \rangle & \langle yz|V|zx \rangle & \langle yz|V|xy \rangle \\ \langle zx|V|yz \rangle & \langle zx|V|zx \rangle & \langle zx|V|xy \rangle \\ \langle xy|V|yz \rangle & \langle xy|V|zx \rangle & \langle xy|V|xy \rangle \end{pmatrix} \quad (2.3.2 - 5)$$

の部分の固有値・固有ベクトルを計算する。 Q モードのポテンシャル行列も同じものを計算している。あとは、この行列の数値を求めればよいが、単純ではない。

まず、ポテンシャルについて説明する。 $V(\mathbf{r})$ にクーロンポテンシャルを用いる場合、結晶中の電荷 q を持つある原子付近の位置 \mathbf{r} におけるクーロンポテンシャルは

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \sum_n \frac{qq_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} \quad (2.3.2 - 6)$$

であらわされる。 ε は結晶中の誘電率、 q_n は n 番目の原子の電荷、 \mathbf{R}_n は n 番目の原子の位置である。これは、結晶中のすべての原子のクーロンポテンシャルを足し合わせる。理想的には結晶内の全原子分足し合わせるべきだが、それは不可能である。そこで、一般的には閾値を決めて、それ以下の数値の足し算はせず、ある値に収束させる。しかし、それも問題がある。クーロンポテンシャルの関数は主に $1/r$ の関数とみなされる。この関数は閾値を 0.001 に設定したとしても $r \sim 1000 \text{ \AA}$ までの計算が必要であり、非常に収束性の悪い関数である。これをそのまま実行することは現実的ではない。しかし、この計算ができなければ、我々としては電子軌道の状態が予想できず、それ以上に数値計算の研究分野で不都合が生じる。この状況に対して、数値計算の世界では、関数の形を変えることで、収束性を高める研究が行われている。今回のような $1/r$ の関数に対しては、Ewald の方法[26]が提案されている。

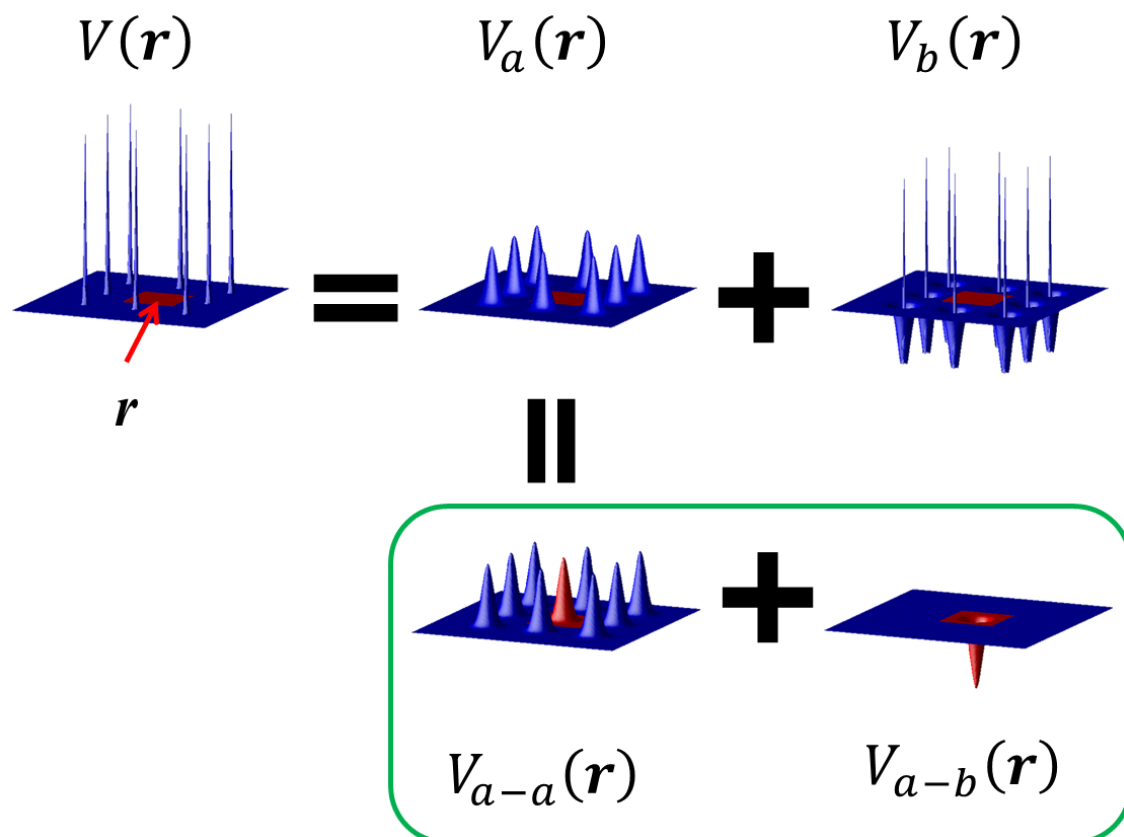


図 2.3.2-1 Ewald の方法のイメージ図。赤い部分のポテンシャルを求めている。

Ewald の方法は図 2.3.2-1 に示したイメージで計算する。本来求めるべきポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は、周囲の原子周りに局在している鋭いガウシアン和である。まずは、それらをブロード化させたもの $V_a(\mathbf{r})$ を考える。そして、本来求めるものとブロード化したものの差分をおつり $V_b(\mathbf{r})$ として足し合わせる。さらにブロード化したガウシアン和に対しては、一度周期的な配置で $V_{a-a}(\mathbf{r})$ を計算し、原点（注目する位置 \mathbf{r} の原子）分を $V_{a-b}(\mathbf{r})$ として差し引く。一見複雑な計算過程に見えるが、 $V_{a-a}(\mathbf{r})$ のブロード化したガウシアン和の周期的な和の部分は、逆空間を用いることで非常にシンプルに計算する手法がある。この手法は収束性も高い。また、 $V_b(\mathbf{r})$ の差分の項は鋭いガウシアンが残るもののマイナスのガウシアンが入り、各項の数値自体は小さいため、収束性が高い。 $V_{a-b}(\mathbf{r})$ の部分は 1 項だけで、収束性には影響しない。したがって、このような式変形を行うことで、収束性が高くなる。詳細な導出は省略するが、これらの数式はそれぞれ

$$V_{a-a}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{(h,k,l) \neq (0,0,0)} \frac{1}{\Delta_{\text{cell}}} \frac{\exp(-2\pi^2\sigma^2|\mathbf{G}|^2) \exp(-2\pi i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})}{\pi|\mathbf{G}|^2} \times \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i\mathbf{R}_j \cdot \mathbf{G}) \quad (2.3.2-7)$$

$$V_{a-b}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{1}{4\pi\epsilon} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{q_i}{\sigma}, \text{ for } \mathbf{r} = \mathbf{R}_i \\ -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \operatorname{erf}\left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}{\sqrt{2}\sigma}\right), \text{ for } \mathbf{r} \neq \mathbf{R}_i \end{cases} \quad (2.3.2-8)$$

$$V_b(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{(\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i)} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - (\mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} + \mathbf{R}_i)|} \operatorname{erfc}\left(\frac{|\mathbf{r} - (\mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} + \mathbf{R}_i)|}{\sqrt{2}\sigma}\right) \quad (2.3.2-9)$$

である。 Δ_{cell} はユニットセルの体積、 σ はガウシアン分布の分布幅、 $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ は逆格子ベクトル、 \mathbf{R} はユニットセル内の座標、 M はユニットセル内の原子数、 $\mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} = \xi\mathbf{a} + \eta\mathbf{b} + \zeta\mathbf{c}$ は基本並進ベクトルである。添え字*i*は注目する原子を表し、*j*は*j*番目の原子を表す。 erf 関数と erfc 関数はそれぞれ誤差関数、補誤差関数といい、

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (2.3.2-10)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad (2.3.2-11)$$

で定義される。この方法を用いるとクーロンポテンシャルが高速に収束する。試しに単純な $1/r$ の級数で、同じ閾値 0.001 として計算したところ、通常の計算で $r = 1000 \text{ \AA}$ であるのに対し、Ewaldの方法では $r = 16 \text{ \AA}$ で収束した ($\sigma = 2.0$ を使用)。劇的な改善がみられた。ただし、ガウシアン分布の分布幅 (σ) はフリーパラメータであり、数値によって収束性が変わるため、早く収束させるためには σ を適切に決定する必要がある。

複雑ではあるが、Ewaldの方法によってポテンシャルは計算できる。しかし、本当に必要な数値はクーロンポテンシャルではなく、ポテンシャル行列の各成分の数値である。1つ取り出すと $\langle yz|V|zx \rangle$ であり、シンプルに表記されているが実際は

$$\langle yz|V|zx \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{yz}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \varphi_{zx}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.3.2-12)$$

である。これは原子周辺の各座標 1 点 1 点に対し、波動関数とクーロンポテンシャルを計算し、積分することを意味する。ポテンシャル行列を得るには、こ

れらを計算する必要がある。最後にこの積分について言及する。この積分は3次元空間すべての範囲を積分する。しかし、現実の物質中では波動関数の寄与が、注目する原子周辺に局在するため、その原子周辺だけ計算すればよい。したがって、最短の結合長より少し短い半径の球体を仮定し、その中を空間積分する。

ポテンシャル行列を計算し、その行列の固有値・固有ベクトルを求めることで、どのような系でも軌道の状態が計算できる。ただし、この計算はクーロンポテンシャルしか考慮されていないことに注意が必要である。

2.3.3 モデル計算手法の例： YTiO_3

前節までに2つの手法を紹介した。典型的な軌道秩序を示すことがわかっている YTiO_3 で、これらの手法の有効性を検証した(図2.3.3-1(a))。Tiの形式価数は+3であり、3d電子を1つ持つ。ユニットセル内の TiO_6 に注目する。中心のTiサイトに対称心が存在するため、配位している3つのOを考えればよく、それぞれ図2.3.3-1(b)に示す通りO(1)、O(2)、O(3)とする。この時八面体内の各結合長と結合角は表2.3.3-1のとおりである。結合長に注目すると、Ti-O(3)がほかの2本に比べ長い。Ti-O(1)方向をx軸、Ti-O(2)方向をy軸、Ti-O(3)方向をz軸として量子化軸を定義すると、この歪みだけであれば、図2.2-3と同じように考えられる。しかし、結合角を見ると $\angle\text{O}(1)\text{-Ti-O}(3)$ が 90° から大きくずれている。この場合、幾何学的に軌道状態を考えることは難しい。この系におけるTiの電子軌道を2つの手法で計算する。ただし、この3d電子が占有する軌道の波動関数は、実験[9, 18, 27]や理論計算[28, 29]からいくつも報告されており、 $0.8|yz\rangle + 0.6|zx\rangle$ 程度である。

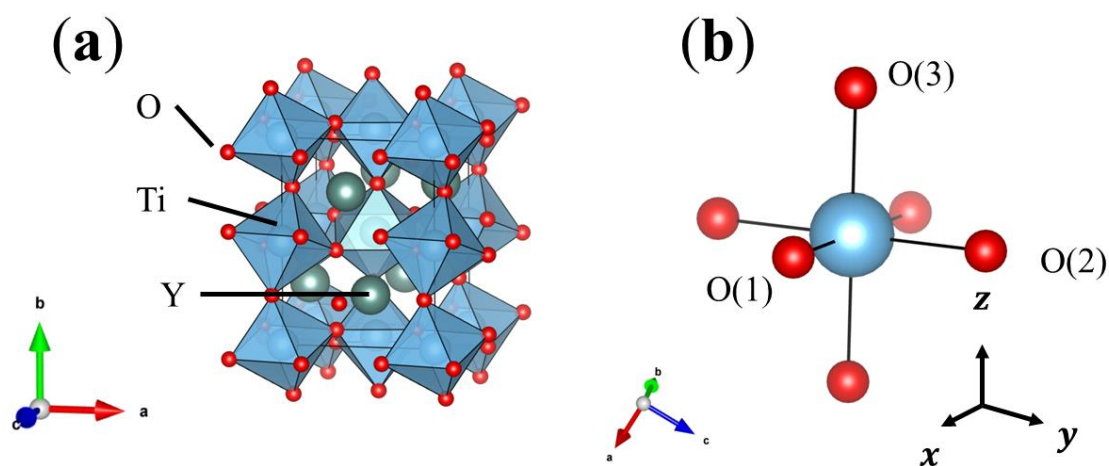


図 2.3.3-1 (a) YTiO_3 の結晶構造。(b)(1/2 1/2 1/2)の Ti サイトにおける TiO_6 。

表 2.3.3-1 TiO₆ 八面体のひずみの様子。

	Bond Length (Å)		Angle (°)
Ti-O(1)	2.0180(2)	∠O(1)-Ti-O(2)	89.48(2)
Ti-O(2)	2.0196(4)	∠O(2)-Ti-O(3)	89.45(2)
Ti-O(3)	2.0752(4)	∠O(1)-Ti-O(3)	86.78(2)

表 2.3.3-2 Q モード解析の結果。

q_1	2.0371	q_4	0.0096
q_2	-0.0013	q_5	0.0574
q_3	0.0187	q_6	0.0090

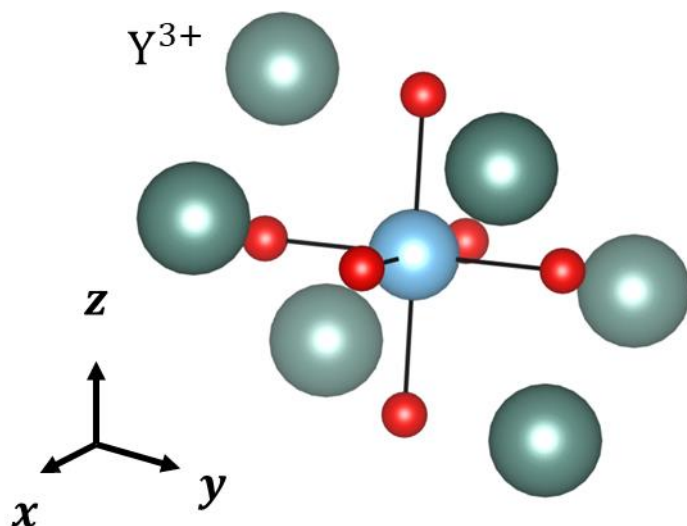


図 2.3.3-2 ユニットセル内における TiO₆ と Y³⁺ の位置関係。

Q モード解析を行った。各 Q モードの変位 q は表 2.3.3-2 のとおりである。これをもとに式(2.3.1-8)に従いポテンシャル行列は

$$\begin{pmatrix} -0.0121 & 0.0090 & 0.0574 \\ 0.0090 & -0.0095 & 0.0096 \\ 0.0574 & 0.0096 & 0.0216 \end{pmatrix} \quad (2.3.3 - 1)$$

である。この行列の固有値・固有ベクトルは、

$$\begin{cases} \Delta E_3 = 0.0668, \varphi_3 = 0.5924|yz\rangle + 0.1690|zx\rangle + 0.7877|xy\rangle \\ \Delta E_2 = -0.0117, \varphi_2 = -0.0756|yz\rangle + 0.9851|zx\rangle - 0.1544|xy\rangle \\ \Delta E_1 = -0.0551, \varphi_1 = 0.8021|yz\rangle - 0.0319|zx\rangle - 0.5964|xy\rangle \end{cases} \quad (2.3.3 - 2)$$

である。Q モード解析では元の縮退状態からのエネルギー差が固有値として求まるため、最も安定な軌道は φ_1 である。この軌道が選ばれるはずであるが、報

告のある $0.8|yz\rangle + 0.6|yz\rangle$ とは程遠い。この原因は、八面体しか考えていないためである。望月氏ら[30]によれば、 $RTiO_3$ 系は TiO_6 八面体の外に目を向けたとき、第二近接原子が希土類原子 R^{3+} であり、これらの作り出す結晶場の影響を取り入れるべきである (図 2.3.3-2)。

これを取り入れた形として、クーロンポテンシャルを用いて計算した。計算には参考文献[20]の結晶構造を用いた。O の電荷は-2、Ti の電荷は+3、Y の電荷は+3 とした。 $\sigma = 2.2$ を用いた。積分空間は分率座標(1/2 1/2 1/2)の Ti を中心に半径1.9 Åの球体であり、半径方向に 50 分割して数値積分した。その結果、

$$\begin{cases} E'_3 = 2.4144, \varphi'_3 = -0.5957|yz\rangle + 0.7850|zx\rangle + 0.1685|xy\rangle \\ E'_2 = 2.4075, \varphi'_2 = 0.1692|yz\rangle - 0.0840|zx\rangle + 0.9820|xy\rangle \\ E'_1 = 2.3959, \varphi'_1 = 0.7852|yz\rangle + 0.6137|zx\rangle - 0.0828|xy\rangle \end{cases} \quad (2.3.3 - 3)$$

が得られた。この方法では、エネルギーに対応する固有値が得られ、最も安定する軌道は φ'_1 である。これは既報の $0.8|yz\rangle + 0.6|yz\rangle$ と整合する。この系では確かに TiO_6 よりも外の原子によってつくられる結晶場の効果が効いている。この結果は、CDFS 法の結果と合わせて、参考文献[20]で報告した。

Q モード解析は、八面体内の電子軌道状態を予想する簡単な手法である。しかし、結晶では八面体外部の原子が作り出す結晶場の効果が影響するため、クーロンポテンシャルを用いて、電子軌道状態を計算する方が確実性は高い。しかし、クーロンポテンシャルを用いて軌道状態を計算する際には計算に用いる結晶構造の精度が重要である。Ewald の方法でクーロンポテンシャルを計算しても、 $YTiO_3$ の場合は Ti から約16 Å離れた原子からのポテンシャルまで計算する。八面体内の Ti-O が約2 Åであるため、Ti-O 結合 8 本分である。もし結合長が0.01 Åずれていれば、単純計算で最も遠い原子の位置は0.08 Åずれる。結合角においても同じである。このずれは八面体のみでの計算では気にならないが、クーロンポテンシャルには多大な影響を与える。したがって、クーロンポテンシャルを用いて電子軌道状態を計算する際は、結晶構造の精度に注意する必要がある。

第3章スピネル型酸化物 FeV_2O_4

前章までで、 YTiO_3 を例に電子軌道の取り扱いを説明した。この系では軌道自由度を失った基底状態を取り扱った。しかし、電子軌道と物性のかかわりを調べるためには、軌道自由度が残っている状態も調査し、その違いを調べるべきである。また、これまでは1つの $3d$ 電子に注目したが、複数電子の場合は未だ取り扱いが不明である。本研究では、軌道自由度と複数の電子を持つ系として FeV_2O_4 に注目した。

3.1 逐次相転移

FeV_2O_4 は Mott 絶縁体であるため、電荷の自由度は有していない。しかし、電子相関や幾何学的フラストレーションの両方が存在するため、スピンや軌道、格子の自由度が複雑に絡み合い、結果として降温過程において3度の構造・磁気相転移を示す [31-42]。図 3.1-1 は FeV_2O_4 の物性データである。相転移は高温から、140 K で cubic から tetragonal ($a > c$) への構造相転移、110 K で orthorhombic への構造相転移と、常磁性からコリニアなフェリ磁性への磁気相転移、65 K で再び tetragonal ($a < c$) へ高対称化する構造相転移と、ノンコリニアなフェリ磁性への磁気相転移である。図 3.1-2 は新居氏によってまとめられた相転移の模式図である。

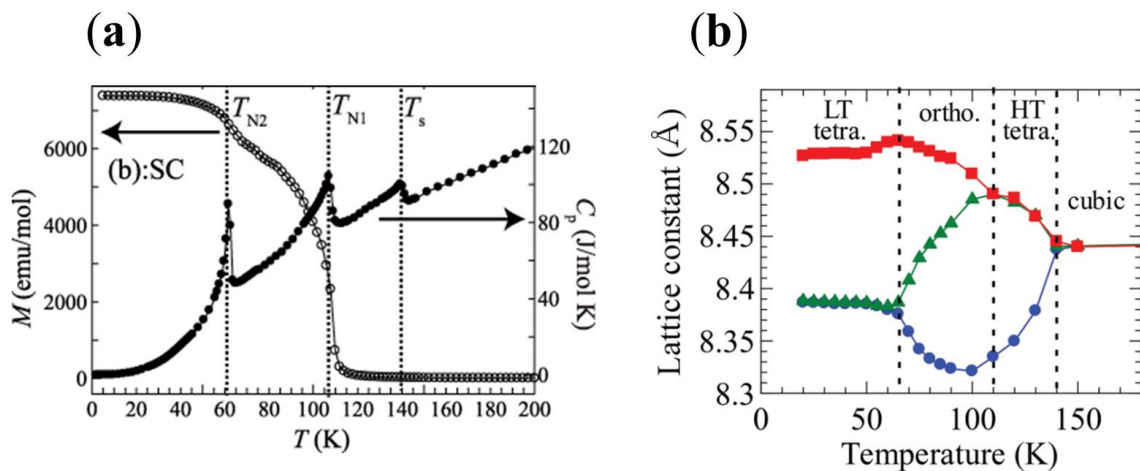


図 3.1-1 (a)磁化と比熱の温度依存性[39]。 (b)格子定数の温度依存性[34]。

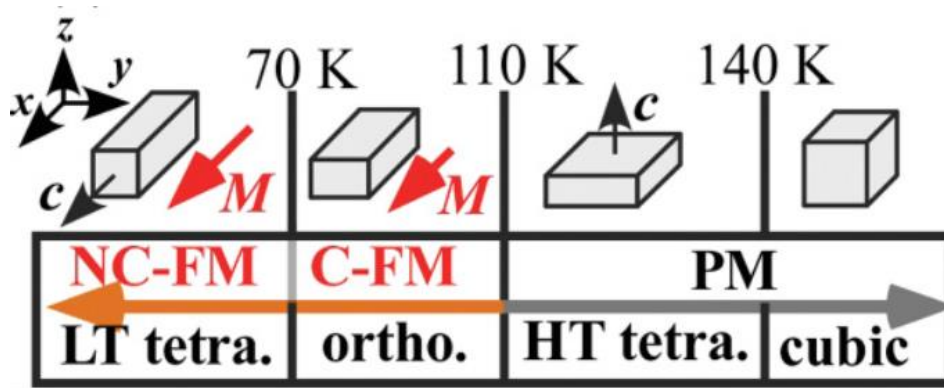


図 3.1-2 FeV_2O_4 の相転移の模式図[34]。

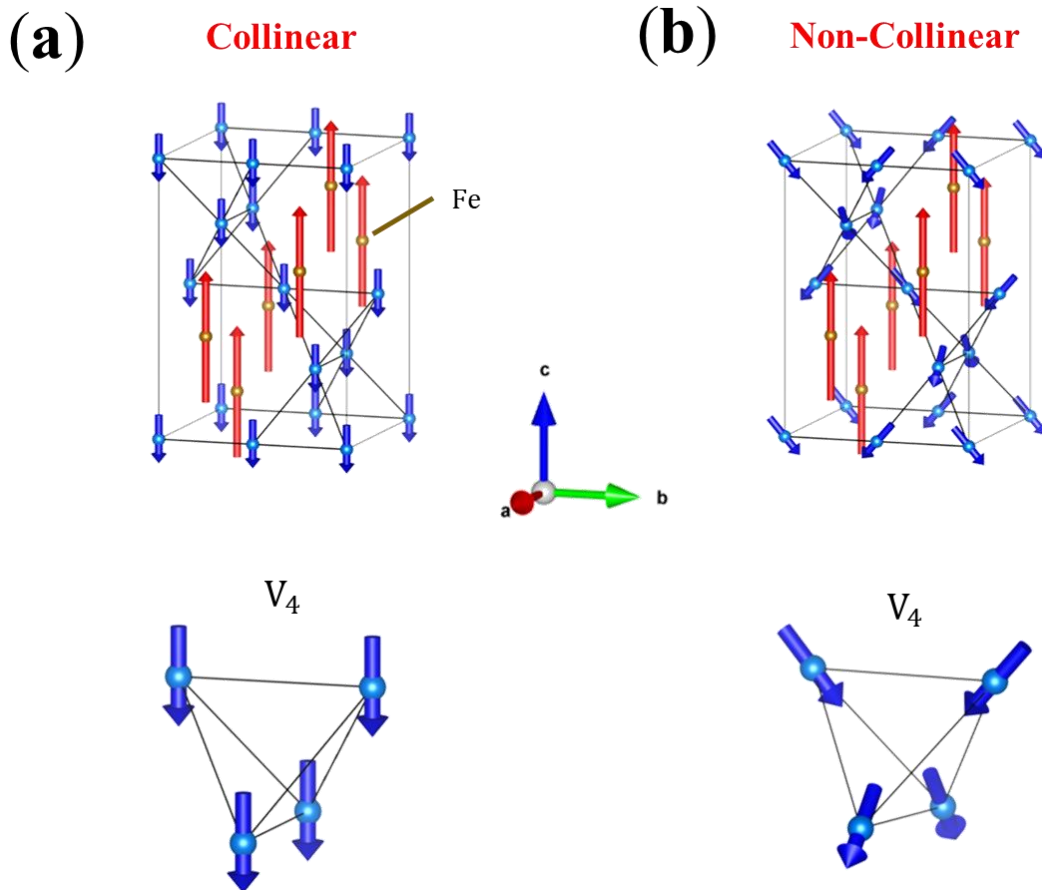


図 3.1-3 110 K 以下における磁気構造 (参考文献[33]をもとに著者が作成)。(a)orthorhombic 相の磁気構造。(b)最低温 tetragonal 相の磁気構造。(a)は(b)と対応させるために tetragonal 格子に変換している。

110 K 以下の磁気構造は、MacDougall 氏らの粉末中性子回折実験で報告されている (図)。orthorhombic 相では、Fe と V のスピンのそれぞれ反平行に並ぶコリニアフェリ磁性である。65 K で磁気転移が起こると、V のスピンの傾き、Fe と V のスピンの平行ではなくなり、ノンコリニアフェリ磁性となる。この時、V で形成される V_4 四面体構造に注目すると 2 本のスピンの四面体の内側を向き、他の 2 本のスピンの四面体の外側を向いている。これは 2-in 2-out 構造と呼ばれ、パイロクロア構造の物質の磁気秩序構造としてよく知られている [43, 44]。

詳細な電子状態に関しては次節で触れるが、本系は高温の cubic 相において、Fe サイトと V サイトの 2 サイトにスピンと軌道の自由度を有しているため、これらが協奏することでこの逐次相転移が起こると考えられている。しかし、これまで実験と理論の両面から多くの研究がなされているにもかかわらず、複雑に自由度が絡み合うために本系の各相における詳細な電子状態はいまだ統一的な理解に至っていない。

ただし、同型の物質との比較を行うことによって相転移機構の類推がなされている。軌道自由度を持たない Cr が V のサイトを占有する $FeCr_2O_4$ [45]では、140 K で cubic から tetragonal への構造相転移と 70 K で orthorhombic への構造相転移と磁気相転移が報告されている (図 3.1-4)。この系は Fe サイトにのみスピンと軌道の自由度があり、140 K の構造相転移は Fe の軌道秩序、70 K の転移は Fe の磁気秩序である。この系の相転移は FeV_2O_4 の 140 K と 110 K の相転移と非常に似ている。このことから、 FeV_2O_4 の相転移においてもそれぞれ Fe の軌道秩序と磁気秩序だと予想される。

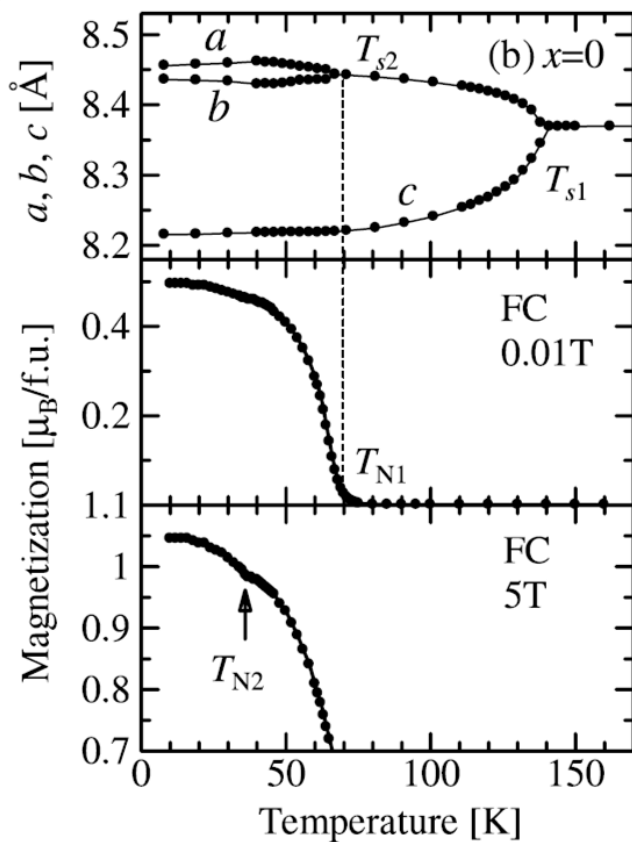


図 3.1-4 FeCr_2O_4 の格子定数と磁化の温度依存性。

一方、Fe サイトの原子が異なる $A\text{V}_2\text{O}_4$ もよく調べられている。A サイトを非磁性で軌道自由度も持たない Mg[46, 47], Zn[48, 49], Cd[50-52] が占有する場合、これらの系は低温で cubic から tetragonal ($a < c$) の構造相転移と反強磁性転移を示す (図 3.1-5 は ZnV_2O_4 のデータ)。これはスピンと軌道の自由度を持つ V の軌道秩序と磁気秩序に由来するものと考えられる。各系における構造相転移温度はそれぞれ 62 K (Mg)、50 K (Zn)、90 K (Cd) であり、軒並み 100 K 以下である。FeV₂O₄ における最後の相転移が 65 K であることや、FeCr₂O₄ で 100 K 以下で構造相転移が起きないことを考慮すると、FeV₂O₄ の 65 K における相転移は V サイトの秩序化に由来すると考えられる。また、Fe サイトを磁性元素である Mn[53-55] や Co[56,57] が占有する系では、cubic から tetragonal への構造相転移以外に、常磁性→コリニアフェリ磁性→ノンコリニアフェリ磁性磁気相転移が観測される (図 3.1-6 は MnV_2O_4 のデータ)。これは FeV₂O₄ で観測される磁気相転移と似ている。

これまでを総合し、FeV₂O₄ の 3 度の相転移はそれぞれ Fe サイトの軌道秩序、Fe サイトの磁気秩序、V サイトの軌道秩序であると考えられる。

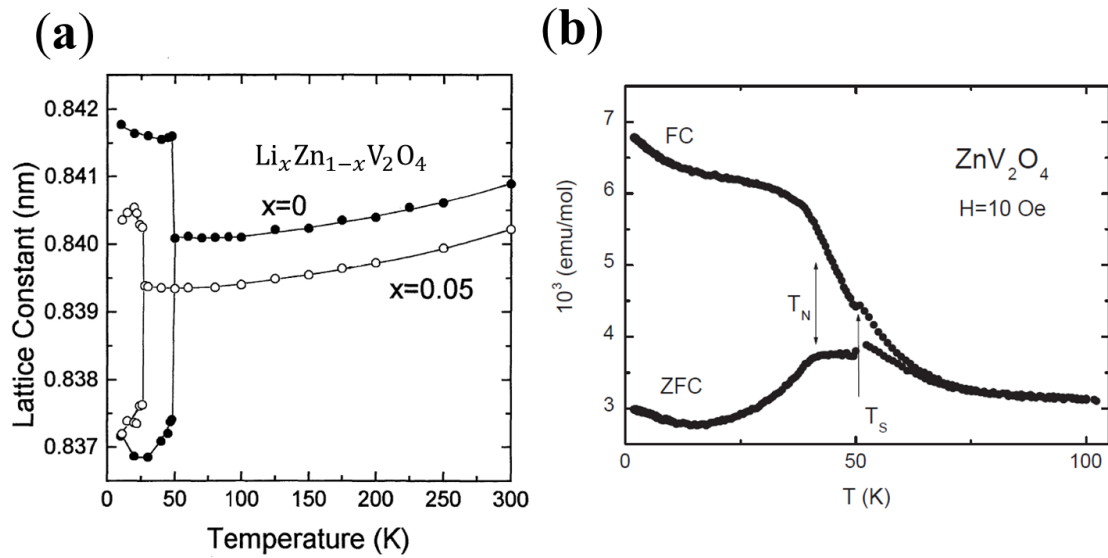


図 3.1-5 ZnV_2O_4 の(a)格子定数の温度依存性[48]、(b)磁化の温度依存性[49]。

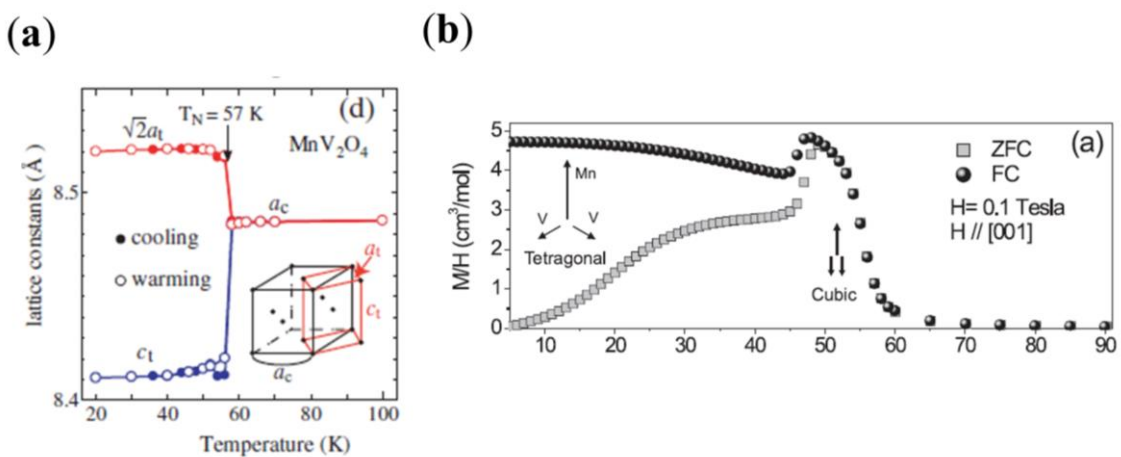


図 3.1-6 MnV_2O_4 の(a)格子定数の温度依存性[54]、(b)磁化の温度依存性[55]。

3.2 結晶構造と電子状態

FeV_2O_4 は FeO_4 四面体と VO_6 八面体からなるスピネル型構造であり、高温相で晶系は cubic、空間群は $Fd\bar{3}m$ (No.227)であり、非常に対称性が高い (図 3.2-1 (a))。形式価数は Fe が 2+、V が 3+ であり、3d 電子をそれぞれ 6 個、2 個ずつ持つ。

まず、Fe の四面体サイトに注目する。Fe サイトのサイトシンメトリーは $\bar{4}3m$ と非常に対称性が高く、 FeO_4 は正四面体である。正四面体の結晶場におい

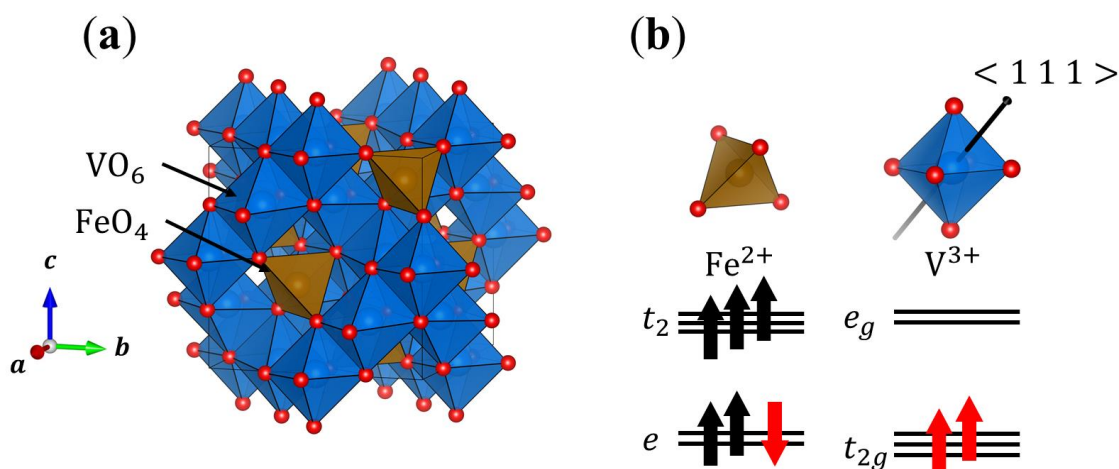


図 3.2-1 (a)FeV₂O₄ の結晶構造。(b)Fe サイトと V サイトの配位多面体の様子と予想される電子状態。赤い矢印が軌道自由度を担う。

て 3d 軌道は 2 重縮退した e 軌道 ($|x^2 - y^2\rangle$ と $|3z^2 - r^2\rangle$) と 3 重縮退した t_2 軌道 ($|yz\rangle$ と $|zx\rangle$ と $|xy\rangle$) に分裂する。磁化測定から、 $S=2$ が確認されており、ハイ spin 配置である。6 個の 3d 電子のうち 5 個の 3d 電子は 5 つの 3d 軌道を占有し、半閉殻状態である。残りの 1 電子はダウンスピンとして、結晶場分裂によって安定化する e 軌道を占有する。この時、 e 軌道が 2 重縮退しているため、この 1 電子が軌道自由度を担う。つまり、Fe サイトが軌道自由度を持つ (図 3.2-1 (b))。

次に V の八面体サイトに注目する。一般的に、対称心を持つ正八面体の結晶場 (O_h) において、3d 軌道は 3 重縮退した t_{2g} 軌道 ($|yz\rangle$ と $|zx\rangle$ と $|xy\rangle$) と 2 重縮退した e_g 軌道 ($|x^2 - y^2\rangle$ と $|3z^2 - r^2\rangle$) に分裂する。V の持つ 2 つの 3d 電子は安定化した t_{2g} 軌道を占有するため、V のサイトにも軌道自由度が存在する (図 3.2-1 (b))。しかし、実際のところユニットセル内の VO₆ 八面体は正八面体ではない。V のサイトシンメトリーは $\bar{3}m$ であり、3 回回転軸を 1 本しか有しない。そのため、対称性の観点から八面体は 3 回軸方向に歪む (D_{3d} 歪み) ことが許される。ユニットセル内の VO₆ 八面体を見ると確かに、 $\langle 111 \rangle$ 方向に 3 回軸を 1 本だけ持ち、 $\langle 111 \rangle$ 方向に延びている (図 3.2-1 (b))。一般的に D_{3d} 歪みを持つ八面体の結晶場において、 t_{2g} 軌道は 2 重縮退と 1 本の軌道に分裂する。この時、 $\langle 111 \rangle$ が量子化軸となるため、安定化する 1 軌道の波動関数は一意に決めることができ、

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(|yz\rangle + |zx\rangle + |xy\rangle) \quad (3.2-1)$$

である (図 3.2-2 (a))。一方の 2 重縮退した軌道は一意に決めることができな

い。この2軌道に課される条件は φ_1 を含めた3つの軌道が直交するという条件のみである。次に、この2重縮退と1軌道のエネルギー準位を決めるために、モデル計算を行う。 Q モード解析を行うと、2重縮退が安定化する。一方、Ewaldの方法によって求めたクーロンポテンシャルから t_{2g} 軌道の分裂を計算すると、2重縮退が不安定化する結果が得られる(図3.2-2(b))。計算方法の違いによって対照的な結果が得られる。これは、 D_{3d} 歪みが $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びながら、 $\langle 111 \rangle$ 方向の正三角形の面積を小さくするように歪むため、2種類の効果が絡みあうことが原因である。また、忘れてはならない状態として、 t_{2g} 軌道の分裂幅が熱エネルギーよりも小さく、縮退が分裂していない可能性もある。結晶構造からのモデル計算のみではこれらの状態を区別することは困難であり、本系の逐次相転移の出発点である高温cubic相の軌道状態が決定できない。出発点がわからなければ相転移機構を理解することは難しい。

そこで、本研究ではまず高温cubic相の軌道状態を実験から決定する。

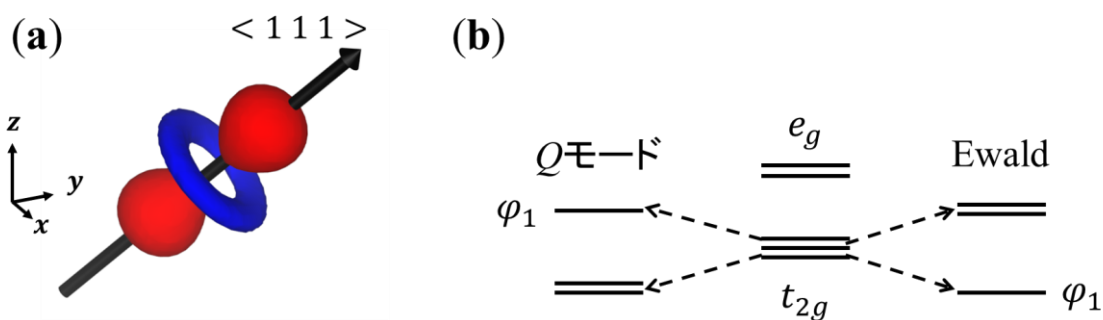


図3.2-2 (a) φ_1 の形状。赤の部分の青い部分は波動関数の位相が異なる。(b)モデル計算による t_{2g} 軌道の縮退軌道分裂の予想。

第4章 実験の原理と装置

本章では、本論文で用いた実験手法と使用した装置について説明する。

4.1 放射光 X 線回折実験

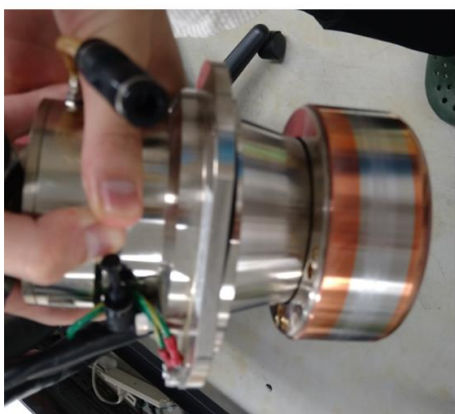
X 線回折実験は、結晶性物質の結晶構造を調べる強力な手法である。X 線は電磁波の一種であり、原子の周りに存在する電子と相互作用する。物質に X 線が入射したとき、この相互作用によって電子は振動し、その電子が作り出す周囲の電場も振動する。結晶性の物質の場合、周囲の原子周りに存在する電子も同様の振動電場を作り出す。複数の電子が作り出した振動電場が干渉することで、散乱 X 線が生まれる。入射 X 線と散乱 X 線のエネルギーは原理的には異なるが、ほぼ同じとみなすことができる範囲において、この散乱を弾性（トムソン）散乱と呼ぶ。回折実験においては、この弾性散乱された X 線の位置と強度の情報から、結晶内の電子密度分布を含めた、結晶構造を調査することができる。散乱 X 線の位置情報から晶系やユニットセルの格子定数がわかり、強度からは構成原子の種類とユニットセル内における座標がわかる。

実験の配置は非常にシンプルである。X 線源から試料に X 線を入射し、散乱された X 線を検出器で検出すればよい。しかし、X 線源や検出器は目的とする情報に合わせて適切に選定する必要がある。

X 線源について説明する。X 線源としては特性 X 線と放射光 X 線が代表的である。特性 X 線は金属に高エネルギーを与えたときに、構成元素の内殻電子が飛び出し、その時にできる空孔に外殻電子が落ち込むときに放出される X 線である。この時、L 殻から K 殻に電子が落ちてくるときに出る特性 X 線を K_{α} 線、M 殻から K 殻の場合を K_{β} 線という。この X 線のエネルギーは線源に使用する元素の種類によって異なる。この X 線は主に研究室系で広く使われる X 線であり、比較的容易に利用可能である。図 4.1-1 (a)は澤研究室で使用されている単結晶 X 線回折実験装置（R-AXIS）で線源として使用している Mo である。これに電子銃からエネルギーを与える。Mo の X 線スペクトルは、図 4.1-1 (b)のようになっている。広く分布する連続 X 線の中に特定の波長（エネルギー）で出てくるピーク状の強度の強い X 線が出ていることがわかる。これが特性 X 線である。一方の放射光 X 線は、高速移動（ほぼ光速）する電子に磁場を与え、ローレンツ力で曲げたときに放出される X 線である。2つを比較するグラフが図 4.1-2 にある。縦軸が線源の性能を示す輝度であり、実験室系で得られる X 線より放射光のほうがはるかに高い光源性能を持っている。また横軸が X 線のエネルギーであり、放射光のほうが広いエネルギーに広がっている、つまり広いスペクトルを持つ。これは、波長の選択性を意味し、多彩な実験に

対応することができる。しかし非常に性能が高いが、電子を超高速に加速する装置やそれを曲げる強力な電磁石など多くの設備が必要なため、実験室レベルでは扱えない。そのため SPring-8 に代表される大型放射光施設での実験が求められる。日本では SPring-8 が最高峰であり、それ以外にも Photon Factory やあいちシンクロトロン光センターなどの施設がある。

(a)



(b)

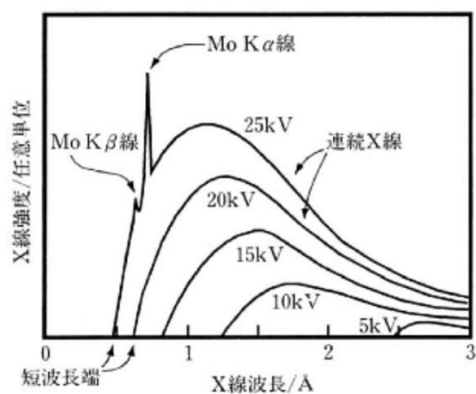


図 4.1-1 (a)Mo の X 線源。(b)Mo の X 線スペクトル。

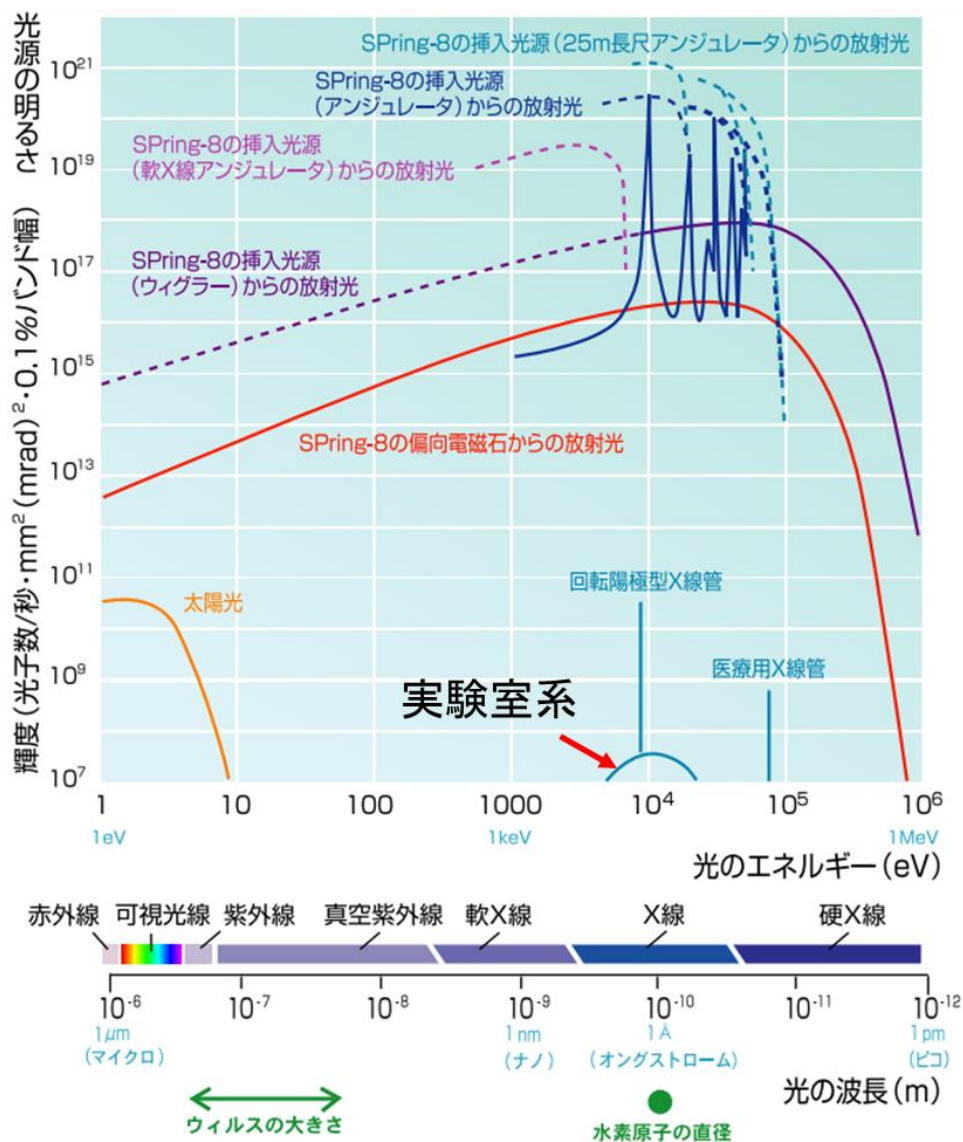
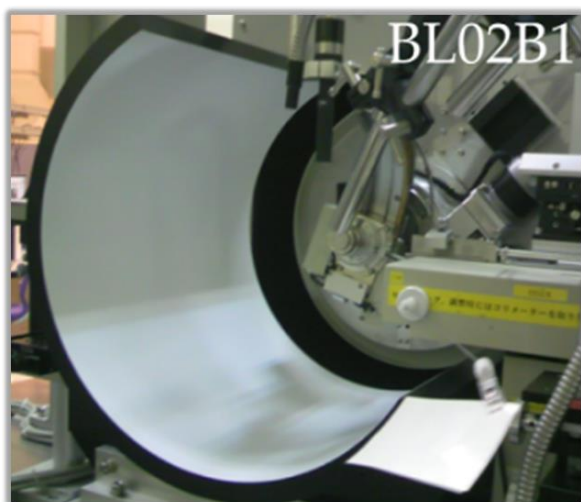


図 4.1-2 SPring-8 の放射光のスペクトル (SPring-8 のホームページより)。

次に検出器を説明する。検出器としては Imaging Plate (IP) と PILATUS を紹介する (図 4.1-3)。IP は積分型検出器と呼ばれる。IP 自体はプラスチックフィルム上に輝尽性蛍光体 (BaFX:Eu^{2+} ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)) の微結晶が塗布されたものである。X 線が IP に入射すると、蛍光体結晶中に電子と正孔が発生する。電子は X イオンの空孔にとらえられることで準安定な F 中心を形成する。この時照射された X 線の強度に比例したエネルギーを電子トラップの形で蓄積する。この蓄積こそが積分型と呼ばれる所以である。この F 中心は赤色レーザーを照射することで輝尽性蛍光を発生して基底状態に戻る。この蛍光を光電子増倍管で電気信号に変換し、X 線の強度を取得する。これが IP を用いた X 線の検出方法で

ある。ただし、IP 自体は 10^6 という広いダイナミックレンジを有するが、現行の光電子増倍管は 10^5 のダイナミックレンジしか持たない。そこで一般的には、2 台の光電子増倍管を用いて疑似的に 10^6 のダイナミックレンジを有する画像データを取得する。また、IP はプラスチックのフィルムであることから加工が容易であり、平板だけではなく円筒型の検出器や大面積を有する検出器など多彩な形状がある (図 4.1-3 (a))。

(a)



(b)

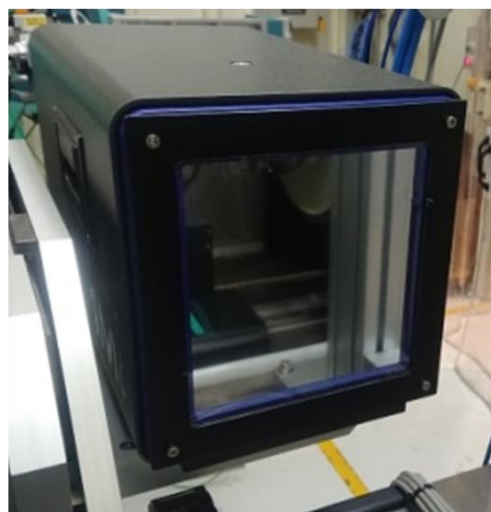


図 4.1-3 (a)SPring-8 BL02B1 に設置されている IP。円筒型であり、白い部分が検出面である。(b)SPring-8 BL02B1 に設置されている PILATUS。鏡のようになっている部分が検出面である。

一方の PILATUS は光子計数型検出器である (図 4.1-3 (b))。これは半導体を用いた X 線検出素子 ($0.172\text{mm} \times 0.172\text{mm}$) をアレイ状に敷き詰めている。半導体素子に X 線の光子が入射したときに発生する電流を読み取り、入射した光子の数をカウントする (光子計数型)。素子ごとに読み出し回路までがまとまっているため、高速読み出しに対応している。また暗電流や読み出しノイズが生じない。そして、ダイナミックレンジも IP と同じ 10^6 である。半導体としては一般的には Si が用いられるが、Si の検出器は高エネルギーの X 線に対する計数効率が非常に悪いため、高エネルギー X 線の検出用に CdTe を用いた検出器もある。IP と比較するとメリットが多く感じるが、IP のピクセルサイズは $0.1\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ のため単純に比較すれば、PILATUS のピクセル分解能は低い。また PILATUS はピクセルごとに読み出し回路があり、1 素子が大きいため現状は素子を並べた平面状のものしかない。それに付随して、

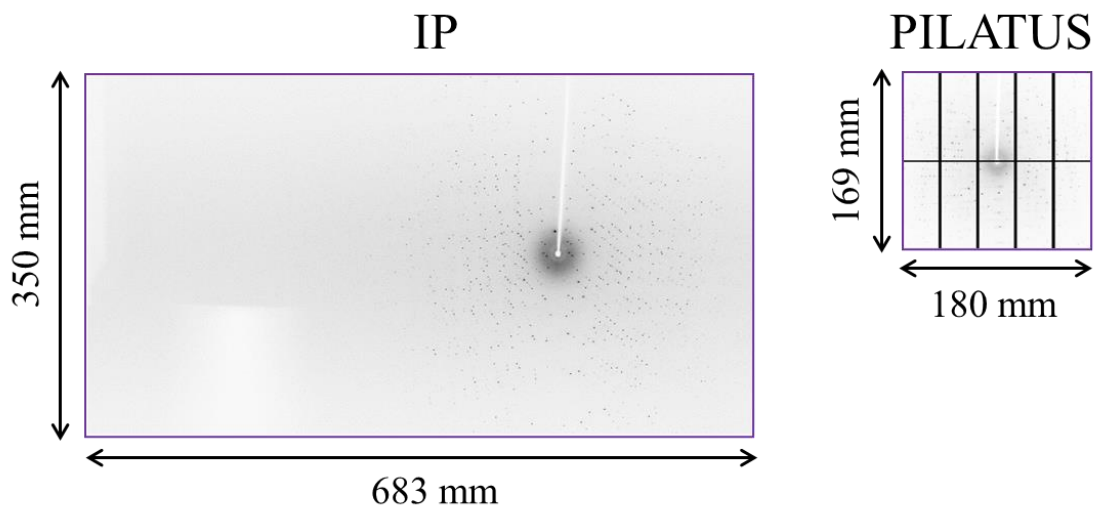


図 4.1-4 SPring-8 BL02B1 に設置されている IP と PILATUS の検出面積の比較。

検出面積もまだまだ小さい (図 4.1-4)。また、図 4.1-4 を見ると、PILATUS には黒い格子状のすじが入っている。これは検出面積を稼ぐためにモジュールを並べる際に、物理的に生まれてしまうギャップであり、ここでは X 線を検出できない。ほかにも、光子が同時に入射したり、大量に入射したりした際には光子を数え落とす。PILATUS と IP はそれぞれのメリットとデメリットを理解したうえで使用する必要がある。

本研究では、CDFFS 法を用いて価電子密度分布を直接観測することが目的である。その場合に必要なデータクオリティとそのクオリティを達成するための組み合わせについて言及する。

CDFFS 法で重要なことは差し引く内殻の情報の精度である。ここはあくまでも計算で求めるためである。図 1.4-1(b)に示した原子散乱因子のグラフを見ると、 $\sin \theta / \lambda$ が大きい、高角領域ではほぼ内殻の情報しかない。このことを利用して高角反射のみを用いて解析を行うことで内殻の情報を正確に決定できる。つまり、正確な内殻の情報決定には高角反射が必要である。そのようなデータを取得するためには、大面積な IP を用いるか、小面積な PILATUS の場合は波長の短い高エネルギーな X 線を用いる必要がある。 $\sin \theta / \lambda$ が少なくとも 1.66 \AA^{-1} ($d = 0.3 \text{ \AA}$) まで測定できることが CDFFS 法には望ましい。ただし、そこまでをただ観測すればよいわけではない。次に気にすべきは高角反射の強度である。原子散乱因子は低角領域に比べ、高角領域では数値が小さい。また、X 線回折においてはローレンツ因子や温度因子も高角反射の強度を落とす効果があるため、実際の実験では強度が非常に弱い。そのような高角反射を正しく計測するためには、まず入射 X 線の強度を高めるべきである。線源としては、放

射光 X 線の利用が望ましい。また、低強度でもきっちりと測定できる検出器が必要である。高角の低強度の反射が S/N 比で 5 以上あると安心である。IP を用いる場合は、バックグラウンドが高くなるため、露光時間を延ばす必要がある。一方の PILATUS は、空気散乱などの低エネルギーの X 線を装置側で検出しないようにあらかじめ設定できるうえ、読出しノイズもないため、そもそも低バックグラウンドである。そのため、画像上でピークが見えてさえいれば、十分な S/N 比が確保できる。最後に気にすべきは、検出器のダイナミックレンジである。強度の弱い高角反射を十分観測したとしても、ほかの高強度のピーク強度が正しく測定できていなければ意味がない。CDFFS 法は物質の化学式当たり 100 個程度の電子のうち 1 つの電子に注目する手法である。X 線回折強度がおよそ電子数の 2 乗であることを考慮すると、たとえ 100 個の電子の中の 1 つだとしても、観測される強度のうち 0.01% しかその電子の情報が載っていない。S/N 比まで考慮しその情報を正確に測定するためには、少なくとも 10^5 count 分の強度情報が必要である。化学式当たりの電子数は 100 個以上であることまで想定すれば、 10^6 のダイナミックレンジが求められる。IP と PILATUS はこの条件を満たす検出器であるため、どちらかを選択すればよい。

これらの条件をまとめると、CDFFS 法には放射光 X 線の利用が必須であり、検出器としては IP か PILATUS を用いればよい。ただし、補足的に述べると、IP は今後生産されないため、PILATUS を用いることをお勧めする。この実験には SPring-8 BL02B1[58]の利用が適している。

4.2 放射光 X 線非弾性散乱実験

前節では弾性散乱を取り扱った。弾性散乱は入射 X 線のエネルギーと散乱 X 線のエネルギーがほぼ同じものであるが、前節でも述べた通り X 線は電子と相互作用することで散乱されるため、エネルギーのやり取りは必ず行われる。非弾性散乱実験では、入射 X 線とは異なるエネルギーを持つ散乱 X 線を取り扱う。エネルギーを失う原因の代表としては、フォノンの消滅・生成が考えられる。フォノンは固体中の原子の振動を量子化したものである。フォノンは音響 (Acoustic) フォノンと光学 (Optical) フォノンに分類され、さらにそれぞれが縦波 (Longitudinal wave) と横波 (Transverse wave) を持つ。そしてこれらのフォノンは波数ベクトル \mathbf{k} (運動量に対応) と振動数 ω (エネルギーに対応) の間に $\omega = \omega(\mathbf{k})$ となる分散関係を持つ。典型的なものは図 4.2-1 である。これは第一ブリルアンゾーン内で $\hbar\mathbf{k}$ の運動量を持ったフォノンが $\hbar\omega$ のエネルギーを持つことを意味する。このようなフォノンが存在する物質に X 線を入射すると、フォノンによって X 線のエネルギーが吸収または X 線にエネルギーが放出され、散乱 X 線のエネルギーが減少・増加するため非弾性散乱が起こる。この時、散乱

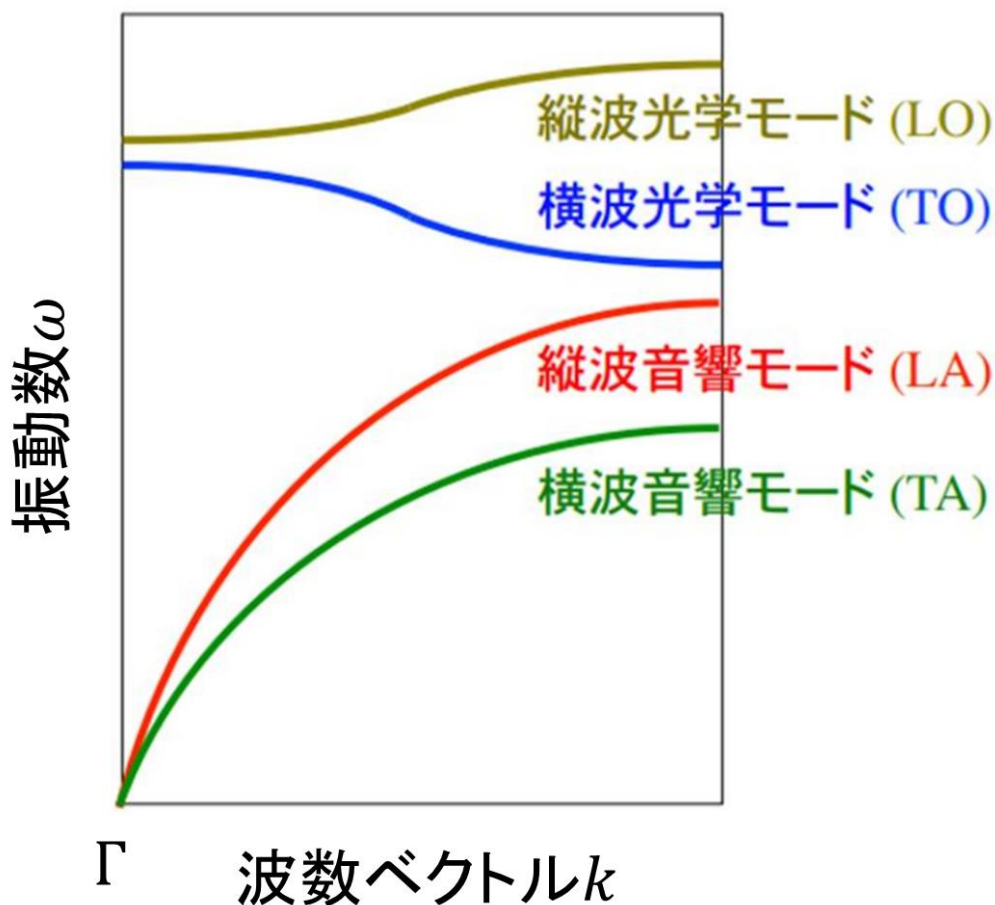


図 4.2-1 典型的なフォノン分散。

される X 線は第一ブリルアンゾーンを中心である Γ 点（弾性散乱の X 線が検出される位置）から k ずれた方向に散乱される。この散乱 X 線を検出することで、物質内のフォノンの持つエネルギーと運動量を測定する実験が非弾性散乱実験である。

実験のレイアウトは回折実験と同じで、試料に X 線を入射し、散乱した X 線を検出器で検出する。しかし、弾性散乱に比べ非弾性散乱の強度は非常に小さく、エネルギーがずれるといっても数 meV 程度のため、高強度・高エネルギー分解能の X 線が必要となる。このような実験は実験室系では不可能であり、放射光施設の利用が必須である。SPring-8 では BL35XU、BL43LXU[59] で実験が可能である（2021 年現在 BL35XU は今後ビームタイムが縮小されるとの情報あり）。本研究では BL43LXU で実験を行ったため、BL43LXU を例に説明する。BL43LXU は LXU（Long X-ray Undulator）であり、SPring-8 でも 1,2 位を争う高強度の X 線が利用可能である。これは第一条件である高強度の X 線を満たす。ビームラインの全体像は図 4.2-2 のようになっている。非常に大

きなビームラインである。上流は3本のアンジュレーターがあり、そこから出てきたX線をモノクロメーターで一度単色化する。そのX線は一度実験ハッチを通り越し、最下流のハッチまで運ばれる。最下流のハッチの終端にはもうひとつモノクロメーターが配置されている。このモノクロメーターでは背面反射を行うことで、X線を高エネルギー分解能化している。背面反射されたX線は再び実験ハッチに戻ってきて、試料に入射する。試料から散乱されたX線は、10 mのアーム内を通り、巨大な2次元アナライザーアレイに入射する。このアナライザーアレイによって散乱X線は分光され、再び10 mアームを戻り、試料付近に設置された各アナライザー用のX線検出器に入射する。これが大まかなビームラインの構成である。

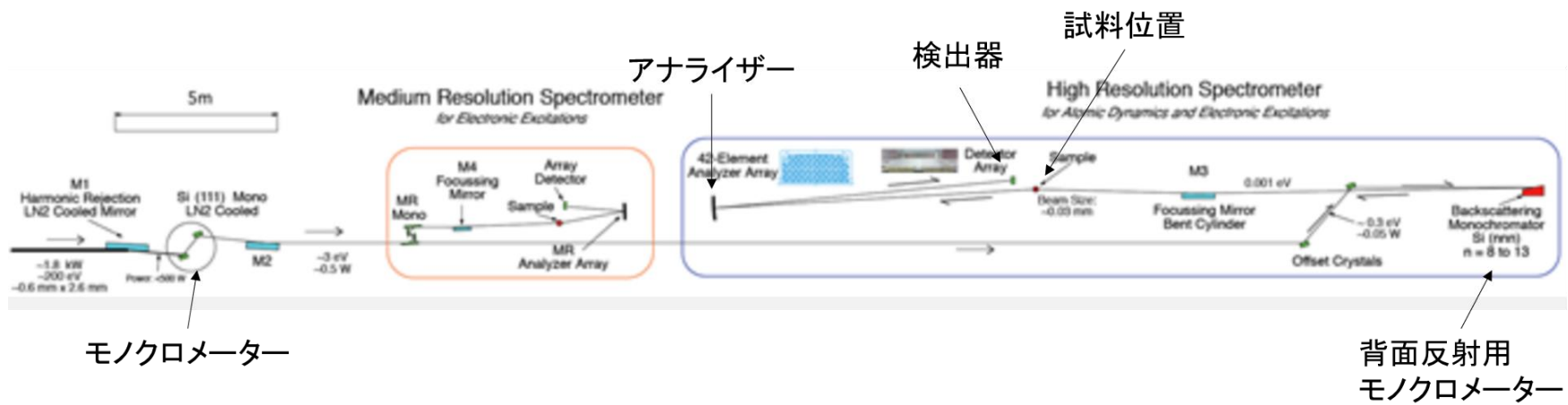


図 4.2-2 BL43LXU の全体像 (BL43LXU ホームページより)。

非弾性散乱実験において重要な装置について詳細に説明する。まず背面反射用のモノクロメーターについて説明する。これは試料に入射する X 線のエネルギー分解能を高めるために使用される。一般的にエネルギー E (keV) と X 線の波長 λ (Å) の間には

$$E = \frac{12.4}{\lambda} \quad (4.2-1)$$

の関係がある。これにブラッグの法則を適用すると、

$$E = \frac{12.4}{2d \sin \theta} \quad (4.2-2)$$

となる。エネルギー分解能は

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{12.4}{2d \sin \theta} \right) \Delta \theta}{\frac{12.4}{2d \sin \theta}} = -\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \Delta \theta = -\cot \theta \Delta \theta \quad (4.2-3)$$

である。cot 関数は $\theta = 90^\circ$ 付近でなだらかな極小を持つ関数である。背面反射は $\theta = 90^\circ$ 付近を使用するため、入射 X 線のエネルギー分解能を非常に高くできる。ただし、これはあくまでも入射 X 線のエネルギー分解能を高めるだけである。この式をみると θ でエネルギーを制御するように思えるが、非弾性散乱における数 meV オーダーのエネルギースキャンを行うには θ では精度が足りない。そこで BL43LXU では、モノクロ結晶の面間隔 d (格子定数に対応) で入射 X 線のエネルギーを制御する。面間隔からエネルギー分解能と同様に計算すると、

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \Delta \theta \quad (4.2-4)$$

である。これはエネルギー分解能と同じ式である。つまり、入射 X 線のエネルギーは格子定数でも制御可能である。BL43LXU では、分光結晶の温度を精密に制御し、格子定数に若干の変化を生み出すことで、meV オーダーのエネルギースキャンを可能にしている。次に、10 m アームである。これは散乱 X 線を高エネルギー分解能のまま分光し、検出器まで届けるために必要である。散乱 X 線が検出器に入射するまでの光路を図 4.2-3 に模式的に示す。この配置における散乱 X 線のエネルギー分解能は

$$\frac{\Delta E}{E} \approx \frac{cd}{2R^2} \quad (4.2-5)$$

である。この式から散乱 X 線のエネルギー分解能は R が大きければ大きいほど向上する。そのため、非弾性散乱実験を行うためにはアナライザーを試料からできるだけ遠ざけることが求められる。しかし、ただ遠ざければいいわけではない。X 線は空気中を進む場合、距離に応じて強度が減衰していく。非弾性散

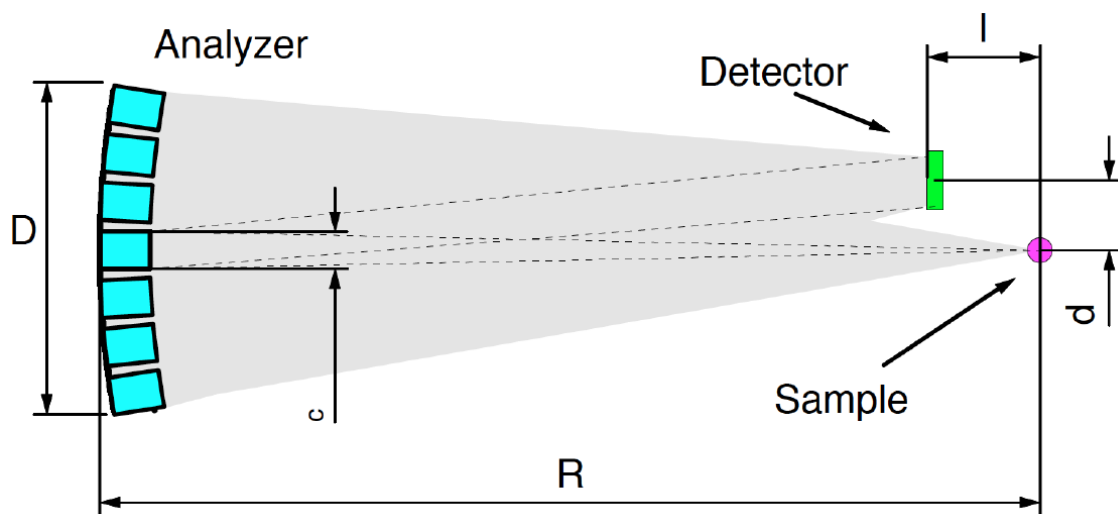


図 4.2-3 散乱 X 線の光路図 (参考文献[59]より)。

乱実験では非常に弱い強度の散乱 X 線を観測する必要があるため、できるだけ強度の減衰は避けるべきである。そこで、BL43LXU では試料からアナライザーの間に 10 m アームを設置し、中を真空に保つことで強度減衰を抑えながら散乱 X 線をアナライザーまで運び、アナライザーで分光された X 線を再び検出器に届ける。最後に、2次元アナライザーである。ここに直接検出器を置くわけではないことに注意が必要である。ここでは、試料によって散乱された X 線のうち入射 X 線と同じエネルギーを持つ X 線だけを分光し、跳ね返す。こうすることで、エネルギーに対応した散乱 X 線の強度を観測する。そして、BL43LXU では、アナライザーは 42 個の分光結晶を並べている (図 4.2-4)。これにより、1 度の測定でより多くの情報を取得することが可能である。非弾性散乱実験ではフォノンを観測する。図 4.2-1 にあるようにフォノンは分散関係を持つため、フォノンの状態を調べるために必要な情報はエネルギーと運動量である。同時に 2 方向のスキャンを行うのは非常に困難であるため、BL43LXU ではある Q でエネルギースキャンを行う。この時にアナライザーが 1 つしかないければ、 Q を変えながら何度もエネルギースキャンを行わなければならない、非常に時間と手間のかかる実験となる。また、フォノンは縦波と横波を持ち、これはフォノンの伝搬方向と原子変位で定義される。フォノンの伝搬方向と原子変位の方向が平行の場合が縦波であり、垂直な場合が横波である。非弾性散乱実験においてフォノンの伝搬方向は逆格子空間の原点から選択した Γ 点方向であり、原子変位の方向は Γ 点からの方向である。横波と縦波の違いだけでも動かす Q の方向が異なるため、アナライザー 1 つでは現実的でない。BL43LXU のアナライザーは縦に 4 行、横に 7 (または 9) 列並んでいる。このように並べることで、縦波と横波を同時に測定することが可能である。また、縦波または横

波だけにフォーカスしたとしても、1度の測定で縦波なら7つの Q 、横波なら4つの Q をそれぞれ測定可能である。

このようにして放射光 X 線非弾性散乱実験を行った。

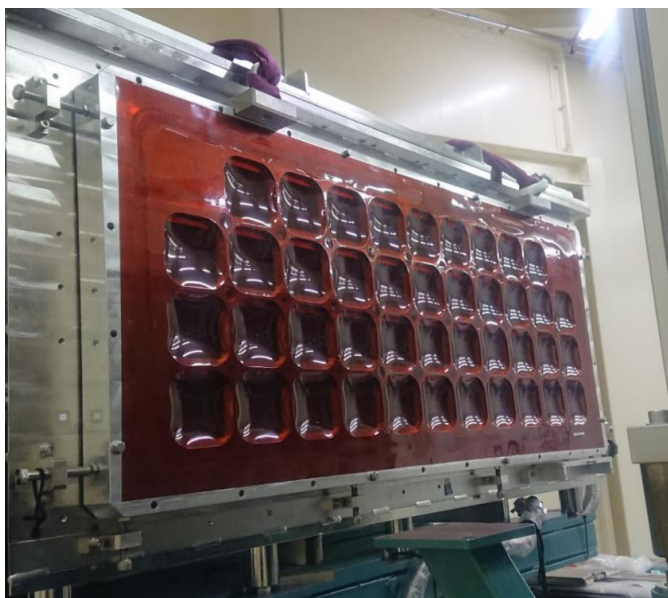


図 4.2-4 BL43LXU の 2 次元アナライザー。凹んでいるところ 1 つ 1 つに分光結晶が入っている。

第5章 高温 cubic 相の電子軌道状態

5.1 CDFS 法による電子密度解析

解析には、2021年10月22日に SPring-8 BL02B1 で測定したデータを使用した。入射 X 線のエネルギーは 40 keV ($\lambda = 0.3100 \text{ \AA}$) であり、検出器として PILATUS、温度制御には N₂ 吹き付け装置を使用した。測定温度は 160K である。使用した試料は東京大学の有馬孝尚先生に提供していただいた試料を加工したもので、サイズは $40 \times 40 \times 10 \mu\text{m}^3$ である。

PILATUS 検出器は最速 500 Hz (2 ms) でデータを読み出すことができる。実験ではこの機能を利用した Fine slice 測定を行った。Fine slice 測定を行うことでピークを複数フレームにわたって測定することができ、ピークのロッキングカーブを得られる。このロッキングカーブに対してプロファイルフィッティングを行うことで、ピーク強度を決定する。CrysAlisPro[60]を用いて解析することで、このプロセスが可能である。こうすることで、従来のボックス内の強度の和で強度を抽出するよりも、高い精度で強度抽出が可能である。特に低強度のバックグラウンドに埋もれやすいピークでは、精度の差が顕著である。

1 セットの測定は、 ω は $0^\circ \sim 180^\circ$ まで測定し、 $\Delta\omega = 0.1^\circ$ 、露光時間 0.1 秒、PILATUS の $2\theta = -30^\circ$ 、Attenuator なしで測定した。 χ, ϕ を表 5.1-1 のように変更した 5 セットを測定した。

表 5.1-1 測定 of χ, ϕ 条件

Set No.	χ (deg.)	ϕ (deg.)
1	0	0
2	45	0
3	45	90
4	45	180
5	45	270

$d > 0.28 \text{ \AA}$ のデータで解析した。既報の結晶構造解析結果をもとに構造解析を行った。観測された全反射本数は 38588 本である。これらのピークは SORTAV[61]を用いて平均化した。独立反射本数は 786 本であり、等価反射を 100% 測定できた。この時の等価反射の平均測定回数は 49.1 回であった。また等価反射の強度の一致度は 4.13% であった。格子定数は $a = 8.4453(7) \text{ \AA}$ であり、空間群は $Fd\bar{3}m$ であった。構造解析は JANA2006[23]で行った。通常の構造解析の結果、 $R = 1.22\%$ であった。構造のデータは表 5.1-2 のとおりである。

表 5.1-2 通常の構造解析で得られた高温 cubic 相の構造パラメーター。

Atom	Wyckoff position	$x = y = z$	$U_{11} = U_{22} = U_{33} (\text{Å}^2)$	$U_{12} = U_{23} = U_{13} (\text{Å}^2)$
Fe	8a	1/8	0.00497(2)	0
V	16d	1/2	0.00374(2)	-0.00014(1)
O	32e	0.73878(2)	0.00527(3)	-0.00049(3)

表 5.1-3 高角解析で得られた高温 cubic 相の構造パラメーター。

Atom	Wyckoff position	$x = y = z$	$U_{11} = U_{22} = U_{33} (\text{Å}^2)$	$U_{12} = U_{23} = U_{13} (\text{Å}^2)$
Fe	8a	1/8	0.00402(2)	0
V	16d	1/2	0.00381(2)	-0.00013(1)
O	32e	0.73875(2)	0.00532(2)	-0.00054(2)

この結果は既報の論文の結果と一致している[34, 39, 41]。

このデータをもとに高角解析を行った。構成原子である Fe、V、O の原子散乱因子のデータベース[23]から、 $\sin \theta / \lambda > 0.83 \text{ Å}^{-1} (d < 0.6 \text{ Å})$ を高角領域に設定した。R値は 1.13 % であり、高角解析で得られた構造は表 5.1-3 のとおりである。ほぼ変化はないが、十分高い信頼度の結晶構造が得られたため、このデータをもとに CDFS 解析を行った。その結果は図 5.1-1 のとおりである。原子のあるサイトに電子密度が残っている。サイトごとに詳細にみていく。まずは O サイトである。分率座標で (0.73875 0.73875 0.73875) の O サイト周辺を拡大すると、図 5.1-2 のような価電子密度となる。ここで観測された価電子密度分布は球体状である。結晶内で O^{2-} と考えると、価電子は $2s^2 2p^6$ である。これは閉殻状態であるため、理論的にも球体になると予想される。したがって、O サイトでは正しく価電子密度が再現できていると考えられる。一方で、 $(1/8 \ 1/8 \ 1/8)$ の Fe サイトと $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ の V サイト周辺では球体ではない、異方的な価電子密度が観測された (それぞれ図 5.1-3, 4)。それぞれ価電子は $3d^6$ と $3d^2$ であることを考慮すると、それぞれの価電子が占有する電子軌道の異方性を反映していると考えられる。1 つずつ見ていく。

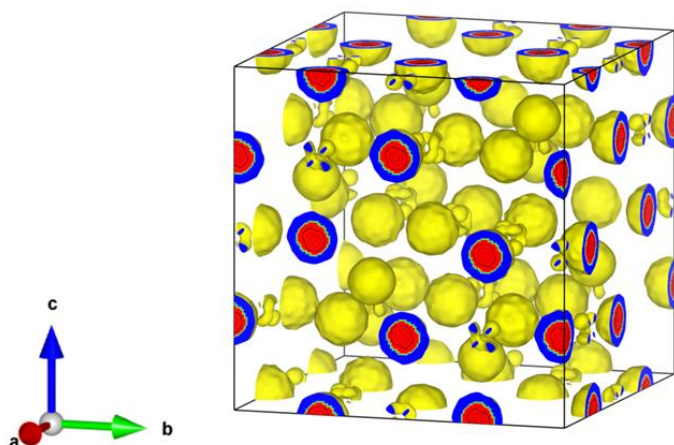


図 5.1-1 高温 cubic 相における価電子密度分布。1.5 $e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。

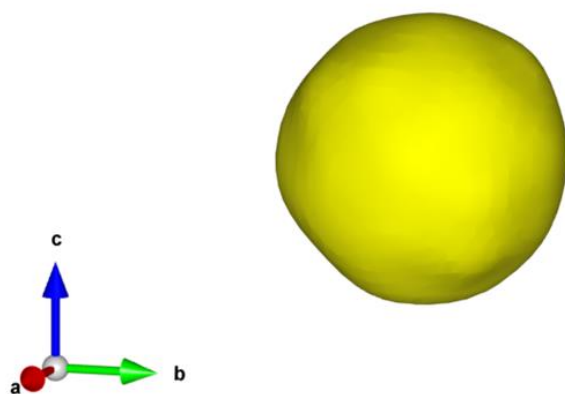


図 5.1-2 高温 cubic 相における O サイト周りの価電子密度分布。3.0 $e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。

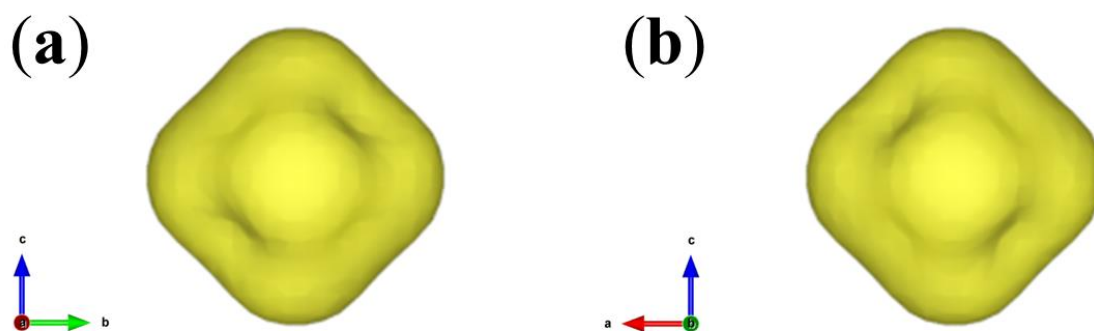


図 5.1-3 高温 cubic 相における Fe サイト周りの価電子密度分布。5.0 $e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。(a)は結晶軸の \mathbf{a} 方向、(b)は \mathbf{b} 方向から見ている。

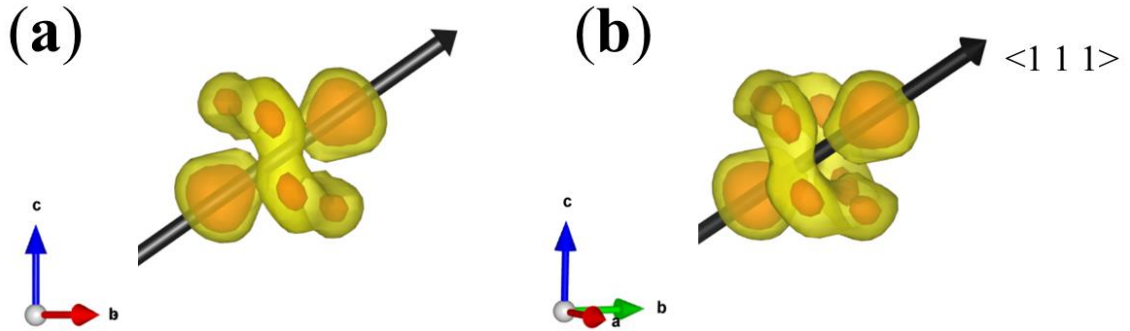


図 5.1-3 高温 cubic 相における V サイト周りの価電子密度分布。黄色部分が $1.5 e/\text{\AA}^3$ 以上、赤色部分が $2.0 e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。(a)は $[1 \bar{1} 0]$ 方向、(b)は適当な方向から見ている。

5.1.1 V の電子軌道状態

V サイトの電子密度分布をみると、サイトシンメトリーの $\bar{3}m$ を満たしている。この異方性を満たす軌道の状態を探索する。

電子軌道の状態を探索するために、まずは 2 重縮退した 2 つの軌道を定義する。3.2 節で述べた通り、 φ_2, φ_3 は一意に決めることができないためである。これは φ_2, φ_3 に課せられる条件が、 φ_1 を含めた 3 軌道が直交するというものだけであることが原因である。仮に $\varphi_2 = C'_1|yz\rangle + C'_2|zx\rangle + C'_3|xy\rangle$ と定義すると、パラメーターは C'_1, C'_2, C'_3 の 3 つである。3 軌道の直交性から φ_2 だけ決めれば φ_3 は φ_1 と φ_2 の外積から自動的に決まるため、3 パラメーターで十分であることを注意しておく。こうした時に、3 つのパラメーターに課される条件式は、

$$\begin{cases} \sqrt{C_1'^2 + C_2'^2 + C_3'^2} = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{3}}C_1'^2 + \frac{1}{\sqrt{3}}C_2'^2 + \frac{1}{\sqrt{3}}C_3'^2 = 0 \end{cases} \quad (5.1.1 - 1)$$

の 2 式である。それぞれ規格化条件と φ_1 との直交条件である。一般的にパラメーター 3 つに対して方程式 2 つでは、すべてのパラメーターを一意に決めることができない。したがって、 φ_2 と φ_3 は一意に決めることができない。しかし、この制約条件を満たす電子軌道を定義しなければ解析できないため、適切なパラメーターの探索を行う。パラメーターの探索において、まずは φ_1 をベクトルと解釈し、 φ_1 を $(1/\sqrt{3} \ 1/\sqrt{3} \ 1/\sqrt{3})$ と表現する。これを念頭に置いて条件を見直すと、 φ_2, φ_3 は φ_1 と互いに直交し、規格化されていることが条件となる。これは、 $(1/\sqrt{3} \ 1/\sqrt{3} \ 1/\sqrt{3})$ を含めた正規直交基底となる 3 本のベクトルを探すという問題である。そう解釈すれば、Gram-Schmidt の正規直交化法を用いて、3 本のベクトルを探せばよい。Gram-Schmidt の正規直交化法とは任意の 1

次独立なベクトル $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n$ から正規直交系 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ を作り出す手法である。数学的な表現のため、今回の場合において簡単にまとめると、任意の3本のベクトルからその空間を定義する3本の直交した座標軸を計算する手法と思えばよい。一般式は、

$$\begin{cases} \mathbf{u}_n = \mathbf{v}_n - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{(\mathbf{u}_i, \mathbf{v}_n)}{(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_i)} \mathbf{u}_i \\ \mathbf{e}_i = \frac{\mathbf{u}_i}{(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_i)^{\frac{1}{2}}} \end{cases} \quad (5.1.1-2)$$

である。ここで (\mathbf{u}, \mathbf{v}) は内積である。 φ_1 を $\mathbf{v}_1 = (1 \ 1 \ 1)$ として、 $\mathbf{v}_2 = (1 \ 1 \ -1), \mathbf{v}_3 = (1 \ -1 \ 1)$ を用いて、Gram-Schmidt の正規直交化法を行った。その結果、

$$\begin{cases} \mathbf{e}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(1 \ 1 \ 1) \\ \mathbf{e}_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(1 \ 1 \ -2) \\ \mathbf{e}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 \ -1 \ 0) \end{cases} \quad (5.1.1-3)$$

が得られる。確認するとこの3本のベクトルは、互いに直交し、すべて長さが1である。この \mathbf{e}_1 がそのまま φ_1 であるため、 φ_2, φ_3 はそれぞれ

$$\begin{cases} \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(|yz\rangle + |zx\rangle - 2|xy\rangle) \\ \varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle - |zx\rangle) \end{cases} \quad (5.1.1-4)$$

を用いればよい。したがって、 φ_2, φ_3 を式(5.1.1-4)の通り定義する。そして、量子化軸 $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ は結晶軸 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ とそれぞれ平行な方向に定義する。また、これはあくまでも波動関数であるため、電子密度と比較するために、 $|\varphi_i|^2 (i = 1, 2, 3)$ を用いる。CDFS法では、あくまでも電子密度までしか求まらないため、位相の情報が失われていることに注意が必要である。 $|\varphi_1|^2, |\varphi_2|^2, |\varphi_3|^2$ をそれぞれ描画すると、図 5.1.1-1 のような形状となる。

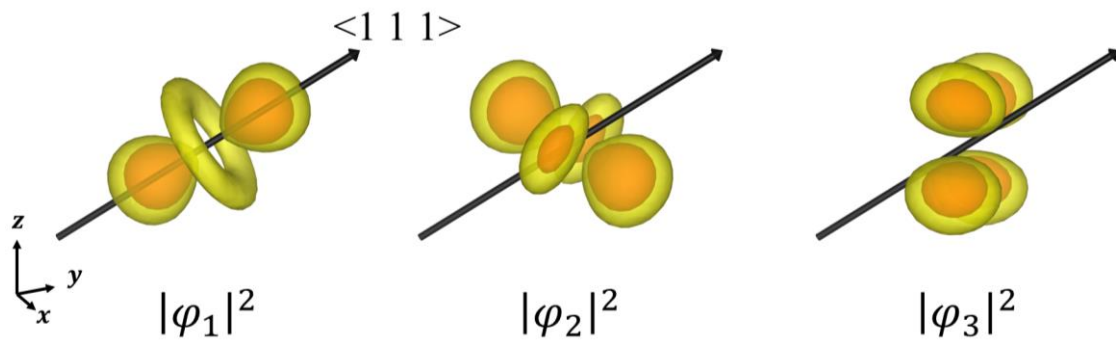


図 5.1.1-1 $|\varphi_1|^2, |\varphi_2|^2, |\varphi_3|^2$ の実空間における形状。黄色部分と赤色部分は適切に調整している。

電子軌道の状態を探索する準備が整ったため、実際に電子軌道の状態を探索した。考える電子軌道状態の可能性としては、(i)熱エネルギーが大きく、3重縮退したまま、(ii)2重縮退が安定化する、(iii)2重縮退が不安定化する、の3パターンがある。まずは、(i)3重縮退したままの軌道状態を仮定する。この場合、2つの3d電子は3つの軌道を等確率で占有すると考えられる。数式としては $\frac{2}{3}|\varphi_1|^2 + \frac{2}{3}|\varphi_2|^2 + \frac{2}{3}|\varphi_3|^2$ である。図 5.1.1-2 (a) の価電子密度が得られる。サイトシンメトリーを満たし、外形も似ているが、比較を行うと実験結果は $\langle 111 \rangle$ 方向に電子密度が伸びているのに対し、シミュレーション結果は特定の方向に伸びていない。この軌道状態では実験結果を十分再現できていない。

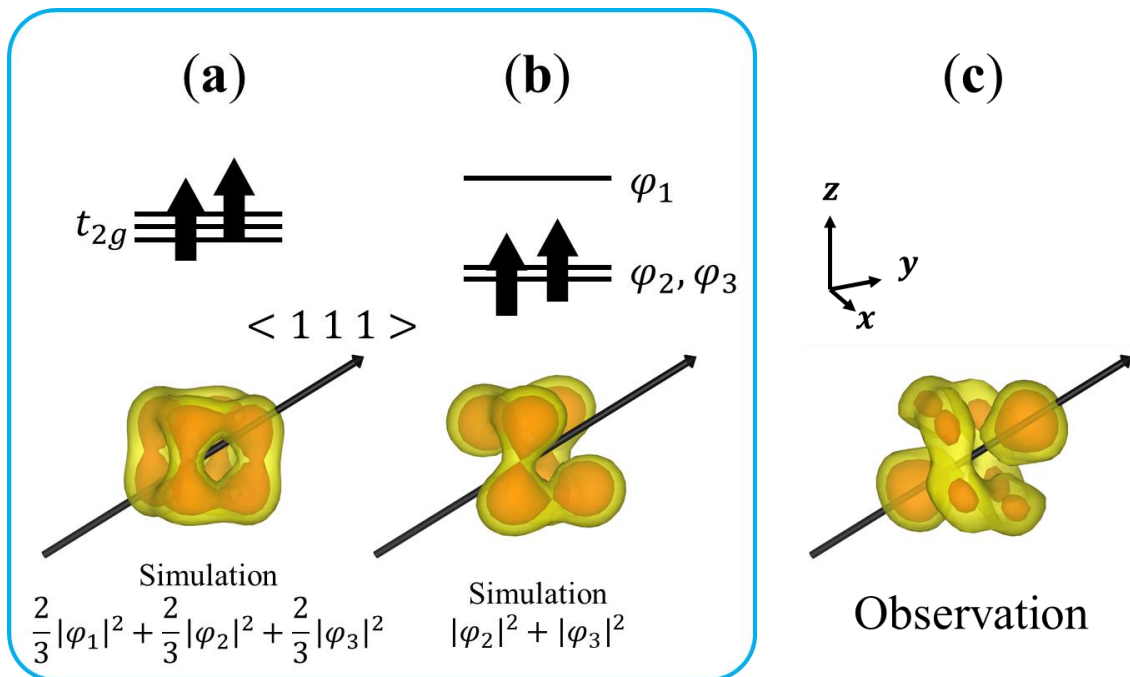


図 5.1.1-2 (a) 3 重縮退したままの軌道状態を仮定したときの電子軌道状態と、価電子密度分布のシミュレーション。(b) 2 重縮退が安定化する軌道状態を仮定したときの電子軌道状態と、価電子密度分布のシミュレーション。(c) CDFS 法で得られた価電子密度分布。黄色部分が $1.5 e/\text{\AA}^3$ 以上、赤色部分が $2.0 e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。

次に、 Q モード解析で得られる、(ii) 2 重縮退が安定化する場合を仮定する。数式としては $|\varphi_2|^2 + |\varphi_3|^2$ であり、図 5.1.1-2 (b) に示す形状となる。これは、 $\langle 111 \rangle$ 方向に電子密度が伸びておらず、実験結果とは大きく異なる。次に、クーロンポテンシャルから求まる、(iii) 2 重縮退が不安定化する場合を考える。この場合は、単純に考えれば、安定化した 1 軌道でシングレットを組むと考えられる。しかし、この軌道状態では V の $S = 1$ に矛盾する。一般的には t_{2g} 軌道の分裂幅は小さく、この場合はフント則を考慮する。この場合、1 電子が安定化した φ_1 を占有し、もう 1 つの電子が 2 重縮退上にある軌道状態が予想される。これは $S = 1$ を満たす。この軌道状態における次の問題は、2 重縮退上の 1 電子が φ_2 を占有するのか、それとも φ_3 を占有するのかである。それぞれ $|\varphi_1|^2 + |\varphi_2|^2$ 、 $|\varphi_1|^2 + |\varphi_3|^2$ である (図 5.1.1-3)。これらはともに、サイトシンメトリーを満たさず、実験結果を再現しない。

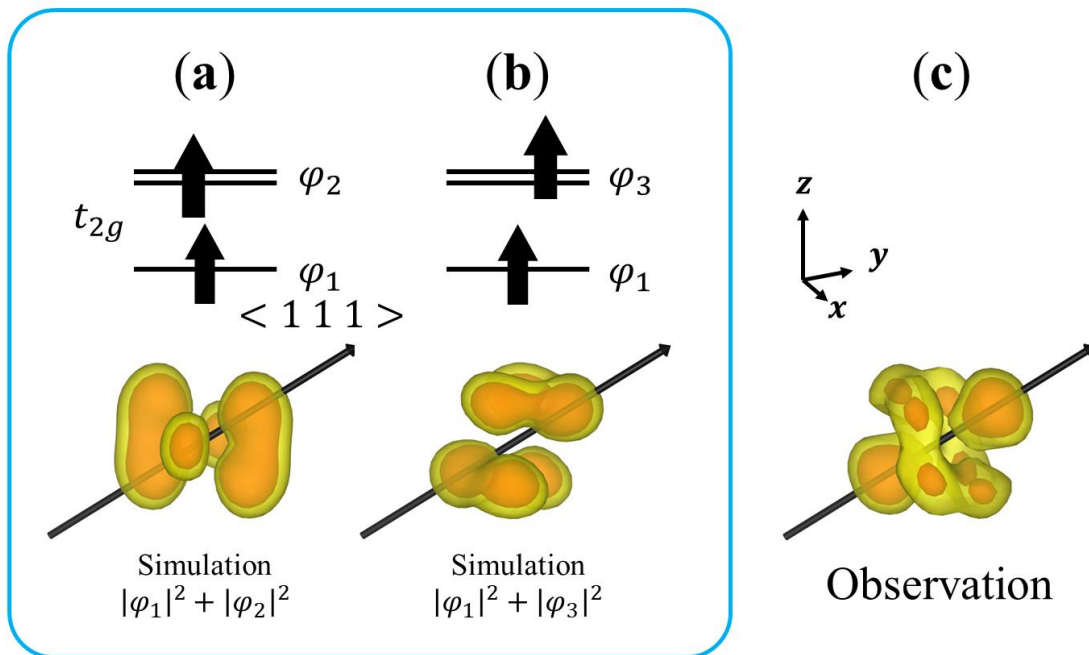


図 5.1.1-3 2 重縮退が不安定化する軌道状態を仮定したときの電子軌道状態と、価電子密度分布のシミュレーション。(a)2 重縮退上の電子が φ_2 のみを占有する場合。(b)2 重縮退上の電子が φ_3 のみを占有する場合。(c)CDFS 法で得られた価電子密度分布。黄色部分が $1.5 e/\text{\AA}^3$ 以上、赤色部分が $2.0 e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。

物理的に考えたとき、2 重縮退上の 1 電子が、片方の軌道しか占有しない状態は不自然である。この場合は、2 重縮退を等確率に占有すべきである。数式としては $|\varphi_1|^2 + \frac{1}{2}|\varphi_2|^2 + \frac{1}{2}|\varphi_3|^2$ である。これを、実空間に描画すると図 5.1.1-4 の価電子密度が得られる。これは、実験結果をよく再現する。したがって、V の軌道状態は、1 つの電子が安定化した軌道を占有し、もう 1 つの電子が 2 重縮退上に存在し、その電子が縮退した軌道を等確率で占有している状態である。この結果は、CDFS 法を用いた価電子密度解析で、軌道自由度を持つ軌道状態を決定した初めての例である。

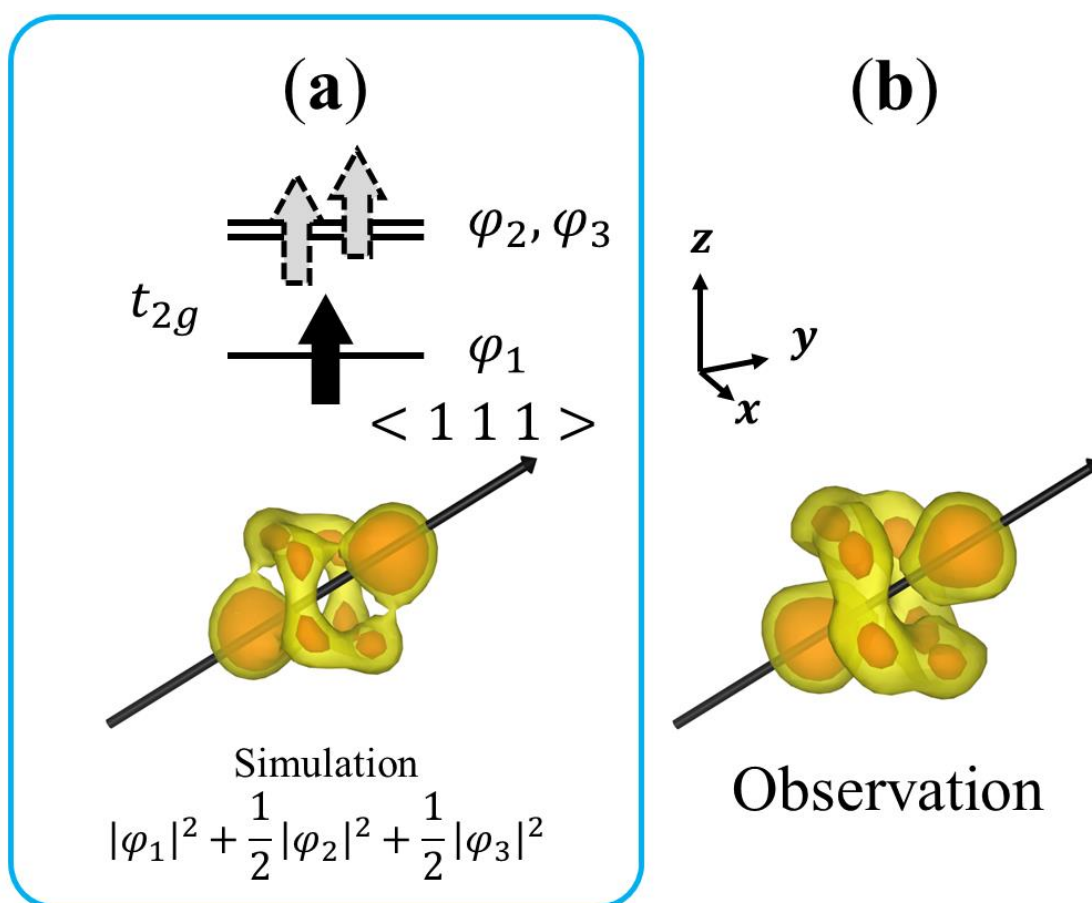


図 5.1.1-4 2 重縮退が不安定化する軌道状態を仮定したときの電子軌道状態と、価電子密度分布のシミュレーション。(a)2重縮退上の電子が φ_2 と φ_3 を等確率で占有する場合。(b)CDFS法で得られた価電子密度分布。黄色部分が $1.5 e/\text{\AA}^3$ 以上、赤色部分が $2.0 e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。

5.1.2 軌道自由度の解釈

Vサイトの解析結果は、軌道自由度のとらえ方に対し新たな知見を与える。

$|\varphi_1|^2 + \frac{1}{2}|\varphi_2|^2 + \frac{1}{2}|\varphi_3|^2$ を純粋に解釈すると、 φ_1 を1電子が占有し、 φ_2 と φ_3 を1/2電子が占有しているにとらえられる。しかし、1/2電子は存在しない。これは、CDFS法にX線回折を利用していることを考えれば理解できる。一般的にX線回折のデータは時間・空間平均である。つまり、CDFS法によって得られた電子軌道の状態も時間・空間平均である。したがって、ある瞬間は φ_2 か φ_3 を占有している電子が存在し、その時間・空間平均として1/2という係数が表れていると解釈すべきである。ただし、3.2節で述べた通り、2重縮退した軌道の波動関数は一意に決まらないため、 φ_2, φ_3 は条件を満たす1つの組み合わせでしかない。 φ_1 との直交性を考慮すれば、2重縮退した軌道の波動関数は

$$\begin{cases} \varphi'_2 = \varphi_2 \cos \theta + \varphi_3 \sin \theta \\ \varphi'_3 = -\varphi_2 \sin \theta + \varphi_3 \cos \theta \end{cases} \quad (5.1.2-1)$$

と、任意の θ を用いて表現すべきである (図 5.1.2-1)。 $\theta = 0$ で $\varphi'_2 = \varphi_2$ 、 $\theta = \pi/2$ で $\varphi'_2 = \varphi_3$ となる。この考えにのっとれば、 θ が異なる場合でも $|\varphi_1|^2 + \frac{1}{2}|\varphi'_2|^2 + \frac{1}{2}|\varphi'_3|^2$ は $|\varphi_1|^2 + \frac{1}{2}|\varphi_2|^2 + \frac{1}{2}|\varphi_3|^2$ と同じ結果が得られるはずである。図 5.1.2-2 には $\theta = 0$ の場合と $\theta = 50$ の場合のシミュレーションを示す。 $\varphi_2(\varphi_3)$ と $\varphi'_2(\varphi'_3)$ 単独での電子密度の異方性は異なるが、最終的には同じ異方性を持った電子密度がシミュレーションされる。

量子力学的に考えれば、この θ は時間・空間的に揺らぐはずである。したがって、本質的に CDFS 法で観測されたものは

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_j^{crystal} \left(|\varphi_{1,j}|^2 + |\varphi_2 \cos \theta_j(t) + \varphi_3 \sin \theta_j(t)|^2 \right) \quad (5.1.2-2)$$

だと考えられる。 N は結晶内の V サイトの数、 j は j 番目の V サイト、 t は時間である。これを積分でとらえると、

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (|\varphi_1|^2 + |\varphi_2 \cos \theta + \varphi_3 \sin \theta|^2) d\theta = |\varphi_1|^2 + \frac{1}{2}|\varphi_2|^2 + \frac{1}{2}|\varphi_3|^2 \quad (5.1.2-3)$$

となり、解析結果と対応する。つまり、電子軌道状態は時間・空間的に揺らいでおり、この揺らぎこそが軌道自由度を持つということの本質である。

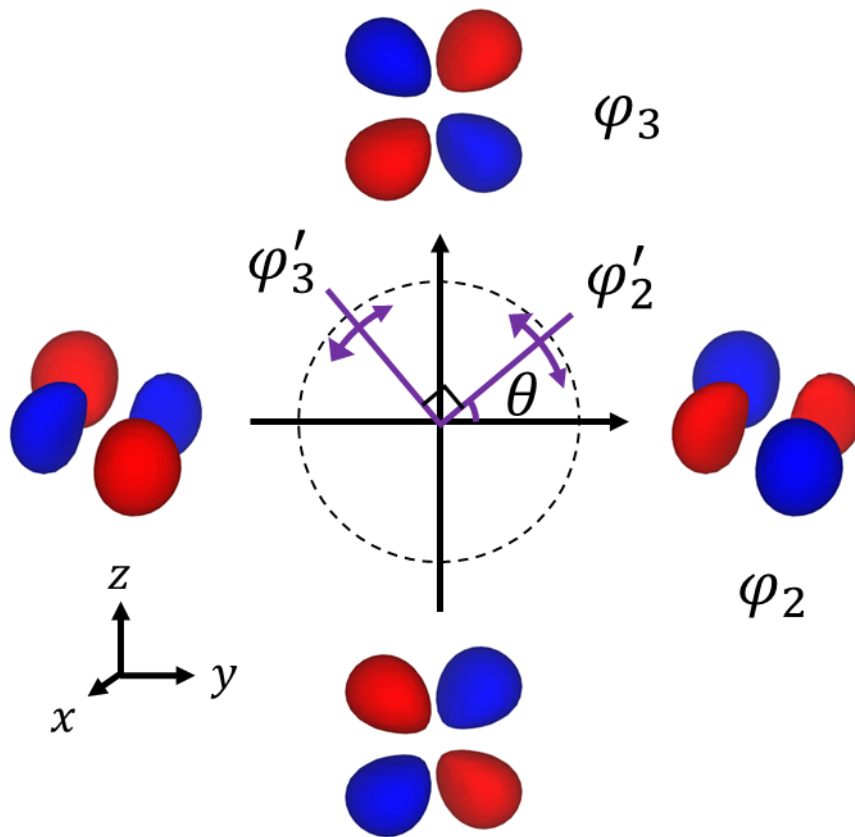


図 5.1.2-1 2 重縮退した波動関数の任意性。

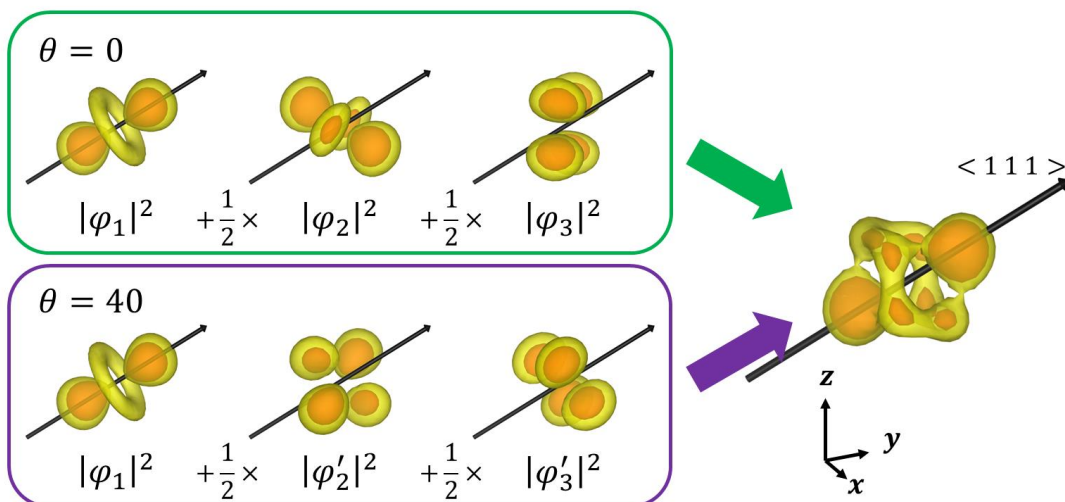


図 5.1.2-2 $\theta = 0$ の場合と $\theta = 50$ の場合の電子密度シミュレーション。

5.1.3 Fe の軌道状態

次に Fe サイトに注目する。Fe サイトの価電子密度は、結晶軸方向から見ると、各結晶軸方向に張り出している異方性を持つ (図 5.1-3)。FeO₄ は正四面体であり、e 軌道と t₂ 軌道は縮退したままである。ハイ-spin 配置のため、Fe の持つ 6 個の 3d 電子は e 軌道に 3 個、t₂ 軌道に 3 個ずつ入っている。e 軌道の 1 つのダウンスピンが軌道自由度を担うと考えると、V と同様に考えることができる。e 軌道の波動関数は

$$\begin{cases} \psi_1 = |3z^2 - r^2\rangle \\ \psi_2 = |x^2 - y^2\rangle \end{cases} \quad (5.1.3 - 1)$$

であるため、ダウンスピンをもつ電子の波動関数は

$$\psi' = \psi_1 \cos \theta' + \psi_2 \sin \theta' \quad (5.1.3 - 2)$$

と表現できる。θ' が時間・空間的に揺らぐ任意の係数であることから、電子密度としては、

$$\frac{1}{2} |\psi_1|^2 + \frac{1}{2} |\psi_2|^2 \quad (5.1.3 - 3)$$

となる。半閉殻状態にある残りの 5 電子分を含めて価電子密度分布をシミュレーションすると図 5.1.3-1 の価電子密度が得られる。これも実験結果をよく再現している。したがって、Fe サイトも軌道自由度を有している。

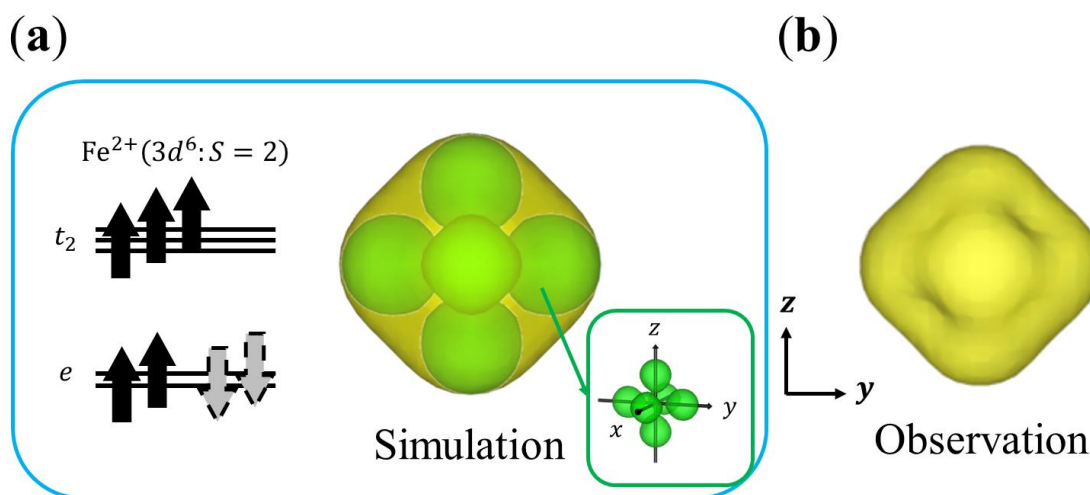


図 5.1.3-1 (a) Fe サイトで予想される電子状態と電子密度のシミュレーション。緑色の部分は e 軌道上の 1 電子分の電子密度を意味している。緑枠内の挿入図は e 軌道上の 1 電子分の電子密度のみを描画し、任意方向から見たものである。(b) CDFS 法で得られた価電子密度分布。5.0 e/Å³ 以上の等電子密度面を表示している。

5.2 非弾性散乱実験

CDFS法の結果より、FeとVが軌道自由度を有していることが確認できた。しかし、電子軌道の状態は本当に揺らいでいるのだろうか？この疑問を解決するために、フォノンに注目する。電子軌道と配位多面体の間には、密接な関係がある。電子軌道がゆらいでいれば、配位多面体も同様に揺らぐはずである。この配位多面体の揺らぎをフォノンとして観測できれば、電子軌道が揺らいでいる証拠となる。したがって、非弾性散乱実験を行った。140Kの相転移はFeの軌道秩序と予想されているため、 FeO_4 の振動に対応したフォノンモードに注目した。Feの電子軌道は $\psi' = \psi_1 \cos \theta' + \psi_2 \sin \theta'$ の形で揺らいでいる。四面体と軌道の関係を考えたとき、 ψ_1 が選ばれた場合 FeO_4 はz方向に縮み、 ψ_2 が選ばれた場合 FeO_4 はz方向に伸びる(図5.2-1(a))。この歪みはともに既約表現Eの対称性を持つ。中間状態まで含めると、電子軌道が揺らいでいれば FeO_4 はz方向に伸縮する。これは1つの FeO_4 に注目すれば、Eの対称性を持つ振動モードとなる(図5.2-1(b))。ただし、 FeV_2O_4 はユニットセル内に8個の FeO_4 を持つため、もう少し踏み込む必要がある。これらはすべて対称性でつながれるが、量子化軸の方向を考えると2種類の方位を持つ FeO_4 がある(図5.2-2)。この2種類の FeO_4 が同位相で歪む場合、その振動モードを E_g モードといい、逆位相で歪む場合にその振動モードを E_u モードという。非弾性散乱実験では相転移に向かってこれらのモードがどのようにふるまうのかを観測した。

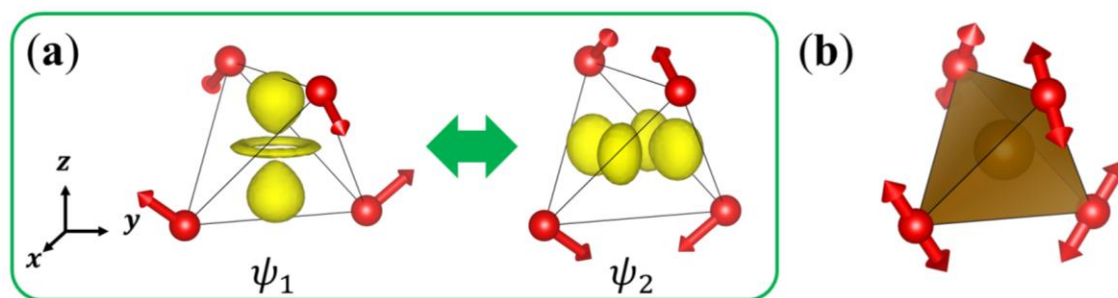


図 5.2-1 (a) Fe サイトで ψ_1 と ψ_2 が占有されたときの FeO_4 の歪み。(b) E の対称性を持つ FeO_4 の振動モード。

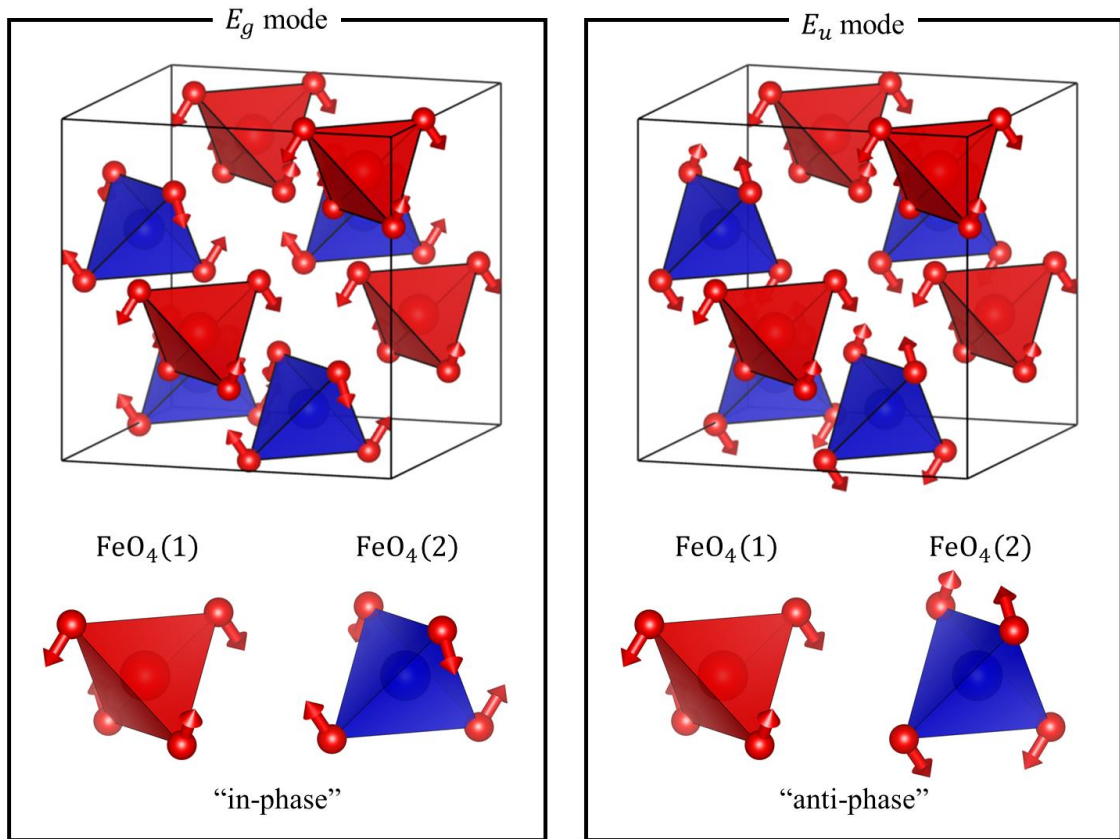


図 5.2-2 E_g モードと E_u モードの模式図。

実験に先立ち、広島大学の長谷川巧准教授にフォノンの第一原理計算を行っていただいた。計算には ABINIT パッケージ[62]を用いた。価電子としては、Fe が $3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 、V が $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2 4p^1$ 、O が $2s^2 2p^4$ を使用した。カットオフエネルギーは 544 eV、 k 点メッシュは $4 \times 4 \times 4$ とした。計算には構造解析で得られた結晶構造を用いた。また、今回の計算は CDFS 法で得られた電子状態と同じ電子状態の結果を得る必要があるため、オンサイトクーロンの U を導入した LSDA+ U 法[63]を用いた。 $1.0 \text{ eV} \leq U < 3.0 \text{ eV}$ の範囲で CDFS 法の電子状態と同じ電子状態が得られるため、 $U = 2.0 \text{ eV}$ で計算した。また、この計算では FeV_2O_4 が金属となるため、 $T = 27.2 \text{ meV}$ のフェルミディラック分布を用いた。最後に、 $1 \times 1 \times 1$ の単純格子を用いた frozen phonon 法により原子間の力定数を計算し、その力定数を用いてフォノン分散を計算した。非弾性散乱強度は参考文献[64]をもとに計算した。計算で得られたフォノン分散を図 5.2-3、5.2-4 に示す。図 5.2-3 が $(0\ 0\ 8)$ から $[0\ 0\ 1]$ 方向のフォノン分散と非弾性散乱強度分布のシミュレーションである。これは縦波の方向である。図 5.2-3 内の赤丸で示したところが E_u モードの縦波光学(LO)モードの分散である。はっきりと見えているため、この方向に測定すれば十分観測可能である。図 5.2-4 が $(8\ 8\ 0)$ か

ら $[\bar{1}10]$ 方向のフォノン分散と非弾性散乱強度分布のシミュレーションである。これは横波の方向である。最も強く見えている音響モードが E_g モードに対応する。この2方向を測定し、温度変化を見ることで、注目したフォノンのふるまいを調査することができる。この計算結果をもとに、非弾性散乱実験を行った。

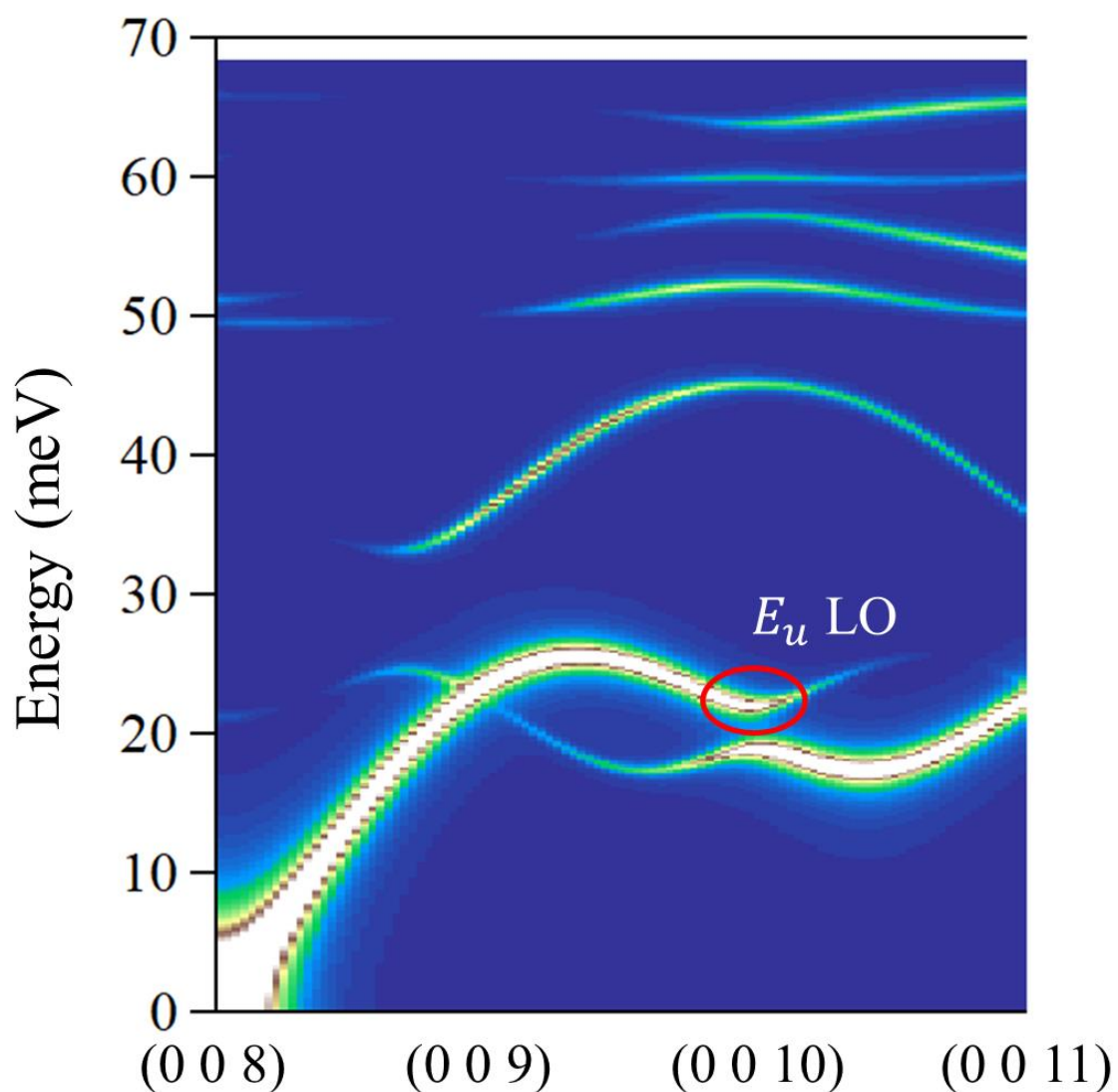


図 5.2-3 (0 0 8)から $[0 0 1]$ 方向のフォノン分散と非弾性散乱強度分布のシミュレーション。色分布は任意に調整している。

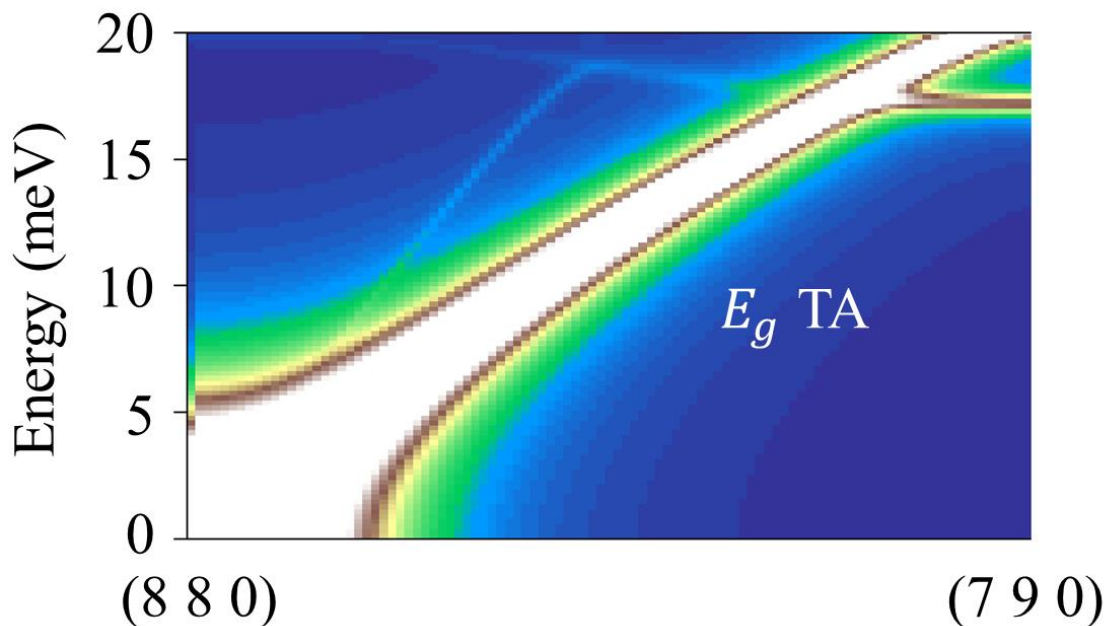


図 5.2-3 (8 8 0)から $[\bar{1} 1 0]$ 方向のフォノン分散と非弾性散乱強度分布のシミュレーション。色分布は任意に調整している。

実験は SPring-8 BL43LXU で行った。エネルギー分解能とフラックスを考慮し Si の(11 11 11)面の背面反射を選択した。X 線のエネルギーは 21.747 keV であり、エネルギー分解能は 1.5 meV である。このエネルギーにおける FeV_2O_4 の線吸収係数が 58.74 cm^{-1} と非常に大きいため、反射配置で実験した。一般的に、反射配置で X 線散乱実験を行う際、実験でアクセス可能な逆空間は制限される。その範囲を考慮すると、測定対象の 2 方向は 1 試料ではアクセスが困難であるため、今回の実験では対象とするモードの測定方向に合わせて、2 つの結晶を準備した。使用した試料は早稲田大学の勝藤拓郎先生、帝京大学の中村真一先生に提供していただいた。BL43LXU の実験装置の配置の関係上、大前提として(0 0 8)反射と(8 8 0)反射は赤道上で観測されなければならない。したがって、試料は反射面の表面法線がそれぞれ[0 0 1]と[1 1 0]になるように加工した。図 5.2-4 が実際に用いた試料の様子である。試料ホルダーは熱接触を考慮し Cu ホルダーを用い、接着剤にはワニスを用いた。フォノンモードが相転移に向かいどのように変化するかが重要であるため、温度変化を行うために冷凍機を使用した。測定温度は 300 K、250 K、200 K、150 K、145 K、120 K、115 K である。cubic 相から高温 tetragonal 相に向かう温度である。[0 0 1]方向の測定は $-10 \sim 50 \text{ meV}$ のエネルギースキャン、 $[\bar{1} 1 0]$ 方向の測定は $-25 \sim 25 \text{ meV}$ のエネルギースキャンを行った。

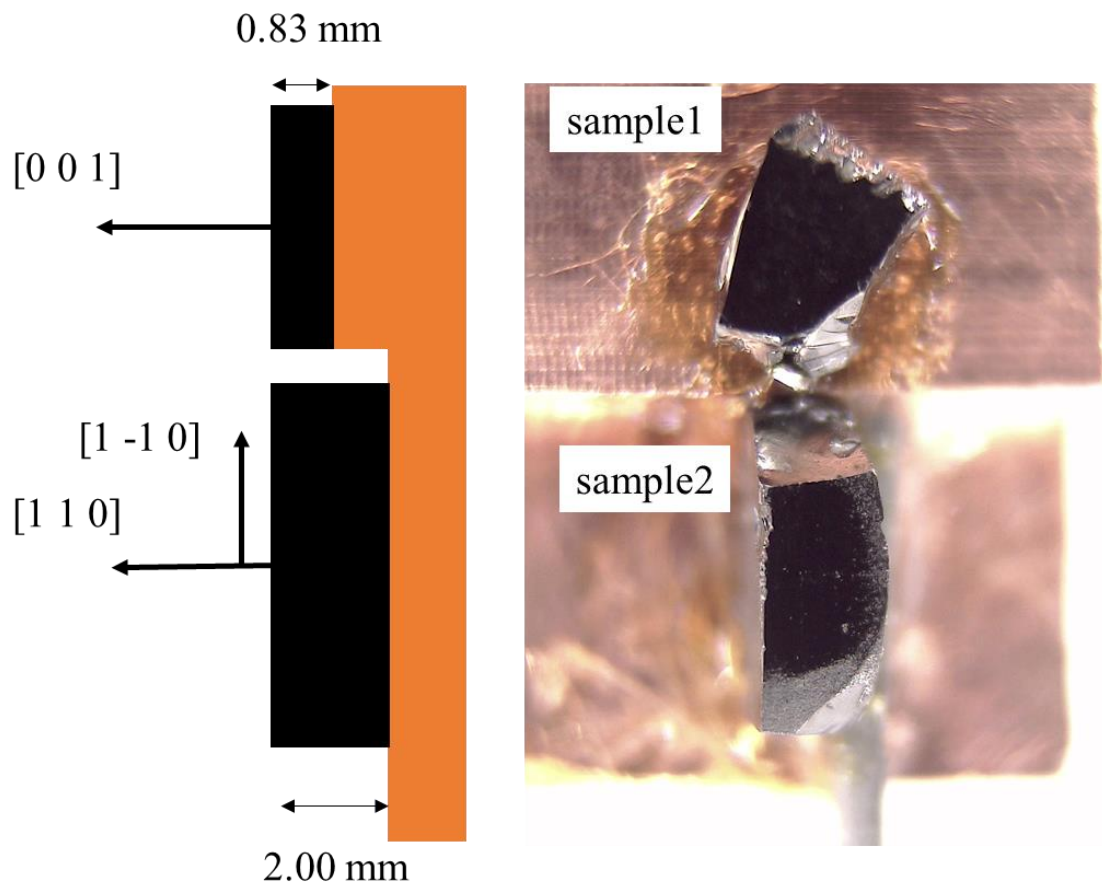


図 5.2-4 非弾性散乱実験に用いた試料の様子。

実験データはアナライザーごとに、エネルギーと散乱 X 線の強度となる。BL43LXU には 42 個のアナライザーがあるが、実験では図 5.2-5 に示した $4 \times 7 = 28$ 個のアナライザーを用いた。エネルギースキャンによって図 5.2-5 のグラフが得られる。横軸がエネルギートランスファーを示すため 0 meV は弾性散乱であり、ほかのピークが非弾性散乱である。 0 meV を境界に左右に同じエネルギーのあたりにフォノンピークは現れる。これは、フォノンが生成・消滅するためエネルギーを吸収・放出することに起因する。したがって、同じフォノンモードである。

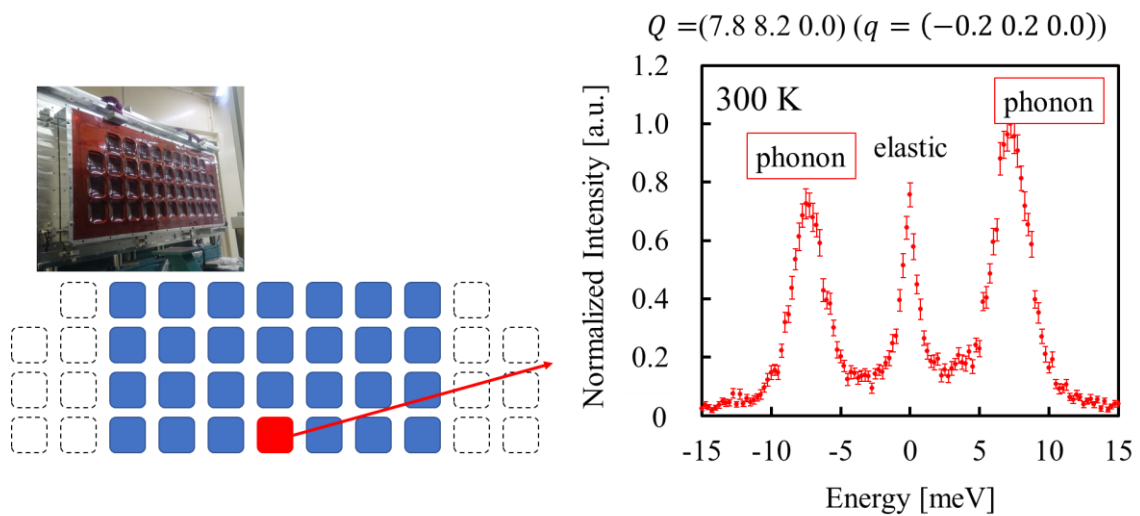


図 5.2-5 実験に用いたアナライザーとエネルギーキャンデーター。左図の四角形一つ一つがアナライザーを示しており、青色のアナライザーを実験で使用した。右図が赤で示したアナライザーのエネルギーキャンデーターである。

まず、 E_u モードに注目する。図 5.2-6 が実験で得られたデータのカラーマップである。第一原理計算の結果と似た結果が得られた。図 5.2-6(a)が 300 K、図 5.2-6(b)が 150 K のデータであるが、カラーマップを見る限り変化していいない。しかし、このままでは変化が追えないため、フィッティングを行った。

フィッティングには装置分解能関数と Dumping Harmonic Oscillator (DHO)関数（参考文献[59]の式(32)）の畳み込みを用いた。フォノンピークはピーク位置だけではなく、線幅の変化も重要な意味を持つ。この線幅の変化を正しく見積もるために、フィッティングに装置分解能関数を用いることは重要である。装置分解能関数はアクリル板をエネルギーキャンデーターすることで得られるデータに Voigt 関数でフィッティングして得る。

フィッティング結果をもとに、 E_u LO モードのフォノン分散をプロットすると、図 5.2-7 の結果が得られる。温度変化は見られない。若干ずれているデータ点はあるが、これはフィッティングの精度によるずれであることがわかっており、本質的ではない。したがって、 E_u LO モードは相転移に影響していないと考えられる。

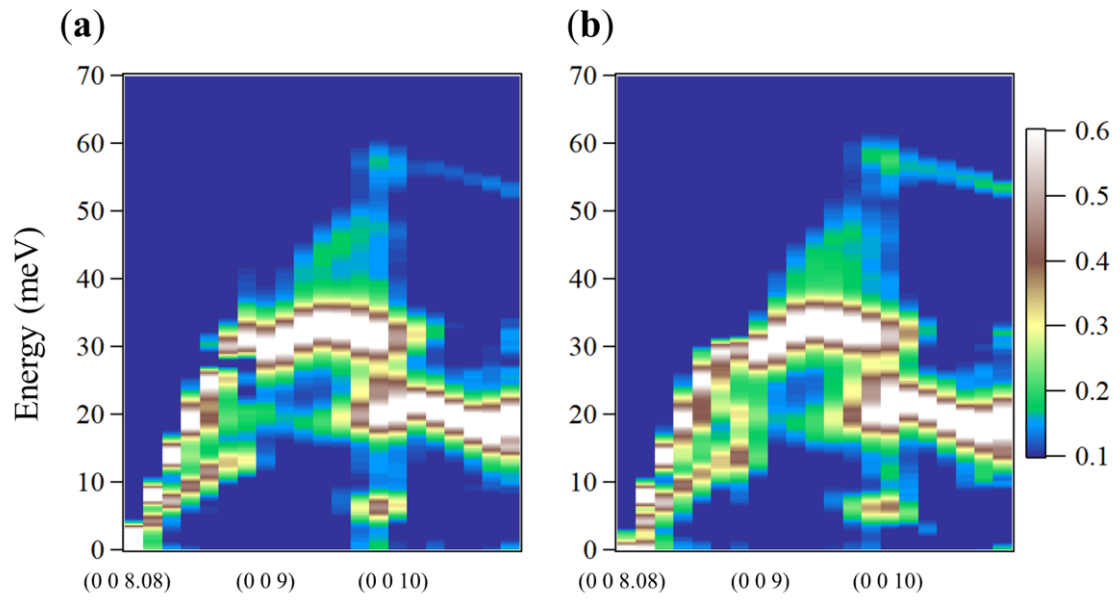


図 5.2-6 (0 0 8)から[0 0 1]方向に測定したデータのカラーマップ。(a)は 300 K、(b)は 150 K のデータ。

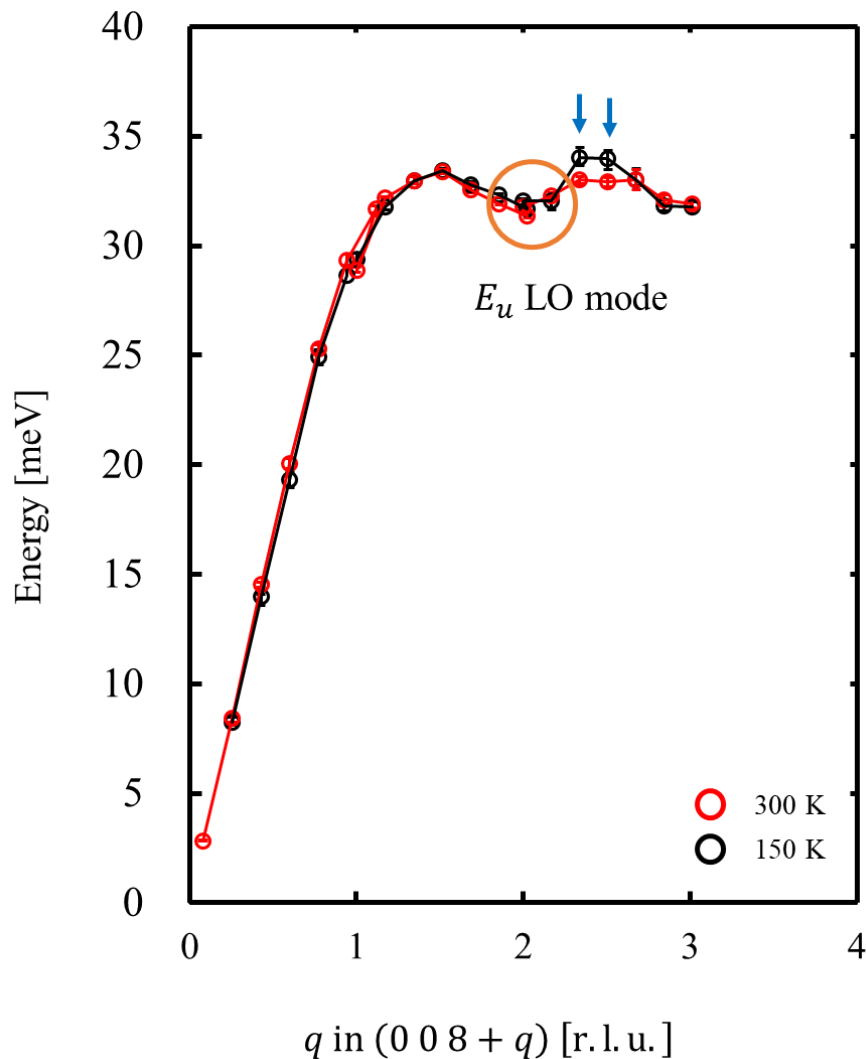


図 5.2-7 E_u LO モードのフォノン分散。青矢印の点はずれているが、これはフィッティングの精度が悪く、ずれている。

次に E_g TA モードに注目する。図 5.2-8 に $Q = (7.54 \ 8.45 - 0.03)$ における 300 K と 150 K のエネルギー・スキャンデータを示す。フォノンピークのエネルギーが明らかに低エネルギー側にシフトしている。このデータにフィッティングを行い、フォノン分散をプロットすると図 5.2-8 の分散が得られる。分散が明らかに低エネルギー側にシフトしている。これはソフトニングである。エネルギーをフォノンの振動数とみなすと、振動数が相転移に向かい低下（振動が緩やかになる）していることを意味する。軌道秩序による相転移が起こると、もともと揺らいでいた電子軌道が 1 つの状態に決まるため、振動していた FeO_4 も軌道に合わせた方向に歪み、そこで振動が収まるはずである。このソフトニングはまさに、軌道が秩序化し、フォノンの振動が緩やかになる振る舞いと対応

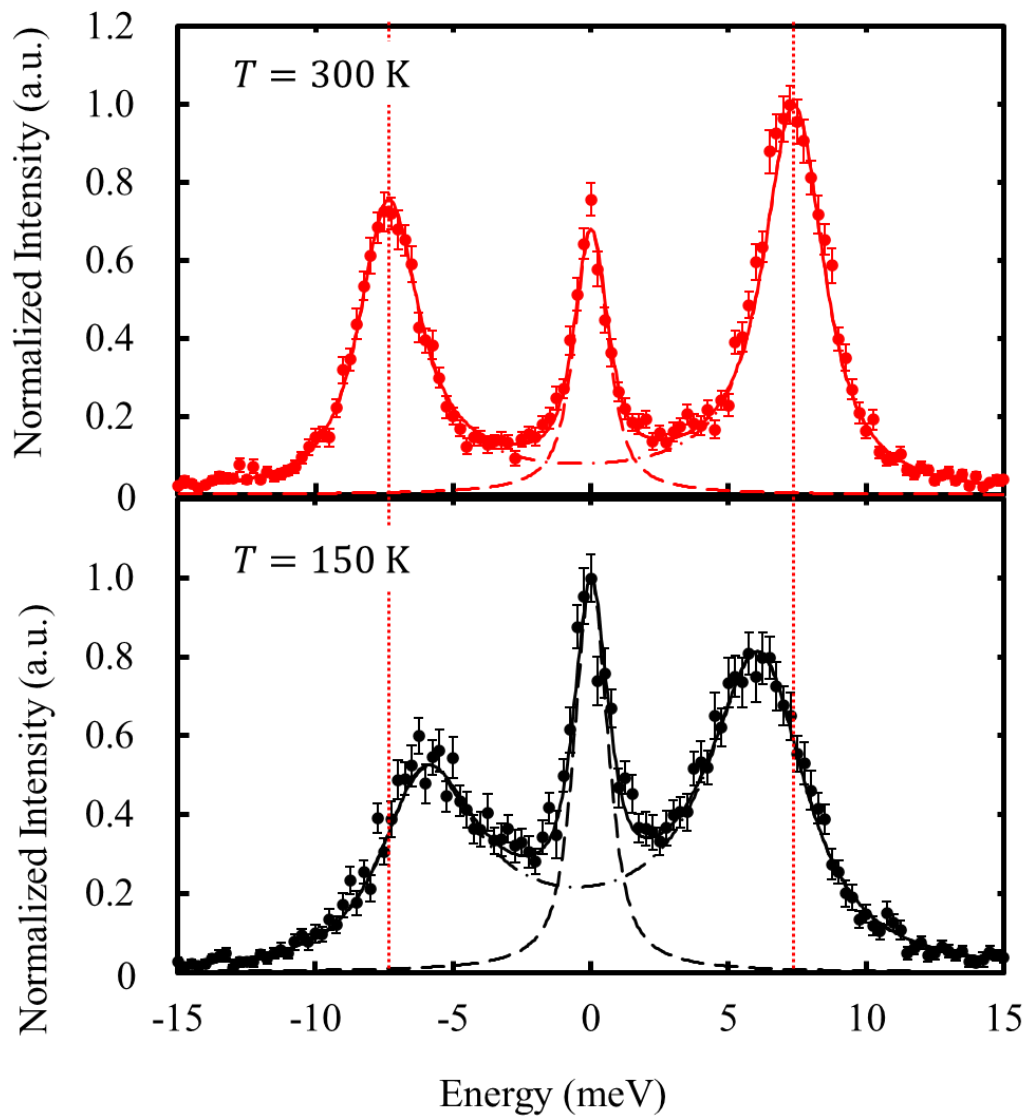


図 5.2-8 $Q = (7.54 \ 8.45 \ -0.03)$ における 300 K と 150 K のエネルギースキャン結果。実線はフィッティングの結果であり、破線や一点鎖線は弾性ピークとフォノンピークそれぞれのフィッティング結果である。

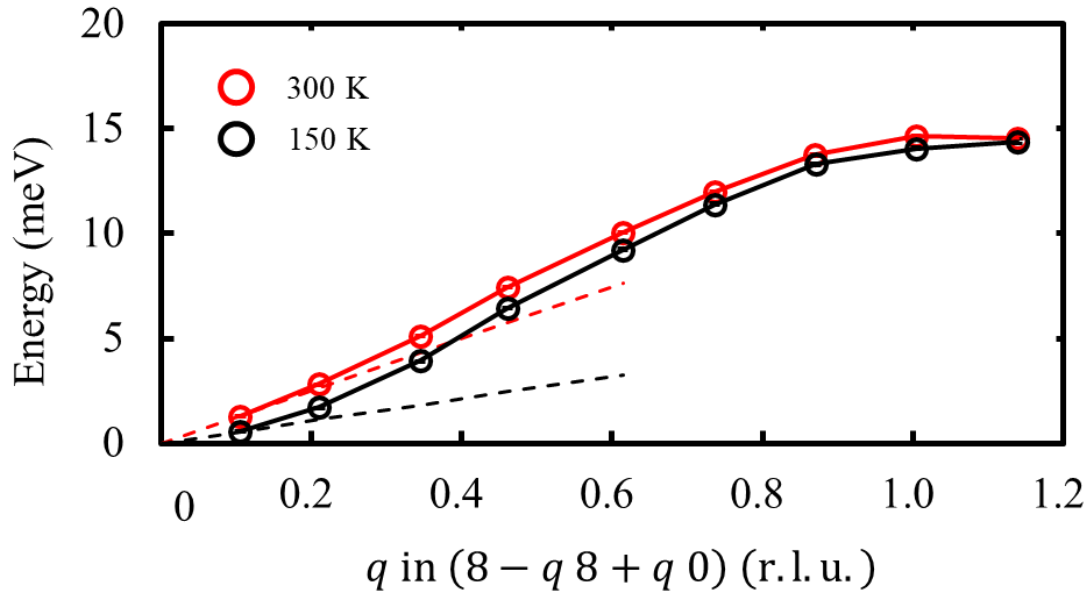


図 5.2-8 E_g TA モードのフォノン分散。破線は弾性定数を用いた線形近似直線である。

する。つまり、この結果は cubic 相において軌道が揺らいることを意味する。また、 E_g モードであることから、 FeO_4 が同位相で歪むような電子軌道の揺らぎであるといえる。

また、音響モードからは弾性定数を見積もることができる。弾性定数は単純には物質の硬さを示すパラメーターである。結晶における弾性定数は応力の方角と歪みの方向により、複数定義される。最大で 21 個あるが、結晶の対称性から等価なものを減らすことができ、cubic の場合は 3 個である。求まる弾性定数は音響モードの伝搬方向と原子変位の方向で決まる[65]。今回の E_g TA モード場合は、 $(C_{11} - C_{12})/2$ (今後 C' と表記する) を求められる。一般的に弾性定数 C は、密度 ρ と音速 V から

$$C = \rho V^2 \quad (5.2-1)$$

で求まる。フォノンの群速度は

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (5.2-2)$$

である。これを非弾性散乱で得られるパラメーターに変換すると、

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dq}$$

となる。これは分散の傾きを示しており、単純には分散の傾きから物質内の音速を見積もることができるため、弾性定数が得られる。注意すべきはできるだけ小さい q のデータを用いることである。実際に弾性定数を見積もると、300 K

で $C' = 17.6$ GPa、150 K で $C' = 3.2$ GPa となる。これは既報の文献値[66]とよく一致している。通常であればこれで十分であるが、このデータはさらに面白いことがわかる。弾性定数を求めたときの線形近似直線を分散に重ねる (図 5.2-8)。150 K のデータでは、線形分散から上にずれている。これはソフトニングが起きたときにみられる典型的なふるまいである。しかし、300 K のデータも同じふるまいをしている。これは 300 K でもすでにソフトニングが始まっていることを意味する。 FeV_2O_4 の 140 K の相転移は高温からすでに引き始めているといえる。このふるまいはメスバウアー分光の測定からも示唆されている[36, 37]。また、似た振る舞いがネマティック相を有する Fe 系超伝導体[67]でも確認されている。

5.3 高温 cubic 相の総括

CDFS 法で得られる価電子密度の異方性から電子軌道の状態を探索した。その結果、Fe サイトと V サイトの軌道状態の決定に成功した。両方とも 1/2 という係数を利用することで実験結果を再現できた。CDFS 法に用いるデータが X 線回折で得られるものであることを考慮すると、これは電子軌道状態が時間・空間的に揺らいでいる状態の平均の結果であると考えられる。そこで、フォノンを通してこの軌道揺らぎを追求した。非弾性散乱実験の結果、軌道揺らぎに対応したフォノンモードの異常が見られ、軌道が揺らいでいることを明らかにした。

このような軌道揺らぎの熱平均として高対称性が保たれていると考えることもできる。そう考えれば、この軌道揺らぎは FeV_2O_4 固有の現象ではなく、高対称性を持つパイロクロア系やペロブスカイト系でも見られると考えられる。今後、CDFS 法と非弾性散乱実験をこれらの系に適用することで、軌道縮退の知見を蓄えていくことが求められる。

第6章 高温 tetragonal 相の電子軌道状態

高温 cubic 相における非弾性散乱実験では、 FeO_4 四面体の E_g モードのソフトニングが観測された。これは、フォノンモードが凍結することで構造相転移が起きることを直接意味しており、軌道揺らぎとの関係を考えるとこの相転移はFeの軌道秩序であると考えられる。Feサイトが軌道秩序するならば、CDFS法で観測される価電子密度の異方性も変化すると考えられる。これの直接観測を試みた。

6.1 ドメイン問題

高温 tetragonal 相の CDFS 解析を行うためには、ドメインの問題を解決しなければならない。ドメインとは、同一結晶内に存在する結晶方位の異なる結晶粒である。ドメインは大まかに、結晶成長により形成されるドメインと構造相転移により物質の対称性が低下する場合に形成されるドメインの2種類が存在する。今回取り扱うのは後者であるため、後者について、本系の cubic \rightarrow tetragonal 転移を例に形成のメカニズムを説明する。まず cubic 相にて試料内に存在する多数のユニットセルが、すべてほぼ同じ結晶方位を持っていると仮定する。cubic は4本の3回軸を持つことから、ユニットセルの3方向の結晶軸（あえて a_1, a_2, a_3 と区別する）の長さは同じである。tetragonal 相への構造相転移が起こると、1軸の長さが変わり、cubic で等価であった3本の結晶軸のうち1本が非等価となる。この時、非等価になる1軸は3方向の結晶軸 a_1, a_2, a_3 のうちどれでもよい。つまり、cubic ではほぼ同じ結晶方位に見えていたユニットセルから、図 6.1-1 のような3つの tetragonal が生まれる。これがドメイン形成のメカニズムである。

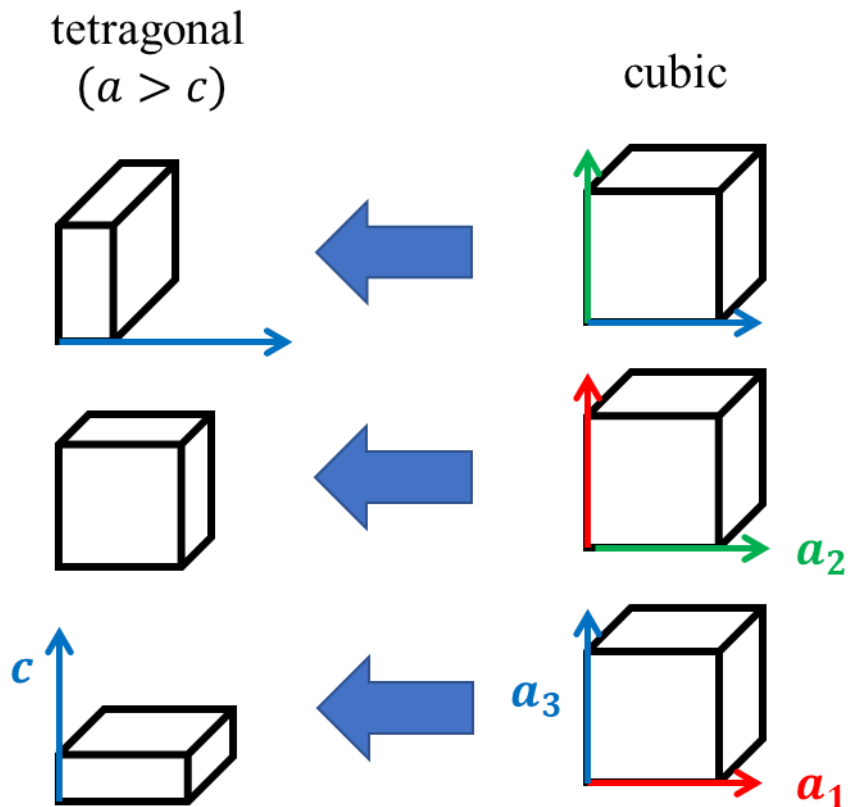


図 6.1-1 cubic→tetragonal 転移におけるドメイン形成の模式図。

ドメインは、単純に考えれば結晶方位の異なる結晶であるため、ドメインごとに逆格子点が形成される。逆格子点に注目すると、ドメインは、メロヘドラルドメインと非メロヘドラルドメインの2種類に分けられる。メロヘドラルドメインは、結晶方位の異なるドメインの逆格子点が完全に重なるドメインであり、非メロヘドラルドメインは結晶方位の異なるドメインの逆格子点が完全には重ならないドメインである（一部重なることはある）。単結晶 X 線回折実験においては、逆格子点の位置が直接ピーク位置に対応する。したがって、メロヘドラルドメインの場合は、ピークの数を見た目上変わらず、非メロヘドラルドメインの場合は、ピークが増える。観測上はそれだけだが、解析は単純ではない。結晶方位の異なるドメインの逆格子点はミラー指数が異なることから、結晶構造因子も異なり、ピークの強度も異なる。つまり、まったく違う情報を持つものが混ざるため、この情報を適切に分離しなければならない。しかし、メロヘドラルドメインの場合は実は単純である。すべての逆格子点が完全に重なり、その関係はドメイン間の方位関係（双晶則）のみで決まるため、強度をまとめて抽出し、方位の情報をもとに分離すればよい。単純なため、この機能を実装したソフトウェアもすでにあり、メロヘドラルドメインの解析は可能で

ある。一方で、非メロヘドラルドメインの場合は、逆格子点が重なったり、重ならなかったりするため、強度の抽出を工夫しなければならない。現状、非メロヘドラルドメインが形成された場合の解析手法は確立されていない。しかし、あくまでも単結晶 X 線回折の場合ではある。一般的には、非メロヘドラルドメインが形成される場合は、粉末 X 線回折を用いて構造解析を行うことが多い。しかし、CDFS 法のような精密解析を行う場合は、粉末 X 線回折では太刀打ちできない（高角反射が切り取れないこと、統計精度不足が原因）。

本系の高温 tetragonal 相で形成されるのは、非メロヘドラルドメインである。図 6.1-2 が回折データであり、重なるピークもあれば重ならないピークもある。理論上、cubic→tetragonal 転移では 3 つのドメインが形成されるが、その限りではない。試料によっては 2 ドメインのものがあれば、4 ドメインのものなどもある。解析上はドメインが少なければ少ない方がよい。今回は偶然 2 ドメインの試料が見つかったため、そのデータを使用し、CDFS 法で価電子密度の異方性を見るために、非メロヘドラルドメインの解析に取り組んだ。

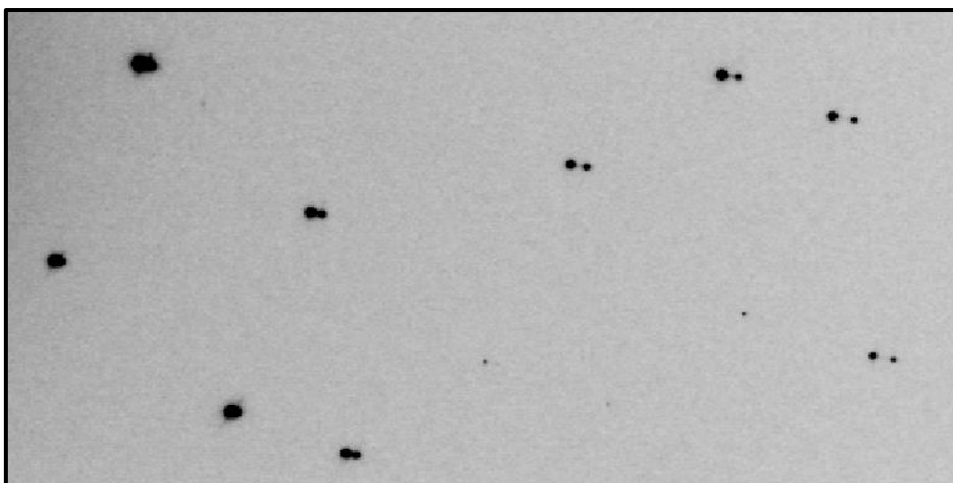


図 6.1-2 高温 tetragonal 相における回折データ。

6.2 ドメインを考慮した CDFS 法による電子密度解析

解析には、2012 年 6 月 10 日に SPring-8 BL02B1 で測定したデータを使用した。入射 X 線のエネルギーは 24 keV ($\lambda = 0.5215 \text{ \AA}$) である。非メロヘドラルドメインの場合、ピークが完全に重ならないピークはできるだけ単独で強度抽出するほうが、強度の信頼度が上がるため、ピークの分離をよくするために、低エネルギーの X 線を用いた。実空間分解能を確保するために、検出器として IP を用いた。温度制御には N_2 吹き付け装置を使用している。測定温度は 120K である。使用した試料は東京大学の有馬孝尚先生に提供していただいた試料を加工したもので、サイズは $50 \times 40 \times 20 \mu\text{m}^3$ である。

1 セットの測定は、 ω は $0^\circ \sim 180^\circ$ まで測定し、 $\Delta\omega = 30.5^\circ$ 、露光時間6分で測定した。 χ, ϕ を表 6.2-1 のように変更した4セットを測定した。

表 6.2-1 測定 χ, ϕ 条件

Set No.	χ (deg.)	ϕ (deg.)
1	0	0
2	15	0
3	25	0
4	40	0

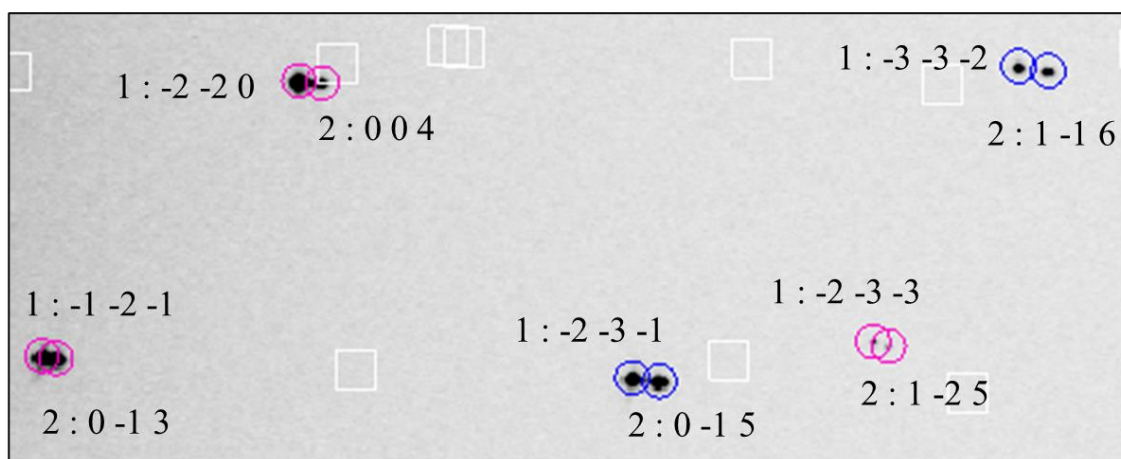


図 6.2-1 指数付けの様子。数字は(domain 番号): hkl で表記している。白い四角は消滅則を満たす指数のピーク位置を示す。

非メロヘドラルドメインのデータを疑似的にメロヘドラルドメイン解析する方針で解析した。まずは、指数付けを行い、双晶則を求めた。図 6.2-1 のように指数付けができた。この時の UB 行列は、それぞれ

$$UB_{\text{domain1}} = \begin{pmatrix} 0.0063 & 0.0161 & 0.1191 \\ -0.1407 & 0.0885 & -0.0023 \\ -0.0884 & -0.1400 & 0.0122 \end{pmatrix} \quad (6.2-1)$$

$$UB_{\text{domain2}} = \begin{pmatrix} 0.1103 & 0.1226 & -0.0151 \\ -0.1173 & 0.1118 & 0.0265 \\ 0.0412 & -0.0096 & 0.1158 \end{pmatrix} \quad (6.2-2)$$

である。この UB 行列を用いることで双晶則を得られる。双晶則を M とすると、

$$UB_{\text{domain2}} = UB_{\text{domain1}}(M^t)^{-1} \quad (6.2-3)$$

の関係が成り立つため、

$$M = \begin{pmatrix} 0.4908 & -0.5104 & -0.9798 \\ -0.5204 & 0.4783 & -0.9817 \\ 0.5036 & 0.5150 & -0.0309 \end{pmatrix} \quad (6.2-4)$$

である。この双晶則はそれぞれのドメインのミラー指数を

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{domain2}} = M^t \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{domain1}} \quad (6.2-5)$$

という関係で結ぶ。非メロヘドラル双晶のため、双晶則の行列は複雑な数値を持つ。次に強度抽出を行った。この時重要なことは、強度積算領域が重なっていても強度を抽出することである。一般的にシングルドメインの場合は、強度積算領域が重なったと判定された場合は、強度抽出はせず、解析に使用しない。しかし、今回はメロヘドラルドメインとして扱うため、重なっていたとしても、双晶則から強度分離可能であり、重なったとしても取り扱うことができるためである。こうして強度抽出を行うと、ほぼ重なったピークの強度がまとまったデータセットと単独で強度抽出できたデータセットの2種類のデータセットが完成する。この時点で、逆格子点が重なっている、いないという情報は手放せることができる。強度抽出さえできれば、あとはそれらがどのような指数を持つかしか重要でないためである。これを利用すれば、ピークが重なったと判定され、まとめて抽出された強度はメロヘドラルドメイン解析のものと情報は同じである。したがって、次は独立に抽出されたものを足す。先ほど言った通り、双晶則は様々な数値が入っているため、これでは整数同士の指数を結ぶことはできない。しかし、この時点ではミラー指数同士を結びさえすればいいため、双晶則を

$$M' = \begin{pmatrix} 0.5 & -0.5 & -1.0 \\ -0.5 & 0.5 & -1.0 \\ 0.5 & 0.5 & 0.0 \end{pmatrix} \quad (6.2-6)$$

のように近似する。こうすることで、整数のミラー指数を双晶則で結べる。最後はこの双晶則で結ばれるピークの強度を足せばよい。こうしてできたデータはすべて、メロヘドラル解析を行うことが可能になる。

6.3 高温 tetragonal 相における電子軌道状態

得られた疑似的なメロヘドラル解析用データを解析した。 $d > 0.3 \text{ \AA}$ で解析した。既報の結晶構造解析結果をもとに構造解析を行った。観測された全反射本数は27233本である。SORTAVによって強度の平均化を行ったところ。独立反射本数は1546本であり、等価反射を98.2%測定できた。この時の等価反射の平均測定回数は17.6回であった。また等価反射の一致度は3.67%であった。格

子定数は $a = 6.0159(2) \text{ \AA}$, $c = 8.3513(1) \text{ \AA}$ であり、空間群は $I4_1/amd$ であった。JANA2006 で構造解析を行った結果、 $R = 1.79\%$ であった。構造のデータは表 6.3-1、6.3-2 のとおりである。この結果は既報の論文の結果と一致している [34, 39, 41]。このデータをもとに **cubic** 相と同様に、高角解析を行った。 R 値は 2.00% であり、高角解析で得られた構造は表 6.3-3、6.3-4 のとおりである。FeO₄ 四面体を見てみると、**c** 軸方向につぶれている (図 6.3-3)。**tetragonal** の **c** 軸は **cubic** 相で定義した量子化軸の **z** 軸に対応する。ユニットセル内の FeO₄ のすべてが同じ歪みを持っており、この歪みは非弾性散乱における E_g モードのソフトニングと対応する。したがって、十分精度の高い結晶構造が得られた。

表 6.3-1 通常の構造解析で得られた高温 **tetragonal** 相の構造パラメーター。

Atom	Wyckoff position	x	y	z
Fe	$4a$	0	$3/4$	$1/8$
V	$8d$	0	0	$1/2$
O	$16h$	0	0.47521(12)	0.25886(8)

表 6.3-2 通常の構造解析で得られた高温 **tetragonal** 相の異方性原子変位パラメーター。

Atom	$U_{11} (\text{\AA}^2)$	$U_{22} (\text{\AA}^2)$	$U_{33} (\text{\AA}^2)$	$U_{12} (\text{\AA}^2)$	$U_{13} (\text{\AA}^2)$	$U_{23} (\text{\AA}^2)$
Fe	0.00396(4)	0.00396(4)	0.00449(5)	0	0	0
V	0.00319(4)	0.00291(4)	0.00323(4)	0	0	0.00010(2)
O	0.00537(13)	0.00446(13)	0.00449(12)	0	0	0.00055(6)

表 6.3-3 高角解析で得られた高温 tetragonal 相の構造パラメーター。

Atom	Wyckoff position	x	y	z
Fe	4a	0	3/4	1/8
V	8d	0	0	1/2
O	16h	0	0.47529(14)	0.25880(9)

表 6.3-4 高角解析で得られた高温 tetragonal 相の異方性原子変位パラメーター。

Atom	U_{11} (Å ²)	U_{22} (Å ²)	U_{33} (Å ²)	U_{12} (Å ²)	U_{13} (Å ²)	U_{23} (Å ²)
Fe	0.00383(4)	0.00383(4)	0.00444(5)	0	0	0
V	0.00312(4)	0.00283(4)	0.00317(4)	0	0	0.00010(2)
O	0.00520(13)	0.00429(13)	0.00445(12)	0	0	0.00055(6)

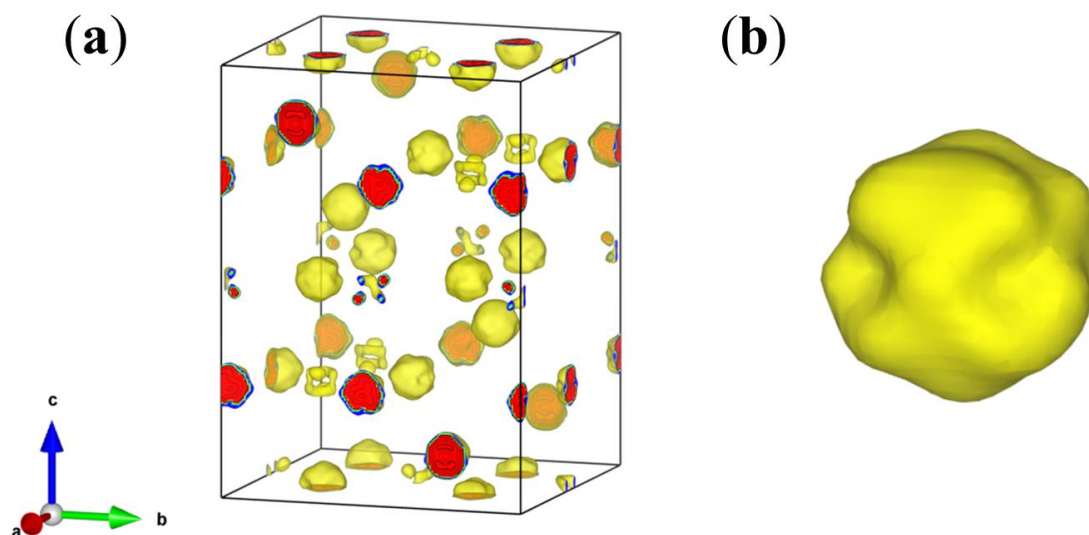


図 6.3-1 (a)高温 tetragonal 相の CDF 法の結果。(b)O サイト周辺の価電子密度分布。両方とも $4.0 e/\text{Å}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。

このデータをもとに CDFS 解析を行った。その結果は図 6.3-1(a)のとおりである。

まず、O サイトを見る。分率座標で(0.22529 1/4 0.49120)の O サイト周辺を拡大すると、図 6.3-1(b)のような価電子密度となる。高温 cubic 相とは異なり完全な球体ではない。次に、Fe サイトに注目する。分率座標で(1/2 1/4 5/8)の Fe サイト周辺では図 6.3-2 のような価電子密度が得られる。cubic 相で定義した量子化軸を考慮すると、 x, y 方向に電子密度が伸びていることがわかる。これを純粹に解釈すれば、 $|x^2 - y^2|$ が選ばれているといえる。しかし、 FeO_4 が z 軸方向につぶれる場合、一般的には $|3z^2 - r^2|$ が選ばれるはずである。 FeO_4 の歪みと対応しない結果が得られており、これは物理的に不自然である。

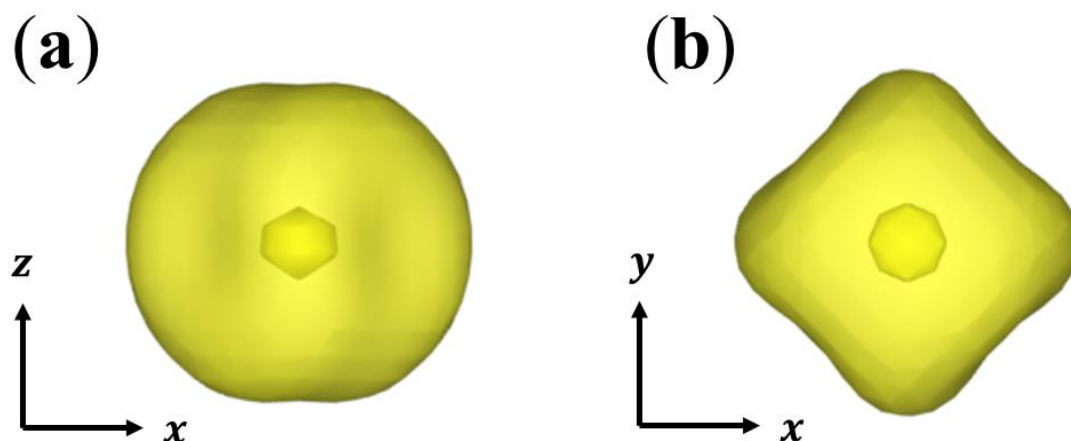


図 6.3-2 高温 tetragonal 相における Fe サイト周りの価電子密度分布。 $8.0 e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。(a)は量子化軸の y 方向、(b)は z 方向から見ている。中心部は電子密度が薄いため穴が開いており、描画上見えるものである。

しかし、解析結果を見直すとこの原因は明白であり、これは CDFS 法を行う上での重要なポイントでもあったため、説明する。Fe サイトの原子変位パラメータを見ると、 U_{33} が U_{11}, U_{22} に比べて大きい。これは c 軸方向に異方的に電子分布が偏っていることを意味する。測定温度は 120 K であり、物理的にはまだ高温である。その影響で電子軌道の異方性と温度による効果を十分に切り離せていないと考えられる。CDFS 法では、異方性を持たない内殻成分を差し引くことが重要であり、現状の解析はそれが行えていない。したがって、Fe サイトの価電子密度の異方性を正確に観測するために、Fe サイトのみ等方性温度因子を用いて、再び高角解析と CDFS 法を行った。その結果、高角解析の R 値は

2.02%となり、表 6.3-5、6.3-6 の構造が得られた。Fe サイトの価電子密度は図 6.3-3(b)のような異方性となった。これは、明らかに $c(\parallel z)$ 軸方向に価電子密度が伸びている。これは $|3z^2 - r^2|$ が選ばれていることを示し、構造との対応も問題ない。Fe の軌道秩序が起きているといえる。最後に V サイトを見る (図 6.3-4)。cubic 相のもの比べると、サイトシンメトリーが変わるため、異方性は少し変化するが、cubic のものとはほぼ同じである。これは V がまだ秩序化していないことを示す。

表 6.3-5 Fe サイトのみ等方性原子変位パラメーターを用いた高角解析で得られた高温 tetragonal 相の構造パラメーター。

Atom	Wyckoff position	x	y	z
Fe	4a	0	3/4	1/8
V	8d	0	0	1/2
O	16h	0	0.47513(14)	0.25871(9)

表 6.3-6 Fe サイトのみ等方性原子変位パラメーターを用いた高角解析で得られた高温 tetragonal 相の原子変位パラメーター。

Atom	$U_{11} (\text{Å}^2)$	$U_{22} (\text{Å}^2)$	$U_{33} (\text{Å}^2)$	$U_{12} (\text{Å}^2)$	$U_{13} (\text{Å}^2)$	$U_{23} (\text{Å}^2)$
Fe	0.00410(2)	0	0	0	0	0
V	0.00311(4)	0.00281(4)	0.00319(4)	0	0	0.00010(2)
O	0.00535(14)	0.00442(14)	0.00425(12)	0	0	0.00055(6)

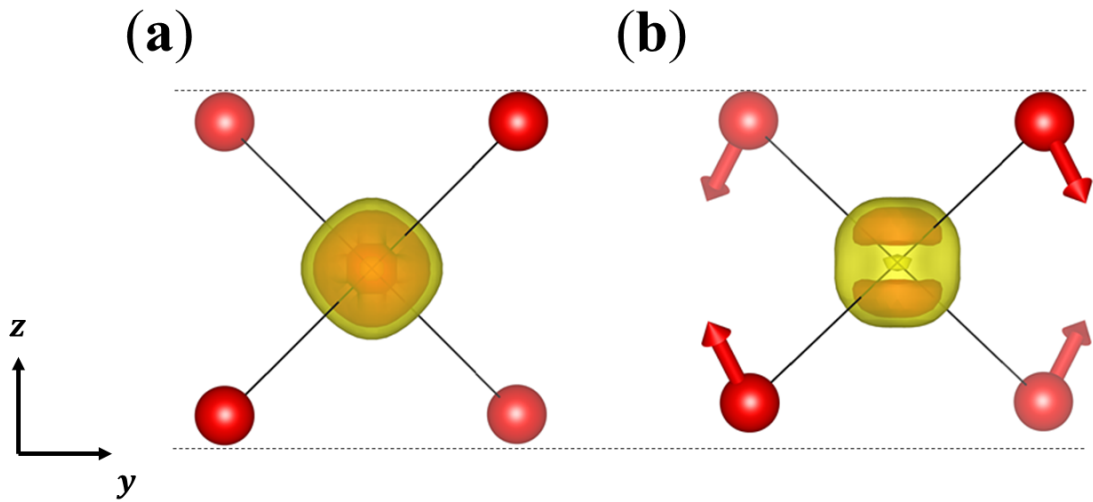


図 6.3-3 高温 cubic 相と高温 tetragonal 相における FeO_4 の変形と価電子密度分布の変化。(a)が高温 cubic 相のものであり、黄色部分が $4.0 e/\text{\AA}^3$ 以上、赤色部分が $5.0 e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。(b)が高温 tetragonal 相のものである。黄色部分が $8.0 e/\text{\AA}^3$ 以上、赤色部分が $10.0 e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。

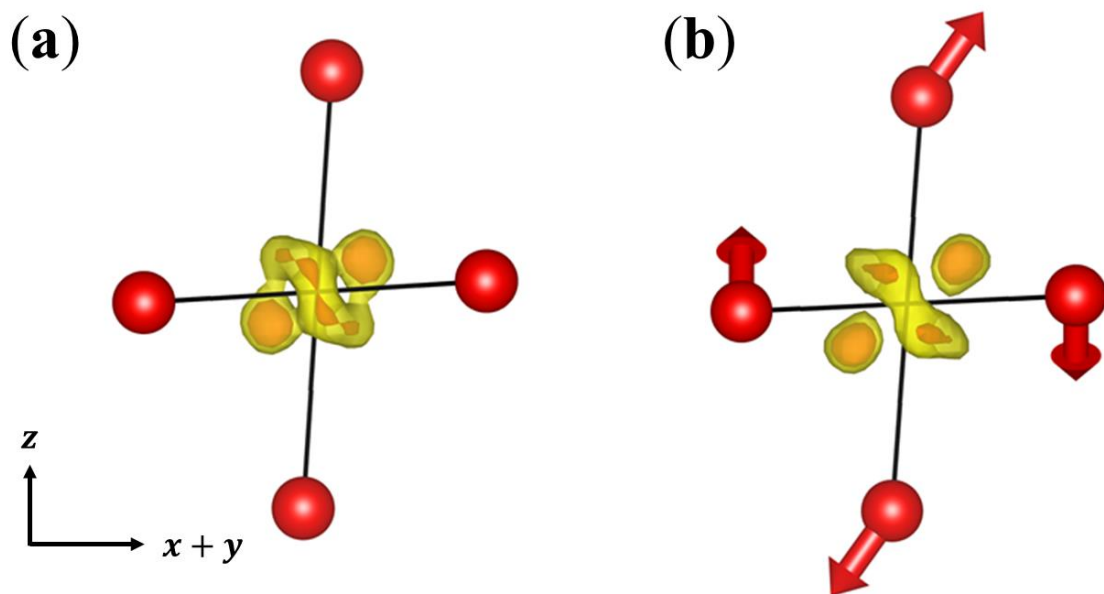


図 6.3-4 高温 cubic 相と高温 tetragonal 相における VO_6 の変形と価電子密度分布の変化。(a)が高温 cubic 相のものであり、黄色部分が $1.5 e/\text{\AA}^3$ 以上、赤色部分が $2.0 e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。(b)が高温 tetragonal 相のものである。黄色部分が $3.8 e/\text{\AA}^3$ 以上、赤色部分が $4.6 e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。

第7章 最低温 tetragonal 相の電子軌道状態

高温 tetragonal 相では、Fe の価電子密度分布が顕著に伸びていたことから、Fe の軌道秩序が明らかになって確認できた。しかし、O サイトは球体でないことを考慮すると、ドメインを含めた CDFS 解析はまだ不十分である。本来であれば、orthorhombic 相のドメイン解析を行うべきだが、この層においてもドメインがそのまま残るため、解析は見送る。しかし、65 K 以下の最低温の tetragonal 相では、偶然ほぼシングルドメインのデータが得られた (図 7-1)。これは、格子の推移を考えることで理解できる。高温 tetragonal 相では2つのドメインが形成された。本来であれば、orthorhombic 相に構造相転移するとさらにドメインが形成される。しかし、図 7-1 に示した実験データを見る限り、新たなドメインは形成されていない。格子定数から、それぞれ図 7-2 の赤い矢印方向に格子定数が小さくなっただけである。低温に向かうにつれて、格子定数が小さくなり、やがて cubic→高温 tetragonal 転移で短くなった c 軸と同じ長さになることで、最低温の tetragonal となる。この時、2つのドメインは偶然同じ結晶方位となり、シングルドメインに戻ると考えられる。シングルドメインであれば、CDFS 法は可能であることから、価電子密度を観測し、軌道の状態を調査した。

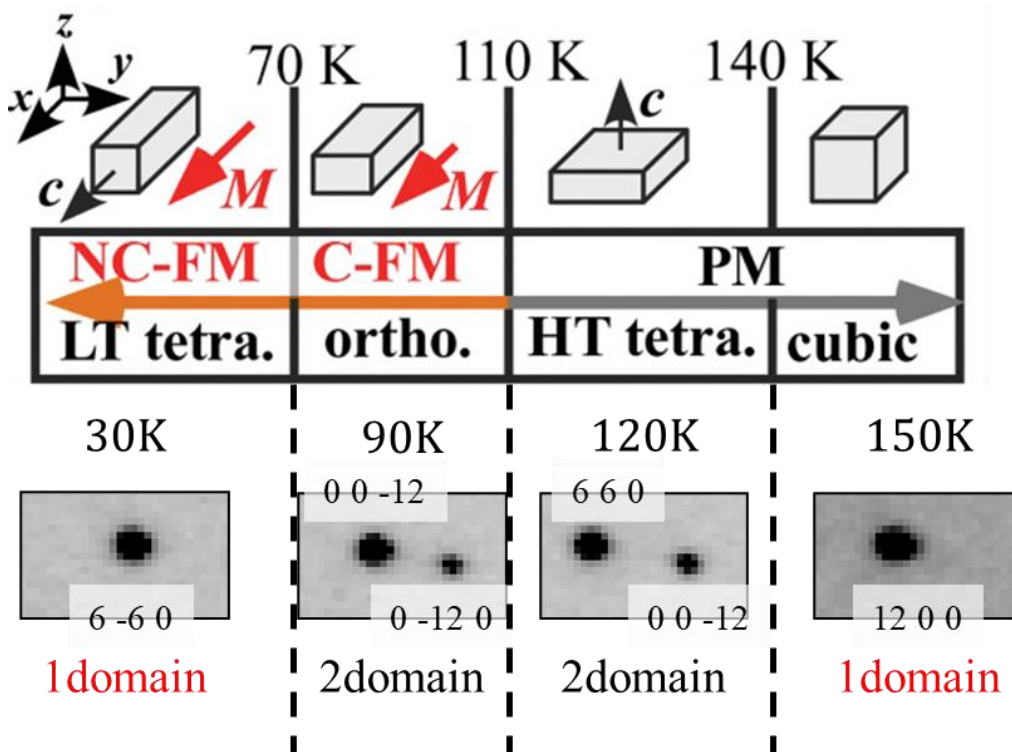


図 7-1 ピーク位置の温度変化。

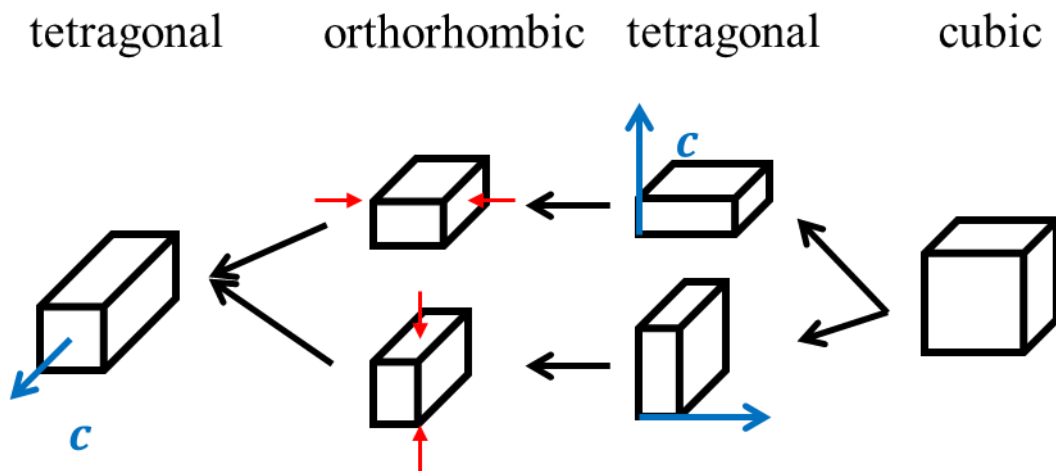


図 7-2 格子の温度変化の模式図。

7.1 CDFS 法による電子密度解析

2018年7月15日に SPring-8 BL02B1 で測定したデータを解析した。入射 X 線のエネルギーは 40 keV ($\lambda = 0.3069 \text{ \AA}$) である。検出器として IP を用いた。測定温度は 30 K である。30 K は N₂ 吹付け装置では到達できないため、温度制御には He 吹付け装置を用いた。使用した試料は東京大学の有馬孝尚先生に提供していただいた試料を加工したもので、サイズは $40 \times 30 \times 10 \mu\text{m}^3$ である。

3 セット測定し、 $\Delta\omega = 15.5^\circ$ 、露光時間10分で測定した。 ω, χ, ϕ を表 7.1-1 のように変更した 3 セットを測定した。

表 7.1-1 測定 of ω, χ, ϕ 条件

Set No.	ω (deg.)	χ (deg.)	ϕ (deg.)
1	0~180	0	0
2	0~90	45	180
3	0~90	45	90

$d > 0.25 \text{ \AA}$ のデータを解析した。既報の結晶構造解析結果をもとに構造解析を行った。観測された全反射本数は 41326 本である。SORTAV で強度の平均化を行ったところ、独立反射本数は 2626 本であり、等価反射を 98.2 % 測定できた。この時の等価反射の平均測定回数は 15.7 回であった。また等価反射の一致度は 6.50 % であった。格子定数は $a = 5.9290(3) \text{ \AA}$, $c = 8.5352(3) \text{ \AA}$ であり、空間群は $I4_1/amd$ であった。JANA2006 で構造解を行った結果、 $R = 1.98 \%$ であった。構造のデータは表 7.1-2、7.1-3 のとおりである。この結果は既報の論文

の結果と一致している[34, 39, 41]。このデータをもとに cubic 相と同様に、高角解析を行った。R値は 2.25 %であり、高角解析で得られた構造は表 7.1-4、7.1-5 のとおりである。温度が低いため、高温 tetragonal 相で見られた、異方性原子変位パラメーターの異常はみられていない。

表 7.1-2 通常の構造解析で得られた最低温 tetragonal 相の構造パラメーター。

Atom	Wyckoff position	x	y	z
Fe	4 <i>b</i>	0	1/4	3/8
V	8 <i>c</i>	0	0	0
O	16 <i>h</i>	0	0.98162(5)	0.23486(4)

表 7.1-3 通常の構造解析で得られた最低温 tetragonal 相の異方性原子変位パラメーター。

Atom	U_{11} (Å ²)	U_{22} (Å ²)	U_{33} (Å ²)	U_{12} (Å ²)	U_{13} (Å ²)	U_{23} (Å ²)
Fe	0.00262(1)	0.00262(1)	0.00195(2)	0	0	0
V	0.00190(2)	0.00181(2)	0.00187(2)	0	0	-0.00017(1)
O	0.00405(6)	0.00292(5)	0.00317(6)	0	0	0.00037(4)

表 7.1-4 高角解析で得られた最低温 tetragonal 相の構造パラメーター。

Atom	Wyckoff position	x	y	z
Fe	4 <i>b</i>	0	1/4	3/8
V	8 <i>c</i>	0	0	0
O	16 <i>h</i>	0	0.98160(5)	0.23485(4)

表 7.1-5 高角解析で得られた最低温 tetragonal 相の異方性原子変位パラメーター。

Atom	U_{11} (Å ²)	U_{22} (Å ²)	U_{33} (Å ²)	U_{12} (Å ²)	U_{13} (Å ²)	U_{23} (Å ²)
Fe	0.00255(1)	0.00255(1)	0.00190(2)	0	0	0
V	0.00186(2)	0.00176(2)	0.00182(2)	0	0	-0.00018(1)
O	0.00404(6)	0.00291(5)	0.00314(6)	0	0	0.00037(4)

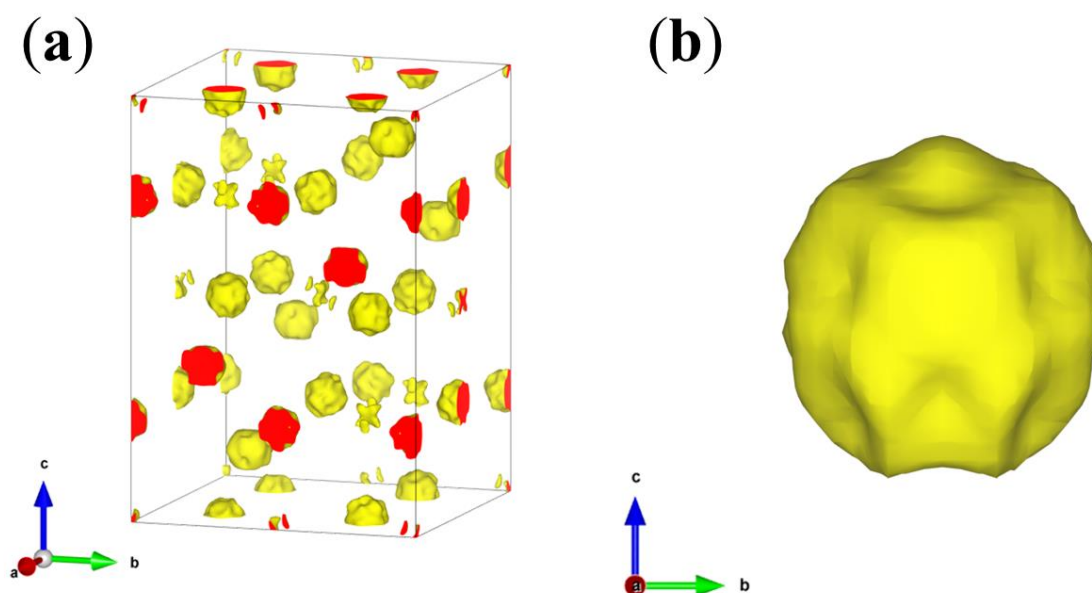


図 7.1-1 (a)最低温 tetragonal 相の CDFS 法の結果。(b)O サイト周辺の価電子密度分布。両方とも $4.0 e/\text{Å}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。

このデータをもとに CDFS 解析を行った。その結果は図 7.1-1(a)のとおりである。

まず、O サイトを見る。分率座標で(0.26839 1/4 0.51517)の O サイト周辺を拡大すると、図 7.1-1(b)のような価電子密度となる。完全な球体とは言えないが、ドメイン解析を行った高温 tetragonal 相に比べれば、球体に近い。

次に Fe サイトに注目する。Fe サイトは高温 tetragonal 相ですでに秩序化している。しかし、高温 tetragonal 相から考えると、相転移を 2 度していることから秩序化している電子状態が変化している。最低温 tetragonal 相では FeO₄ 四面体は c 軸方向に伸びている。四面体が一軸方向に伸びる場合は、一般的に $|x^2 - y^2\rangle$ が選ばれることから、最低温 tetragonal 相では $|x^2 - y^2\rangle$ の形をしていると予想される。このことを念頭に置いて、(1/2 1/4 1/8)の Fe サイトの価電子密度を見ると、確かに蝶々型になっているといえる (図 7.1-2)。cubic 相で定義した量子化軸を考慮すると、 $|y^2 - z^2\rangle$ が選ばれている。これに関しては、勝藤氏[32]や新居氏[34]、中村氏[36]も同じ軌道状態を報告しており、整合性がある。Fe サイトは価電子密度から軌道状態を決定した。

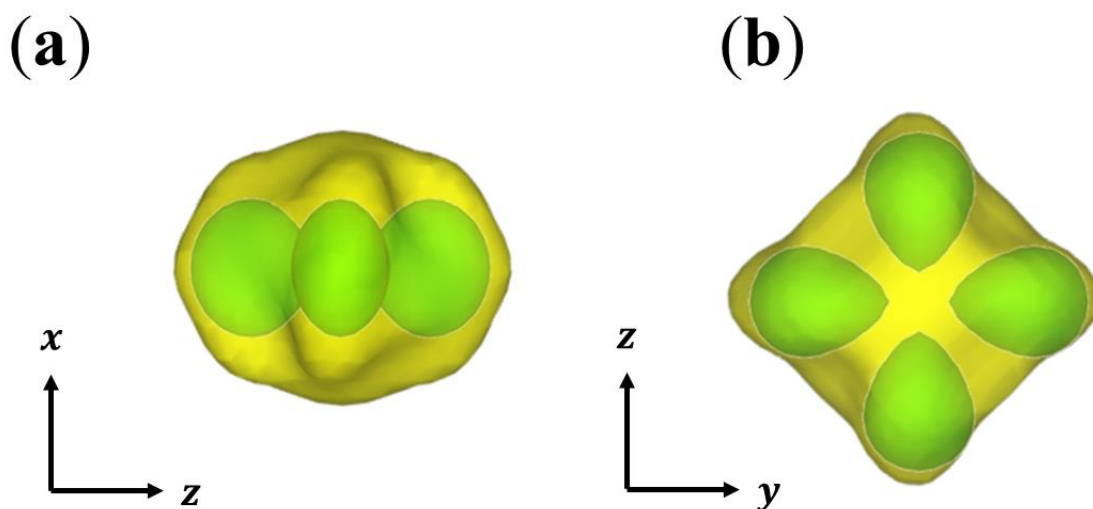


図 7.1-2 最低温 tetragonal 相における Fe サイト周りの価電子密度分布。
5.0 e/Å³以上の等電子密度面を表示している。(a)は量子化軸の y 方向、(b)は x 方向から見ている。緑色の部分は $|y^2 - z^2\rangle$ の電子密度を意味している。

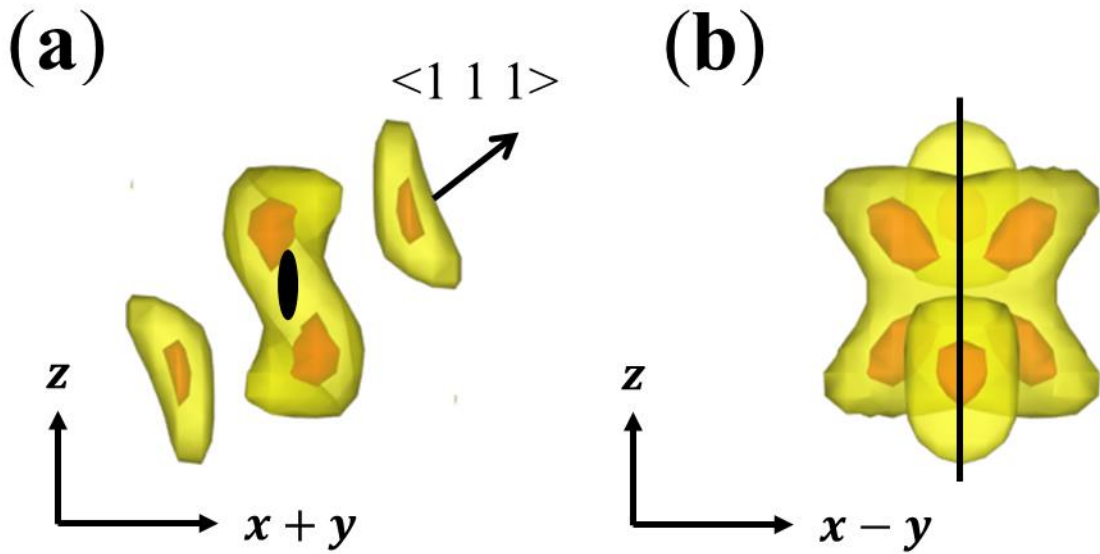


図 7.1-3 最低温 tetragonal 相における V サイト周りの価電子密度分布。黄色部分が $3.7 e/\text{\AA}^3$ 以上、赤色部分が $4.7 e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。(a) は量子化軸の $x - y$ 方向、(b) は $-x - y$ 方向から見ている。(a) の中心の楕円は 2 回回転軸、(b) の黒線はミラーを表している。

次に V サイトに注目する。V サイトでは図 7.1-3 に示す価電子密度分布が観測された。量子化軸を重ねると、cubic 相で安定化していた φ_1 軌道に似た、 $\langle 1 1 1 \rangle$ 方向の成分がある。cubic 相における φ_1 はそのまま残ると考えてよい。この相は基底状態であると考え、高温 cubic 相における V の軌道縮退は解消されるため 2 つの $3d$ 電子は 2 つの軌道で表現できると考えられる。その 1 つが φ_1 であると考えれば、残りの 1 軌道を決める問題である。 t_{2g} 軌道であることから波動関数は

$$\varphi_2^{\text{LT}} = C_1^{\text{LT}}|yz\rangle + C_2^{\text{LT}}|zx\rangle + C_3^{\text{LT}}|xy\rangle \quad (7.1-1)$$

であり、この $C_1^{\text{LT}}, C_2^{\text{LT}}, C_3^{\text{LT}}$ を決めればよい。これらをフリーパラメータとして、実験結果に fitting してもよいが、制約条件があるためパラメーターを制限していく方が物理的に不自然な解を回避できるため、条件を課していく。まずは、サイトシンメトリーである。CDFS 法で得られる価電子密度はサイトシンメトリーを必ず満たす。V サイトのサイトシンメトリーは $2/m$ である。量子化軸を考慮し、例えばミラーを考えると、

$$\begin{cases} x \rightarrow x \\ y \rightarrow z \\ z \rightarrow y \end{cases} \quad (7.1-2)$$

の量子化軸の変換に対して、価電子密度は同じものにならない

(図 7.1-3)。これは

$$|C_1^{\text{LT}}|yz\rangle + C_2^{\text{LT}}|zx\rangle + C_3^{\text{LT}}|xy\rangle|^2 = |C_1^{\text{LT}}|yz\rangle + C_2^{\text{LT}}|xy\rangle + C_3^{\text{LT}}|xz\rangle|^2 \quad (7.1-3)$$

である。ここから $C_2^{\text{LT}} = \pm C_3^{\text{LT}}$ であるべきである。次に規格化条件である。これを適用すれば、

$$\sqrt{C_1^{\text{LT}2} + C_2^{\text{LT}2} + C_3^{\text{LT}2}} = 1$$

$$C_2^{\text{LT}} = \pm \sqrt{\frac{1 - C_1^{\text{LT}2}}{2}} \quad (7.1-4)$$

であるため、 C_1^{LT} だけを考える。さらに直交性も考慮する必要がある。 φ_1 の成分が残ると仮定すれば、 φ_2^{LT} は φ_1 と直交する必要がある。その場合、

$$\frac{1}{\sqrt{3}}C_1^{\text{LT}} + \frac{1}{\sqrt{3}}C_2^{\text{LT}} \pm \frac{1}{\sqrt{3}}C_3^{\text{LT}} = 0 \quad (7.1-5)$$

である。これは解を一意に求めることができ、

$$C_1^{\text{LT}} = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{6}} & (C_2^{\text{LT}} = C_3^{\text{LT}}) \\ 0 & (C_2^{\text{LT}} = -C_3^{\text{LT}}) \end{cases} \quad (7.1-6)$$

の 2 軌道しか取りえないといえる。したがって、 φ_2^{LT} は

$$\varphi_2^{\text{LT}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{6}}(2|yz\rangle - |zx\rangle - |xy\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|zx\rangle - |xy\rangle) \end{cases} \quad (7.1-7)$$

のどちらかである。この 2 軌道それぞれの場合において、実空間に電子密度を描き、実験結果と比較する (図 7.1-4)。その結果、 $C_1^{\text{LT}} = 0$ の場合は似た形状を持つ。この結果は、V が軌道秩序していることを示す。

最後に、この軌道状態の妥当性を考える。これまでの議論はあくまでも結晶構造から得られる情報、いわゆる電子相関のみを考慮したものである。しかし、最低温 tetragonal への相転移は純粋な構造相転移だけではなく、スピン構造が変わる磁気相転移もある。中性子粉末回折実験から、V サイトのスピン構造はパイロクロア格子における 2-in 2-out 構造であるといわれている[33] (図 3.1-3)。スピンが大きく傾くため、磁気的な効果も効いていると考えるべきである。このことを念頭に置くと、シミュレーションと実験結果には差があるように見える。

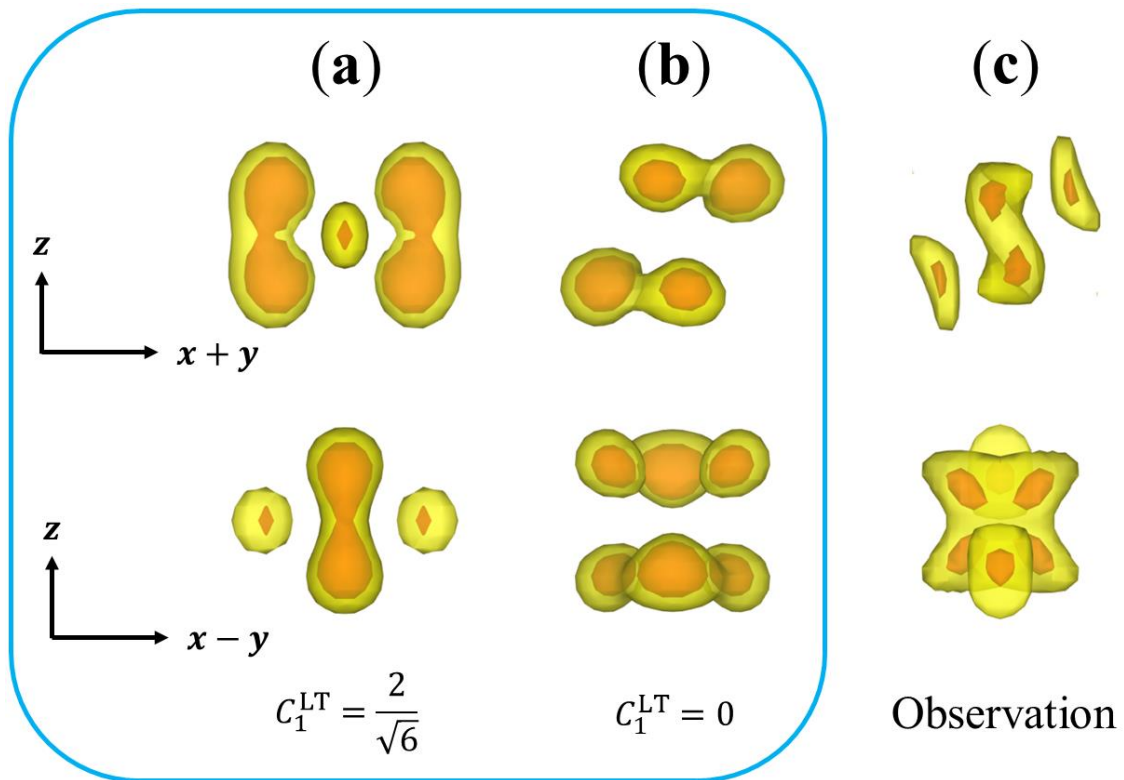


図 7.1-4 価電子密度分布のシミュレーション。(a) $c_1^{LT} = 2/\sqrt{6}$ の場合。(b) $c_1^{LT} = 0$ の場合。(c) CDFS 法で得られた価電子密度分布。黄色部分が $3.7 e/\text{\AA}^3$ 以上、赤色部分が $4.7 e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。

7.2 第一原理計算との比較

私が入り扱っているモデルに磁気的な効果を取り入れることは単純ではないため、理論計算を行った。計算は理研 CEMS の野村悠祐氏に行っていた。結晶構造は今回の解析結果を用いた。単純に LDA 法で計算すると、金属になってしまうため、オンサイトクーロン $U = 5 \text{ eV}$ を用いた LDA+U 法で計算した。さらに、磁気構造として、2-in 2-out 構造を含めて計算した。

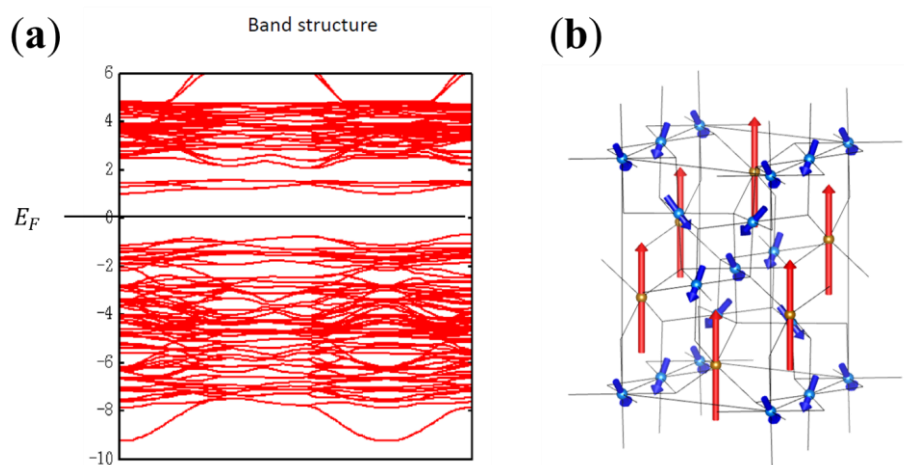


図 7.2-1 (a)最低温 tetragonal 相におけるバンド構造。(b)計算で得られた磁気構造。

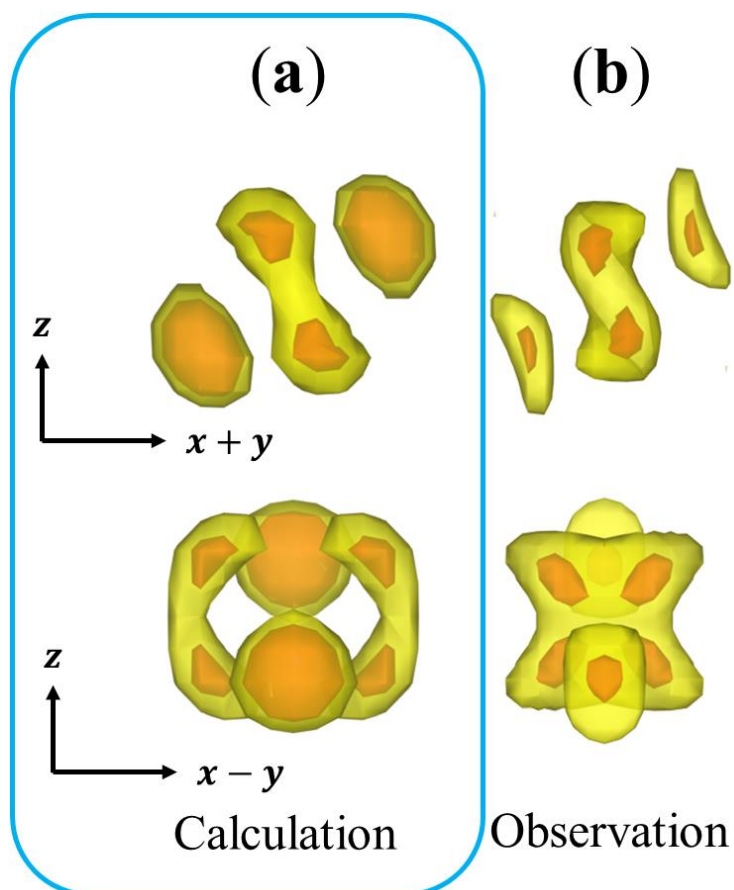


図 7.2-2 (a)第一原理計算で得られる V の価電子密度分布。(b)CDFS 法で得られた価電子密度分布。黄色部分が $3.7 e/\text{\AA}^3$ 以上、赤色部分が $4.7 e/\text{\AA}^3$ 以上の等電子密度面を表示している。

図 7.2-1 (a)に計算で得られたバンド構造を示す。フェルミエネルギーにギャップがあり、絶縁化している。また、この時のスピン構造は図 7.2-1 (b)のとおりであり、V のスピンが 2-in 2-out 構造である。このバンド構造をワニエ関数で再現し、価電子密度を実空間に描画すると、図 7.2-2 に示す V サイトの価電子密度が得られる。CDFS 法で得られた価電子密度とよく似た異方性の価電子密度が得られた。

この時の、各軌道の状態密度を見る (図 7.2-3)。電子軌道の波動関数をそれぞれ、

$$\begin{cases} \varphi_1^{\text{LT}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(|yz\rangle + |zx\rangle + |xy\rangle) \\ \varphi_2^{\text{LT}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|zx\rangle - |xy\rangle) \\ \varphi_3^{\text{LT}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2|yz\rangle - |zx\rangle - |xy\rangle) \end{cases} \quad (7.2-1)$$

としており、赤線が φ_1^{LT} 、緑線が φ_2^{LT} 、青線が φ_3^{LT} である。結晶内において、Fe のスピンを **up** と定義しているため、V は **down** スピンが支配的となることに注意が必要である。まず注目すべきは赤線であり、大きな状態密度を持っている。これは、 φ_1^{LT} が選ばれていることを意味している。次に注目すべきは、青線と緑線である。両方とも似た量の状態密度を持っている。前節の解析結果が正しい場合、青線は状態密度を持たない。しかし、磁気の効果を含めた形で計算した結果は、 φ_3^{LT} も電子が占有することを示している。各軌道の占有率は、 φ_1^{LT} が 1.04、 φ_2^{LT} が 0.69、 φ_3^{LT} が 0.51 であった。これは

$$\rho_v(\mathbf{r}) = 1.04|\varphi_1^{\text{LT}}|^2 + 0.69|\varphi_2^{\text{LT}}|^2 + 0.51|\varphi_3^{\text{LT}}|^2 \quad (7.2-2)$$

を意味する。これまでの理解では、1.04 電子が φ_1^{LT} を、0.69 電子が φ_2^{LT} を、0.51 電子が φ_3^{LT} を占有すると解釈できる。しかし、磁気の効果が入った場合はこのようには解釈しない。これは、 φ_1^{LT} と $r_2\varphi_2^{\text{LT}} + ir_3\varphi_3^{\text{LT}}$ の 2 軌道が占有されている状態である。 $r_2 = \sqrt{0.69}$ 、 $r_3 = \sqrt{0.51}$ である。この複素軌道こそ磁気転移を反映したものである。ちなみに、磁気の効果抜いた計算を行うと $|\varphi_1^{\text{LT}}|^2 + |\varphi_3^{\text{LT}}|^2$ が選ばれ、実験結果を再現しないことがわかっており、磁気の効果を取り入れるべきであるといえる。

Fe サイトの結果にも触れておくと、1 つのダウンスピンの状態密度は図 7.2-4 に示す通りであり、赤線が $|y^2 - z^2\rangle$ であり、青線が $|3x^2 - r^2\rangle$ である。CDFS 法の結果と同じ結果が得られた。

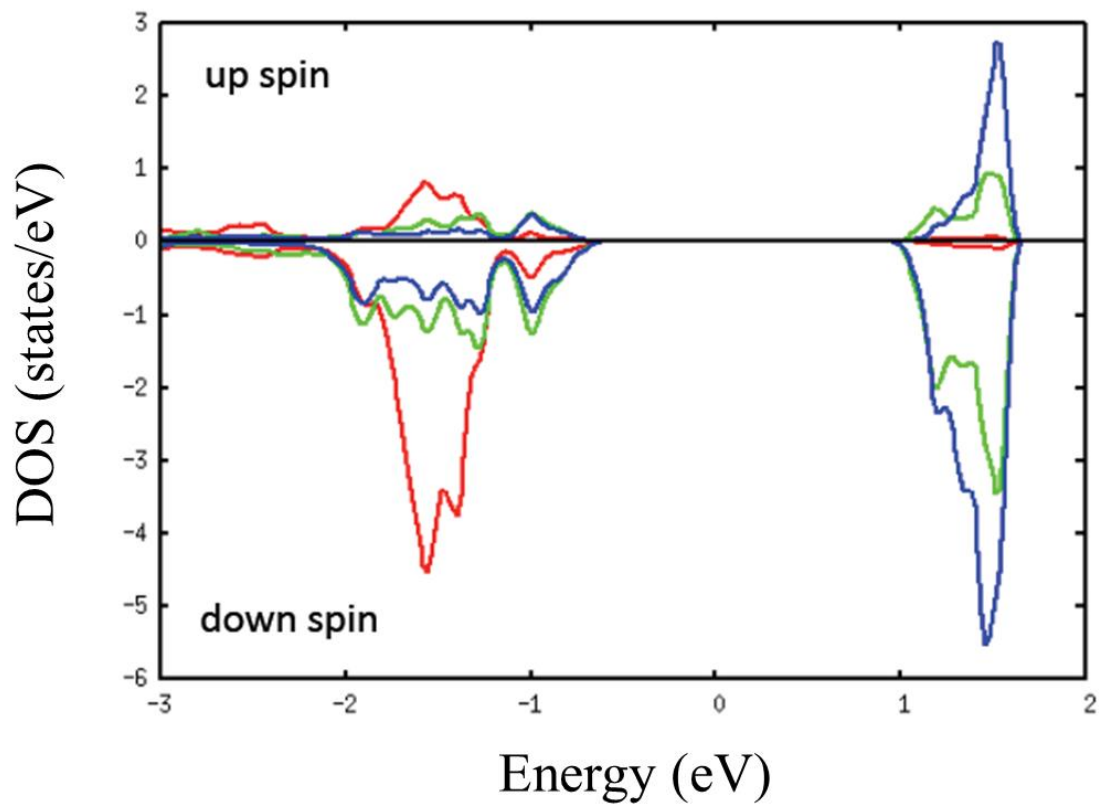


図 7.2-3 V サイトにおける状態密度。

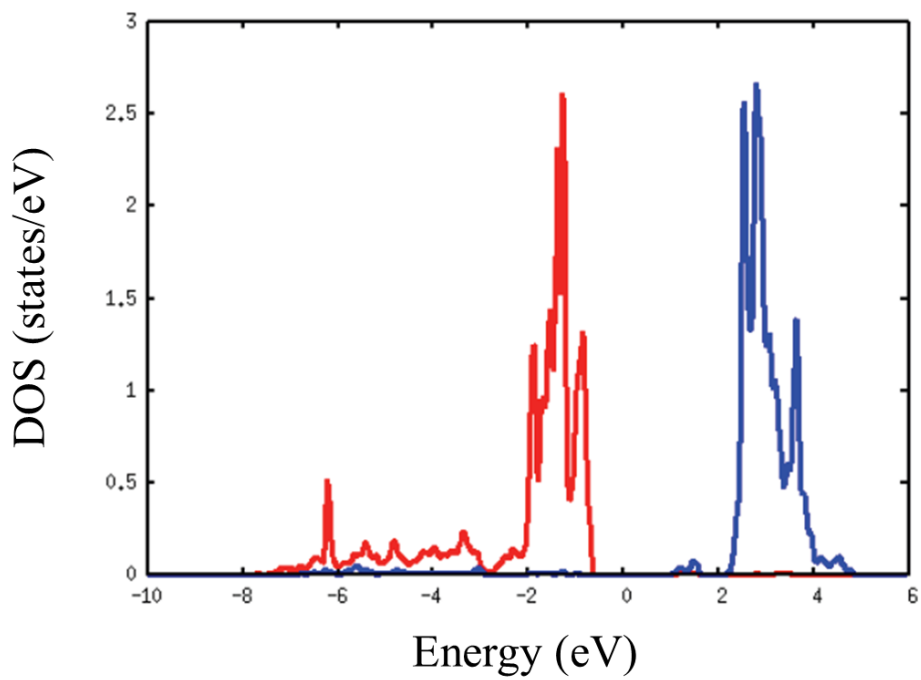


図 7.2-4 Fe サイトの 1 つのダウンスピンの状態密度。

第一原理計算と CDFS 法を組み合わせることで、V の軌道状態の解明に成功した。磁気秩序を伴う系では、理論計算とタイアップしたアプローチがよいといえる。

第8章 低温における非弾性散乱実験

最低温 tetragonal 相の解析結果より、最低温 tetragonal 相では Fe も V も軌道秩序していることが分かった。高温 tetragonal 相ではまだ V が軌道秩序していなかったことから、最低温 tetragonal 相に向かう過程で軌道秩序が起きると考えられる。一般的には最後の orthorhombic 相から最低温 tetragonal 相への相転移で V が軌道秩序すると予想されているが、orthorhombic 相にドメインが入っていることもあり、本当にどこで軌道秩序が起きたかは本研究の結果からはまだ断定できない。非弾性散乱実験では Fe の軌道秩序によるソフトニングがはっきりと観測されたため、最低温 tetragonal 相まで非弾性散乱実験を行うことで、V の軌道秩序がどこで起こるか確認した。

本系において、空間群の変化は $Fd\bar{3}m \rightarrow I4_1/amd \rightarrow Fddd \rightarrow I4_1/amd$ である。この空間群の変化は、 FeO_4 四面体の E モードの変形だけで関連づけることができる。 E モードの変形は、 Q_2 歪みと Q_3 歪みがある (図 8-1)。四面体のまま考えるとわかりづらいため、配位子の中間に疑似的に配位子を定義し、6 配位としてとらえる。こうすることで Q モード解析[25]に従い、行列を用いて

$$Q_2 = q_2 \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8-1)$$

$$Q_3 = q_3 \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} \quad (8-2)$$

と表現でき、数式的に考えられる。 q_2, q_3 は歪みの変位量である。簡単に言ってしまうと、 Q_2 歪みがあると、四面体は z 軸方向には変化せず、 y 軸方向につぶれると同時に x 軸方向に伸びる。これは orthorhombic 的な変形である。 Q_3 歪みは、四面体は z 軸方向に伸び、 x, y 軸方向につぶれる。これは tetragonal 的な変形である。それぞれの変形を 2 軸にとり平面図を考えるとする。原点は変形していないことを示すため、 FeO_4 は正四面体であり空間群は $Fd\bar{3}m$ である。ここに正の Q_3 歪みを加えると、四面体が z 軸方向に伸び、 FeV_2O_4 は c 軸方向に伸びるため、tetragonal となる。この時の空間群は $I4_1/amd$ である。負の Q_3 歪みの場合も同じである。正負の違いはそのまま格子定数に反映されるため、 Q_3 軸上では

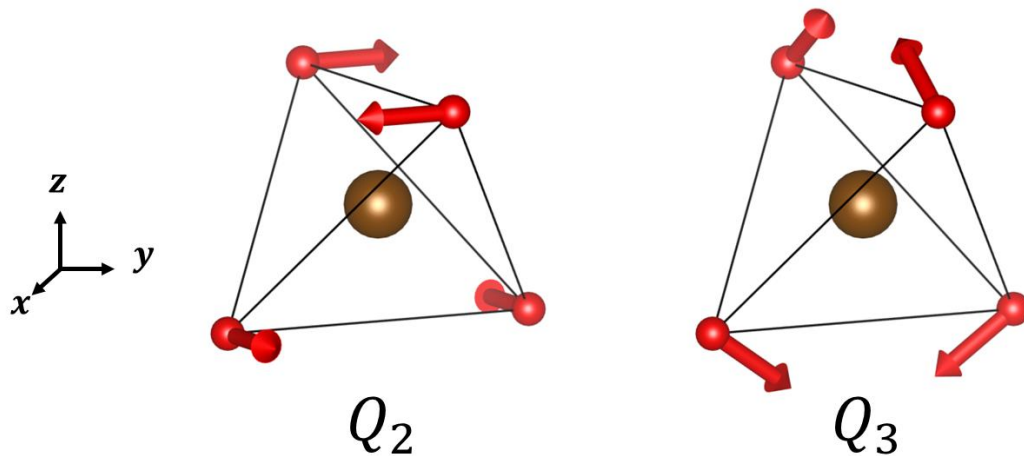


図 8-1 四面体における Q_2 歪みと Q_3 歪み。

c 軸長が元の長さと異なる $I4_1/amd$ である。次に Q_2 モードが加わる場合を考える。 Q_2 モードの変形は2軸方向の長さを変えるため、**orthorhombic**となる。この時の空間群は***Fddd***である。こう考えると、 FeV_2O_4 の空間群の変化はすべて FeO_4 四面体の変形で説明がつく。ただし、もう少し踏み込む必要がある。今の説明であれば、 Q_3 軸上以外は Q_2 歪みが必ず入るため空間群が***Fddd***となる。しかし、例外がある。それは Q_3 軸から 120° 変化した場合である。この場合

$$Q_2 \sin 120^\circ + Q_3 \cos 120^\circ = \begin{pmatrix} \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} \quad (8-3)$$

である。これは、 x 軸方向に伸びる Q_3 モードの変位を示す行列である。同様に -120° 変化した場合には、 y 軸方向に伸びる Q_3 モードの変位を示す行列となる。それぞれの変位の方向は、正方向の変形である。これらは、軸方向の変わった**tetragonal**変形である。つまり、図 8-2 のような空間群の関係が得られることがわかる。この平面内は FeO_4 の変形だけで議論が可能である。これは、 FeV_2O_4 の構造相転移は FeO_4 に注目することで議論可能であることを示す。この関係を利用すると、 FeO_4 の***E***モードのフォノンの温度変化を追えば、たとえ**V**の軌道秩序であっても、フォノンには異常がみられるはずである。

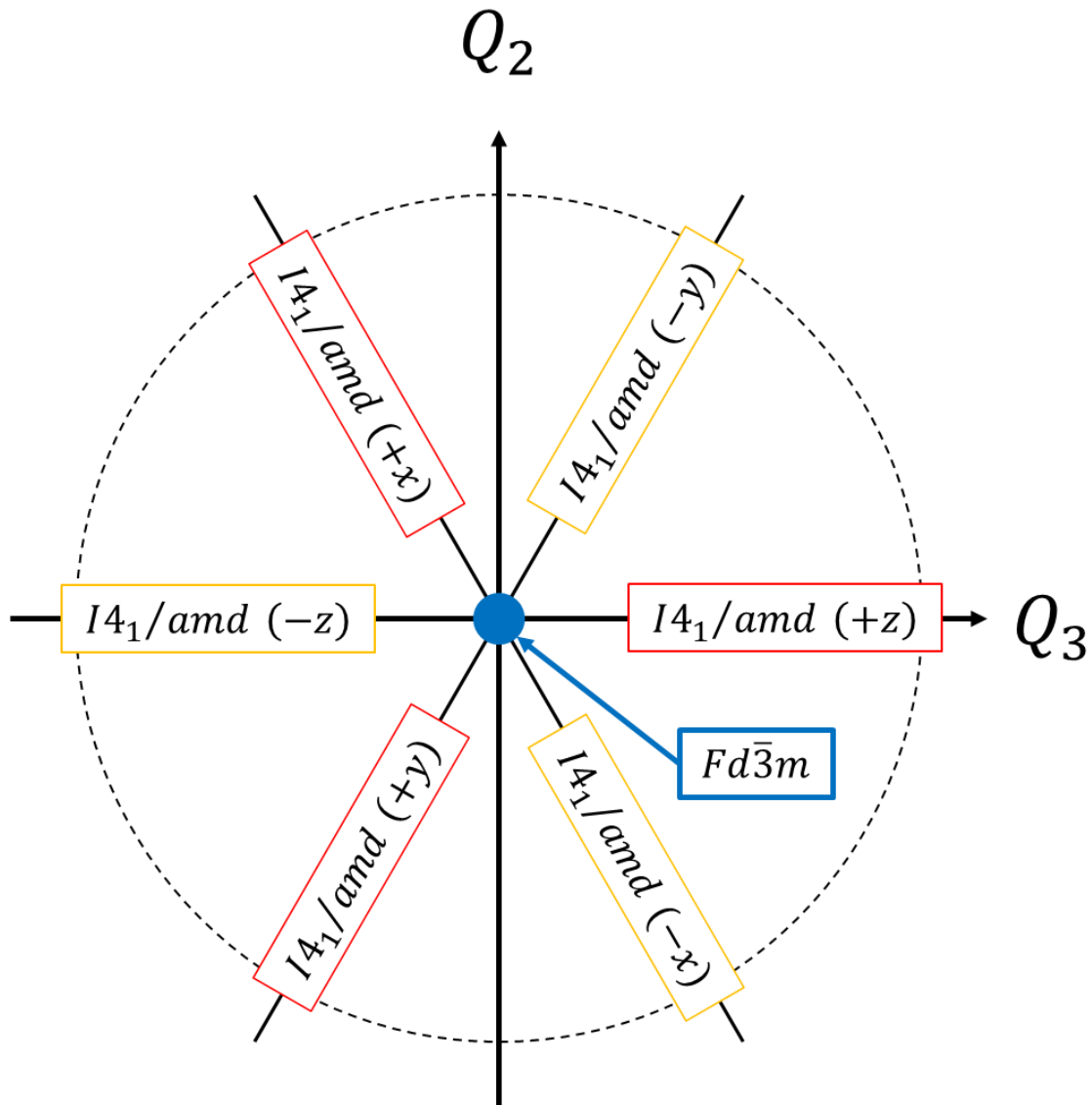


図 8-2 空間群ダイヤグラム。 $I4_1/amd$ の後ろのカッコ内は変形の方法を示す。特に表記のない任意の部分では空間群は $Fddd$ である。

実験は SPring-8 BL43LXU で行った。実験条件や試料は高温 cubic 相の測定と同じである。すでに cubic→高温 tetragonal で異常がみられている E_g TA モードの温度変化を測定した。

最も Γ 点に近い $Q = (7.9\ 8.1\ 0.0)$ での、フォノンピークのエネルギーの温度依存性を図 8-3 に示す。まず cubic→高温 tetragonal 転移で Fe の軌道秩序によるソフトニングがみられる。その後、高温 tetragonal→orthorhombic 転移では特徴的な変化を示さず、単調にハードニングするだけであった。そして最後の orthorhombic→最低温 tetragonal 転移でまた大きくソフトニングした。

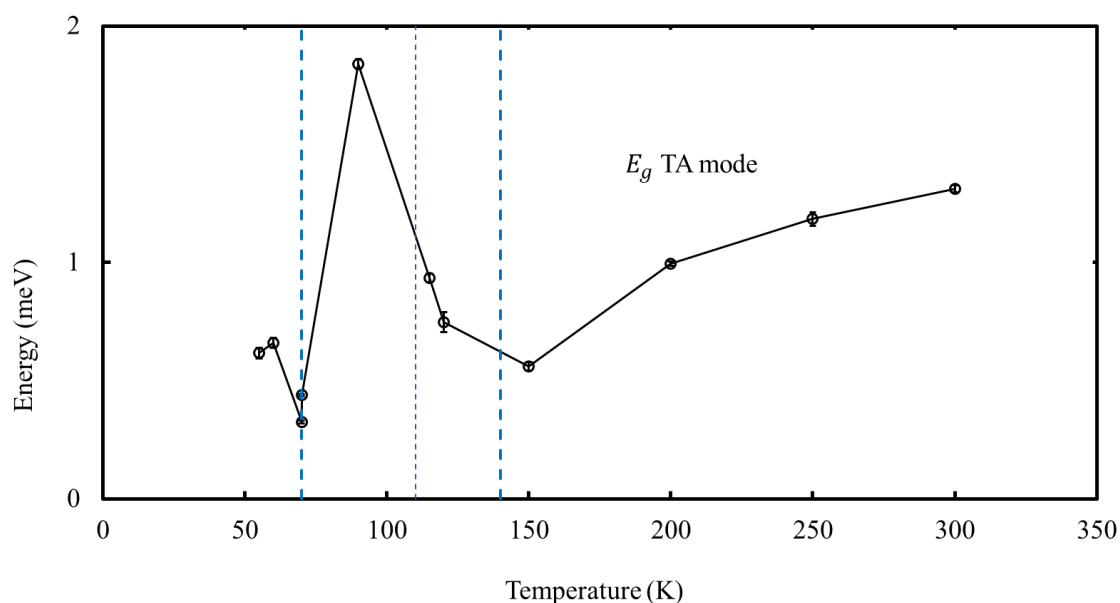


図 8-3 $Q = (7.9\ 8.1\ 0.0)$ でのフォノンピークエネルギーの温度依存性。青破線は軌道秩序が起こる相転移温度 (140 K、65 K)、紫破線は軌道秩序が起きない相転移温度 (110 K)。

これまでの解析結果を含めて、このふるまいを解釈する。まず、140 K の相転移を考える。CDFS 法の結果では、140 K 以上で Fe と V の軌道が揺らいでおり、140 K 以下で Fe の軌道揺らぎだけが止まることがわかっている。これとフォノンの対応を考えると、140 K 以上では FeO_4 も VO_6 も振動しており、140 K 以下で FeO_4 の振動が止まるといえる。しかし、ユニットセル内の構造を見ると、 FeO_4 と VO_6 は頂点の O を共有している (図 8-4)。つまり、 FeO_4 の振動が単独で停止し、 VO_6 が振動し続ける状態は実現しない。140 K 以下では、 VO_6 八面体の振動につられて FeO_4 も無理やり振動させられると考えるべきである。Fe の軌道が秩序化したことを考えると、 FeO_4 が振動すると少しエネルギーを損ずる。このエネルギー損が、140 K の相転移後のハードニングに対応すると考えられる。次に、110 K の相転移について考える。ここではハードニングが起きるだけであった。本系の 140 K の相転移は Fe サイトの磁気秩序であることが予想されており、構造に対して大きな影響を及ぼしていないと考えられる。また、V の軌道秩序も起きていないと考えられる。つまり、中間相では V がまだ軌道秩序していないと考えられる。最後に、最低温 tetragonal 相へのソフトニングについて考える。CDFS 法の結果より、最低温 tetragonal 相では Fe も V も軌道秩序しており、基底状態であることがわかっている。中間相で V が軌道秩序していないことから、このソフトニングはまさに V の軌道秩序に対応すると考えられる。また、この軌道秩序によって、それまで VO_6 の振動に

つられて無理やり振動させられていた FeO_4 も含めた、系全体が安定な状態へ向かうと考えられるため、このソフトニングは急激に起きたと考えられる。また、このことを念頭に置くと、最初の **cubic**→高温 **tetragonal** 転移は VO_6 が揺らいだ中途半端な状態へ向かうと考えられるため、だらだらとしたソフトニングになっていると考えられる。そう考えれば、300 K のフォノン分散にもソフトニングの兆候が見られていることも理解できる。

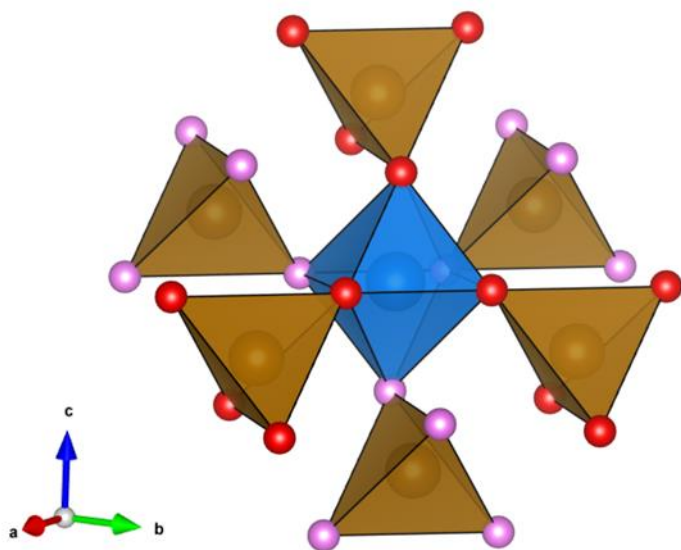


図 8-4 VO_6 と FeO_4 の頂点共有の様子。

第9章 総括

本研究では、逐次相転移を示す FeV_2O_4 を対象物質として、軌道自由度に注目し、研究した。

研究に先立ち、典型的な軌道秩序を示す YTiO_3 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、 YTiO_3 では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。この際に Ewald の方法を用いて結晶場を計算すれば、計算を早く収束させることができると分かった。

FeV_2O_4 の高温 cubic 相では、放射光 X 線を用いた CDFS 法で得られた価電子密度の異方性から、Fe と V はともに 2 重縮退上に 1 電子持つことが確認された。これは軌道自由度に対する一般的な理解と一致する結果である。しかし、この電子がどのような状態にあるのかはまともに考えられてこなかった。その状況に対して、本研究では放射光 X 線を用いた非弾性散乱実験を行うことで、この電子の振る舞いを調査した。その結果、この電子が持つ電子軌道が、時間・空間的に揺らいでいることが明らかとなった。これは、電子が様々な電子軌道を時間・空間的に揺らぎながら占有しているが、選択する電子軌道によらず、系全体のエネルギーが変わらないことを意味している。これは電子が占有する複数の電子軌道が同じエネルギーを持っているためであり、これはまさに軌道縮退の概念と一致する。つまり、軌道自由度とは、軌道縮退上に電子が存在し、その電子の占有する電子軌道が時間・空間的に揺らいでいる状態を指すといえる。ここまで説明されれば、当たり前の気がするが、ここまでの理解がなされていなかった。この最大の原因は縮退した電子軌道状態の直接観測が困難であったことにある。1.3 節では電子軌道の直接観測手法をいくつか紹介したが、いずれも基底状態の電子軌道しか観測していない。そのような状況に対して、本研究では CDFS 法を用いて軌道自由度を持つ電子軌道状態を直接観測し、軌道自由度の本質的理解にたどり着いた。この点で本研究の価値は高いと考える。また、CDFS 法は縮退した電子軌道まで含めて、直接観測ができる強力な手法であるといえる。しかし、CDFS 法単独では軌道の揺らぎまで観測できないため、非弾性散乱実験などを組み合わせる必要がある。

高温 cubic 相の状態が分かったため、140 K の相転移後の高温 tetragonal 相に対して CDFS 法を適用した。この相では、非メロヘドラルドメインが形成されるため、暫定的ではあるが非メロヘドラルドメインを含めた CDFS 法に取り組んだ。非メロヘドラルドメインのデータを疑似的にメロヘドラルドメインデータに加工し、メロヘドラル解析を利用して CDFS 法を行った。その結果、Fe サイトで観測される価電子密度の異方性が特徴的に変化していることから、相転移によって Fe の軌道秩序が起きていると確認された。また価電子密度の異方

性より、V の縮退は残ったままであると考えられる。次に orthorhombic 相に取り組むべきではあるが、非メロヘドラルドメインを含めた CDFS 法が未だ暫定的であるため、本研究ではこの相を見送った。

しかし、最低温の tetragonal 相では、偶然シングルドメインの X 線回折データを取得できたため、最低温 tetragonal 相で CDFS 法を行った。この結果、V サイトで観測される価電子密度の異方性が変化したことから、V の軌道縮退も解消されており、最低温 tetragonal 相が基底状態であると確認された。しかし、単純な電子相関のみでは V サイトの価電子密度の異方性を再現することはできなかった。これは最低温 tetragonal 相への相転移が単純な構造相転移だけではなく、磁気転移を伴うことに起因していると考えられる。磁気的な効果を取り入れたモデルの構築は簡単でないため、第一原理計算とタイアップした。その結果、磁気的な効果によって、複素軌道を選択し、軌道秩序が起きたことが確認された。YTiO₃ の場合[20]もそうであったが、第一原理計算とのタイアップも CDFS 法で得られた結果を理解するために強力である。

最後に相転移全体を見渡す形で、放射光 X 線を用いた非弾性散乱実験を行った。その結果、140 K と 65 K の相転移でソフトニングが確認され、それぞれ Fe の軌道秩序と V の軌道秩序で説明がつくと分かった。

FeV₂O₄ は電子軌道の情報を正しく追っていくことで、相転移を理解することができた。電子軌道から得られる情報は多いと思うが、電子軌道に対する一般的な理解はまだまだあいまいだと感じている。CDFS 法が十分確立されてきたからこそ、この手法を多くの系に適用し、電子軌道の理解が進んでいくことを望んでいる。その際、CDFS 法単独ではなく、第一原理計算や非弾性散乱実験などを組み合わせることで、理解が進むことを本研究では提案できたと考える。

参考文献

1. Y. Tokura, and N. Nagaosa, *Science*, **288**, 462–468 (2000).
2. K. I. Kugel', and D. I. Khomskii, *Sov. Phys. Usp.*, **25**, 231–256 (1982).
3. A. J. Millis, *Nature*, **392**, 147–150 (1998).
4. E. Dagotto, *Science*, **309**, 257–262 (2005).
5. A. Georges, L. de'Medici, and J. Mravlje, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **4**, 137–178 (2013).
6. A. Okazaki, Y. Suemune, T. Fuchikami, *J. Phys. Soc. Jpn.* **14**, 1823-1824 (1959).
7. J. E. Greedan, *J. Less-Common Met.* **111**, 335 (1985).
8. M. Mochizuki, and M. Imada, *New J. Phys.* **6**, 154 (2004).
9. J. Akimitsu, H. Ichikawa, N. Eguchi, T. Miyano, M. Nishi, and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3475-3478 (2001).
10. B. Keimer, D. Casa, A. Ivanov, J. W. Lynn, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 18 (1998).
11. Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931-3935 (1994).
12. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
13. Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1932 (1998).
14. T. Jin-no, Y. Shimizu, M. Ito, S. Niitaka, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **87**, 075135 (2013).
15. S. -H. Baek, N. J. Curro, K. -Y. Choi, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, H. D. Zhou, and C.R. Weibe, *Phys. Rev. B* **80**, 140406(R) (2009).
16. Y. Ito, and J. Akimitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **40**, 1333-1338 (1976).
17. M. Fabrizio, M. Altarelli, and M. Benfatto, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3400 (1998).
18. H. Nakao, Y. Wakabayashi, T. Kiyama, Y. Myrakami, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs, S. Ishihara, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **66**, 184419 (2002).
19. H. Yavas, M. Sundermann, K. Chen, A. Amorese, A. Severing, H. Gretarsson, M. W. Haverkort, and L. H. Tjeng, *Nat. Phys.*, **15**, 599 (2019).
20. S. Kitou, T. Manjo, N. Katayama, T. Shishidou, T. Arima, Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Nakamura, T. Yokoyama, K. Sugimoto, H. Sawa, *Phys. Rev. Research.*, **2**, 033503 (2020).
21. S. Kitou, Y. Hosogi, R. Kitaura, T. Naito, T. Nakamura, H. Sawa, *Crystals*, **10**, 998 (2020).

22. P. A. Doyle, and P. S. Turner, *Acta Cryst.* **A24**, 390-397 (1968).
23. V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr. -Cryst. Mater.*, **229**, 345–352 (2014).
24. S. Kitou, T. Fujii, T. Kawamoto, N. Katayama, S. Maki, E. Nishibori, K. Sugimoto, M. Tanaka, T. Nakamura, and H. sawa, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 065701 (2017).
25. K. Siratori, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**, 114720 (2010).
26. P. P. Ewald, *Ann. Phys.*, **369**, 253–287 (1921).
27. M. Ito, M. Tsuchiya, H. Tanaka, and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 2786-2789 (1999).
28. T. Mizokawa, and A. Fujimori, *Phys. Rev. B*, **54**, 5386 (1996).
29. H. Sawada, N. Hamada, and K. Terakura, *Physica B*, **237**, 46-47 (1997).
30. M. Mochizuki, and M. Imada, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167203 (2003).
31. S. H. Lee, H. Takagi, D. Louca, M. Matsuda, S. Ji, H. Ueda, Y. Ueda, T. Katsufuji, J. H. Chung, S. Park, S. W. Cheong, and C. Broholm, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**, 011004 (2010).
32. T. Katsufuji, T. Suzuki, H. Takei, M. Shingu, K. Kato, K. Osaka, M. Tanaka, H. Sagayama, and T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 053708 (2008).
33. G. J. MacDougall, V. O. Garlea, A. A. Aczel, H. D. Zhou, and E. Nagler, *Phys. Rev. B*, **86**, 060414(R) (2012).
34. Y. Nii, H. Sagayama, A. Aoyagi, R. Sakai, S. Maki, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, H. Ohsumi, and M. Takata, *Phys. Rev. B*, **86**, 125142 (2012).
35. A. Kismarahardja, J. S. Brooks, H. D Zhou, E. S. Choi, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B*, **87**, 054432 (2013).
36. S. Nakamura, and A. Fuwa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85**, 014702 (2016).
37. B. R. Myoung, S. J. Kim, J. T. Lim, T. Kouh, and C. S. Kim, *AIP Adv.*, **7**, 055828 (2017).
38. Q. Zhang, M. Ramazanoglu, S. Chi, Y. Liu, T. A. Lograsso, and D. Vaknin, *Phys. Rev. B*, **89**, 224416 (2014).
39. S. Kawaguchi, H. Ishibashi, and Y. Kubota, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 074601 (2014).
40. K. Matsuura, H. Sagayama, Y. Nii, N. D. Khanh, N. Abe, and T. Arima, *Phys. Rev. B*, **92**, 035133 (2015).
41. S. Kawaguchi, H. Ishibashi, S. Nishihara, S. Mori, J. Campo, F. Porcher, O. Fabelo, K. Sugimoto, J. Kim, K. Kato, M. Tanaka, H. Nakao, and Y. Kubota, *Phys. Rev. B*. **93**, 024108 (2016).
42. D. Dey, T. Maitra, and A. Taraphder, *Phys. Rev. B*, **93**, 195133 (2016).
43. M. J. Harris, S. T. Bramwell, T. Zeiske, D. F. McMorrow, and P. J. C. King, *J.*

- Magn. Magn. Matter*, **177-181**, 757-762 (1998).
44. S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, *Science*, **294**, 1495–1501 (2001).
 45. S. Ohtani, Y. Watanabe, M. Saito, N. Abe, K. Taniguchi, H. Sagayama, T. Arima, M. Watanabe, and Y. Noda, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 176003 (2010).
 46. H. Mamiya, M. Onoda, T. Furubayashi, J. Tang, and I. Nakatani, *J. Appl. Phys.* **81**, 5289 (1997).
 47. S. Niitaka, S. Lee, Y. Oshima, K. Kato, D. Hashizume, M. Takata, and H. Takagi, *J. Solid State Chem.* **215**, 184 - 188 (2014).
 48. Y. Ueda, N. Fujiwara, and H. Yasuoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 778 (1997).
 49. M. Reehuis, A. Krimmel, N. Büttgen, A. Loidl, and A. Prokofiev, *Eur. Phys. J. B* **35**, 311-316 (2003).
 50. N. Nishiguchi, and M. Onoda, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, L551-L557 (2002).
 51. M. Onoda and J. Hasegawa, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, L95 (2003).
 52. L. Wang, D. Sun, R. Wang, Y. Zhu, Z. Lu, R. Xiong, Y. Liu, and J. Shi, *J. Appl. Phys.* **119**, 093905 (2016).
 53. R. Plumier and M. Sougi, *Solid State Commn.* **64**, 53 (1987).
 54. T. Suzuki, M. Katsumura, T. Taniguchi, T. Arima, and T. Katsufuji, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 127203 (2007).
 55. V. O. Garlea, R. Jin, D. Mandrus, B. Roessli, Q. Huang, M. Miller, A. J. Schultz, and S. E. Nagler, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 066404 (2008).
 56. A. Kismarahardja, J. S. Brooks, A. Kiswandhi, K. Matsubayashi, R. Yamanaka, Y. Uwatoko, J. Whalen, T. Siegrist, and H. D. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* **106** 056602 (2011).
 57. H. Ishibashi, S. Shimono, K. Tomiyasu, S. Lee, S. Kawaguchi, H. Iwane, H. Nakao, S. Torii, T. Kamiyama, and Y. Kubota, *Phys. Rev. B*, **96**, 144424 (2017).
 58. K. Sugimoto, H. Ohsumi, S. Aoyagi, E. Nishibori, C. Moriyaoshi, Y. Kuroiwa, H. Sawa, and M. Tanaka, *AIP conf. Proc.* **1234**, 887 (2010).
 59. A. Q. R. Baron, arXiv:1504.01098.
 60. Agilent. CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England (2014).
 61. R. H. Blessing, *Crystallogr. Rev.* **1**, 3 (1987).
 62. X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius, F. Arnardi, L. Baguet, J. M. Beuken, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, N. Brouwer, F. Bruneval, G. Brunin, T. Cavignac, J. B. Charraud, W. Chen, M. Côté, S. Cottenier, J. Denier, G. Geneste, P. Ghosez, M. Giantomassi, Y. Gillet, O. Gingras, D. R. Hamann, G. Hautier, X. He, N. Helbig, N. Holzwarth, Y. Jia, F. Jollet, W. Lafargue-Dit-Hauret, K. Lejaeghere, M.

- A. L. Marques, A. Martin, C. Martins, H. P. C. Miranda, F. Naccarato, K. Persson, G. Petretto, V. Planes, Y. Pouillon, S. Prokhorenko, F. Ricci, G. M. Rignanese, A. H. Romero, M. M. Schmitt, M. Torrent, M. J. van Setten, B. V. Troeye, M. J. Verstraete, G. Zérah, and J. W. Zwanziger, *Comput. Phys. Commun.* **248**, 107042 (2020).
63. A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B*, **52**, R5467 (1995).
64. K. Wakiya, T. Onimaru, S. Tsutsui, T. Hasegawa, K. T. Matsumoto, N. Nagasawa, A. Q. R. Baron, N. Ogita, M. Udagawa, and T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **93**, 064105 (2016).
65. A. E. Load, and D. N. Beshers, *J. Appl. Phys.* **36**, 1620 (1965).
66. Y. Luan, *Ph.D. thesis*, University of Tennessee (2011).
67. A. M. Merritt, F. Weber, J. P. Castellan, Th. Wolf, D. Ishikawa, A. H. Said, A. Alatas, R. M. Fernandes, A. R. R. Baron, and D. Reznik, *Phys. Rev. Lett.*, **124**, 157001 (2020).

謝辞

研究室配属以来 6 年間にわたり、多くの方々のご指導・ご協力をいただきました。お世話になった皆様に深く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、熱心なご指導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。澤教授には学部生時代からの 6 年間で約 50 回にもものぼる放射光施設での実験機会を与えていただき感謝しております。解析用の実験だけでなく、装置の立ち上げや検証などを行う機会も与えていただき、得られた経験や知識・技術は今後の私の人生で必ず役に立つと思っております。また、学会での発表機会も与えていただき、資料作成や発表のテクニックをご教授いただきました。6 年間にわたり、私が成長できる機会を与えていただき、適切な指導をいただいたことに深く感謝いたします。

本研究のみならず、研究室に在籍した 6 年間で様々なご指導、ご助言をいただき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申し上げます。

本研究を始めるきっかけを作ってくださいました、白鳥紀一先生、東北大学金属材料研究所 新居陽一助教に感謝申し上げます。

FeV₂O₄ の試料を提供していただきました、東京大学大学院新領域創成科学研究科 有馬孝尚教授、早稲田大学先進理工学部 勝藤拓郎教授、帝京大学理工学部 中村真一准教授に感謝申し上げます。

放射光施設 SPring-8 での実験に関して様々なサポートをしていただいた、JASRI 杉本邦久博士、JASRI 中村唯我博士、理研 SPring-8 Alfred Q. R. Baron 博士、JASRI 石川大介博士に感謝申し上げます。

フォノンの第一原理計算を行っていただきました、広島大学大学院先進理工系科学研究科 長谷川巧准教授に感謝申し上げます。

最低温 tetragonal 相における第一原理計算を行っていただきました、理研 CEMS 野村悠祐博士、東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 有田亮太郎教授に感謝申し上げます。

また、本研究を行うにあたり、ご議論・ご助言をいただきました、理研 CEMS 鬼頭俊介博士、東北大学大学院理学研究科 那須譲治准教授、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 佐賀山基准教授、JASRI 福井宏之博士に感謝申し上げます。

今回の博士論文に関しましてご審査頂きました澤博教授、名古屋大学大学院工学研究科 張紹良教授、東北大学大学院理学研究科 若林裕助教授、名古屋大学大学院工学研究科 岡本佳比古准教授、片山尚幸准教授に深く感謝申し上げ

げます。

名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻澤研究室の皆様、並びに卒業された先輩方、6年間大変お世話になりました。皆様のおかげで楽しい日々を送ることができ、研究に励むことができました。感謝申し上げます。皆様の益々のご活躍を期待しております。

博士課程では、日本学生支援機構、名古屋大学ホシザキ奨学金、ウシオ財団、東海国立大学機構融合フロンティア次世代リサーチャー制度による経済的援助により、研究に打ち込むことができました。深く感謝申し上げます。

最後に、私の学生生活で仲良くしてくれた友人たち、岐阜から応援して下さった両親に深く感謝いたします。