

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13127 号
------	---------------

氏 名 鬼頭 俊介

論 文 題 目

コア差フーリエ合成法による電子軌道の直接観測
(Direct observation of electric orbital using core differential
Fourier synthesis method)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	澤 博
委員	名古屋大学	教授	齋藤 晃
委員	名古屋大学	教授	阿波賀 邦夫
委員	名古屋大学	准教授	片山 尚幸
委員	早稲田大学	教授	溝川 貴司

論文審査の結果の要旨

鬼頭俊介君提出の論文「コア差フーリエ合成法による電子軌道の直接観測」は、大型放射光施設SPRING-8の高品質・高分解能なX線を最大限に生かした、コア差フーリエ合成(CDFS)法という新たな電子密度解析手法を提案している。その結果、物性の異方性を支配する電子軌道の直接観測に成功し、これまでの手法では成しえなかった精度でその詳細な軌道の電子状態を明らかにした。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、序論として、本研究の背景である軌道自由度が織りなす多彩な物性と、その観測手段として代表的な従来の実験手法を紹介している。

第2章では、X線回折原理に立ち戻り、通常の逆フーリエ変換に基づく電子密度解析手法では、数学的なフーリエ合成の打ち切りの影響が避けられないことを指摘している。鬼頭君はこの問題を克服するためにCDFS(Core differential Fourier synthesis)法による電子密度解析を新たに提案した。CDFS法とは、原子の持つ電子を周辺の原子とほとんど相互作用しない内殻電子と結合や外場に応答する価電子とに分離して解析する手法である。この内殻電子と価電子の空間的な広がり差に起因するX線の散乱の違いに注目することで、フーリエ合成の打ち切りの影響を最小限に抑えられることを見出した。CDFS法の大きな特徴は、以下の3つである。(1)良質な単結晶試料と、近年高度化された放射光施設で得られる安定かつ短波長なX線源さえあれば、難しい実験や解析技術は必要としない。(2)主に内殻電子の寄与を抽出した正しい結晶構造を得られれば、モデル依存性がなく電子密度解析の際に解析者のバイアスがかからない。(3)対象が結晶であれば対象物質の示す物性は独立に全ての元素に適用することが原理的にできる。これらの特徴は、CDFS法が幅広い分野で活用される際に非常に重要な点である。また、CDFS法では得られたデータの不完全性が解析結果に直接的に反映されるため、解析者によって誤った解が導かれることを防げる。これらの点において、CDFS法の有用性が裏付けされている。

第3章では、モット絶縁体 $R\text{TiO}_3$ (R : 希土類元素) を例に挙げて、そのTi-3d軌道の直接観測結果を述べている。応用材料としても注目を集めているペロブスカイト型構造を有する $R\text{TiO}_3$ は、 GdFeO_3 型とヤーン・テラー型の2種類の複合的な歪みによって複雑な軌道状態が実現している。 $R\text{TiO}_3$ の一連の系では、その軌道状態が系の磁気的基底状態を支配すると考えられて、様々な実験や計算が行われてきた。鬼頭君はこの系のより正確な軌道状態を理解するために、基底状態において強磁性秩序を示す YTiO_3 と反強磁性秩序を示す SmTiO_3 について、放射光X線回折を用いたCDFS解析を行った。その結果、単純なTi-3d¹軌道状態(蝶々型の波動関数のみ)では説明できない価電子密度分布を観測した。このことは、局在した3d軌道モデルのみを考慮して議論が行われてきた過去の研究とは一線を画し、金属-配位子間に存在するはずの混成軌道を含めた系全体の電子状態の再考を余儀なくした。これを解釈するため、第一原理計算結果と比較しTi-O間に軌道混成が存在していることを示した。すなわち、CDFS解析の結果は、軌道混成と電子相関により局在する電子が、実空間においてどのように分布しているかを明確に示した。さらに、得られた価電子密度分布から YTiO_3 と SmTiO_3 におけるTiの軌道配列状態を比較すると、強磁性秩序が実現している YTiO_3 では軌道は反強的に整列しており、反強磁性秩序が実現している SmTiO_3 では軌道は強的に整列していることが分かった。この結果はまさに、Kugel-Khomskiiモデルの描像と一致する。

第4章では、擬1次元性分子性半導体 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ のCDFS解析結果について述べている。孤立分子や比較的単純な低分子結晶については、量子化学的な計算が物性の理解や分子の設計指針の構築などに非常に有効な手段として知られている。一方、近年巨大応答などの機能性材料としての観点から興味を持たれている分子性結晶については、電子相関などの多体問題が重要な役割を担うことから、精密な結晶構造と電子密度分布の情報とその物性を理解する上で不可欠である。そこで、フロンティア軌道を含む分子軌道の実験的な直接観測をCDFS法によって行った。対象として、分子性伝導体結晶 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ を取り上げた。この系は温度-圧力相図上で多彩な電子相が現れるが、特に、常圧下約67 K以下で実現する電荷秩序相について、電荷秩序相の結晶学的な直接証拠が中性子回折まで行ったが得られずに、“構造変化なき転移(structure-less transition)”として1970年代からのミステリーであった。鬼頭君は、 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ の電荷秩序相において精密構造解析及び、CDFS解析を行った結果、二量体内における僅かな電荷移動の決定に成功した。特筆すべきは、このCDFS解析に用いた結晶構造が、高角解析と呼ばれる内殻電子のみによって行う構造精密化の手法によって、電荷移動による結合長の差異からも示したことである。過去の解析では成しえなかった構造解析及び電子密度解析を行うことで、このわずかな電荷移動量の定量解析に成功した。この結果、価数の異なるTMTTF分子が ab 面内で自己集積的に離れて配列するウィグナー結晶状態を形成していることが、結晶構造だけでなく電子密度レベルでも初めて明らかになった。

第5章では、このCDFS法の有用性を改めて整理して今後の展開を述べ、第6章で本研究の総括を与えている。

以上のように本論文では、放射光X線を用いた新たな電子密度解析手法を提案し、物質中の軌道状態を非常に高い精度で明らかにしている。これらの評価方法並びに得られた結果は、物性物理学のブレークスルーになるだけでなく、応用材料の設計・開発を実現するためにも重要であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である鬼頭俊介君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。