

主論文の要約

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**)

氏名 鬼頭 俊介

論文内容の要約

1. 序論

現代の科学技術社会における機能性物質や新規材料の開発・製品化には、その物質の性質(物性)を正しく理解することが不可欠であり、基礎固体物理学の観点が非常に重要な役割を担っている。物性は原子が有する“電子の自由度”と“その空間配列(結晶構造)”によって支配されている。電子は「電荷」「軌道」「スピン」の3つの自由度を持ち、これらが複雑に絡み合うことで高温超伝導や電気磁気効果などのエキゾチックな物性が実現する。特に最近注目されている交差相関では電氣的及び磁氣的な性質の交差する応答がエネルギー散逸を抑えることから、次世代のデバイス開発の雄として精力的に研究されている。これらの物性の異方性を支配する自由度が「軌道の自由度」である。軌道とは電子の量子力学的な空間分布であり、いわば「形の最小単位」と捉えることが出来る。電子が持つ3つの自由度の中でも「電荷」、「スピン」は外場に対する応答が大きいため、その性質を測定することは比較的容易である。一方で、「軌道」の情報を抽出する手法は電子スピン共鳴や共鳴 X 線散乱などいくつかあるが、得られる空間・運動量情報は非常に限定的である。物質の軌道状態を直接的に観測可能となれば、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・開発への貢献も期待できる。

この手法として、筆者らは超精密 X 線回折実験に注目した。X 線回折とは結晶中の電子の散乱現象を用いており、一般には実験室系の X 線装置を用いて物質同定に必要な“結晶構造”が決定できる。一方で、原理的には X 線回折で得られる回折データを逆フーリエ変換することで電子密度分布を得ることができるが、実験的な精度や解析におけ

る数学的な限界から、物質の軌道状態の情報を直接抽出することは困難であった。そこで、本研究では世界に誇る大型放射光施設 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)法による電子密度解析を新たに提案する。

2. 放射光 X 線回折を用いた電子密度解析

X 線回折実験で得られる回折強度の情報は結晶中の原子が有する全電子密度のフーリエ変換に対応する。従って、原理的には実験で得られた回折強度を逆フーリエ変換することで電子密度分布を再構築することが可能である。しかし、実際にこの方法で電子密度分布を計算すると、数学的に“無限”のフーリエ係数を要求しているのに対して、実験的には“有限”の回折反射強度しか観測できないことに起因して、フーリエ合成の打ち切りの影響が顕著に現れる。この結果、得られた電子密度分布にはノイズ(偽の波)が大きく現れてしまい本質的な情報は抽出できない。

筆者らはこの問題を克服するために CDFS 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が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 法の特徴は以下の通りである。

- (1) 良質な単結晶試料と、近年の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) モデル依存性がないため、正しい結晶構造さえ得られれば電子密度解析の際に解析者のバイアスがかからない。
- (3) 原理的に結晶であれば対象物質の示す物性とは独立に全ての元素に適用することができる。

実際、放射光 X 線回折実験と CDFS 法を組み合わせることで、いくつかの物質についてその電子軌道状態の直接観測に成功した。

3. Ti-3d 軌道状態の直接決定

モット絶縁体 $RTiO_3$ ($R = Y, Tb, Sm, Nd, Gd, \text{etc.}$) はペロブスカイト構造を有する遷移金属酸化物である。ここで R は希土類元素である。形式価数は、 R が $3+$ 、 O が $2-$ と仮定すると、 Ti は $3+$ となる。 TiO_6 八面体内では、 $Ti^{3+}3d^1$ の電子配置をとり、この系の軌道状態は 3 つの t_{2g} 軌道に 1 つの電子がどのように占有するかによって特徴づけることができる。 $RTiO_3$ 系は R によらず室温から軌道秩序・整列が実現しており、その変化は R のイオン半径の変化に伴う $GdFeO_3$ 型とヤーン・テラー型の 2 種類の複合的な歪みの変化によって理解される。これは Ti^{3+} 周りの結晶場の変化に対応する。 R のイオン半径が小さくなるにつれて、 $Ti-O-Ti$ 角が小さくなり、基底状態が反強磁性相から強磁性相へと変化する。この基底状態における磁気秩序相の変化と関係するのが、Kugel-

Khomskii coupling より予想される $Ti^{3+}-3d^1$ の軌道状態であるとされ、様々な実験や計算が行われてきた。一方で、このように金属イオン周りの配位子の配置によって d 軌道の分裂状態を説明する結晶場理論は物理的モデルとしては不完全である。実際は、金属—配位子間には程度の差はあれ“結合”が存在しており、軌道間に混成が生じる。これらを考慮した分子軌道理論や配位子場理論が化学分野、特に、金属錯体分野では常識として知られている。しかし、 $RTiO_3$ 系ではこれまで局在した $3d$ 軌道モデルのみを考慮して議論が行われており、また、 $RTiO_3$ 系に限らず配位子との混成軌道まで含めてその全体の軌道状態の観測に成功した例はない。

筆者ら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 $Ti-3d^1$ 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。CDFS 解析より得られた結果について第一原理計算結果と比較することで、 $Ti-O$ 間に軌道混成が存在していることを示した。この結果は配位子場理論と矛盾しない。CDFS 解析の結果は、軌道混成によって生じた分子軌道に占有された電子が、実空間においてどのように分布しているかを明確に示すことに成功した。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 モデルの描像を実空間的によく表している。

4. $(TMTTF)_2PF_6$ における分子軌道分布の観測

2つ以上の原子が結合を形成しているものを分子と言い、その際、分子は原子軌道とは異なる新たな分子軌道を再構築する。分子軌道は、原子軌道の線形結合(LCAO)という近似によって説明され、原子軌道と同様に、シュレーディンガー方程式を分子軌道として構築することでその軌道状態を記述できる。分子軌道の中でも、物性に直接関与する軌道をフロンティア軌道と呼び、ノーベル化学賞を受賞された福井謙一先生はこのフロンティア軌道を量子化学計算によって予想できることを証明した。このフロンティア軌道理論は極めて有効な手段であり、孤立分子や比較的単純な低分子結晶については、量子化学的な観点より物性の理解や分子の設計指針の構築などが可能となった。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がその物性を理解する上で不可欠である。これは、分子性結晶では構成原子数が多く結晶構造を記述するための独立なパラメータ数が膨大となり、系全体のフロンティア軌道を計算で求めることが困難であるからである。我々はフロンティア軌道を含む分子軌道の実験的な直接観測手法として、CDFS 法による電子密度解析を行った。

対象物質としては、その電子状態や構造が多角的に調べられている擬 1 次元性分子性

結晶(TMTTF)₂PF₆に注目した。Xは-1価の閉殻アニオン分子であり、結晶中では安定で伝導などには寄与しない。従って、多くの分子性結晶と同様にドナー分子である TMTTF 分子は形式価数+0.5価となり、TMTTF 分子は二量化することで+1価の電荷をもつダイマー(二量体)を形成する。この物質の最初の報告は 1978 年で、常圧において温度降下と共に、金属相、モット絶縁体相、電荷秩序相、スピン・パイエルズ相と多段階に相転移する。金属相、モット絶縁体相の空間群はP $\bar{1}$ であり、二量体の重心位置に対称心が存在するため、ユニットセル内の2つの TMTTF 分子は結晶学的に等価である。一方で、電荷秩序相では誘電率測定、核磁気共鳴測定、電子スピン共鳴測定などから、対称心の消失を伴って TMTTF 二量体内で電荷移動が示唆されており、空間群はP1となることが予想される。しかし、中性子回折実験などの様々な実験が為されたにも関わらず、実空間における電荷秩序相の直接証拠を捉えることができなかったため、“構造変化なき転移 (structure-less transition)”とも呼ばれ 40 年来の未解決問題であった。筆者らは (TMTTF)₂PF₆の電荷秩序相において CDFS 解析を行った結果、二量体内における僅かな電荷移動($\delta_{CO} = 0.20e$)の決定に成功した。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。

5. まとめ

CDFS法を用いた物質の軌道状態に関する研究へのアプローチはまだ初期段階であり、今後この手法を用いた研究例が増加し、多角的な検証が行われることでその真価が問われる。これまでは直接的に見ることが出来るプローブがなかったために、実験的な観点からは積極的な議論が困難であった軌道自由度に関する物理学が発展するための1つの手段として、このCDFS法が広く活用されることを望んでいる。