

放射光 X 線散乱測定による強相関電子系物質の軌道自由度の解明

Elucidation of orbital degrees of freedom in strongly correlated electron materials by synchrotron X-ray scattering measurements.

(日本物理学会推薦)

代表研究者 名古屋大学 澤 博 Nagoya University Hiroshi SAWA

The physical properties of condensed matter crystals are governed by the “orbital” states of the valence electrons of the constituent atoms. The electron orbitals can be regarded as the smallest units that determine the anisotropy of the physical properties. We have proposed a core differential Fourier synthesis (CDFS) method that can visualize the distribution state of the valence electrons, which is a quantum mechanical basic information that has been extremely difficult to observe directly, as a real-space three-dimensional image information. In the history of X-ray diffraction for more than a hundred years, it is possible to obtain the precise electron density information by changing the viewpoint like Columbus’ egg. This method requires high-energy and high-quality synchrotron X-rays from SPring-8, but does not require special measurement techniques. Valence electron information can be extracted by subtracting the Fourier coefficient component of the spherically localized core-shell electrons from the experimental crystal structure factor based on the measured diffraction intensities, which in principle can be applied to all elements. In this project, we have elucidated various electronic states due to orbital degrees of freedom in several strongly correlated electron systems, including spinel-type vanadium oxides.

研究目的

凝縮体の物性は、構成原子の価電子の“軌道”状態に支配される。物性を決定する最小単位が電子軌道ともいえる。このために、X線回折の百年以上の歴史の中で、物質中の原子の精密な電子密度分布の観測は悲願の一つであった。我々はこの量子力学的な基本情報である軌道電子の実空間分布状態を三次元情報化できるコア差フーリエ合成(core differential Fourier synthesis; CDFS)法を提案した[1]。この手法には高エネルギーで高品質の放射光 X 線が必要ではあるが、特殊な測定技術を必要としない。測定回折強度を基にした実験結晶構造因子から、結晶場の影響を受けない球状で局在した内殻電子のフーリエ係数成分を差し引くことで価電子情報を抽出するため、原理的にはすべての元素に適用可能である。本申請の目的は、今まで様々な手法で提案されてきた電子

軌道の観測を凌駕する、縮退軌道状態を含む強相関電子系の軌道自由度の直接観測を標準測定とすることを最終的に目指す。

研究経過

構造物性研究とは、主として結晶学的な情報をもとにした物性の理解を目的とする研究分野である。長い間、結晶構造を基本情報としたバンド計算、第一原理計算によってその電子状態は議論されてきた。ところが、強相関系に代表される多体電子状態や、基底状態ではない平衡状態を精密に計算することは困難である。特に、強相関電子系では構成元素の持つ電荷・スピン・軌道の自由度とその配置状態、多体相関を明らかにする必要がある。すなわち、物性に寄与する価電子密度の情報が必要となる。価電子

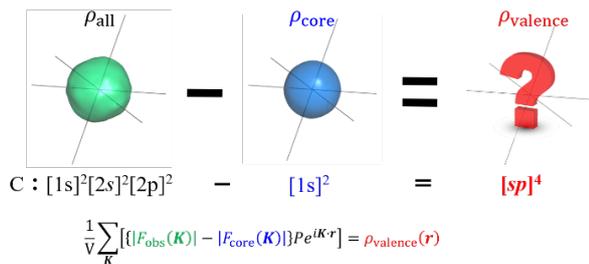


図 1. 炭素の場合の CDFS 法の原理図と計算式

とは、単純化すれば各原子の持つ最外殻電子である。つまり、各原子の全電子情報から周囲の原子からの影響(結晶場)を受けない内殻電子の情報を差し引けば、価電子密度分布を得ることができることになる(図 1)。しかし、この手法はユニットセル中の全電子密度分布を要求するが、実際にはフーリエ変換の打ち切りという呪縛によって回折実験だけでは電子密度分布が得られないことは古くから知られていた。このような困難の中で、価電子密度分布の観測は可能であろうか？

図 2 に炭素の原子散乱因子 f_{carbon} を示す。全電子、内殻電子、価電子の寄与をそれぞれ黒色、青色、橙色で示す。通常の結晶構造因子の計算には孤立原子として球対称を仮定した全電子の原子散乱因子を用いる。この原子散乱因子は、主に $\sin\theta/\lambda < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の低角領域に値を持つ価電子と、高角領域で原子全体の散乱因子とほぼ重なる内殻電子との和となっている。この振る舞いは、原子の持つ電子の空間分布を反映しており、実空間で狭い領域に存在する内殻電子は逆格子空間で広い係数を有する。単結晶 X 線回折実験の場合、回折データが測定可能な範囲は $\sin\theta/\lambda < 2 \text{ \AA}^{-1}$ 程度であり、範囲外の情報は得られない。しかし、この $\sin\theta/\lambda$ の領域によって価電子と内殻電子の寄与が異なることは注目すべき点である。

コア差フーリエ合成法を用いた電子密度解析

ここで、我々は物質の軌道状態の観測を目指して開発したコア差フーリエ合成(core differential Fourier synthesis; CDFS)法による電子密度解析手法を説明しよう[2]。改めて図 2 を見ると、価電子の情報をほとんど含まない $\sin\theta/\lambda > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の高角領域の回折データを用いて精密化すれば、原子配置に特化した構造モデル $F_{\text{cal}}(\mathbf{K})$ を十分信頼できる精度で決定可能であることに気がつく。この精密化手法は高角解析として知られているが、価電子寄与を殆ど無視し得る d 値の反射強度を観測可能な短波長で高強度な X 線を用いて測定する必要がある。このため、実験室系の X 線装置で測定した場合には威力を発揮できない。

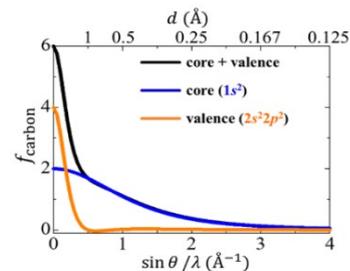


図 2. 炭素の原子散乱因子

我々は、放射光 X 線を用いて高角領域まで十分な統計精度を有する回折データを得られる。この高精度な測定データを用いて、実験的に得られる全電子の情報をもつ $|F_{\text{obs}}(\mathbf{K})|$ から、構成原子の内殻電子の寄与を差し引く。この差分をとったデータを逆フーリエ変換することで、価電子密度の情報を効率よく抽出する。これにより、残った f_j^{valence} (図 1 の細線) は $\sin\theta/\lambda > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ で有限の値をほとんど持たないため、(1)式の計算で得られる価電子密度 $\rho_v(\mathbf{r})$ には打ち切りの影響は最小限となる。

この手法を用いた軌道状態の観測の成果は、無機系・有機系についていくつか報告した[4, 5]。軌道秩序と磁性との関連は昔から注目度が高く、偏極中性子散乱、放射光共鳴 X 線散乱など直接観測の実験報告が複数ある。この CDFS 法で得られた軌道状態がこれらの過去の報告と定性的に同じであるだけでなく、定量的にも高い精度を持つことを検証した。一方で、自由度を維持している状態、すなわち縮退軌道の電子密度分布については殆ど実験観測の報告はなく、縮退軌道の電子密度分布が異方性を持っていることはあまり積極的に議論されることはない。そこで、本質的な電子状態の観測が可能かどうかを判定するため、第一原理計算が難しい縮退軌道の電子状態の観測に挑戦した。

遷移金属の縮退した 3d 軌道の 2 電子占有状態

ここで取り上げるスピネル型酸化物 FeV_2O_4 では FeO_4 四面体と VO_6 八面体が三次元的なネットワークを形成している(図 3(a))。高温相の晶系は cubic、空間群は $Fd\bar{3}m$ (No.227)であり、対称性が非常に高い。形式価数は Fe が 2+, V が 3+であり、それぞれ 6 個、2 個の 3d 電子を持つ(図 3(b))。閉殻になっていない電子配置にも関わらず、この系は Mott 絶縁体であり電荷の自由度は失っているが、縮退軌道が生じている部分占有の電子配置の場合、軌道自由度が残存する。強い電子相関と構造由来の幾何学的フラストレーションが存在するため、スピン・軌道・格子の自由度が複雑に絡み合い、降温過程において三回の構

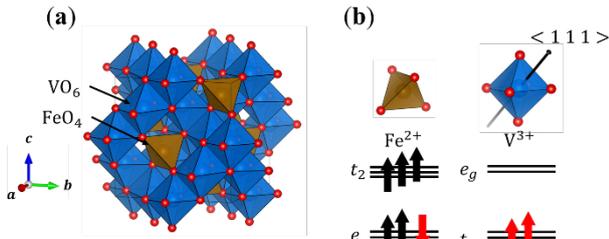


図3. (a) FeV₂O₄の結晶構造と (b) FeとVの結晶場による3d軌道の分裂と電子占有.

造・磁気相転移を示す[3-7].

高温(140K以上)のcubic相においては、対称性からFeとVの2サイトにスピと軌道の自由度を有しており(図3(b)),これらが協奏することで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関わらず、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.独立な自由度が多数共存していることから、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.

cubic相では、3回軸の<111>方向が量子化軸となるため、t_{2g}の3軌道の中で1軌道の波動関数だけは一意に決めることができ、

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

となる(図4(a)).一方、残りの二重縮退した軌道は、 φ_1 を含めた3つの軌道がお互いの直交条件しか課されないため一意には決まらない.この二重縮退と1軌道のエネルギー準位は、どちらが安定化するか計算方法の違いによって対照的な結果が得られる.図4(b)にはQモード解析の場合と点電荷モデルによるEwaldの方法による結晶場分裂の様子を比較した.これは、VO₆八面体の体積を一定にする<111>軸周りのD_{3d}歪みが、正三角形を形成する酸素が遠ざかりながらその面積を小さくするように生じるためである.もちろん歪が小さいために、t_{2g}軌道の分裂幅が小さく、熱的な揺らぎにより縮退が解けないと見なせる可能性もある.以上のように、直感的にも計算上も電子状態を区別することが困難であり、この系の逐次相転移の出発点である高温cubic相の軌道状態は自明ではない.そこで、実験による軌道状態の決定を試みた.

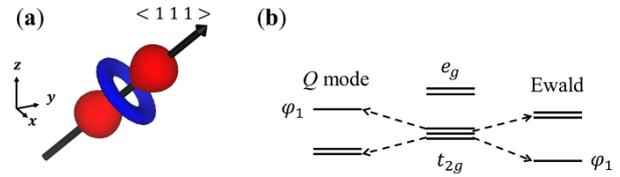


図4. (a) φ_1 軌道、(b) 結晶場による2種類の軌道分裂

回折実験条件と解析結果

使用した試料は東京大学の有馬孝尚先生に提供頂いた.サイズは約40×40×10 μ m³である.X線回折実験はSPring-8 BL02B1で行った.温度制御には窒素ガス吹き付け装置を使用し、cubic相の160Kで測定した.入射X線のエネルギーは40keV($\lambda=0.3100$ Å)であり、検出器として光子計数型のCdTe-PILATUSを用いた.

得られた価電子密度分布を図5に示す.(a)はユニットセル全体で、明らかにVサイトだけ異質の異方性を見せている.拡大した図が(b)酸素、(c)Fe、(d)Vである.酸素はほぼ球体であるのに対して、軌道自由度が残っているFe3d⁶は異方的な価電子密度分布である.しかるに、Vサイトは明らかに特徴的な異方性を示している.

考察

さて、得られたVサイトの価電子密度分布を量子力学的に理解するために、2重縮退した軌道の波動関数 φ_2, φ_3 を定義する.これらの波動関数は一意に決められないが、特殊解として

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

を用いる.電子密度と比較するために $|\varphi_i|^2$ ($i=1,2,3$)を用いる.CDFS法で得られる情報は電子密度であり、波動関数の位相情報は失われていることに注意が必要である.

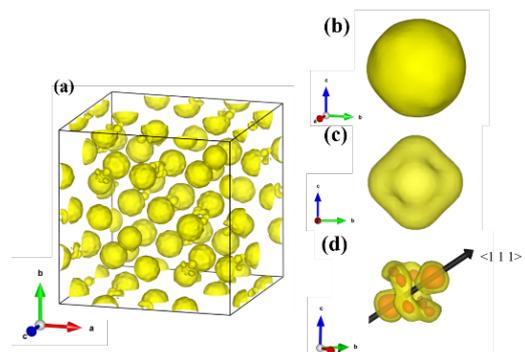


図5. (a) ユニットセル中の価電子密度分布と、(b) 酸素、(c) Fe²⁺、(d) V³⁺の価電子密度の拡大図

考えるべき電子軌道状態は、(i) t_{2g} の分裂が熱エネルギーより小さく三重縮退を維持していると見なせる場合、(ii) φ_1 に対して二重縮退が安定化した場合、(iii) 逆に二重縮退が不安定化した場合、の 3 パターンである。研究上最も面白かった検証過程を省くが、結論として(iii)の状態が実現しており φ_1 軌道を 1 電子が、縮退した φ_2, φ_3 軌道を 1 電子が占有していることがわかった。この「二重縮退軌道上に 1 電子が存在する」とは縮退軌道を等確率に占有すると考えられる。これを、実空間に描画すると図 6 の価電子密度分布が得られる。これは、実験結果である図 5(d) を驚くほど忠実に再現している。すなわち、 V^{3+} の軌道状態は、1 つの電子が安定化した軌道 φ_1 を占有し、もう 1 つの電子がフント則により高エネルギーの二重縮退軌道上に上がり、2 つの軌道を等確率で占有すると理解される。この結果は、軌道自由度を持つ軌道状態を直接決定した初めての例である[8]。

量子力学的には、この 2 軌道の占有は時間・空間的に揺らいでいる。したがって、CDFS 法で観測された価電子密度分布 $\rho_v(\mathbf{r})$ は、時刻 t において j サイトの V が位相 $\theta_j(t)$ を持つとすると、

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

となる。 N は結晶中の V サイトの数であり莫大な数であるので、これを θ の積分と置き換えると、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (|\varphi_1|^2 + |\varphi_2 \cos \theta + \varphi_3 \sin \theta|^2) d\theta \\ = |\varphi_1|^2 + \frac{1}{2} |\varphi_2|^2 + \frac{1}{2} |\varphi_3|^2 \end{aligned}$$

となり、解析結果と対応する。回折実験は結晶中の電子状態の時間・空間平均であるが、得られた結果は縮退軌道が揺らいでいると解釈され、この揺らぎこそが軌道自由度の本質を示している。

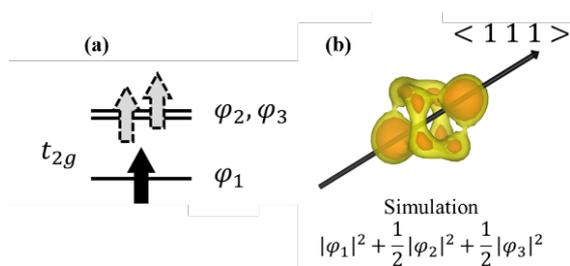


図 6. (a) 分裂した軌道の電子の占有状態と(b)この組み合わせの波動関数を仮定して計算した価電子密度分布

おわりに

ここでは、本プロジェクトで得られた縮退軌道の電子密度分布とその解釈について示した。この原稿を書いている間にも様々な系についての測定が進んでおり、財団からの研究費のバックアップによってまさに軌道物理の実験的観測の黎明期に灯を灯すことができた。将来的に施設・装置等の高度化が進めば、現状での最先端計測が標準測定となる日も遠くないと期待している。この価電子密度分布の直接観測手法は、多重極限下や外場応答に対応するオペランド計測にも適用できるように、現在も施設との協力のもとに開発を推し進めている。

参考文献

- [1] S. Kitou, T. Fujii, T. Kawamoto, N. Katayama, S. Maki, E. Nishibori, K. Sugimoto, M. Takata, T. Nakamura, and H. Sawa, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 065701 (2017).
- [2] S. Kitou, T. Manjo, N. Katayama, T. Shishidou, T. Arima, Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Nakamura, T. Yokoyama, K. Sugimoto, and H. Sawa, *Phys. Rev. Research* **2**, 033503 (2020).
- [3] 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).
- [4] 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).
- [5] G. J. MacDougall, V. O. Garlea, A. A. Aczel, H. D. Zhou, and E. Nagler, *Phys. Rev. B*, **86**, 060414(R) (2012).
- [6] 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).
- [7] D. Dey, T. Maitra, and A. Taraphder, *Phys. Rev. B*, **93**, 195133 (2016).
- [8] T. Manjo, S. Kitou, N. Katayama, S. Nakamura, T. Katsufuji, Y. Nii, T. Arima, J. Nasu, T. Hasegawa, K. Sugimoto, D. Ishikawa, A. Q. R. Baron, and H. Sawa, *Materials Advances* (2022), **3**, 3192-3198 (2022).

研究の発表

口頭発表

1. 招待講演「放射光 X 線回折を用いた価電子密度解析」第 30 回有機結晶シンポジウム、2022.11.04-05、於 名古屋大学。
2. 特別講演「価電子密度解析と超精密構造解析の現状と将来」第 36 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2023.01.06-09、於 立命館大学

誌上発表

1. T. Manjo, S. Kitou, N. Katayama, S. Nakamura, T. Katsufuji, Y. Nii, T. Arima, J. Nasu, T. Hasegawa, K. Sugimoto, D. Ishikawa, A. Q. R. Baron, and H. Sawa, *Materials Advances* (2022), 3, 3192-3198 (2022).
2. S. Kitou “Complex Changes in Structural Parameters Hidden in the Universal Phase Diagram of the Quasi-One-Dimensional Organic Conductors (TMTTF)₂X (X = NbF₆, AsF₆, PF₆, and Br)” *Physical Review B*, 103, 184112 (2021).
3. 澤 博, 萬條太駿, 鬼頭俊介, 「放射光 X 線単結晶 X 線回折による価電子密度分布解析」, *日本結晶学会誌* 64, 98-106 (2022)