

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

名古屋大学大学院 工学研究科 澤 博

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。中でも構成原子の価電子の“軌道”状態は、物性の異方性を決定する最小単位であり、原子間の結合や電気・磁氣的相互作用の根幹をなす。このため、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]。この手法には短波長で高品質な放射光 X 線が必要ではあるが、特殊な測定技術が必要としない。分光学的なアプローチと異なり、原理的にはすべての元素に適用可能である。本課題では、過去の電子軌道の観測手法を凌駕する、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した。

CDFS 法による価電子密度解析手法とは、端的に言えばフーリエ変換の性質を最大限に用いた解析手法である。原子散乱因子である原子の持つ電子による X 線散乱強度は、 $Q = \sin\theta/\lambda$ に特徴的な依存性を持つ。例えば、炭素原子の内殻電子は実空間の狭い領域を占めており、その X 線散乱強度の寄与は $Q > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の高角領域の回折データに広がる。逆に、空間的に広がりのある価電子情報は、回折角の小さい領域に凝集される。そこで、価電子寄与を殆ど無視し得る high- Q の領域の X 線回折データを用いて内殻価電子と価電子の解析的に分離することが CDFS 法の原理である。このため、実験室系の X 線回折装置では CDFS 法の適用は難しい。

この手法を用いて酸化物ペロブスカイト YTiO_3 における軌道秩序状態を観測した。この系は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明らかとした[2]。一方、軌道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、スピネル型酸化物 FeV_2O_4 の軌道縮退が残る立方晶相における軌道縮退状態について測定と解析を行った[3]。この結果、縮退軌道上の電子が時間・空間的に揺らいでいる状態がどのように観測されるかを明らかとし、教科書的な量子力学的シミュレーションと完全に一致する結果が得られることを示した。

典型的な物質群でこの手法の有用性を確立できたので、アプリケーションおよび測定・解析手法の自動化により、この手法の適用の拡大に努めている。

【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. 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).

【解説記事】

- ・ 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)