

# 放射光 X 線回折で見る電子軌道

鬼頭俊介

名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

澤 博

名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

## 要旨

大型放射光施設 SPring-8 で得られる高強度・高分解能な単結晶 X 線回折データを用いてコア差フーリエ合成 (CDFS) 法による精密電子密度解析を行うことで、結晶中の価電子密度分布を高精度に観測できる。波動関数の二乗に比例する電子密度の空間分布を観測することで、軌道状態の量子パラメータを直接決定することに成功した。近年の放射光技術を最大限に活かす CDFS 法は、有機系・無機系によらず様々な結晶性物質の軌道状態の観測が可能である。また、第一原理計算や量子化学計算に対する試金石となる情報も提供するであろう。

## 1. はじめに

X 線を用いる数多くの実験手法の中で X 線回折は最も有名で多くの研究者に利用されている手法の一つである。X 線回折は原子の持つ電子の散乱現象に基づいており、結晶内の原子の種類とその配列状態 (結晶構造) を同定することができる。化学分析手法として広く認知されている X 線回折法は、その簡便さから、物理学・化学・生物学・材料科学などの様々な分野で重宝されている。では、X 線回折は既に手法として確立し、今後の発展は期待できないのであろうか？繰り返しになるが、X 線回折は電子の散乱現象であるため、原理的には価電子の空間分布状態、つまり、電子軌道の情報をも抽出できるはずである。X 線回折法において、電子軌道の観測を可能とする測定・解析手法を確立することで、はじめて物性・機能を明らかにできる構造物性研究の域に達すると我々は考えている。

電子軌道とは実空間における電子の存在確率に対応し、物性を規定する最小単位である。従って、電子軌道の実空間分布状態の観測は物性を理解するために非常に有効な手段である。本稿では、近年の大型放射施設 SPring-8 で得られる高輝度・高エネルギーで高品質な放射光 X 線を用いることで成し遂げられた、電子軌道の観測結果について紹介したい。本稿の構成は以下の通りである。まず、第二章で X 線回折法の原理に立ち返り、電子密度を観測するための条件・問題点を整理する。それらを踏まえて、第三章では筆者らが新たに提案している電子密度解析手法について、最近の研究成果とともに紹介する。最後に、第四章では電子軌道の研究における放射光施設の重要性と今後の展開について述べる。

## 2. X 線回折実験とその解析方法の現状

### 2.1 X 線回折実験

固体中の原子を観測する上で、X 線回折は最も強力なプローブの一つである。物質に X 線が入射すると、原子周りの電子は入射 X 線と同じ振動数  $\omega$  で振動する。この結果、各電子を中心として振動数  $\omega$  の X 線が散乱される。このとき、X 線は物質中のあらゆる場所  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  の電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  に比例して散乱される。従って、結晶中の  $\rho(\mathbf{r})$  は、結晶面を表わすミラー指数  $h, k, l$  で規定される散乱ベクトル  $\mathbf{K}$  を用いて、結晶構造因子  $F_{\text{obs}}(\mathbf{K})$  をフーリエ係数とした次の無限フーリエ級数で記述される。

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}} F_{\text{obs}}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (1)$$

ここで  $V$  はユニットセルの体積である。この逆フーリエ変換の式から、精確な  $\rho(\mathbf{r})$  を得るためには、フーリエ係数である  $F_{\text{obs}}(\mathbf{K})$  を可能な限り多く、かつ、精度よく測定することが要求される。なお、X 線回折強度  $I(\mathbf{K})$  と  $F_{\text{obs}}(\mathbf{K})$  には  $I(\mathbf{K}) \propto |F_{\text{obs}}(\mathbf{K})|^2$  の関係があり、実験から得られるのは位相の情報を失った  $|F_{\text{obs}}(\mathbf{K})|$  である。このとき、 $F_{\text{obs}}(\mathbf{K}) = |F_{\text{obs}}(\mathbf{K})| P = |F_{\text{obs}}(\mathbf{K})| e^{i\phi(\mathbf{K})}$  と与えられ、位相項  $P$  の詳細については後述する。

(1) 式より得られる電子密度分布の分解能 (きめ細かさ) について考察する。分解能は測定で得られた回折角  $2\theta$  の最大値からブラッグの法則で求める面間隔  $d = \lambda / (2 \sin \theta)$  を使って評価することができる。なお、X 線の回折角  $2\theta$  が大きくなるほど散乱ベクトルの絶対値  $|\mathbf{K}|$  は大きくなる。ここで、 $\lambda$  は入射 X 線の波長であり、Å (オングストローム) オーダーの値である。面間隔  $d$  は晶系に依存す

る格子定数から決まり、 $|\sin \theta| \leq 1$  であるから、実験的に  $d \geq \lambda/2$  の範囲でしか測定できない。例えば、実験室 X 線源としてよく用いられる Cu  $K_\alpha$  線 ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) の場合、観測可能な  $d$  の最小値  $d_{\min}$  は  $d_{\min} = \lambda / (2 \sin \theta_{\max}) = 0.77 \text{ \AA}$  となる。単純化すれば、この  $d_{\min}$  が再現できる実空間の空間分解能を表わす。一方、近年の大型放射光施設を用いることで、短波長 X 線 ( $\lambda = 0.25\text{--}0.4 \text{ \AA}$ ) を利用することができ、原理的には  $d_{\min} = 0.12\text{--}0.2 \text{ \AA}$  の分解能のデータを測定可能である。後にも述べるように、原子軌道の異方性を捉える際に、この空間分解能が非常に重要な指標となる。さらに付け加えるなら、散乱角  $2\theta$  の大きい指数の強度が十分な統計精度で得られることも軌道電子の再構成に重要な要素となる。

## 2.2 X 線回折強度と電子密度分布

(1) 式の逆フーリエ変換の式に着目すると、実験で得られる  $|F_{\text{obs}}(\mathbf{K})|$  から電子密度分布を計算できることが分かる。この(1)式を用いた場合に構造決定が可能かどうかを、ダイヤモンドを例に見てみる。

ダイヤモンドは C (炭素) 原子が 3 次元的な構造を形成している。C は K 殻の 1s 軌道に 2 つの電子、L 殻の 2s, 2p 軌道にそれぞれ 2 つの電子を占有し、計 6 つの電子を有している。一般的に、物性に寄与するのは最外殻の価電子であり、ダイヤモンドの場合はそれぞれの C が有する 4 つの価電子が  $sp^3$  混成軌道を形成することで、共有結合という非常に強固な結合状態をもつ。そのため、ダイヤモンドは非常に高い硬度を示す。

先に述べたように、短波長 X 線を用いれば  $0.2 \text{ \AA}$  程度の空間分解能で、原子や結合電子を再構成できるはずである。Fig. 1(a), 1(b) に放射光 X 線 ( $\lambda = 0.31036 \text{ \AA}$ ) を用いた単結晶ダイヤモンドの回折実験によって得られた電子密度解析の結果を示す。明らかに全電子密度分布は大きく乱れており、共有結合に対応する価電子密度分布は確認できない。これは(1)式が数学的に“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するフーリエ合成の打ち切りの影響である。このことは X 線回折による構造解析が提案された初期の段階からよく知られている。そこで、通常は回折データを用いた最小二乗法による構造モデルの精密化によって結晶構造の決定を行う。これを構造解析と称している。構造モデルにはユニットセル内に球状の原子を配置する。含まれる原子の数を  $N$  とし、各原子のユニットセル内での相対座標を  $r_j = (x_j, y_j, z_j)$  ( $j = 1 \cdots N, 0 \leq x_j, y_j, z_j < 1$ ) とすると、計算結晶構造因子  $F_{\text{cal}}(\mathbf{K})$  は以下の(2)式として表される。

$$F_{\text{cal}}(\mathbf{K}) = \sum_j f_j(\mathbf{K}) T_j(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2)$$

ここで、 $f_j(\mathbf{K})$  は  $j$  番目の原子の原子散乱因子、 $T_j(\mathbf{K})$  は

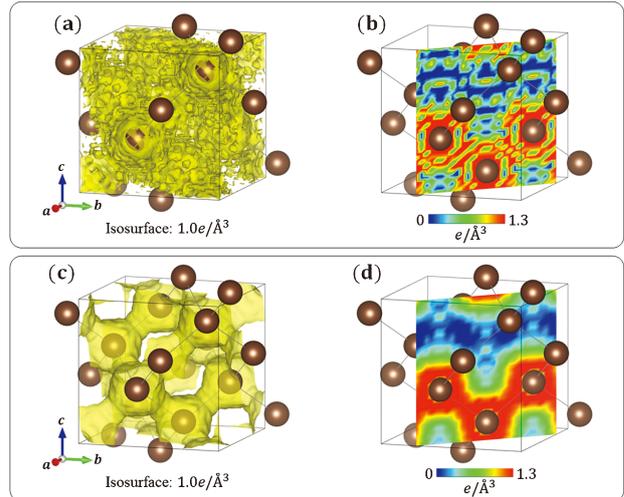


Fig. 1 (Color online) (a), (b) Total electron density distribution of diamond calculated by the general inverse Fourier transform of diffraction intensity using Eq. (1). (c), (d) Valence electron density distribution of diamond calculated by the CDFS method using Eq. (3). (a) and (c) are surface plots. (b) and (d) are sectional view of the (4 4 0) planes.

$j$  番目の原子変位パラメータ (通称: 熱振動パラメータ) である。原子の持つ電子数の違いによって原子散乱因子が異なることから、構造解析から元素種を決定する。従って、構造解析とは(2)式を用いた計算回折強度  $|F_{\text{cal}}(\mathbf{K})|^2$  と実際の測定強度  $|F_{\text{obs}}(\mathbf{K})|^2$  とが一致するように、 $N$  個の原子の位置と原子変位パラメータを空間群と呼ばれる対称性の制約のもとで最小二乗法によって精密化する問題に帰着される。

この方法は極めて強力であり、物質の結晶構造の膨大なデータベースが構築されている。ただし、この球状原子の構造モデルを用いた構造解析では、回折強度の得られる範囲に限られていたり、各回折点の強度の精度が低かったりした場合には構造モデルのパラメータの精度が上がらない。更に、一般的には重元素と軽元素が混在する結晶構造では、軽元素のパラメータの精密化の精度は低くなる。

通常の構造解析では、モデルに含まれない結合電子や軽元素の情報を抽出するために差フーリエ合成を行う。この手法の詳細は X 線回折の教科書に記載されているため、ここでは省略するが、以下ではこの差フーリエ合成法を発展させた新しい解析手法について説明する。

Fig. 2 に C の原子散乱因子  $f_{\text{carbon}}$  を示す<sup>1)</sup>。全電子 (内殻電子 + 価電子)、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  $F_{\text{cal}}(\mathbf{K})$  の計算には黒色の曲線で表される等方的な原子散乱因子を用いる。この原子散乱因子は、 $\sin \theta / \lambda < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  の低角領域に主に値を持つ価電子と、高角の範囲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、原子の持つ電子構造の空間分布状態を反映している。

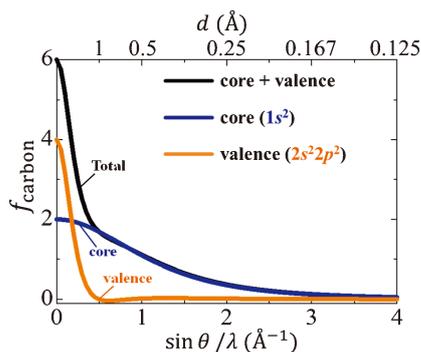


Fig. 2 (Color online) Atomic scattering factor of carbon<sup>1)</sup>. Black, blue, and orange lines indicate the contribution of the total, core, and valence electrons, respectively.

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、範囲外の回折データの情報は得られない。このとき、内殻電子数に対して価電子数の割合が多い軽元素の場合は、軌道混成によって結合に寄与する価電子密度が X 線回折強度に比較的大きく寄与する。すなわち、大きな異方性を持った電子雲の平均値として原子位置を決めることになる。また、実験で得られる  $|F_{\text{obs}}(\mathbf{K})|$  は位相の情報を含んでいないため、(1)式の電子密度解析に必要な位相項  $P$  を  $F_{\text{cal}}(\mathbf{K}) / |F_{\text{cal}}(\mathbf{K})|$  から求めることも大きく影響する。これらの問題は特に軽元素を多く含む分子性結晶の精密構造解析や電子密度解析を行う際に注意する必要がある。

### 3. コア差フーリエ合成法を用いた電子密度解析

#### 3.1 ダイヤモンド

改めて Fig. 2 を見ると、価電子の情報をほとんど含まない  $\sin \theta / \lambda > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  の領域の回折データを用いて精密化すれば、十分信頼できる構造モデル  $F_{\text{cal}}(\mathbf{K})$  を計算可能であることに気づく。このために必要な実験条件は、短波長の X 線を用いることだけである。この高角領域の精密化によって得られた位相項  $P$  を  $P = F_{\text{cal}}(\mathbf{K}) / |F_{\text{cal}}(\mathbf{K})|$  として与えることで、(1)式の計算を行うことができる。しかし、既に述べたように(1)式を用いた従来型の電子密度解析ではフーリエ合成の打ち切りの影響で、物性に直接的に寄与するその軌道状態の情報を抽出できない。そこで、我々は物質の軌道状態の観測を目指し、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提案した<sup>2)</sup>。CDFS 法の計算法を(3)式に示す。

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}} \left\{ \left[ |F_{\text{obs}}(\mathbf{K})| P \right. \right.$$

$$\left. \left. - \left[ \sum_j f_j^{\text{core}}(\mathbf{K}) T_j(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \right] P^{\text{core}} \right] e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \right\} + \frac{n_v}{V} \quad (3)$$

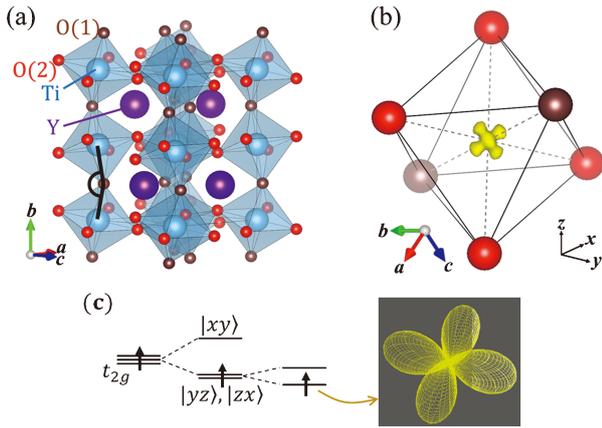
ここで、 $f_j^{\text{core}}(\mathbf{K})$  は  $j$  番目の原子の内殻電子の寄与のみの原子散乱因子である (Fig. 2 の青線に対応)。 $P^{\text{core}}$  は  $P^{\text{core}} = F_{\text{cal}}^{\text{core}}(\mathbf{K}) / |F_{\text{cal}}^{\text{core}}(\mathbf{K})|$  で与えられる。また、 $n_v$  はユニットセル内の価電子数に対応する。CDFS 法では実験的に得られる全電子の情報をもつ  $|F_{\text{obs}}(\mathbf{K})|$  から、計算した内殻電子の寄与を差し引き、その値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。このとき、残った  $f_j^{\text{valence}}$  (Fig. 2 の橙色の線) は  $\sin \theta / \lambda > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  で有限の値を持たないため、(3)式の計算で得られる価電子密度  $\rho_v(\mathbf{r})$  には逆フーリエ変換の際に打ち切りの影響がほとんど現れないはずである。

実際に、Fig. 1(c), 1(d) に CDFS 法で計算したダイヤモンドの価電子密度分布を示す<sup>3)</sup>。Fig. 1(a), 1(b) と比べると一目瞭然で、非常に滑らかな電子密度分布が得られており、C-C 間に共有結合に対応する電子密度がはっきりと見える。Fig. 1(d) より C-C 間のちょうど中点の位置の電子密度の濃さは  $1.3 e / \text{\AA}^3$  であった。これは定性的に価電子密度の形状を再現しているだけでなく、第一原理計算によって得られた価電子密度分布<sup>4)</sup>と比較して定量的にその濃さをよく再現していることが分かる。

CDFS 法を用いた電子密度解析によって、ダイヤモンドの共有結合、つまり、 $sp^3$  混成軌道状態の直接観測に成功したことから、この手法の仕組みとその信頼性は理解していただけたと思う。しかし、ダイヤモンドは C のみから構成されており、非常に対称性の高い単純な結晶構造をもつ。また、ダイヤモンドでは原子間に空間的に広がった価電子密度分布を観測していたため、実はそれほど高い空間分解能は必要としない。そこで、次に我々は空間分解能をさらに高めることで、原子上に局在する  $3d$  軌道に占有した価電子の観測に挑戦した。

#### 3.2 ペロブスカイト型酸化物 YTiO<sub>3</sub>

1970年代から現在に至るまで軌道観測実験の標準的な物質として多角的に調べられているペロブスカイト型酸化物 YTiO<sub>3</sub> を対象とした<sup>5)</sup>。モット絶縁体である YTiO<sub>3</sub> において、磁性を担う Ti<sup>3+</sup> イオンは19個の電子を持っているが、その内18個の内殻電子は全体で等方的な分布状態を形成し、物性にはほとんど寄与しない。この系の物性を支配するのは Ti の  $3d$  軌道に占有されるたった1個の価電子であり、過去の実験や理論計算からは Fig. 3(c) のような軌道状態と蝶々型の価電子密度分布が予想される<sup>6-14)</sup>。つまり、この物質は電子密度観測のための実験手法として、(i)  $3d$  軌道の観測に必要な空間分解能の検証、(ii) 重元素と軽元素からなる結晶の高精度な位相項  $P$  の抽出、(iii) ユニットセル内の全電子数から注目する電子軌道の情報 (今回は Ti<sup>3+</sup>: $3d^1$  電子) を抽出するのに必要な



**Fig. 3** (Color online) (a) Crystal structure of  $\text{YTiO}_3$  at 25 K. (b) Valence electron density distribution, which is calculated by the diffraction data in  $0 \leq \sin \theta / \lambda \leq 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ , around Ti with internal coordinates  $(1/2, 1/2, 1/2)$  obtained from the CDFS analysis (isosurface level:  $3.2e/\text{\AA}^3$ ). (c) Schematic illustration of the  $\text{Ti}^{3+} 3d^1$  orbital-ordered state in  $\text{YTiO}_3$  system and the typical valence electron density distribution of a  $t_{2g}$  electron.

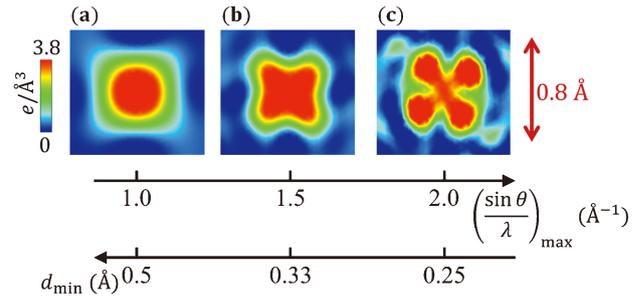
測定強度のダイナミックレンジの検証を行うための良い標準物質といえる。

実験は SPring-8 の単結晶 X 線回折用ビームライン BL02B1 ビームラインで行い<sup>15)</sup>、検出器には  $10^6$  以上のダイナミックレンジを有する 2 次元イメージングプレート (IP) を使用した。X 線の波長は  $\lambda = 0.35769 \text{ \AA}$  で、解析には  $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d_{\min} = 0.25 \text{ \AA}$ ) までの反射強度を用いた。低温測定には He ガス吹付装置を使用し、25 K で行った。CDFS 法は逆フーリエ変換の式に基づいているため、構造解析で決定される原子座標  $r_j$ 、原子変位パラメータ  $T_j$ 、位相項  $P$ 、 $P^{\text{core}}$  などの精度が電子密度解析の精度に直接反映されることになる。

精密な構造パラメータを得るために、価電子の寄与が存在しない高角領域の回折強度のみを用いて構造パラメータの精密化を行った。この方法の詳細は文献<sup>16)</sup>を参照されたい。

これらの手続きを経て得られた CDFS 解析を行った結果を **Fig. 3(b)** に示す。 $\text{TiO}_6$  八面体の中心に局在している Ti の価電子密度分布は、まさに量子力学の教科書に載っているような蝶々型の  $3d$  軌道の形状を反映していることが分かる。このように、量子力学的なモデルを一切仮定せずに、 $3d$  軌道の波動関数に対応する価電子密度分布を抽出することに成功した<sup>17)</sup>。この異方的な価電子密度分布から  $3d$  軌道の量子パラメータの抽出を試みた。単純な  $3d^1$  軌道描像を仮定し、3 種類の  $t_{2g}$  軌道 ( $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{xy}$ ) の線形結合を(4)式で示す。

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) &= C_1 |yz\rangle + C_2 |zx\rangle + C_3 |xy\rangle \\ (|C_1|^2 + |C_2|^2 + |C_3|^2 &= 1) \end{aligned} \quad (4)$$



**Fig. 4** (Color online) (a)–(c) Valence electron density distributions of the  $(1 \ 2 \ 1)$  plane on Ti with internal coordinates  $(1/2, 1/2, 1/2)$  in  $\text{YTiO}_3$ , which are calculated by the diffraction data in  $0 \leq \sin \theta / \lambda \leq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0 \leq \sin \theta / \lambda \leq 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ , and  $0 \leq \sin \theta / \lambda \leq 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ , respectively.

この式と価電子密度分布を用いて、(5)式で示す評価関数が最小となる量子パラメータを計算すると、 $C_1 = 0.7902$ ,  $C_2 = 0.6092$ ,  $C_3 = 0.0668$  となった。

$$s = \frac{\sum_r |\rho(\mathbf{r}) - |\varphi(\mathbf{r})|^2|}{\sum_r |\rho(\mathbf{r})|} \quad (5)$$

この結果は過去の実験や理論計算の結果とよく一致しており<sup>6–14)</sup>、価電子密度分布から直接的に  $\text{Ti} 3d^1$  軌道の量子パラメータを決定できることを示した。

ここで得られた回折データの空間分解能と価電子密度分布の関係について強調したい。**Fig. 4** に CDFS 解析に使用する回折データの  $(\sin \theta / \lambda)_{\max}$  を変化させた際の価電子密度分布 (断面図) の変化を示す。このとき、CDFS 解析に使用した構造モデルは全て同じである。 $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  の回折データを用いた **Fig. 4(c)** では  $3d$  軌道の異方性がはっきりと観測されているが、 $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  や  $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  の回折データを用いた **Fig. 4(a)**, **4(b)** では分解能が足りないため  $3d$  軌道の異方性を正しく抽出できていないことが分かる。例えば、実験室系の特性 X 線 ( $\text{Mo } K\alpha$ :  $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ ) と比較的高角領域の測定が可能な 2 次元 IP 検出器を使用した X 線回折装置でも、 $\theta \cong 70^\circ$  までしか測定できないため、得られる電子密度分布の分解能は  $(\sin \theta / \lambda)_{\max} \cong 1.32 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d_{\min} \cong 0.38 \text{ \AA}$ ) 程度となる。従って、実験室系の X 線回折実験では  $3d$  軌道の観測は分解能の問題から原理的に不可能である。一般に、価電子情報が低角の散乱強度に主に含まれていることから、高角の強度情報を軽視しがちである。しかし、このような高い空間分解能で価電子情報を抽出するためには、高角の回折強度が必要であることが分かる。

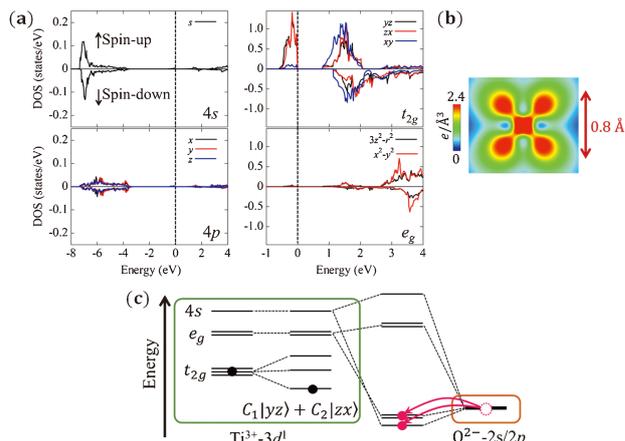
また、 $\text{YTiO}_3$  は化学式あたり 85 個の電子を有する。X 線回折強度は電子数の二乗に比例するため、今回のように 1 電子分の異方性を観測するには、最大の反射強度に対して  $1^2/85^2 = 1/7225 \cong 10^{-4}$  程度の弱い反射強度を高い  $S/N$  比で観測する必要がある。従って、 $10^6$  までのダイナミッ

クレンジが保証されている検出器が不可欠である。特に、高角の回折強度は指数関数的に弱くなる。したがって、X線回折強度を稼ぐためには、試料の体積を大きくするか、入射X線の強度を上げる必要がある。精密解析をする上で、試料内部におけるX線吸収の影響を考慮すると試料はなるべく等方的で小さい方が好ましい。さらに、補正が難しい消衰効果などの軽減にも短波長X線が有効である。以上の理由から、CDFFS法による価電子密度解析のためには、放射光施設で得られる短波長かつ大強度X線の利用が不可欠であることがお分かり頂けるだろう。

ところで、量子力学の教科書にも書いてある通り、3d軌道の中心部分は本来節（ノード）となっているため、電子密度はゼロになるはずである。しかし、CDFFS解析で得られた価電子密度分布をよく見てみると（Fig. 4(c)）、中心部分にも比較的大きな電子密度が残っている。3d軌道の観測に成功した当初、我々はこの中心部分に存在する電子密度の原因に悩まされた。しかし、3d遷移金属を含むいくつかの物質について価電子密度分布を調べると、中心部分で電子密度が存在しない系も確認された。そこで、多角的な検証を行った結果、これは試料やデータ（特に、原子散乱因子のデータの精度）の問題ではなく、本質的な実験結果であると判断した。

Ti原子の中心部分に存在する電子密度の原因を調べるために、第一原理計算との比較を行った。詳細な計算条件は文献17)を参考にして頂きたいが、局所密度近似とハートリー（LDA+U）法（ $U=4$  eV）を採用した。計算で得られたバンドギャップは0.78 eVであり、過去の光学伝導度測定の結果<sup>18)</sup>と同程度である。Fig. 5(a)にTiの3d( $t_{2g}$ ,  $e_g$ ), 4s, 4p軌道の部分的な状態密度を示す。この時、縦軸のスケールが異なることに注意して頂きたい。フェルミエネルギー直下の $t_{2g}$ 軌道に注目すると、確かに、 $d_{yz}$ と $d_{zx}$ 軌道で構成される狭いバンド幅(0.62 eV)のアップスピンの状態密度が存在していることが分かる。これはCDFFS解析で観測された蝶々型の価電子密度分布に対応する。

一方、より深いエネルギー領域に注目すると、 $E=-7.0$ ,  $-6.0$  eV付近に比較的大きな4s軌道状態と小さな4p軌道状態がアップとダウンの両スピンの状態密度として存在する。これはTi-4s軌道とO-2s/2p軌道間の共有結合が無視できないことを明確に示唆する。つまり、Ti-4s軌道の電子はOサイトに完全に移動しておらず（中性のTiの価電子配置は $3d^24s^2$ ）、Ti-4sとO-2s/2pの混成（結合性）軌道に電子が多少残っていると考えられる。このとき、Ti-4s軌道に占有する電子はTiイオンの中心位置に空間的に局在して存在すると考えられる。実際に、第一原理計算によって得られた波動関数から価電子密度分布を描くと、確かに、Tiイオンの中心部分に4s電子に対応した濃い電子密度が残っていることが分かった（Fig. 5(b)）。この結果はCDFFS解析の結果（Fig. 4(c)）と驚くほどよく一致している。つまり、Tiイオンの軌道が周りの



**Fig. 5** (Color online) (a) Density of states of the Ti-4s, Ti-4p and Ti-3d ( $t_{2g}$ ,  $e_g$ ) orbitals. The zero-energy refers to the highest occupied level. (b) Valence electron density distribution around Ti obtained from the DFT calculation, which corresponds to valence electrons occupying the orbitals below the Fermi level ( $E=0$  eV). (c) Schematic illustration of the orbital state including the Ti-O hybridization.

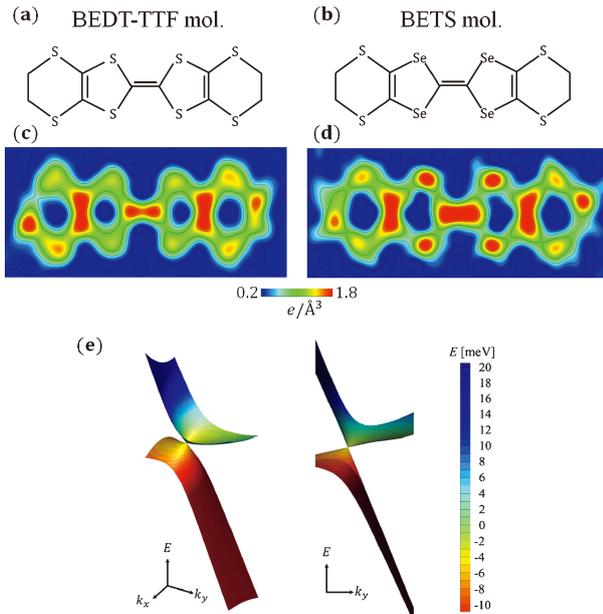
配位子の軌道と混成し、分子軌道を形成していると考えられる（Fig. 5(c)）。この結合性軌道に一部の電子が占有すること自体は配位子場理論<sup>19)</sup>の観点と矛盾しない。しかし、混成軌道に占有された電子は、ダイヤモンドのように結合する2つの原子間に広がって存在するわけではないことが分かる。CDFFS解析の結果は、混成軌道に占有された価電子が実空間において3d軌道の節に存在するという非自明な描像を明確に示すことに成功した。

### 3.3 $\alpha$ - $D_2I_3$ ( $D=BEDT-TTF$ and $BETS$ )

電子軌道の観測例として、最後に、原子上に局在した3d軌道とは逆に、分子上に空間的に広がった分子軌道の電子密度解析結果についても紹介させて頂く。

2次元有機伝導体である $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は、初めてバルク結晶としてディラック電子状態が実現した物質であり、そのディラックコーンは波数空間において異方的な形状を有している<sup>20)</sup>。このとき、ディラックコーンはフェルミ準位付近に存在しており、ディラック電子系特有のゼロモードランダウ準位<sup>21)</sup>や、長距離 ( $1/r$ ) 型の電子間クーロン相互作用<sup>22)</sup>が実験的に観測されている。しかし、 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ においてディラック電子系が実現するのは高圧下 ( $P>1.2$  GPa) のみであり、常圧下では $T_{MI}=135$  Kにおいて対称心の消失を伴う金属-絶縁体（電荷秩序）転移を引き起こし<sup>23,24)</sup>、異なる基底状態へと変化してしまう。

そこで我々はBEDT-TTF分子の一部の硫黄 (S) をセレン (Se) で置換することで（Fig. 6(a), 6(b)）、正の化学圧力が期待される $\alpha$ -(BETS) $_2$ I $_3$ に着目した。 $\alpha$ -(BETS) $_2$ I $_3$ は常圧下において約 $T_{MI}=50$  Kで金属-絶縁体



**Fig. 6** (Color online) (a), (b) Molecular structures of BEDT-TTF and BETS molecules, respectively. (c), (d) Valence electron density distribution of a BEDT-TTF molecule in  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> at 30 K and a BETS molecule in  $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> at 30 K, respectively, which are calculated by the XRD data in the limit  $0 \text{ \AA}^{-1} \leq \sin \theta / \lambda \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ . (e) Band dispersion of  $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> is seen from two directions close to the Dirac cone on the  $k = (k_x, k_y, 0)$  plane, where a pair of Dirac points are located at  $k = (\pm 0.2958, \mp 0.3392, 0)$ .

転移を示す<sup>25)</sup>。しかし、核磁気共鳴の実験よりこの絶縁体状態は対称性の低下を伴っていないことから<sup>26)</sup>、常圧下ディラック電子系の可能性が示唆されていた。我々は放射光 X 線回折実験と第一原理計算を用いて精密な結晶・電子構造を調べた。

この結果、 $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> は転移前後で対称性が全く変化しておらず、低温相でも対称心が存在することが分かった<sup>27)</sup>。次に、 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> と  $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の電子状態の違いについて調べるために、CDFS 法を用いた精密電子密度解析を行った。Fig. 6(c), 6(d) に常圧下 30 K における  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 内の BEDT-TTF 分子と、 $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 内の BETS 分子の価電子密度分布を示す。ここで、C, S, Se の電子配置はそれぞれ [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>, [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>, [Ar]4s<sup>2</sup>4p<sup>4</sup> を仮定し、それぞれの内殻電子の寄与を差し引いた価電子密度分布が描画されている。

それぞれの分子の中心付近の 4 つの S/Se 原子周りに注目すると、S と Se で価電子数が同じにも関わらず、電子密度の濃さに違いがあることが分かる。一般的に、S の 3p 軌道よりも Se の 4p 軌道の方がより空間的に広がっているため、周りの原子の軌道と混成を起こしやすい。つまり、CDFS 解析の結果は、この 3p 軌道と 4p 軌道の空間的な広がりに対応する違いを反映していると考えられる。実際、放射光 X 線回折実験により得られた構造パラメータを用いて第一原理計算を行った結果、 $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> で

は  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> よりもバンド幅が広がっており、正の圧力効果が生じていることが分かった。さらに、 $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> ではディラックコーンがフェルミ準位付近に存在しており、常圧下でディラック電子状態が実現していることが明らかになった (Fig. 6(e))<sup>27)</sup>。先に述べた絶縁化の起源やディラック電子状態については諸説あるものの<sup>28,29)</sup>、スピン-軌道相互作用を考慮した計算からは  $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の基底状態が弱いトポロジカル絶縁体であることも示唆される<sup>27)</sup>。このように、この系は非常にユニークな電子状態を形成しているため、今後、さらなる研究の進展が期待される。

### 3.4 CDFS 法の特徴, メリット, 問題点

これまで、電子軌道の情報を抽出する実験手法は偏極中性子回折<sup>30)</sup>、共鳴 X 線散乱<sup>31)</sup>、非共鳴非弾性 X 線散乱<sup>32)</sup>、紫外線角度分解光電子分光法<sup>33)</sup>、走査型トンネル顕微鏡<sup>34)</sup> などいくつか提案されているが、適用できる物質群や得られる空間・運動量情報は限定的であり、仮定した原子軌道モデルに基づく情報しか抽出できなかった。これに対して CDFS 法は、①原理的には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、②量子力学的・情報学的モデルを仮定することなく価電子密度分布を抽出できるため、解析時のバイアスが最小限に抑えられる、という特徴がある。

CDFS 法を行う際に重要なポイントは 2 つである。1 つ目は、いかに質の高い回折データを測定するかである。CDFS 法は逆フーリエ変換の式に基づいているため、単結晶の質や X 線の状態が電子密度解析の結果に直接的に反映する。これは当たり前のように聞こえるが、実験を行う研究者としては非常に重要な要素である。特に、強度の弱い高角領域の反射強度をいかに高精度 (高 S/N 比) で測定できるかにかかっている。一般的に粉末試料から得られる X 線回折データは単結晶に比べて S/N 比が悪く、高角領域の強度分離の精度が低い。我々は粉末 X 線回折データを用いた CDFS 解析を試みたが、価電子密度の正しい異方性は抽出できなかった。なお、CDFS 解析が可能な X 線や回折計装置は既に SPring-8 の BL02B1 ビームラインにおいて整備されており、もしこの手法を行いたい方は、質の高い単結晶試料を用意して課題申請をして頂ければよい。

2 つ目のポイントは、得られた全電子の寄与を含む回折強度から、いかに精度よく内殻電子の寄与を差し引くかである。構造パラメータの精密化は既に述べたように、高角領域の回折反射のみを用いて適切な手順で解析を行えばよく、それほど難しくはない。しかし、ここで問題となるのは原子散乱因子  $f_j, f_j^{\text{core}}, f_j^{\text{valence}}$  の精度である。原子散乱因子は Hartree-Fock 法や Dirac-Fock 法によって計算されているが、これらの値が実験的に十分検証されているとは言い難い。特に、原子番号が大きい重元素では相対論的効

果が大きくなり、第一原理計算の立場からもその精度を評価することは難しいと言われている。もし今後、CDFS法を用いて5dや4f系などの重元素を扱いたい場合は(実際、5d, 4f電子系には電子軌道の物理として興味深い物質が多く存在する)、第一原理計算などとの比較検討が不可欠である。これらは我々の現在進行形の課題である。

もう一点、この一連の研究で明らかとなった実験上重要な事項について述べる。先に述べたように、物性・機能を司るのは原子の持つ価電子である。外場応答などの電子状態の変化を放射光X線回折で観測したという報告が、過去に数多く発表されている。一方で、この応答が電子-格子相互作用などの協力現象で強化されなければ、その変化は価電子情報にのみ含まれることになる。したがって、価電子密度観測が可能な測定を行わなければ、本質的な変化を見ることは難しい。次の項で述べるが、この外場応答や時間分解などの測定を行うためには、IPに代わる新しい高速測定が可能な検出器が必要である。

#### 4. 最近の進展, 将来展望

CDFS解析を行うことで、価電子の分布状態を実空間においてモデルを仮定せず直接的に観測することができた。これによって、物性を理解する上で既存の研究手法とは異なるアプローチが可能となった。例えば、CDFS解析で得られる実空間における価電子密度は波動関数の二乗に対応するため、第一原理計算や量子化学計算などに対しても非常に有用かつ本質的な情報を提供できる。つまり、実験で得られた価電子密度分布を再現するような波動関数を第一原理計算などから決定することができれば、物質中の相互作用の大きさや結合定数などを定量的に評価できる可能性がある。これに関しては、スピンと軌道の自由度が結合する3d電子系物質において既に興味深い実験・計算結果が得られており、近いうちに改めて紹介させて頂きたい。

本稿で紹介した電子密度解析の結果は全てIP検出器を用いて得られたものである。強度積分型のIP検出器は電子密度解析が可能なダイナミックレンジを有しているものの、強度の読み取り時間が長く(BL02B1のIPでは強度の読み取りと消去で測定毎に約7分のデッドタイムが必要)、対称性が低い分子性結晶などを測定する場合には1日以上時間がかかってしまう。また、既に大面積のIPの製造は終了し、近い将来その供給が途絶えることと、SPring-8のBL02B1ビームラインでもIPを用いた回折計の導入からはほぼ10年の時を経てメンテナンスの対応が困難になってきた。

このような背景を踏まえて、2018年にBL02B1ビームラインにIPに変わるハイブリッド型検出器であるCdTe PILATUS検出器が施設側で導入され、我々のグループはこの立ち上げをパートナーユーザーとして行っている。PILATUS検出器では、IPと同程度の強度のダイナミッ

クレンジが保証されつつ、積分型のIPに対して光子計数型であることから検出エネルギー領域が選択可能となり、バックグラウンドを除去したS/N比の高い回折データを得ることができる。また、強度の読み取り時間が0.95ミリ秒で行えるため、高速データ読み取りの利点を生かした時分割測定も可能である。様々な検証実験の結果、PILATUSでは適切に実験デザイン・データ処理を行うことで、IPに比べてS/N比が約7倍の回折データを、10~30分の1の時間で測定できるようになった。実際に、対称性の高い無機結晶であれば、30分程度の測定で3d電子軌道を観測可能であることが分かってきた。このタイムスケールは、他の軌道観測実験と比較しても驚異的である。

ただし、光子計数型検出器であるがゆえに、PILATUSでは“X線回折実験結果が放射光の電子バンチモードに依存する”。具体的には、単位時間当たりにカウント可能な閾値を超える多くの光が検出器に入射すると、強度の数え落としが生じる。この問題は、特にSPring-8の非等間隔バンチモードで顕著に現れる。我々の検証実験の結果、現状では非等間隔モードで電子密度解析を行うのは非常に困難であることが分かった。

#### 5. 終わりに

本稿では我々が提案している放射光X線回折を用いたCDFS法による電子密度解析手法とその活用例について説明させて頂いた。この手法のコンセプトは非常にシンプルであり、読者の方々は、100年以上の歴史があるX線回折法の中でなぜ今更このような手法が提案されているのかと感じているかもしれない。しかしながら、シンプルだからこそこの手法は非常に強力であり、データの質を直接的に反映した解析を行うことで本質的な電子軌道の情報を抽出できた。また、これらの成果は近年の放射光技術発展と回折計の高精度な整備によって初めて成功したものである。放射光施設SPring-8のポテンシャルを最大限引き出すことができるこのCDFS法が、今後、様々な分野の研究に活用され、その発展に貢献することを期待する。

本稿は、多くの方々との共同研究から得られた知見に基づいて執筆されました。SPring-8での放射光実験は全て高輝度光科学研究センターの杉本邦久博士、中村唯我博士の協力のもと行われました。本研究の共同研究者の獅子堂達也博士(ウィスコンシン大学ミルウォーキー校)、萬條太駿氏、片山尚幸先生(名古屋大)、有馬孝尚先生、十倉好紀先生(東大/理研)、田口康二郎博士(理研)、中村敏和先生、横山利彦先生(分子研)、内藤俊雄先生(愛媛大)、開康一先生(福島県立医大)、圓谷貴夫博士(熊本大)にこの場を借りて御礼申し上げます。また、本研究に関して有益な議論を頂いた溝川貴司先生(早稲田大)、石原純夫先生(東北大)、今田正俊先生(豊田理研)、白鳥紀一先生に深く感謝いたします。本研究の一部

は、科学研究費補助金 (JP23244074, JP19J11697) により支援されました。

### 参考文献

- 1) Z. Su and P. Coppens: *Acta Cryst.* **A53**, 749 (1997).
- 2) 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).
- 3) S. Kitou, Y. Hosogi, R. Kitaura, T. Naito, T. Nakamura and H. Sawa: *Crystals* **10**, 998 (2020).
- 4) P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, D. Strauch, W. Windl, P. Giannozzi and S. Baroni: *Phys. Rev. B* **48**, 3156 (1993).
- 5) D. A. MacLean, H.-N. Ng and J. E. Greedan: *J. Solid State Chem.* **30**, 35 (1979).
- 6) T. Mizokawa and A. Fujimori: *Phys. Rev. B* **54**, 5368 (1996).
- 7) H. Sawada, N. Hamada and K. Terakura: *Physica B* **237**, 46 (1997).
- 8) M. Itoh, M. Tsuchiya, H. Tanaka and K. Motoya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2783 (1999).
- 9) J. Akimitsu, H. Ichikawa, N. Eguchi, T. Miyano, M. Nishi and K. Kakurai: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3475 (2001).
- 10) H. Nakao, Y. Wakabayashi, T. Kiyama, Y. Murakami, M. V. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs, S. Ishihara, Y. Taguchi and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **66**, 184419 (2002).
- 11) M. Kubota, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, M. Iwama and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **70**, 245125 (2004).
- 12) M. Mochizuki and M. Imada: *New J. Phys.* **6**, 154 (2004).
- 13) I. A. Kibalin, Z. Yan, A. B. Voufack, S. Gueddida, B. Gillon, A. Gukasov, F. Porcher, A. M. Bataille, F. Morini, N. Claiser, M. Souhassou, C. Lecomte, J.-M. Gillet, M. Ito, K. Suzuki, H. Sakurai, Y. Sakurai, C. M. Hoffmann and X. P. Wang: *Phys. Rev. B* **96**, 054426 (2017).
- 14) H. Voufack, I. Kibalin, Z. Yan, N. Claiser, S. Gueddida, B. Gillon, F. Porcher, A. Gukasov, K. Sugimoto, C. Lecomte, S. Dahaoui, J.-M. Gillet and M. Souhassou: *IUCrJ* **6**, 884 (2019).
- 15) K. Sugimoto, H. Ohsumi, S. Aoyagi, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Sawa and M. Takata: *AIP Conf. Proc.* **1234**, 887 (2010).
- 16) 橋爪大輔: *日本結晶学会誌* **56**, 313 (2014).
- 17) 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).
- 18) T. Arima, Y. Tokura and J. B. Torrance: *Phys. Rev. B* **48**, 17006 (1993).
- 19) J. S. Griffith and L. E. Orgel: *Quarterly Reviews, Chemical Society* **11**, 381 (1957).
- 20) S. Katayama, A. Kobayashi and Y. Suzumura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054705 (2006).
- 21) N. Tajima, S. Sugawara, R. Kato and K. Kajita: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 176403 (2009).
- 22) M. Hirata, K. Ishikawa, K. Miyagawa, M. Tamura, C. Berthier, D. Basko, A. Kobayashi, G. Matsuno and K. Kanoda: *Nat. Commun.* **7**, 12666 (2016).
- 23) K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H. W. Helberg, I. Hennig, H. J. Keller, H. W. Schäfer and D. Schweitzer: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **107**, 45 (1984).
- 24) T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi and T. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 113702 (2007).
- 25) M. Inokuchi, H. Tajima, A. Kobayashi, T. Ohta, H. Kuroda, R. Kato, T. Naito and H. Kobayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 547 (1995).
- 26) K. Hiraki, S. Harada, K. Arai, Y. Takano, T. Takahashi, N. Tajima, R. Kato and T. Naito: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 014715 (2011).
- 27) S. Kitou, T. Tsumuraya, H. Sawahata, F. Ishii, K. Hiraki, T. Nakamura, N. Katayama and H. Sawa: *Phys. Rev. B* **103**, 035135 (2021).
- 28) T. Tsumuraya and Y. Suzumura: *Eur. Phys. J. B* **94**, 17 (2021).
- 29) D. Ohki, K. Yoshimi and A. Kobayashi: *Phys. Rev. B* **102**, 235116 (2020).
- 30) Y. Itoh and J. Akimitsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **40**, 1333 (1976).
- 31) Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota and Y. Endoh: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1998).
- 32) H. Yavas, M. Sundermann, K. Chen, A. Amorese, A. Severing, H. Gretarsson, M. W. Haverkort and L. H. Tjeng: *Nat. Phys.* **15**, 559 (2019).
- 33) P. Puschnig, S. Berkebile, A. J. Fleming, G. Koller, K. Emtsev, T. Seyller, J. D. Riley, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer and M. G. Ramsey: *Science* **326**, 702 (2009).
- 34) H. Kim, Y. Yoshida, C.-C. Lee, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, H. Lin, Y. Haga, Z. Fisk and Y. Hasegawa: *Sci. Adv.* **3**, eaao0362 (2017).

### 著者紹介



#### 鬼頭俊介

名古屋大学大学院工学研究科 博士研究員 (学振 PD)

E-mail: kitou.shunsuke@h.mbox.nagoya-u.ac.jp

専門: 構造物性

#### 【略歴】

2020年 名古屋大学大学院工学研究科 博士課程修了, 博士 (工学)。2020年4月から2021年3月まで現職。2021年4月より理化学研究所 創発物性科学研究センター 強相関量子構造研究チーム 基礎科学特別研究員。



#### 澤 博

名古屋大学大学院工学研究科 教授

E-mail: hiroshi.sawa@cc.nagoya-u.ac.jp

専門: 構造物性

#### 【略歴】

1990年 青山学院大学理工学部 博士課程修了, 博士 (理学)。1989年 青山学院大学理工学部助手。1991年 東京大学物性研究所助手。1996年 千葉大学理学部物理学科助教授。2001年 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所助教授。2005年 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所教授。2008年より現職。

---

# Electron orbitals observed by synchrotron radiation X-ray diffraction

**Shunsuke KITOU** Department of Applied Physics, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan

**Hiroshi SAWA** Department of Applied Physics, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan

**Abstract** Valence electron density distribution in a crystal can be observed with high accuracy by performing electron density analysis by a core difference Fourier synthesis (CDFS) method using high-intensity and high-resolution single crystal X-ray diffraction data obtained at the synchrotron radiation facility SPring-8. By observing the spatial distribution of electron density proportional to the square of the wave function, we succeeded in directly determining the quantum parameters of the orbital state. The CDFS method, which makes the best use of recent synchrotron radiation technology, can observe the orbital state of various organic and inorganic crystalline materials. The CDFS analysis will provide a touchstone for a complete description of the first-principles and quantum chemistry calculations.