

ニッポン放送賞

放射光 X 線を用いた物質の軌道状態の  
直接観測手法の確立

～軌道自由度に関する物性研究の新展開～

名古屋大学大学院 工学研究科 応用物理学専攻  
博士後期課程 2 年

鬼頭 俊介

# 1. 緒言

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(図1)。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。一方、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」と捉えることができる。従って、電子の3つの自由度の中でも、「軌道の自由度」はその小さなエネルギースケールにも関わらず、系全体に与える影響が大きい。有機ELディスプレイや有機太陽電池材料などに使用される分子性結晶では、分子が持つフロンティア軌道がその物性を支配する。また、電子デバイスや熱電変換材料などに使用される遷移金属酸化物では電子相関によって浮き彫りとなる1原子内の軌道状態が系全体の物性を支配することがある。現在、実験的に軌道状態に関する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。従って、物質の軌道状態を直接的に抽出できる手法が確立すれば、物性物理学の進展に貢献できるだけでなく、応用材料の設計・開発への情報提供も可能となる。

この手法として、我々は超精密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線装置を用いると物質同定に必要な“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、これまでは実験的な精度や解析手法の限界から、物質の軌道状態の情報を抽出するには不十分であった。そこで、本研究では我が国が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[1]。これにより、結晶中の特定元素の軌道状態の直接観測が可能であることを示した。

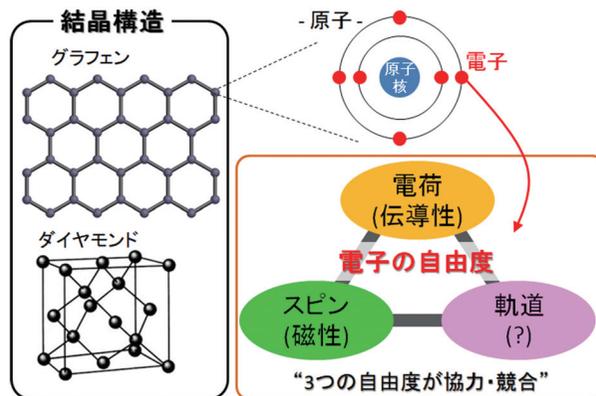


図1 電子の自由度と結晶構造によって物性が支配される。例えば、同じ炭素原子のみから構成される2次元構造をもつグラフェンと3次元構造をもつダイヤモンドでは全く物性が異なる。前者は電気をよく流し、半導体素子などに使用されている。一方、後者は電気を流さないが、熱をよく伝える。

## 2. X線回折実験及び、その解析手法の現状

### 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。物体に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。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、結晶の電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は、結晶面を表わすミラー指数 $h, k, l$ で定義された結晶構造因子 $F(hkl)$ をフーリエ係数として次の無限フーリエ級数で記述できる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (1)$$

ここで $V$ は単位格子(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 $F(hkl)$ 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。 $h, k, l$ の次数の絶対値が大きくなるほどX線の回折角 $2\theta$ は大きくなる。なお、X線回折強度 $I(hkl)$ と $F(hkl)$ には $I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$ 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 $|F(hkl)|$ である。

(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まる面間隔 $d = \lambda/2 \sin\theta$ を使って評価することができる。ここで、 $\lambda$ は入射X線の波長であり、Å(オングストローム、 $1\text{Å} = 10^{-10}\text{mm}$ )オーダーの値である。ミラー指数と結晶の面間隔 $d$ は晶系に依存する格子定数から決まる。 $|\sin\theta| \leq 1$ 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( $\lambda = 1.54\text{Å}$ )の場合、観測可能な $d$ の最小値 $d_{\min}$ は $d_{\min} = \lambda/2 \sin\theta_{\max} = 0.77\text{Å}$ となる。簡単化すれば、この $d_{\min}$ が再現できる実空間の空間分解能を表わす。一方で、近年の大型放射光施設を用いることで、短波長X線( $\lambda = 0.25 \sim 0.4\text{Å}$ )を利用することができ、 $d_{\min} = 0.12 \sim 0.2\text{Å}$ の分解能のデータを測定可能である。

### 2.2 従来の電子密度解析

(1)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。ここで、散乱ベクトル $\mathbf{K}$ はミラー指数 $h, k, l$ で規定される。そこで(1)式を少し変形すると次式となる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}} |F_{\text{obs.}}(\mathbf{K})| P e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (2)$$

ここで $P$ は位相項であり詳細は後述する。この(2)式を用いた場合に構造決定が可能かどうかを見てみる。

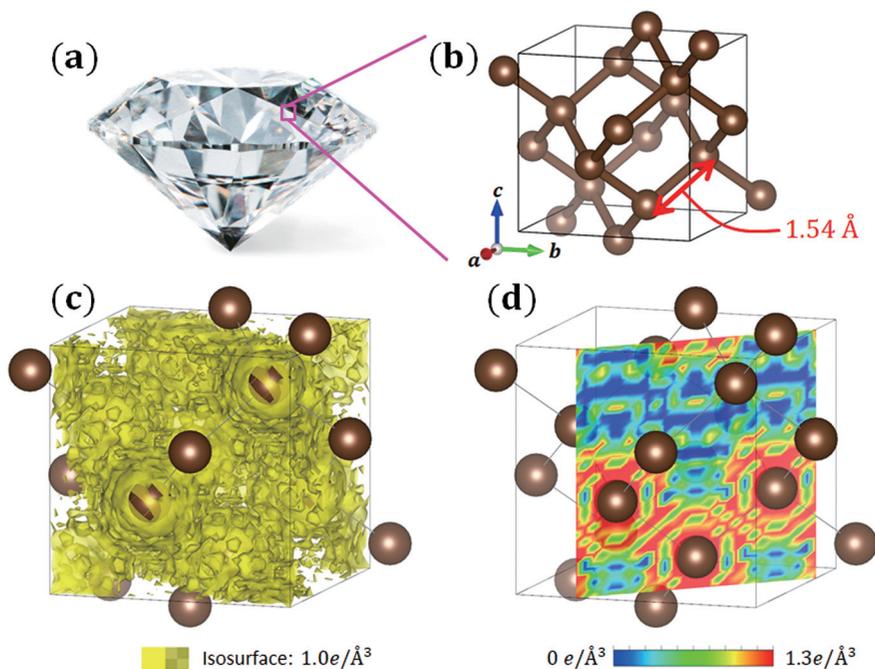


図2 (a) ダイヤモンドの写真。(b) ダイヤモンドの結晶構造。(c), (d) 一般的な逆フーリエ変換によって計算されたダイヤモンドの全電子密度分布。(c)は等高面 $1.0e/\text{\AA}^3$ を示した図で、(d)は(4 4 0)面の断面図。共有結合の情報は抽出できない。

図2にダイヤモンドの結晶構造及び、短波長な放射光 X 線 ( $\lambda=0.31036 \text{\AA}$ ) による単結晶回折強度を用いた電子密度解析の結果を示す。ダイヤモンドは C (炭素) 原子が図2 (b) のような3次元的な構造を形成している。C は内殻の  $1s$  軌道に2つの電子、外殻の  $2s$ ,  $2p$  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外殻の価電子と呼ばれる電子であり、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。なお、図2 (b) で示す結晶構造には、C-C 間の原子間距離 ( $1.54 \text{\AA}$ ) より推定した結合の様子を直線で表記している。

先に述べたように、この短波長 X 線の情報を用いれば  $0.2 \text{\AA}$  以下の空間分解能で、原子や結合電子を再構成できるはずである。しかし、図2 (c), (d) に見られるように電子密度解析から得られたダイヤモンドの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 (2) 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元素原子を配置する。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  $x_j, y_j, z_j (j = 1 \dots N, 0 \leq x_j, y_j, z_j < 1)$  とすると、散乱ベクトル  $\mathbf{K}$  用いて、

$F_{\text{cal.}}(\mathbf{K})$ は以下の(3)式として表される。

$$F_{\text{cal.}}(\mathbf{K}) = \sum_j f_j(\mathbf{K}) T_j(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (3)$$

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 $j$ 番目の原子の熱振動のパラメータである。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も決定できる。従って、構造解析とは式(3)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、 $N$ 個の原子の位置と熱振動の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、得られた回折強度の精度が低い場合には構造モデルのパラメータの精度が上がらず、また、モデルに含まれない結合電子や価電子のみの情報を抽出することはできないという制約がある。

更に、一般的な構造解析では電子数が少ない軽元素の場合には、見落とされがちな大きな問題が内在している。図3にCの原子散乱因子 $f_{\text{carbon}}$ を示す[2]。全電子(内殻+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。価電子は $\sin\theta/\lambda < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の低角領域でしか有限の値を持たないのに対し、内殻電子は高角の範囲で有限の値をもつ。ダイヤモンドの単結晶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。この場合、価電子の情報が原子散乱因子に大きく寄与するため、 $sp^3$ 混成軌道による共有結合に寄与した電子密度がX線回折強度を決める。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、(2)式の電子密度解析に必要な位相項 $P$ を $F_{\text{cal.}}(\mathbf{K})/|F_{\text{cal.}}(\mathbf{K})|$ から求めることに大きく影響する。

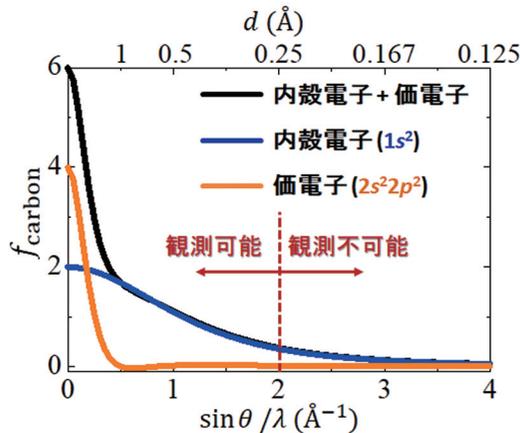


図3 Cの原子散乱因子[2]。全電子(内殻+価電子)、内殻電子、価電子の寄与をそれぞれ黒色、青色、橙色で示す。

### 3. コア差フーリエ合成 (CDFS) 法の提案

改めて図3を見ると、価電子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。位相項  $P$  を  $F_{\text{cal.}}(\mathbf{K})/|F_{\text{cal.}}(\mathbf{K})|$  として与えることで、(2) 式の計算を行うことができる。しかし、既に述べたように (2) 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 (CDFS) 法による電子密度解析手法を提案した [1]。CDFS 法の計算法を式 (4) に、そのコンセプトを図4に示す。

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}} \left[ \left( |F_{\text{obs.}}(\mathbf{K})| - \left| \sum_f f_j^{\text{core}}(\mathbf{K}) T_j(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} \right| \right) \frac{F_{\text{cal.}}(\mathbf{K})}{|F_{\text{cal.}}(\mathbf{K})|} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \right] \quad (4)$$

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 (図3の青線に対応)。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  $f_j^{\text{valence}}$  (図3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、(4) 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。

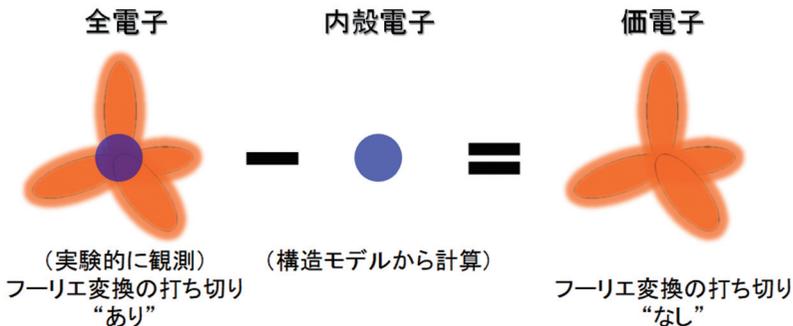


図4 CDFS 法のコンセプト。実験的に得られる全電子の情報から、計算した内殻電子の情報を引いたものを逆フーリエ変換することで、フーリエ合成の打ち切りの影響を最小限に抑えた滑らかな価電子密度を抽出できる。

実際に、図5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。図2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。図6(a) より C-C 間のちょうど中点の位置の電子密度の濃さは  $1.3e/\text{\AA}^3$  であった。図6(b) に示した第一原理計算によって得られた価電子密度分布 [3] と比較しても、定性的に価電子密度の形状を再現しているだけでなく、定量的にも電子密度分布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は特筆すべき点である。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である。従って、電子状態の理論的な解析も進んでいるため、実験的な電子密度から得られる恩恵はさほど多くない。一方、超伝導などのエキゾチックな物性を有する系は、構成元素が多く、より複雑な結晶構造を有することも多い。そこで、次章では分子性結晶や無機系物質にCDFFS法を用いることで、物性をより色濃く反映した軌道状態の直接観測に成功した例を紹介する。

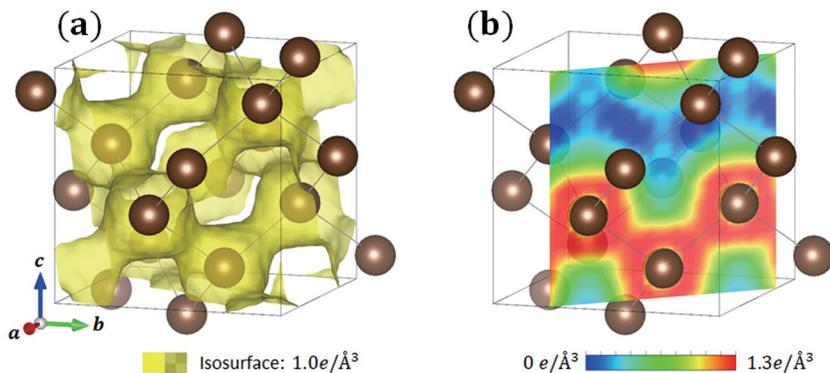


図5 CDFS法を用いた電子密度解析によって得られたダイヤモンドの価電子密度分布。(a) 等高面 $1.0 e/\text{\AA}^3$ を示した図。(b)  $(4\ 4\ 0)$ 面の断面図。

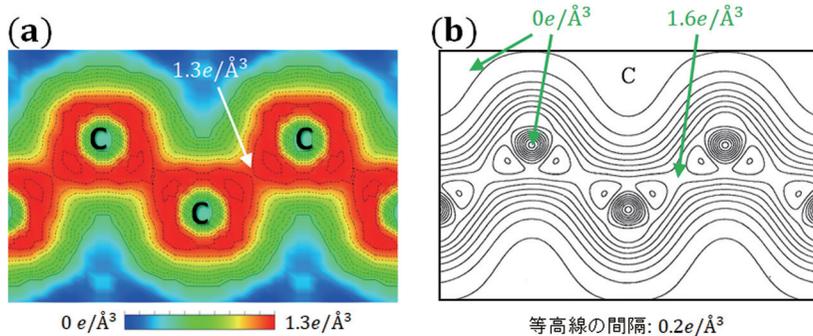


図6 (a) CDFS法によって得られたダイヤモンドの価電子密度分布の $(4\ 4\ 0)$ 断面図。(b) 第一原理計算によって得られたダイヤモンドの価電子密度分布の $(4\ 4\ 0)$ 断面図(文献[3]から転載)。

## 4. CDFS 法の活用例

### 4.1 擬1次元分子性結晶(TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>のフロンティア軌道の観測

原子により構成される分子は組み合わせが無数にあり、膨大な量の分子が合成され続けている。この分子の集合体である分子性結晶は無数の物質群を設計することが可能である。分子性結晶では分子間の相互作用や電子相関などの系を規定するエネルギーが拮抗し、更にそのしなやかさによって、多彩な物性を示す。この物性を担うのが分子内の原子の価電子が形成する“フロンティア軌道”である。現在では、計算科学の発展により、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から分子設計が極めて有効な手段となっている。1981年にノーベル化学賞を受賞した福井謙一先生が提唱したこの方法は[4]、分子の持つ分子軌道の中で機能に直接関与するフロンティア軌道を計算し、分子の設計指針を構築することが可能である。しかし、実際の分子性結晶の精密な電子状態を明らかにすることは、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が膨大になるために困難であった。

実験的なフロンティア軌道の観測は、物性を理解する上で本質的な情報を抽出できるだけでなく、量子化学計算と比較検討することで、基礎物理のみならず分子性材料の物質設計指針も示すこともできる。このような実験的な新手法を提案する場合には、多角的に知られている物質でその有効性を検証することが重要である。そこで、我々は典型的な擬1次元分子性結晶として知られている(TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>についてCDFS法による電子密度解析を適用し、フロンティア軌道の直接観測を試みた。

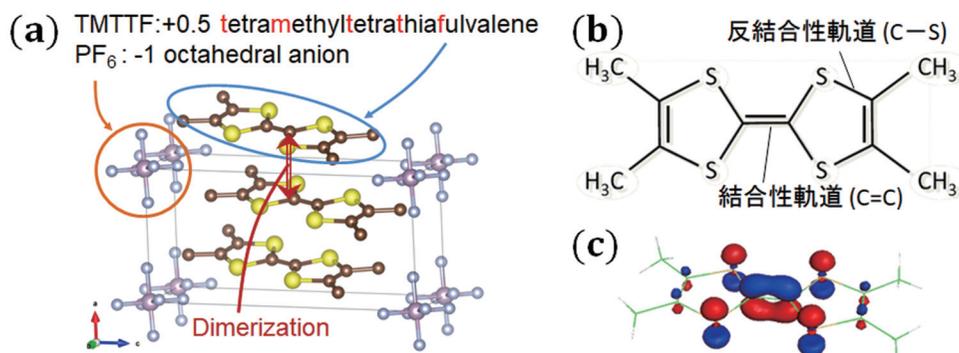


図7 (a) (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の結晶構造。(b) TMTTFの分子構造。(c) 孤立分子の量子化学計算による最高被占有軌道(HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital)。フロンティア軌道は電子密度ではなく、量子的な位相の符号によって赤と青に塗り分けられている。実験的に観測できるのはHOMOの二乗の電子密度。

図7(a)に(TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の結晶構造を示す。この系の最初の報告は1978年で[5]、PF<sub>6</sub>は-1価の閉殻のアニオン分子、TMTTFは+0.5価の開殻のドナー分子であり、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)を形成し[6]、1次元的に積層した結晶構造を形成している。このような非常に単純な結晶構造にもかかわらず、温度-圧力相図上では多彩な物性(金属、ダイマー・モット絶縁体、電荷秩序相、スピン・パイエルズ相、

反強磁性相、超伝導相)を示す[7-9]。特に、電荷秩序相では誘電率測定[6]などから TMTTF 二量体内で電荷移動が示唆されていたが、中性子回折[10]など様々な実験が為されたにも関わらず、実空間におけるその直接証拠を捉えることが出来なかったため、“構造変化なき転移(structure-less transition)”とも呼ばれて[11, 12]、数十年来のミステリーとされていた。

我々は (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の電荷秩序相の解明を目指し、この物質の放射光 X 線回折実験を行い、得られた回折データを用いて CDFS 法による電子密度解析を行った。図8(a)に CDFS 法によって得られた TMTTF 分子のフロンティア軌道を示す。図7(b)に示した結合性の C=C 間の二重結合の様子や、図7(c)の赤と青の軌道の位相の境目となっている C-S 間の反結合性による節の状態などが明瞭に観測されている。この結果、TMTTF 二量体内で電子相関による電荷秩序が平均して  $\delta_{CO} = 0.20e$  という極めて僅かな電荷移動量で生じていることが分かった。更に、その電子密度の結晶内の分布は図8(b)に示すように、正孔-rich(黄色)と正孔-poor(緑色)な TMTTF 分子が互いに最も避けあう2次元的なウイグナー結晶状態(電子結晶)を形成していることが電子密度レベルで初めて明らかとなった。これによって、この系の電荷秩序相における数十年来の謎に終止符を打つことができた[1]。

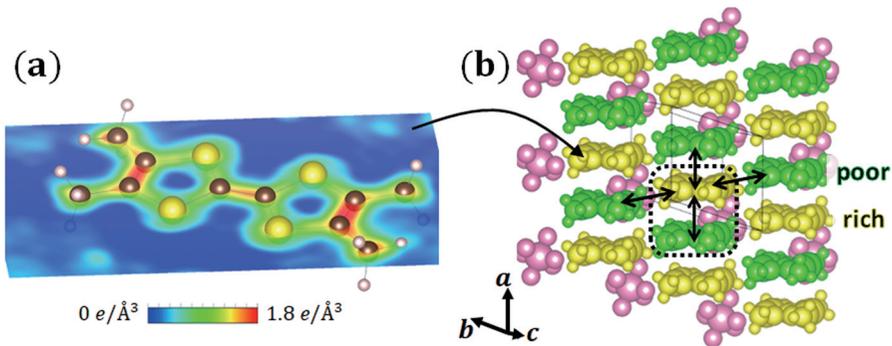


図8 (a) CDFS 法で得られた TMTTF 分子のフロンティア軌道(正孔-rich)。結合性軌道である C=C 間では濃い電子密度が存在し、反結合性軌道である C-S 間は節になっている。(b) 電荷秩序相における2次元ウイグナー結晶状態。正孔-rich(黄色)と正孔-poor(緑色)な TMTTF 分子の配列の様子。ピンクは PF<sub>6</sub> 分子。価数の異なる TMTTF 分子が自己集積的に離れて結晶化し、矢印で示したように互いに避け合っている。

#### 4.2 ペロブスカイト型酸化物 YTiO<sub>3</sub> の 3d<sup>1</sup> 軌道状態の観測

分子性結晶のフロンティア軌道は空間的に広がった電子密度であった。一方で、次に紹介するのは無機系結晶における1原子内に局在した電子密度分布の観測である。ペロブスカイト型酸化物 RTiO<sub>3</sub> (R は希土類元素) は、R 元素のイオン半径によって Ti<sup>3+</sup> (+3 価のチタン) の 3d<sup>1</sup> 軌道状態が変化し、それに応じて磁氣的性質が変化する[13, 14]。従って、Ti<sup>3+</sup> の 3d<sup>1</sup> 軌道状態を観測することで、この一連の系の物性を理解することができるため、計算科学的手法[15, 16]や偏極中性子散乱[17]、共鳴 X 線散乱[18]、核磁気共鳴[19]などの実験が精力的に行われてきた。図9(a)に基底状態に強磁性秩序を示す YTiO<sub>3</sub> (R=Y: イットリウム) の結晶構造を示す。この物質に対して CDFS 法を適用した結果を図9(b)に示す。Ti 原子位

置に蝶々型の価電子密度がはっきりと見て分かる。これは図9(c)で示すような教科書的な  $d$  軌道の空間形状を実験的に初めて可視化した結果であり、先行研究よりも高い精度で量子パラメータの決定が可能であった。また、 $RTiO_3$ 系における Ti の軌道状態以外にも、より複雑な電子物性を示す系において、CDFS法を用いることで V(バナジウム)、Mn(マンガン)、Fe(鉄)などの軌道状態の直接観測にも成功しており、今後の幅広い応用が期待される。

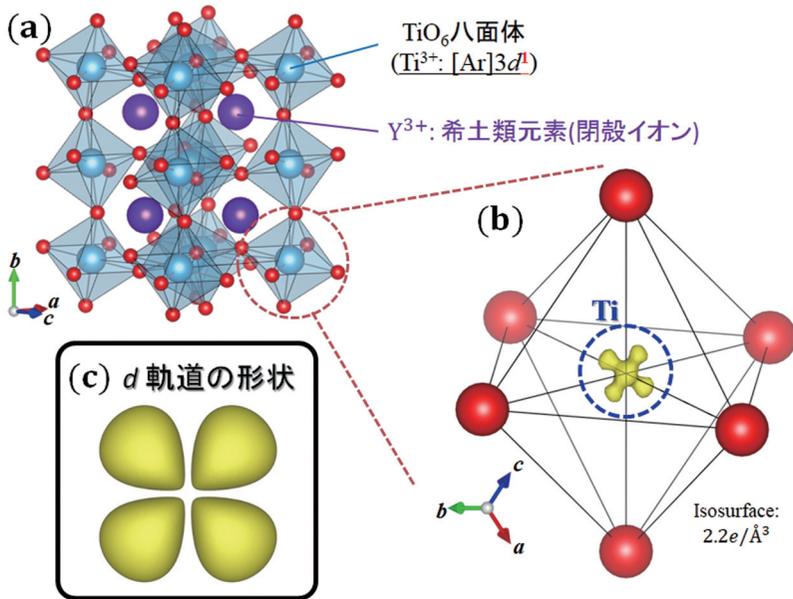


図9 (a)  $YTiO_3$ の結晶構造。(b) CDFM法で得られた Ti の  $3d$  軌道に占有された1電子分の価電子密度分布。(c)  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  軌道の波動関数から計算される電子の存在確率を反映した軌道形状。

## 5. CDFM法を用いた物性研究の今後の展開

ここまで述べてきた通り、放射光 X 線回折実験と CDFM法による電子密度解析を組み合わせることで、非常に滑らかで本質的な電子密度分布の観測に成功した[1, 20-23]。そして、CDFM法より得られた電子密度分布の情報から物質の軌道状態に迫れることを、いくつかの物質を例に挙げて実証した。この手法は100年近い X 線回折の歴史の中で見出された、いわば「コロンブスの卵」的な方法論である。その理由は、長い期間にわたって実験室系の X 線測定装置が特性 X 線という波長固定の分析装置化して方法論の深化が疎かになったことに起因する。更に、技術革新による放射光施設の高度化によって高品質の短波長 X 線を利用可能となったことにも大きく依存する。特に、現状では本研究を進められる装置が我が国の大型放射光施設 SPring-8にしかないことは、我々に大きな優位性を与えている。

CDFM法には大きく2つのメリットがある。1つ目は、この手法は良質な単結晶試料さえあれば、難しい実験や解析は必要としない点である。本研究の X 線回折実験は全て大型放射光施設 SPring-8の単結晶専用ビームライン BL02B1で行われた。このビームラインのユー

ザーは、良質な単結晶試料を用いて適切な手順で実験を行えば誰でもこの手法を用いることが可能であり、実験的・解析的な敷居は決して高くない。2つ目のメリットは、(4)式を見ても分かるように、正しい結晶構造 ( $F_{\text{cal}}$ ) さえ得られれば電子密度解析時にバイアスがかからない点である。これは CDFS 法が幅広い研究者に活用される際に非常に重要な点であり、解析者によって誤った解が導かれることを防げる。すなわち、得られたデータの不完全性は解析結果に直接的に反映されるため、比較的容易に精密解析の可否を判断可能である。現在我々のグループでは、今回紹介した物質以外にも様々な物質について CDFS 法を用いた解析を進めており、よりエキゾチックな物性の解明にも成功している。現在これらの成果は論文として執筆中である。今後は、今まで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 法が活用されることを望んでいる。

## 謝 辞

本論文の執筆にあたり、活発な議論をして頂いた共同研究者の澤博教授(名古屋大学)、杉本邦久博士(JASRI)、中村敏和准教授(分子科学研究所)に感謝いたします。本研究は日本学術振興会の科学研究費補助金(No. 20244059, No 23244074)、加藤科学振興会によって支援されました。また、放射光実験は Japan Synchrotron Radiation Research Institute(JASRI)の承認のもと、SPring-8のBL02B1(課題番号: No. 2009A0083, 2018B1691)で行われました。

## 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] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater* **229**, 345 (2014).
- [3] P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, W. Windl, D. Strauch, P. Giannozzi, and S. Baroni, *Phys. Rev. B* **48**, 3156 (1993).
- [4] K. Fukui, *Science* **218**, 747 (1982).
- [5] J. L. Galigne, B. Liautard, S. Peytavin, G. Brun, J. M. Fabre, E. Torreills, and L. Giral, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 620 (1978).
- [6] P. Monceau, F. Ya. Nad, and S. Brazovskii, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4080 (2001).
- [7] D. Jérôme, *Science* **252**, 1509 (1991).
- [8] B. Köhler, E. Rose, M. Dumm, G. Untereiner, and M. Dressel, *Phys. Rev. B* **84**, 035124 (2011).
- [9] F. Iwase, K. Sugiura, K. Furukawa, and T. Nakamura, *Phys. Rev. B* **84**, 115140 (2011).
- [10] P. Foury-Leylekian, D. Le Bolloc'h, B. Hennion, S. Ravy, A. Moradpour, and J.-P. Pouget, *Phys. Rev. B* **70**, 180405 (2004).
- [11] C. Coulon, S. S. P. Parkin, and R. Laversanne, *Phys. Rev. B* **31**, 3583 (1985).
- [12] M. de Souza, P. Foury-Leylekian, A. Moradpour, J.-P. Pouget, and M. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 216403 (2008).
- [13] T. Katsufuji, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **56**, 10145 (1997).
- [14] J. E. Greedan, *J. Less-Common Met.* **111**, 335 (1985).

- [15] T. Mizokawa, and A. Fujimori, Phys. Rev. B **54**, 5368 (1996).
- [16] H. Sawada, N. Hamada, and K. Terakura, Physica B **237**, 46 (1997).
- [17] J. Akimitsu, H. Ichikawa, N. Eguchi, T. Miyano, M. Nishi, and K. Kakurai, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3475 (2001).
- [18] H. Nakao, Y. Wakabayashi, T. Kiyama, Y. Murakami, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, Doon Gibbs, S. Ishihara, Y. Taguchi, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **66**, 184419 (2002).
- [19] M. Itoh, M. Tsuchiya, H. Tanaka, and K. Motoya, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2783 (1999).
- [20] 鬼頭俊介, 杉本邦久, 中村敏和, 澤博, 『日本物理学会2017年秋大会』, 22aPS-33, (2017年9月), 領域7優秀ポスター賞受賞.
- [21] S. Kitou, K. Sugimoto, H. Sawa, “12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets”, POS-096, (September, 2017), Poster Award.
- [22] S. Kitou, and H. Sawa, SPring-8/SACLA Research Frontiers 2017, 34-35 (2018).
- [23] 澤博、日本物理学会誌 解説「電荷密度分布を見る ～放射光 X 線による精密構造解析の新展開」 vol.74 No.1 2019, 14-23