

化学結合を見る—価電子密度分布の直接観測の挑戦

澤 博
Sawa Hiroshi

1. はじめに

放射光 X 線の技術は非常に高度かつ確立されたものとなり、かつては困難あるいは不可能であった様々な測定が可能となっている。この進歩に伴い、多くの実験技法が洗練され鋭敏化され、かつては理論的予測のみに留まっていた現象を直接観測し、確認することができるようになった。本稿では、放射光の最も基本的な応用の 1 つである X 線回折の領域において、何が実現可能となったのかを紹介する。特に、本稿ではアイソトープ研究者にとってもなじみ深いと思われる最新の測定技術を支える計数問題についても言及する。

構造物性研究とは、主に結晶学的情報に基づいて物性を理解することを目的としている。固体物理学において、周期構造を有する物質を論じる際に、その結晶構造に言及するのは当然である。しかし、近年の材料合成の進展により構造の精密な制御が可能となり、また高度な測定技術の発展により、従来報告されていた結晶学的データのみでは説明が困難な、特異な物性現象が報告されるようになった。物性を理解するための最初のアプローチはバンド構造計算であり、正確な結晶構造データが得られれば、ある程度の物性予測が可能である。しかしながら、強相関電子系のように、様々な相互作用が拮抗するシステムでは、バンド計算のみではその本質を見極めるには不十分であることが判明している。こうした限界に対処するため、バンド計算の基礎となる一電子近似は、幅広い物理現象を記述可能な第一原理計算へと拡張してきた。しかし、第一原理計算は固

有の近似やスケラビリティの問題により、時として矛盾する結果を示すことがあり、これが論争の種となっている。特に、分子動力学法による時間発展の記述や、電子励起状態の取扱いに関しては、依然として十分に満足いく結果が得られていない。

したがって、電子状態を実験的に解明することは依然として望ましい。筆者らは構造物性の観点から「世界に誇る高品質な放射光 X 線回折実験は、どこまで電子状態に迫ることができるのか」という問いに魅了された。これを踏まえ、筆者らは「超精密解析」という用語を用い、価電子密度解析から量子パラメータを決定できることを発見した。この方法は、いわゆる「コロンブスの卵」に例えられる極めて単純な手法であるが、軌道自由度を有する縮退軌道の量子パラメータの決定にも対応可能である。従来、軌道電子の状態に関する理論的議論は基底状態又は軌道秩序した安定状態に限定されていたのに対し、本手法は準安定状態である高温領域においても実験的解析を可能とする。本稿では、最近の成果と解析技術の概説を示すと共に、このアプローチに必要であった測定手法について述べる。

筆者らは、物性に直接関与する結晶内の価電子密度分布 (VED) のみを、コア差フーリエ合成 (CDFS) 法を用いて抽出することに成功した。この方法は、シンクロトロン放射を利用した単結晶 X 線回折データを用いる。本手法の重要な点は、量子力学的なモデルを必要としないこと、そして数十 μm 角程度の単結晶があれば誰でも利用できる方法であることである。解析手法の詳細については文献 1) に譲るが、まずは教科書的な混成軌道と化学結合について紹介

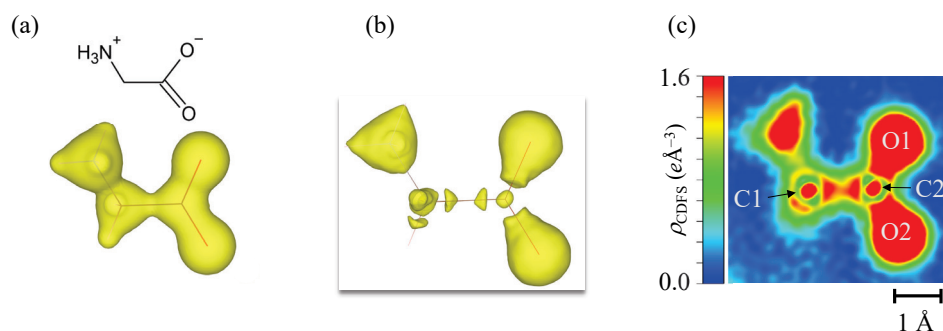


図1 アミノ酸分子のグリシン

(a) 化学構造式と VESTA で描いた電子雲の模式図, (b) 実験で得られた価電子の等電子密度面, (c) 価電子密度の断面図

し、次に高分解能による電子軌道の可視化とその物理的意味について述べることで、本手法の有用性を理解してもらいたい。

2. 化学結合を見る

化学結合が原子の持つ価電子によってなされることは高校の化学でも学ぶので、もっともなじみ深い炭素-炭素の σ 結合に焦点を当てよう。最も単純なアミノ酸の1つであるグリシン分子を取り上げた²⁾。図1(a)には、その構造式と、分子を取り巻く電子雲の概念図を示す。このような電子雲の広がり、水素分子における結合電子の描像と一致する。図1(b)は、結晶状態のグリシン分子に対して実験的に得られた価電子密度分布である。この結果は、滑らかな分布ではなく、分子全体にわたって著しく離散的な価電子密度分布である。図1(c)の電子密度の断面図を見ると、炭素原子C1及びC2の周りにドーナツ状の明確な節(電子雲が存在しない領域)があり、また結合軌道が形成されるはずのC1-C2結合の midpoint においても、電子密度が顕著に減少している。

この一見不可解なパターンの解釈は、 sp 混成軌道が $2s-2p$ 混成軌道であることを思い出せば理解できる。球対称な分布を持つ $2s$ 軌道は、 $1s$ 軌道とは異なり、原子核からの動径方向の途中で波動関数の節を持ち、二重の殻構造を形成する。実験的に得られた結合電子分布におけるドーナツ状の節は、まさに $2s$ 軌道の電子密度を反映している。すなわち、価電子密度分布の構造的特徴を実験的に識別することで、原子の持つどの波動関数が結合形成に関与し

ているのかを特定できる。実験的に得られた価電子密度分布は、長距離のクーロン相互作用を考慮した長距離修正密度汎関数理論(LC-DFT)の結果とも極めてよく一致した。この結果により、実験データと理論計算を組み合わせることで、価電子密度分布内の軌道成分の分離が可能となる。例えば、化学構造式上の一重結合と二重結合の違いを視覚化することが可能となり、更には、六員環平面の上下に存在する π 電子の描像を得ることに成功した。このことは、化学分野における分子軌道の概念を直接分子設計に生かせる可能性を示唆する。

3. 遷移金属の縮退軌道を見る

CDFS 法を用いた電子密度解析により、有機結晶中の σ 結合及び二重結合状態を直接観測することに成功し、本手法の仕組みと信頼性を実証した。一方で、強相関電子系等の物性に直接寄与する遷移金属の軌道自由度の情報を抽出するには、更に高い空間分解能が必要となる。軌道秩序状態の直接観測に関する報告は複数存在するが、外場に対して巨大応答が期待される軌道自由度を有する場合の電子密度観測については、ほとんど報告例がない。そこで、縮退した軌道状態に複数の電子が局在している電子軌道の観測に挑戦した。対象はスピネル構造を持つ FeV_2O_4 で、 FeO_4 四面体と VO_6 八面体から構成される。高温相は空間群 $Fd\bar{3}m$ ^{注1}(No. 227)に属する立方晶系の結晶構造をとり、降温に伴って3回の構

注1 結晶性の対称性を数学的に分類した230種類のパターンの中の1つで、ダイヤモンド構造と同じ高い対称性を表す。 F は面心格子を表す。

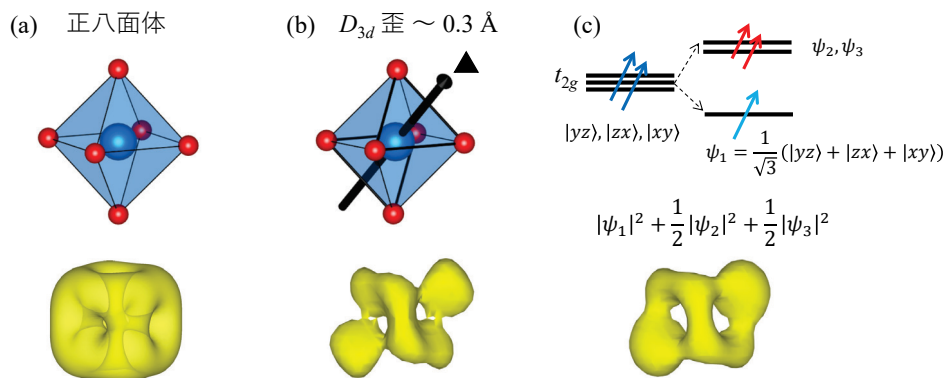


図2 スピネル構造 FeV_2O_4 の VO_6 八面体の V^{3+} ($3d^2: S=1$) の $3d$ 軌道状態

(a) 正八面体の場合の d 軌道は等方的, (b) 価電子密度解析による実験結果, (c) 量子力学的に推定した軌道状態の価電子密度分布のシミュレーション結果

造・磁気相転移を示すことが知られている。形式価数は Fe^{2+} 及び V^{3+} で、それぞれ6個及び2個の $3d$ 電子を持つ。この系は電子相関に伴う幾何学的フラストレーションの影響により、スピン、軌道、及び格子の自由度が複雑に絡み合い、基底状態に関して多くの理論的予測がなされているが、以下に述べるように、出発点である軌道自由度を有する高温相の誤認により、正しい理解には至っていない。

140 K 以上の立方晶相の V サイトの VO_6 八面体に注目する。もし正八面体を形成していると仮定すると結晶場 (O_h) により、 $3d$ 軌道は3重縮退した t_{2g} 軌道 ($|yz\rangle, |zx\rangle, |xy\rangle$) と2重縮退した e_g 軌道 ($|x^2-y^2\rangle, |3z^2-r^2\rangle$) に分裂する。V が持つ2つの $3d$ 電子は、エネルギー的に安定な t_{2g} 軌道を占有するため、V のサイトには軌道自由度が存在し、図2(a)のような $3d^2$ 電子の分布が期待される。構造相転移温度以下の基底状態では正方晶系となるため、ヤーン・テラー歪みによる安定化が実現した軌道秩序状態が理論的に予測される。

しかし、実験的に観測された V^{3+} の価電子密度分布は、図2(b)のように明らかに顕著な異方性を示しており、縮退した軌道状態を反映していない。この理由は、立方晶相の VO_6 八面体が完全な正八面体ではないことに起因する。V のサイト対称性は $3m$ ^{注2} であり、1本の3重回転軸のみを持つ。そのため、対称性の観点から、八面体は1本の3回軸を保存する歪みが許される。ユニットセル内の VO_6

八面体を観察すると、確かに $\langle 111 \rangle$ 方向に延びており、 t_{2g} 軌道は2重縮退状態と1つの単独の軌道に分裂する。このとき、量子化軸は $\langle 111 \rangle$ 方向に設定されるため、単独の軌道の波動関数は図2(c)のように一意に決定される。一方で、2重縮退した軌道は、直交条件のもとでのみ決定され一意には定まらない。したがって、 D_{3d} 歪みを有していたとしても、系全体として軌道縮退状態を持つことには変わりはない。得られた価電子密度分布は、電子が確率的に ψ_1 及び2重縮退軌道を占有する簡単なモデルによって見事に説明される。詳細な説明については文献3)に譲るが、縮退した軌道電子状態がどのように観測されるのかを明らかにした初めての報告である。

4. 価電子密度分布解析の原理と実験

ここで、どのように価電子密度分布を得ているのかを簡単に説明しよう。化学結合や物性に寄与するのは価電子密度の情報であるため、ユニットセル内の総電子数の数十分の1程度の電子情報を抽出する必要がある。実験的に得られる回折強度としては、これの2乗の比率に相当する。このため、回折強度のダイナミックレンジ、統計精度、空間分解能に関して、厳しい実験条件が課される。これらの条件のいずれかが満たされない場合、得られる情報の信頼性は著しく損なわれる。これらの要件を満たすために、高品質なシンクロトロン放射 X 線という量子ビームが重要な役割を果たす。ビームラインの詳細については、文献4)を参照されたい。

注2 空間群によって規定されるユニットセル内の特定のサイトに存在する3重回転 (3重回転 + 反転対称) と鏡像対称性を表す。

回折情報から価電子密度分布のみを抽出するために、原子の持つ殻電子密度分布の特性を最大限に活用する。図3に炭素原子の原子散乱因子を、X線の波長 λ 及び散乱角 θ を用いた散乱ベクトルの大きさ $\sin \theta / \lambda$ の関数として示す。通常の構造解析では、原子の全電子密度分布に基づいた原子散乱因子（黒線）を用いる。この原子散乱因子は、量子力学的なハートリー・フォック近似法によって内殻電子（青線）と価電子（橙線）の寄与を分離することができる。内殻電子は空間的に閉じ込められているため、高角領域でもなだらかに値が残るが、価電子の実空間分布は広がっているため、低角領域にほぼ限定される。この分布状態を考慮すれば、全X線回折データから内殻電子密度分布に対応する情報を差し引くことで、価電子密度分布のみを抽出できる。解析のための数式の詳細は文献1)に譲るが、精密な原子

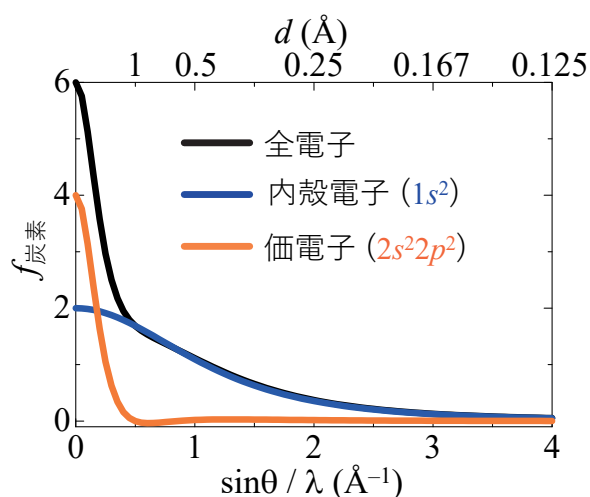


図3 炭素の原子散乱因子

黒線が全電子、青線は内殻電子 ($1s^2$)、橙線が価電子 ($2s^2 2p^2$) の成分。横軸はX線の波長 λ と散乱角 θ による散乱ベクトルの大きさ

位置（位相因子）を決定するためには、高角領域のX線回折データに限定して構造精密化すればよい。

一方で、逆説的であるが低角領域に主たる成分を持つ価電子密度分布の異方性は高角の情報に支配される。図4は、強磁性体であるペロブスカイト型酸化物 YTiO_3 の磁性を担う Ti^{3+} イオンである¹⁾。この系は電子相関によって $3d^1$ 軌道の電子が局在し、教科書的な蝶々型の電子雲が予測される。CDFS解析において使用する最大散乱パラメータ $(\sin \theta / \lambda)_{\max}$ を変化させた際の価電子密度分布（断面図）の変化にこの分解能の違いが顕著に表れている。例えば、大学等の研究室の実験室系の特性X線 ($\text{Mo K}\alpha: \lambda = 0.71 \text{ \AA}$) を用いたX線回折装置の分解能は $(\sin \theta / \lambda)_{\max} \approx 1.32 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_{\min} \approx 0.38 \text{ \AA}$) 程度であり、異方性は観測できない。放射光を用いた $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ の回折データによって、 $3d$ 軌道の異方性が明瞭に観測されている。このことは空間分解能と高次のフーリエ係数との関係によって理解される。

実際の実験条件について改めて見てみる。図3に示したように、原子散乱因子は高角で小さくなる。これに加えて結晶構造内の位相効果や熱振動効果等が重畳して、更に回折強度の観測が難しくなる。筆者らが価電子密度解析を行う際には、40 keV ($\lambda = 0.3100 \text{ \AA}$) 程度のX線を用いる。試料温度の制御にはガス吹き付け装置を使用し、回折強度の十分な統計精度を見込むためにヘリウムガスを用いることが多い。このビームライン建設当初の検出器には積分型のイメージングプレート (IP) を用いたが、現在は半導体検出器であるCdTe-PILATUSを用いている。PILATUS検出器は最速500 Hz (2 ms) でデータを読み出すことができる。実験ではこの機能を利

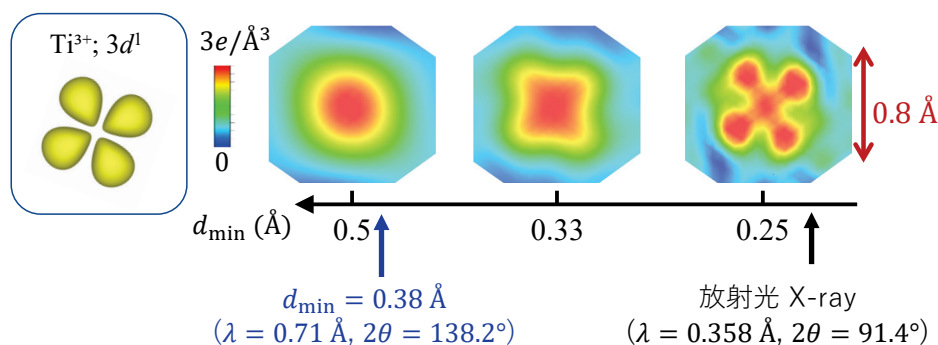


図4 ペロブスカイト YTiO_3 のTiイオンの $3d$ 軌道電子分布の分解能依存性

CDFS解析に用いた放射光X線回折データはすべて同じ。左端は $3d$ 軌道 $[xy]$ の電子分布の模式図

用した Fine slice 測定を行った。この測定を行うことで回折プロファイルを複数フレームにわたって分解して回折点のロッキングカーブを得て画像処理ソフトウェア (CrysAlisPro) を用いて回折強度を決定する。筆者らの検証によると、ピクセル強度の和による従来の強度抽出法よりも、高い統計精度で強度抽出が可能である。しかし、この計数方法の場合、強度がかなり弱い場合にはポアソン分布に、強度が強い場合には正規分布と見なせるので、分布関数の異なる統計誤差についての議論が必要である。特にバックグラウンドに埋もれやすい低強度の回折点では、このソフトウェアによって高精度で強度が得られているところが逆に不安材料となっている。実際、IP と PILATUS の両方で測定を行った結果に歴然とした解析結果の差が表れる。これらの統計処理について今後も更なる検討と検証が必要である。

5. おわりに

以上のように、本研究では放射光を用いた超高精度価電子密度解析を紹介した。単結晶回折実験では、

異方的な吸収補正、多重散乱、同時反射、消衰効果等、多くの補正が必要とされるが、実際には測定条件や検出器特性等の系統誤差の方が問題となることが多い。本研究では、SPring-8 の高品質放射光 X 線を活用することで、従来の実験室レベルの測定とは異なる解析が可能であることを示した。今後、更なる施設や装置の高度化が進めば、本手法が標準測定となる日も近いと考えられる。現在、放射光施設と協力し、多重極限環境や外場応答に対応する同時観測計測への適用も視野に入れて精力的に研究を進めている。

参考文献

- 1) S. Kitou, *et al.*, *Phys. Rev. Res.*, **2**, 033503 (2020)
- 2) T. Hara, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 34, 23825 (2024)
- 3) T. Manjo, *et al.*, *Mater. Adv.*, **3**, 3192-3198 (2022)
- 4) K. Sugimoto, *et al.*, *AIP Conf. Proc.*, **1234**, 887-890 (2010)

(国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学 大学院工学研究科 応用物理学専攻 (現(公財)名古屋産業科学研究所 上席研究員))