

令和 6 年 5 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14010

研究課題名（和文）多極子秩序状態における軌道電子の実空間観測

研究課題名（英文）Real-space observation of orbital electrons in multipole ordered states

研究代表者

鬼頭 俊介 (Kitou, Shunsuke)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：20887327

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：4d, 5d, 4f電子系では相対論的スピン-軌道相互作用の影響がその物性に顕在化することがある。この結果、スピンと軌道の自由度がもつれ合い電子密度を再構成することで、多極子秩序を形成する。しかし、これまで「隠れた秩序」と呼ばれる多極子秩序状態を電子密度分布として実空間で観測した例はなかった。本課題では、大型放射光施設SPring-8における高エネルギーX線回折と、申請者が独自に開発したコア差フーリエ合成法を組み合わせることで、パイロクロア型酸化物における多極子秩序の実空間観測に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題を通じて、多極子状態を電子密度分布として実空間観測する方法を確立することができた。この研究手法は、我が国が世界に誇るSPring-8放射光施設で得られる高エネルギーX線の性能を最大限に活かしたものであり、高い独創性と幅広い汎用性がある。今後、この手法を用いることで、多極子状態を構成する波動関数や相互作用の大きさを直接的に評価できるだけでなく、物質開発に対する設計指針や、量子多体系におけるエンタングルメント状態への情報提供が可能となるかもしれない。

研究成果の概要（英文）：In 4d, 5d, and 4f electron systems, the effects of relativistic spin-orbit interaction can manifest in their physical properties. As a result, the entanglement of spin and orbital degrees of freedom can reconstruct electron density, leading to the formation of multipole order. However, until now, there have been no examples of observing multipole order states, referred to as "hidden order," as electron density distributions in real space. In this study, by combining high-energy X-ray diffraction at the synchrotron facility SPring-8 with a core differential Fourier synthesis method developed by the applicant, we successfully achieved real-space observation of multipole order in pyrochlore-type oxides.

研究分野：構造物性

キーワード：電子軌道 放射光 X線回折 スピン-軌道相互作用

1. 研究開始当初の背景

固体物質の機能・性質は、構成原子の電子のうち、最外殻電子(価電子)の空間分布状態(軌道状態)によって支配されている。つまり、物性を決定する最小単位は電子軌道であるといえる。軌道電子の実空間観測は物性を理解するための究極の近道であるにも関わらず、これに成功した例はほとんどない。この理由は偏に軌道電子を観測するための信頼された実験手法が確立していなかったことに起因する。

これに対して、申請者は軌道電子の観測手法として、放射光 X 線回折を用いたコア差フーリエ合成(CDFS)法による精密電子密度解析を新たに提案している。これまで、この手法を用いることで物性に寄与する価電子密度分布の直接観測が可能となり、様々な 3d 遷移金属化合物における 3d 軌道電子の観測に成功している。

一方、4d, 5d, 4f 電子系では、スピンと軌道の自由度が絡み合うことで新たな自由度が実現する。これを多極子自由度と呼び、相対論的なスピン-軌道相互作用によって電子密度が再構築されることで、トポロジカル伝導相、非従来型超伝導、磁気スキルミオン、キタエフ量子スピン液体など魅力的な物性が現れる。しかし、これまで多極子自由度の秩序状態を“実空間”において観測した例はなかった。

2. 研究の目的

本課題では相対論的なスピン-軌道相互作用の影響が物性に顕在化する 4d, 5d, 4f 軌道電子の直接観測を目指した。

3. 研究の方法

本研究の具体的な対象物質として、パイロクロア型酸化物 $R_2M_2O_7$ [R (rare earth) = Y, Tb, Sm, Nd, Pr など, $M = Mo, Ir$]に着目した。これら一連の系では、トポロジカルな磁気秩序やスピン液体・ガラス状態などが報告されており、4d, 5d, 4f 軌道の状態が物性を担っている。本課題では、放射光施設 SPring-8 の高エネルギー X 線を最大限に活かした価電子密度観測を行うことで、多極子秩序状態の実空間観測を行った。さらに、得られた実験結果について、スピン-軌道相互作用と結晶場を考慮した点電荷モデル計算や第一原理計算との相補的な比較を行った。

4. 研究成果

$R_2M_2O_7$ 系の R サイト周りにおいて、4f 軌道を占有する価電子密度分布の観測に初めて成功した。価電子密度分布を可視化するには、第一原理計算によって得られた原子散乱因子を用いた。 R サイト周りの価電子密度分布から直接的に抽出した 4f 軌道の量子パラメータは、スピン-軌道相互作用と結晶場を考慮した計算結果とよく一致することが分かった。

次に、4d 遷移金属を含む $M = Mo$ サイトにおいて 4d 軌道の価電子密度分布の観測に成功した。得られた Mo サイトの価電子密度から 4d² 軌道状態の決定に成功した。さらに、動径方向に 1 次元プロットすると中心から 0.2 Å 付近にディップ構造が現れており、4d 波動関数のノードに対応していることが分かった。

さらに、より複雑な異方性を有する 5d 軌道の観測を目指し、 $M = Ir$ サイト周りにおける価電子密度分布の観測を行った。しかし、得られた価電子密度は大きく乱れており、5d 電子の異方性を捉えることはできなかった。検証の結果、5d 電子の観測には現状の SPring-8 における単結晶 X 線回折実験では、強度のダイナミックレンジと空間分解能が不十分であることが分かった。この点については、2027 年度以降に予定されている SPring-8-II のアップグレードによって、強度のダイナミックレンジと空間分解能の大幅な向上が期待されるため、将来的には 5d 電子の観測が実現する可能性が高いと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kurumaji Takashi, Gen Masaki, Kitou Shunsuke, Sagayama Hajime, Ikeda Akihiko, Arima Taka-hisa	4. 巻 6
2. 論文標題 Anisotropic magnetotransport properties coupled with spiral spin modulation in a magnetic semimetal EuZnGe	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 94410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.094410	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gen Masaki, Takagi Rina, Watanabe Yoshito, Kitou Shunsuke, Sagayama Hajime, Matsuyama Naofumi, Kohama Yoshimitsu, Ikeda Akihiko, Onuki Yoshichika, Kurumaji Takashi, Arima Taka-hisa, Seki Shinichiro	4. 巻 107
2. 論文標題 Rhombic skyrmion lattice coupled with orthorhombic structural distortion in EuAl4	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L020410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.107.L020410	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kurumaji Takashi, Gen Masaki, Kitou Shunsuke, Ikeuchi Kazuhiko, Nakamura Mitsutaka, Ikeda Akihiko, Arima Taka-hisa	4. 巻 947
2. 論文標題 Single crystal growths and magnetic properties of hexagonal polar semimetals RAuGe (R=Y, Gd-Tm, and Lu)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 169475 ~ 169475
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2023.169475	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kitou Shunsuke, Kaneko Yoshio, Nakamura Yuiga, Sugimoto Kunihisa, Nomura Yusuke, Arita Ryotaro, Tokura Yoshinori, Sawa Hiroshi, Arima Taka-hisa	4. 巻 108
2. 論文標題 Visualization of 4d orbital electrons in a pyrochlore-type oxide	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 24103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.108.024103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kitou Shunsuke, Nakano Akitoshi, Imaizumi Masato, Nakamura Yuiga, Terasaki Ichiro, Arima Taka-hisa	4. 巻 109
2. 論文標題 Molecular orbital formation and metastable short-range ordered structure in V02	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L100101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.109.L100101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kitou Shunsuke, Gen Masaki, Nakamura Yuiga, Tokunaga Yusuke, Arima Taka-hisa	4. 巻 36
2. 論文標題 Cluster Rearrangement by Chiral Charge Order in Lacunar Spinel GaNb4Se8	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 2993 ~ 2999
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.4c00118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 鬼頭俊介、上田健太郎、中村唯我、杉本邦久、野村悠祐、有田亮太郎、十倉好紀、有馬孝尚
2. 発表標題 パイロクロア型酸化物Pr2Ir2O7及びEu2Ir2O7における4f, 5d軌道電子の直接観測
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鬼頭俊介、森仁志、福田光、上田健太郎、金子良夫、原武史、澤博、佐賀山基、萬條太駿、石川大介、Alfred Q. R. Baron、有田亮太郎、十倉好紀、有馬孝尚
2. 発表標題 非弾性X線散乱実験によるスピングラスパイロクロアY2Mo2O7におけるフォノンダイナミクスの観測
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鬼頭俊介、福田光、上田健太郎、金子良夫、細木雄斗、澤博、中村唯我、杉本邦久、十倉好紀、有馬孝尚
2. 発表標題 単結晶X線散漫散乱解析によるスピングラスパイロクロアY ₂ Mo ₂ O ₇ における1次元短距離軌道秩序の観測
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鬼頭俊介
2. 発表標題 放射光X線回折を用いた強相関電子系物質における電子軌道観測
3. 学会等名 量子液晶の物性科学 第8回QLC若手コロキウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shunsuke Kitou, Yoshio Kaneko, Yoshinori Tokura, Hiroshi Sawa, and Taka-hisa Arima
2. 発表標題 Direct observation of the valence electron density distribution in strongly correlated electron systems
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鬼頭俊介、森仁志、福田光、上田健太郎、金子良夫、原武史、澤博、佐賀山基、萬條太駿、石川大介、Alfred Q. R. Baron、有田亮太郎、十倉好紀、有馬孝尚
2. 発表標題 非弾性X線散乱実験によるスピングラスパイロクロアY ₂ Mo ₂ O ₇ におけるフォノンダイナミクスの観測
3. 学会等名 第36回 日本放射光学会・放射光科学 合同シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鬼頭俊介、福田光、上田健太郎、金子良夫、細木雄斗、澤博、中村唯我、杉本邦久、十倉好紀、有馬孝尚
2. 発表標題 スピングラスパイロクロアY ₂ Mo ₂ O ₇ におけるリバースモンテカルロシミュレーションを用いた単結晶X線散漫散乱解析
3. 学会等名 第36回 日本放射光学会・放射光科学 合同シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鬼頭俊介、巖正輝、中村唯我、杉本邦久、徳永裕介、石渡晋太郎、有馬孝尚
2. 発表標題 放射光X線回折実験による立方晶ペロブスカイトSrFeO ₃ における3d電子とリガンドホールの直接観測
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鬼頭俊介、福田光、上田健太郎、金子良夫、原武史、澤博、山崎裕一、中尾裕則、十倉好紀、有馬孝尚
2. 発表標題 共鳴軟X線散乱実験によるパイロクロア型酸化物Y ₂ Mo ₂ O ₇ における短距離軌道秩序の直接観測
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鬼頭俊介、上田健太郎、中村唯我、杉本邦久、野村悠祐、有田亮太郎、十倉好紀、有馬孝尚
2. 発表標題 パイロクロア型イリジウム酸化物R ₂ Ir ₂ O ₇ (R= Eu, Nd, and Ir)における価電子密度観測
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鬼頭俊介
2. 発表標題 高エネルギーX線回折を用いた価電子軌道の直接観測
3. 学会等名 SPring-8シンポジウム2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shunsuke Kitou, Hitoshi Mori, Hikaru Fukuda, Kentaro Ueda, Yoshio Kaneko, Yuto Hosogi, Takeshi Hara, Yuiga Nakamura, Kunihisa Sugimoto, Yuichi Yamasaki, Hironori Nakao, Hajime Sagayama, Taishun Manjo, Daisuke Ishikawa, Alfred Q. R. Baron, Hiroshi Sawa, Ryotaro Arita, Yoshinori Tokura, and Taka-hisa Arima
2. 発表標題 One-dimensional Static Short-range Orbital Order in Spin-glass Pyrochlore Y ₂ Mo ₂ O ₇ Observed by Synchrotron X-ray Scattering
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鬼頭俊介、中埜彰俊、今和泉晶仁、中村唯我、寺崎一郎、有馬孝尚
2. 発表標題 VO ₂ における分子軌道状態と短距離秩序構造の観測
3. 学会等名 第37回 日本放射光学会・放射光科学 合同シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 鬼頭俊介、齋正輝、中村唯我、徳永祐介、有馬孝尚
2. 発表標題 欠損スピネル化合物GaNb ₄ Se ₈ におけるカイラル電荷秩序に起因するNbクラスター再編成
3. 学会等名 日本物理学会 2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 鬼頭俊介、野村肇宏、中村唯我、有馬孝尚
2. 発表標題 Martyitelにおける水分子のフェロアキシャル秩序
3. 学会等名 日本物理学会 2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 鬼頭俊介、中埜彰俊、今和泉晶仁、中村唯我、寺崎一郎、有馬孝尚
2. 発表標題 放射光X線回折によるVO2の分子軌道状態と短距離秩序構造の観測
3. 学会等名 日本物理学会 2024年春季大会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------