

## 核磁気共鳴法による電子系の隠れた秩序の検証

瀧川 仁\* 武田 晃\*\*

## Detection of Hidden Electronic Orders by NMR

Masashi TAKIGAWA\* and Hikaru TAKEDA\*\*



\*瀧川 仁 客員フェロー

Exploration of novel phenomena caused by strong electronic spin-orbit interaction in solids has become a major field in condensed matter physics. For *f*-electron materials such as rare earth compounds, the concept of multipoles has been employed to understand a variety of ordered states driven by a combination of strong electronic correlation and spin-orbit interaction. Recently, it has been extended to understand novel quantum phases in *5d*-electron materials. In many cases, however, it is not easy to experimentally determine the order parameters and various microscopic techniques have been developed to unravel the hidden orders. We have been using NMR on ligand nuclei to detect changes of local symmetry in *5d* transition metal compounds, thereby determining the order parameters. In this report, we discuss how we determined the order parameters in  $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ , a magnetic insulator, and  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ , a paramagnetic metal, from detailed analysis of the dependence of NMR spectra on the orientation of magnetic fields.

固体中電子のスピン軌道相互作用が生み出す新奇物性の探索は物性物理の大きな分野となっている。これまで希土類化合物などの*f*電子系物質では、多極子の概念に基づいて電子間相互作用（強相関効果）とスピン軌道相互作用が絡み合って出現する多彩な秩序状態が理解されて来た。最近、*5d*電子系についても多極子概念を拡張して新規な量子相の理解が進んでいる。しかし多くの場合、具体的な秩序変数を実験的に決定することは容易ではなく、隠れた秩序を解き明かすための様々なマイクロな測定手段が工夫されて来た。我々は*5d*遷移金属化合物に対してリガンドサイトの核磁気共鳴（NMR）によって局所対称性の変化を検出し、それによって秩序変数を決定することを試みてきた。本稿では絶縁体磁性体  $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$  と常磁性金属  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  を対象として、NMR スペクトルの磁場方位依存性の詳細な解析から秩序変数を同定した結果について議論する。

## 1. はじめに

1.1. 超微細相互作用<sup>1)</sup>

核磁気共鳴法（NMR）は、化学・材料科学・生命科学・医学など、自然科学の広い分野において欠くことのできない分析手段として活用されているが、固体物理学においても電子物性、特に磁性の測定手段として必要な役割を果たしてきた。非ゼロのスピンの  $I$  ( $I = 1/2, 1, 3/2, \dots$ ) を持つ原子核はそれぞれ固有の磁気モーメント  $\vec{\mu} = \hbar\gamma\vec{I}$  ( $\gamma$  は原子核の磁気回転比) を持っており、ゼロ磁場下で  $(2I+1)$  重に縮退していたエネルギー準位が、静磁場  $\vec{B}$  の中では等間隔のゼーマン分裂を起こす。隣り合う準位間のエネルギー差は  $\hbar\gamma B$  で与えられ、これと共鳴する周波数  $\omega = \gamma B$  の振動磁場を静磁場に垂直な方向に印加することによって、核スピンのラーモア歳差運動による NMR 信号が観測される。

物質中の原子核に働く磁場には、実験室の電磁石によって生成される外部磁場の他に、周囲の原子核や電子が作り出すマイクロな局所磁場が存在する。原子核スピンの相互作用（双極子相互作用など）に起因する局所磁場は、共鳴スペクトルに物質固有の多重構造を与え、これが有機分子などの構造を推定する手がかりとなる。固体物理においては、原子核と電子の間の超微細相互作用（hyperfine interaction）に起因する局所磁場（超微細磁場）が重要な情報を与える。

超微細磁場は、①原子核の周りに有限の軌道角運動量を持つ電子の軌道電流による磁場、②波動関数の形状を反映した電子スピン密度の空間分布から生じる原子核位置における双極子磁場、③波動関数の振幅が原子核位置で有限である場合、原点の特異性に起因するフェルミ接触磁場、の三つの項から成る。このうち①と②は *s* 軌道以外の *p, d, f*... 軌道にある電子が寄与するが、③は *s* 電子のみが寄与する。しかし外殻 *p, d, f* 電子のスピンの総和が非ゼロである場合、内郭 *s* 電子の波動関数が原子内

2026年3月1日 受理

\* 豊田理化学研究所客員フェロー

東京大学名誉教授

\*\* 東京大学物性研究所

交換相互作用を通じてスピンの依存するようになり、その結果原点でのスピン密度が有限に残る。これは核偏極効果と呼ばれる。

我々の身の回りには多くの非磁性物質は、上向きスピンと下向きスピンの対となって閉殻構造を形成しており、軌道角運動量やスピンの総和はゼロである。このような場合には超微細磁場は第1近似でゼロであり、NMRスペクトルに対する影響は小さい。しかし遷移金属化合物を代表とする磁性体は、開殻構造を持つ原子を含んでおり、超微細磁場によってNMR共鳴線の顕著なシフトや分裂が引き起こされる。上に述べたように超微細磁場の機構は微視的に良く理解されているので、これらの物質のNMRスペクトルを解析することによって磁性を担う電子に関する有益な情報が得られる。

また1/2より大きなスピン $I$ を持つ原子核は、その形状が球対称からずれて歪んでいるため電気四重極モーメントを持つ。このとき原子核位置に電場勾配が存在すると、NMR共鳴性は $2I$ 本に分裂する。結晶中で原子核サイトが立方対称性を持つ場合には電場勾配が存在しないので分裂は生じない。このように四重極分裂の観測は結晶格子や電子密度の対称性を同定するための有力な手段となる。

## 1.2. 強相関電子系の多極子秩序とNMRによる検出

電子スピンとの超微細相互作用の観測によって、NMRは古くから磁性体のスピン構造やダイナミクスの解明に貢献してきた。一方、希土類化合物やウラン化合物などスピン軌道相互作用の強い $f$ 電子系物質では、 $f$ 軌道の7重縮退を反映して、結晶中においても縮退度の大きな基底状態が出現する。そこでは磁気モーメントの向き以外にも、スピン密度や電荷密度の異方的な空間分布に対応する自由度が存在し、それらが絡み合った多彩な秩序状態が現れる。このような自由度は電気四極子や磁気八極子などの高次多極子として分類されるが、高次多極子の秩序構造を実験的に検証するには磁化や比熱などバルクな物理量の測定だけでは不十分で、共鳴X線散乱や中性子散乱などのミクロな手段を必要とするため、しばしば「隠れた秩序」と呼ばれて来た<sup>2)</sup>。NMRもスピンや電荷の局所的な分布に敏感であり、 $f$ 電子系の多極子秩序の解明に威力を発揮してきた<sup>3,4,5)</sup>。最近では、スピン軌道強結合系として $5d$ 遷移金属化合物も関心を集めている。本稿では絶縁体磁性体である $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ と常磁性金属である $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ を例にとって、リガンドサイト(酸素またはCdサイト)のNMRスペクトルが、隠れた秩序の解明にどのように役立つか議論する。

## 2. スピン軌道強結合絶縁体 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ における多極子秩序

### 2.1. ダブルペロフスカイト構造と $\text{Re}^{6+}$ ( $5d^1$ ) イオンの $j_{\text{eff}} = 3/2$ 電子状態

図1(a)に $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の結晶構造を示す。この物質は良く知られたペロフスカイト構造を持つ酸化物 $\text{ABO}_3$ において、 $\text{Ba}^{2+}$ がAサイトを、 $\text{Mg}^{2+}$ と $\text{Re}^{6+}$ がBサイトを交互に規則的に占めた構造を持っており、ダブルペロフスカイト構造( $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ )と呼ばれる。 $\text{Re}^{6+}$ イオンは最外殻に一個の $5d$ 電子を有する。 $5$ 重縮退した $5d$ 軌道は、立方対称の結晶場(Oh点群)によって3重縮退した $t_{2g}$ 基底状態と2重縮退の $e_g$ 励起状態に分裂する。三つの $t_{2g}$ 軌道( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ )は大きさ1の有効軌道角運動量 $\vec{l}$ を有し、スピン軌道結合 $\mathcal{H}_{so} = -\lambda \vec{l} \cdot \vec{s}$ によって有効全角運動量 $\vec{j}_{\text{eff}}$  ( $\vec{j}_{\text{eff}} = \vec{l} + \vec{s}$ )の大きさが1/2と3/2の二つの準位に分裂する。このとき $\vec{l}$ の行列要素は真の軌道角運動量 $\vec{l}$ の $t_{2g}$ 3重項内の行列要素とは逆符号であるため、通常の $p$ 状態とは異なり、 $j_{\text{eff}} = 3/2$ の4重項が基底状態となる。即ち、スピンの2重縮退に加えて軌道に起因する2重縮退が存在する。

この4重項状態における任意の物理量は、16個( $4 \times 4$ のエルミート行列が有する4個の実対角要素と6個の複素非対角要素に対応する)の独立な成分の線形結合として表される。これらをOh点群の規約表現の基底となるように選ぶと、自明な単位行列以外に表1に示すような3成分( $\Gamma_4$ )の双極子( $j^x, j^y, j^z$ )、2成分( $\Gamma_3$ )および3成分( $\Gamma_5$ )の四極子( $\{Q^{3z^2}, Q^{2-y^2}\}, \{Q^{xy}, Q^{yz}, Q^{zx}\}$ )、1成分( $\Gamma_2$ )および2種類の3成分( $\Gamma_4, \Gamma_5$ )の八極子( $T^{xyz}, \{T_{\alpha}^x, T_{\alpha}^y, T_{\alpha}^z\}, \{T_{\beta}^x, T_{\beta}^y, T_{\beta}^z\}$ )の演算子が得られる。このことはダブルペロフスカイト酸化物においては、磁気双極子が秩序変数となる通常の磁気秩序に加えて、電気四極子や磁気八極子が規則的に配列した多極子秩序状態が実現する可能性があることを示している。2010年にChenら

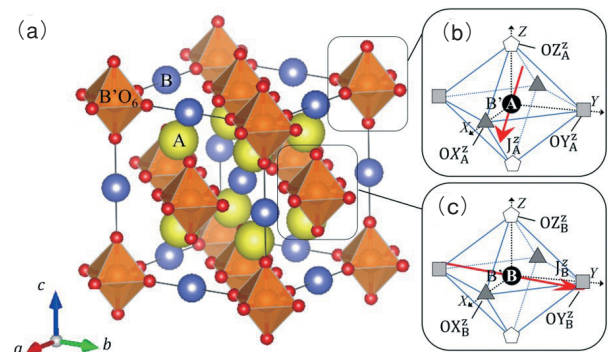


図1 (a): ダブルペロフスカイト化合物 ( $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ) の結晶構造。 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ ではBaがAサイト、MgがBサイト、ReがB'サイトを占める。(b)(c): FM110相における傾角反強磁性構造。赤矢印はA副格子(b)とB副格子(c)における磁気モーメントの向きを示す。Z方向の磁場に対して同じ共鳴周波数を持つ酸素サイトは同じシンボルで表されている。

は,  $t_{2g}$  軌道と周囲の酸素の  $p$  軌道の混成によって  $B'O_6$  クラスタ上に広がった分子軌道に基づいて, サイト間の磁氣的・電氣的相互作用を表すモデルハミルトニアンを構築し, 平均場近似によって実現可能な秩序相を分類した<sup>6)</sup>. その中で特に注目されるのが FM110 相と名付けられた相である. そこではまず温度  $T_q$  において, 強的成分 ( $Q^{3z^2}$ ) と波数 (001) の反強的成分 ( $Q^{x^2-y^2}$ ) から成る反強四極子秩序が現れる

$$\langle Q^{3z^2} \rangle = q, \quad (1)$$

$$\langle Q^{x^2-y^2} \rangle = \pm q'. \quad (2)$$

表 1  $j_{\text{eff}} = 3/2$  の 4 重項内で発現可能な多極子モーメント. 横線は全ての置換についての和を意味する.

Moment	Symmetry	operator
Dipole	$\Gamma_4$	$M^x = J^x$
		$M^y = J^y$
		$M^z = J^z$
Quadrupole	$\Gamma_3$	$Q^{3z^2} = [3(J^z)^2 - J^2]/\sqrt{3}$
		$Q^{x^2-y^2} = (J^x)^2 - (J^y)^2$
	$\Gamma_5$	$Q^{yz} = J^y J^z / 2$
		$Q^{xz} = J^x J^z / 2$
		$Q^{xy} = J^x J^y / 2$
Octupole	$\Gamma_2$	$T^{xyz} = \sqrt{15} J^x J^y J^z / 6$
	$\Gamma_4$	$T_\alpha^x = (J^x)^3 - [J^x(J^y)^2 + (J^y)^2 J^x] / 2$
		$T_\alpha^y = (J^y)^3 - [J^y(J^x)^2 + (J^x)^2 J^y] / 2$
		$T_\alpha^z = (J^z)^3 - [J^z(J^x)^2 + (J^x)^2 J^z] / 2$
	$\Gamma_5$	$T_\beta^x = \sqrt{15} [J^x(J^y)^2 - (J^y)^2 J^x] / 6$
		$T_\beta^y = \sqrt{15} [J^y(J^x)^2 - (J^x)^2 J^y] / 6$
		$T_\beta^z = \sqrt{15} [J^z(J^x)^2 - (J^x)^2 J^z] / 6$
$T_\beta^x = \sqrt{15} [J^x(J^y)^2 - (J^y)^2 J^x] / 6$		

さらにより低温の  $T_m$  において, 図 1(b, c) に示すような [110] 方向の磁化を持つ傾角反強磁性秩序が発生する.

$$\langle \vec{j} \rangle = m(1, 1, 0) \pm n(1, -1, 0). \quad (3)$$

また 2 種類の八極子成分も同様な傾角反強構造を持つことが予想されている.

$$\langle \vec{T}_\alpha \rangle = t_\alpha(1, 1, 0) \pm \tilde{t}_\alpha(1, -1, 0), \quad (4)$$

$$\langle \vec{T}_\beta \rangle = t_\beta(1, -1, 0) \pm \tilde{t}_\beta(1, 1, 0). \quad (5)$$

[110] 方向の強磁性は立方結晶における通常の磁気異方性では実現せず, 高次の多極子間相互作用の存在によってはじめて可能となる相であり, 当時知られていた  $Ba_2NaOsO_6$  の実験結果と一致した<sup>7)</sup>.

その後 2019 年に平井らによって  $Ba_2MgReO_6$  の純良単結晶が作成された<sup>8)</sup>. この物質は高温で立方晶のダブルペロフスカイト構造を取るが,  $T_q = 33$  K における立方晶から正方晶への構造相転移を経て,  $T_m = 18$  K にて [110] を容易軸とする強磁性転移を示す. 共鳴 X 線回折実験によって,  $T_q$  より低温で波数 (001) の四極子秩序が出現し, より低温で同じ波数の傾角反強磁性秩序 (図 1(b, c)) が成長することが観測され, FM110 相が実現していることが確認された<sup>9)</sup>. 本研究では, 酸素サイトの NMR によって多極子秩序構造を同定すると同時に, これまでの実験で検証されなかった磁気八極子モーメントを定量的に評価することを目的として実験を行った.

## 1.2. 酸素サイトの NMR スペクトルと相転移に伴う共鳴線分裂

本物質では  $Re-5d$  軌道と  $O-2p$  軌道の混成によって,  $5d$  電子のスピンと電荷の密度や軌道電流の一部が酸素サイトに移り, これが酸素原子核に大きな超微細磁場や電場勾配を及ぼすことが期待される. このため, 酸素 NMR スペクトルの解析を通して,  $5d$  電子系の秩序変数を同定することが可能となる.

図 2(a) に, 温度 40 K の常磁性相において [001] 方向に 7 テスラの磁場を印加したときの NMR スペクトルを示す.  $^{17}O$  原子核はスピン  $5/2$  を有するので, 磁場と平行な結合軸上の酸素 ( $O_z$ ) と垂直な結合軸上の酸素 ( $O_x, O_y$ ) がそれぞれ, 電場勾配によって 5 本に分裂したスペクトルを示す. 図 2(b) にそれぞれの酸素サイトのシフト (超微細磁場の外部磁場に対する比) の温度依存性を示す. シフトは両者とも磁化率と比例関係にあり, 常磁性状態における超微細磁場の起源が磁気双極子

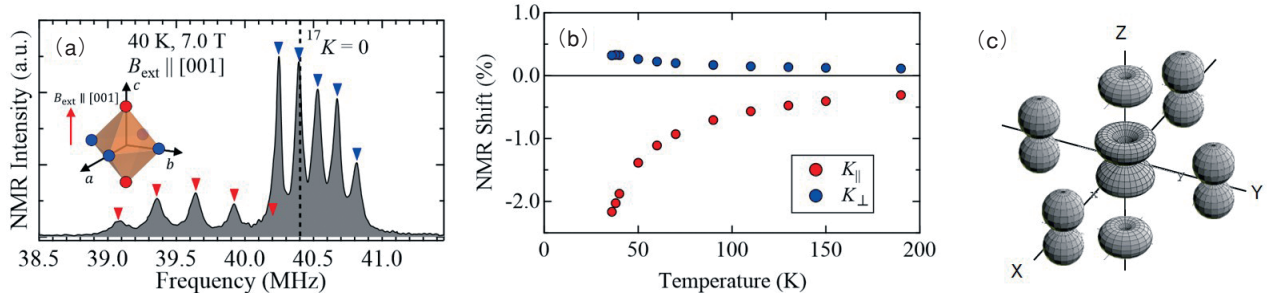


図 2 (a) : [001] 方向の 7 テスラの磁場下での常磁性相 (40 K) における  $^{17}O$ -NMR スペクトル.  $O_z$  サイトとこれに帰属する共鳴線を赤印,  $O_x, O_y$  サイトとこれらに帰属する共鳴線を青印で示す. (b) :  $O_z$  サイト ( $K_{\parallel}$ ) および  $O_x, O_y$  サイト ( $K_{\perp}$ ) におけるシフトの温度依存性. (c) :  $O_z$  サイトに [001] 方向の軌道角運動量を持つ混成波動関数  $(|D_{z^2}\rangle + i|D_{xz}\rangle)/\sqrt{2}$  の模式図.

であることを裏付けている。一方、二つのサイトのシフト値は大きく異なっており、この異方性は混成軌道上のスピンドensityからの双極子磁場では説明できない。実際、Ozサイトの負の大きなシフトは、大部分が図2(c)に示すような軌道電流に起因する。このように、NMRスペクトルにおいて異方的な超微細磁場をサイトごとに分離して評価することにより、5d電子系の状態に関する詳細な情報が得られる。

図3(a)–(g)に[001]方向の10テスラの磁場下で測定したNMRスペクトルの温度依存性を示す。Ozサイトの共鳴線は常磁性相で1セット（電場勾配によって5本に分裂した共鳴線のグループを1セットと考える）であったのが、30 K付近より低温でpeak 1とpeak 2の2セットに分裂する（図3c, d）。また同じく常磁性相では1セットであったOx, Oyサイトの共鳴線は、peak 3～peak 6の4セットに分裂する（図3e, f, g）。図4に、低温（10 K）にて10テスラの外部磁場を(1 $\bar{1}$ 0)面内の色々な方向に印加して得られたNMRスペクトルと、共鳴ピークの磁場方位依存性を示す。外部磁場方向を[001]から[111]を通して[110]まで傾けて行くと、[001]から[111]の手前までは6セットの共鳴線が観測されるが、[111]において2セットずつ3個のペアが合流して3本の共鳴線となり、[111]から[110]の間では3セットの共鳴線しか観測されない。このような共鳴線の分裂とその磁場方位依存性は図1(b, c)に示した傾角反強磁性構造をコンシステントであることが、以下のような定性的議論から確かめられる。

まずFM110相のドメイン構造について説明する。 $T_q$ における構造相転移は反強四極子秩序に伴うものであり、その波数方向が正方晶のc軸となる。 $T_m$ 以下では同じ波数に対応する2副格子構造を持つ傾角反強磁性モーメントがab面内に生じる。図1(b), (c)には、c軸が

[001]方向にある場合（これをzドメインと定義する）が示されているが、ゼロ磁場ではc軸が[100]や[010]方向を向くxドメインやyドメインも同じ確率で出現する。しかし磁場を印加すると強磁性成分が磁場方向に向こうとするため、ドメインが選択される。今の場合、磁場方向が[001]から[111]の間ではxドメインとyドメインが、[111]から[110]の間ではzドメインが選択される、即ち[111]においてドメインのスイッチングが起きると予想される。実際に図4の結果はこのことを裏付けている。zドメインの副格子A（図1b）における超微細磁場を考えると、Ox, Oy, Ozは非等価なので一般に異なる共鳴周波数を示す。副格子B（図1c）についても同様であるが、二つの副格子の双極子モーメントの方向は(1 $\bar{1}$ 0)面に関して対称的なので、Ozの共鳴周波数は二つの副格子で同一であり、OxとOyの共鳴周波数は副格子間で値が入れ替わるだけである。従ってzドメイン全体で共鳴線の数3セットとなる。これは[111]から[110]の間の実験結果と一致する。xドメインやyドメインについては副格子間で(1 $\bar{1}$ 0)面に関するこのような対称性がないので、各ドメインから6セットの共鳴線が出現する。しかし、xドメインとyドメインの磁気構造は(1 $\bar{1}$ 0)面に関して対称的なので、共鳴周波数は両ドメインに共通であり、[001]から[111]の間で観測された6セットの共鳴線はxおよびyドメインからの寄与として説明できる。なお、ゼロ磁場での強磁性転移温度は $T_m = 18$  Kであるが、NMR測定は強磁場下で行われているので、 $T_q = 33$  K以下で傾角反強磁性とそれに伴う強磁性磁化が発生していると考えられる。

このように、NMRの結果はFM110相が実現していることを裏付けると同時に、磁場による強磁性磁化の制御を通じて、構造ドメインのスイッチングが起こっていることを明らかにした。

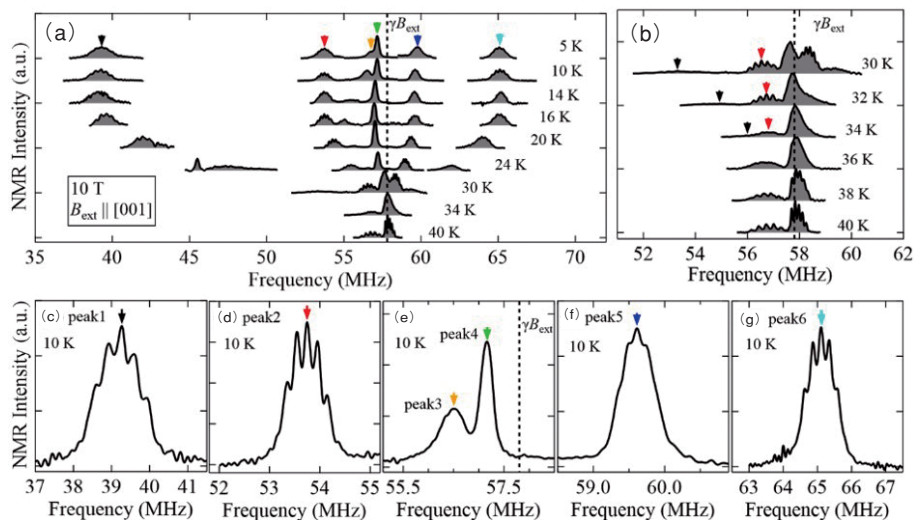


図3 (a)：[001]方向の10テスラの磁場下での $^{17}\text{O}$ -NMRスペクトルの温度変化。低温で観測された6セットの共鳴線を、低周波側から順にpeak 1からpeak 6まで名づける。(b)：転移温度付近の拡大図。(c)–(g)：温度10 Kにおける各ピークの拡大図。

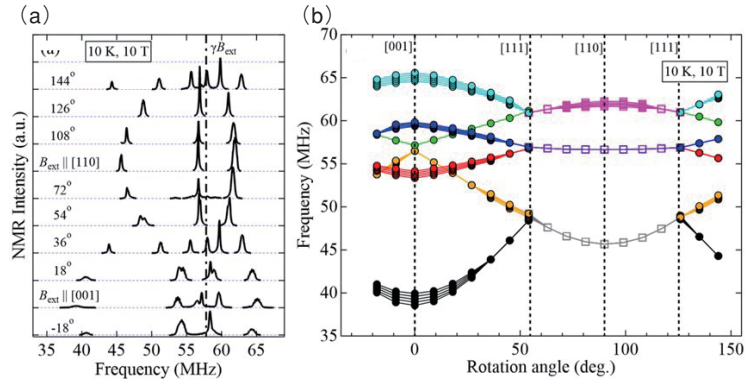


図4 (a) : 温度 10 K において 10 テスラの外部磁場を (110) 面内の色々な方向に印加して得られた NMR スペクトル. (b) : 共鳴周波数の磁場方位依存性.

### 2.3. $\text{ReO}_6$ 分子軌道モデルによる NMR スペクトルの解析と多極子秩序モーメントの推定

これまで  $f$  電子系化合物を対象とした NMR による多極子秩序の研究では、主として対称性に基づく議論によって秩序変数の同定が試みられてきた。本研究では一歩進んで、超微細磁場の定量的な解析によって多極子モーメントの大きさを評価することを試みた。ここでは解析の詳細は省略して、筋道と結果だけを述べる。

酸素サイトの超微細磁場は、 $\text{Re-}5d$  軌道との混成を通じて酸素  $2p$  軌道に誘起されたスピンや軌道の偏極によって生み出される。はじめに述べたように超微細磁場には軌道、スピン双極子、内核スピン偏極の三つの起源があり、それぞれ以下のように表される<sup>1)</sup>。

$$\vec{B}_{\text{orb}} = -2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \vec{l}, \quad (6)$$

$$\vec{B}_{\text{dip}} = -2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \tilde{D} \cdot \vec{s}, \quad (7)$$

$$\vec{B}_{\text{cp}} = -2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \kappa \vec{s}. \quad (8)$$

ここで  $\vec{s}$  と  $\vec{l}$  は  $2p$  電子のスピンと軌道角運動量、 $\tilde{D}$  は  $\vec{l}$  によって表される双極子結合テンソルであり、 $2p$  波動関数の広がりを表す  $\langle r^{-3} \rangle$  と核偏極の強さを表す  $\kappa$  は実験から決めるべきパラメータとなる。

これまでは  $\text{Re}$  イオンの  $t_{2g}$  軌道がスピンと結合した  $j_{\text{eff}} = 3/2$  状態を考えてきたが、酸素サイトの超微細磁場を計算するには酸素  $p$  軌道との混成を含む形に波動関数を拡張する必要がある。ここでは Chen らに倣って  $\text{ReO}_6$  クラスタ上に応じた分子軌道を考える<sup>6)</sup>。例えば  $d_{xy}$  軌道は

$$|D_{xy}\rangle = \frac{|d_{xy}\rangle + \delta |p_{xy}\rangle}{\sqrt{(1 + \delta^2)}}, \quad (9)$$

に拡張される。ここで  $|p_{xy}\rangle$  は  $xy$  面内で  $\text{Re}$  に隣接する 4 つの酸素サイト上の  $p$  軌道の線形結合で、 $xy$  対称性を持つ軌道である。

$$|p_{xy}\rangle = \frac{1}{2} (|p_{e_{xy}}\rangle + |p_{e_{yx}}\rangle - |p_{-e_{xy}}\rangle - |p_{-e_{yx}}\rangle). \quad (10)$$

例として図 2(c) は  $z$  方向の角運動量を持つ軌道 ( $|D_{yz}\rangle + i|D_{zx}\rangle$ )/ $\sqrt{2}$  を示している。このように基底をとることによって、酸素サイトの超微細磁場の各成分は 4 次元の  $j_{\text{eff}} = 3/2$  ヒルベルト空間における物理量となり、表 1 に示した双極子および八極子の線形結合として表すことができる。一方酸素サイトの電場勾配に関しても同様の定式化が可能であり、四極子の線形結合として表される。いずれの場合もその係数は  $\langle r^{-3} \rangle$ ,  $\kappa$ ,  $\delta$  の三つのパラメータを含む。このうち  $\kappa$  は、常磁性相でのシフトの異方性 (図 2(b)) から  $\kappa = 0.28$ , またシフトと磁化率の間の比例係数から  $\langle r^{-3} \rangle \delta^2 / g_j (1 + \delta^2) = 20.0 \text{ T}$  と決定された。ここで  $g_j$  はランダウの  $g$  因子で、磁化率のキュリー定数や低温の飽和磁化から  $g_j = 0.24 \sim 0.35$  と推定される。これで、各酸素サイトにおける超微細磁場を、 $g_j$  を唯一のパラメータとして、双極子および 2 種類の八極子モーメントの線形結合として表すことができた。

実験で観測された共鳴線のそれぞれが、(3)~(5) 式の傾角反強磁性構造の中のどの酸素サイトから来ているのかというサイトの帰属ができれば、各サイトの超微細磁場は多極子モーメント強度 ( $m, n, t_\alpha, \tilde{t}_\alpha, t_\beta, \tilde{t}_\beta$ ) の一次式として表され、これを解くことによって多極子モーメントを定量的に決定できる。ここでサイト帰属の詳細を述べることは出来ないが、ドメインスイッチングでの振る舞いや、四重極分裂の角度依存性の改正などから、ほぼユニークな帰属が可能となった。こうして得られた多極子モーメントの値を表 2 に示す。八極子成分も双極子と同程度の大きさを持っていることが実験的に示された。今後はこの結果と理論モデルの平均場計算と比較・検討することが望まれる。

表 2 10 K での NMR データから決定された多極子モーメント。パラメータは (3)~(5) 式で定義されている。

$g_j m$	$g_j m$	$g_j t_\alpha$	$g_j \tilde{t}_\alpha$	$g_j t_\beta$	$g_j \tilde{t}_\beta$
0.263	0.161	-0.019	0.234	-0.126	-0.094

### 3. スピン軌道強結合金属 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ における空間反転対称性を破る相転移

#### 3.1. $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ における空間反転対称性を破る逐次相転移

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  は  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  の組成を持つパイロクロア酸化物の一例で、A原子およびB原子がそれぞれパイロクロア格子と呼ばれる頂点共有の正四面体ネットワーク (図5 (a)) を形成する。結晶構造は対称性の高い立方晶の空間群  $Fd\bar{3}m$  を有する。図5(b) に電気抵抗の温度変化を示す<sup>10)</sup>。全温度域にわたって金属的な振る舞いを示し、 $T_{s1} = 200$  K および  $T_{s2} = 115$  K において相転移を示唆する異常があり、さらに1 Kで超伝導に転移する。スピン磁化率 (図5(c)) は  $T_{s1}$  より低温で急激に減少するが、 $T_{s2}$  では異常を示さない<sup>11)</sup>。一方、精密なX線回折により、 $T_{s1}$  において高温 (I相) の立方晶から低温 (II相) の正方晶に転移し、同時にReやCdサイトにおける反転対称性が失われること (空間群  $I\bar{4}m2$ ) が報告された。また  $T_{s2}$  より低温 (III相) では、II相とは別の反転対称性のない正方晶 ( $I4_122$ ) が現れる<sup>12)</sup>。  $T_{s2}$  での転移は一次転移であると考えられていた。

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の相転移に伴う格子変形は0.05%程度と極端に小さく、電気抵抗や磁化率などの電子物性に現れる大きな異常とは対照的である。そのため  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  が示す2段相転移は電子系が駆動していると考えられる。そのメカニズムとして、スピン軌道結合が強い遍歴電子系において、波数に依存するスピン間相互作用が奇パリティの多極子秩序を作り出す一般的なシナリオがFuによって示された<sup>13)</sup>。さらにHayamiらは  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の低温構造の対称性から、II相およびIII相の秩序パラメータは、Eu対称性を持つ電気トロイダル四極子の二つの成分であると提案した<sup>14,15)</sup>。しかしこのような秩序パラメータを直接検出する実験手法は限られており、実験的には一致した結論が得られていない<sup>16,17,18)</sup>。本研究では、Cd ( $^{111}\text{Cd}$ ) および酸素 ( $^{17}\text{O}$ ) サイトのNMRスペクトルからこの問題にアプローチした。残念ながら酸素サイトの実験については未だ進行中なので、本稿ではCdサイトの結果のみ紹介する。

#### 3.2. 対称性の破れとNMRシフトテンソルの表現解析

$^{111}\text{Cd}$  原子核のスピンは1/2で四重極モーメントを持たないので、NMR周波数は超微細磁場  $\vec{B}_{\text{hf}}$  だけで決まる。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  のような常磁性金属では、超微細磁場  $\vec{B}_{\text{hf}}$  は外部磁場  $\vec{B}$  に比例し、両者はシフトテンソル  $\mathbf{K}$  によって、 $\vec{B}_{\text{hf}} = \mathbf{K} \cdot \vec{B}$  と関係づけられる。従って静的な超微細相互作用ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\hbar\gamma\vec{I} \cdot \mathbf{K} \cdot \vec{B} = -\hbar\gamma \sum_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta} I_{\alpha} B_{\beta} \quad (11)$$

となる。超微細磁場は外部磁場に比べて3桁程度小さいので、共鳴周波数は外部磁場方向への射影成分によって決まり、NMRシフトは  $\vec{b} \cdot \mathbf{K} \cdot \vec{b}$  ( $\vec{b}$  は外部磁場方向の単位ベクトル) で与えられる。このハミルトニアンはCdサイトの点群 ( $\bar{3}m$ ) の対称性操作に対して不変でなければならない。この条件によってシフトテンソルに制約が課せられる。例えば図6のCd①サイトに着目すると、 $[111]$  周りの3回回転によって核スピン  $\vec{I}$  の3成分は  $I_x \Rightarrow I_y \Rightarrow I_z \Rightarrow I_x$  と変換される。磁場成分についても同じ変換則が成り立つので、もしハミルトニアンに  $aI_x B_x$  という対角成分が存在するならば、他の対角成分の係数も同じでなければならない。同様に  $bI_x B_y$  という非対角項が存在するならば、 $I_y B_z$  や  $I_z B_x$  の係数も同一となる。また  $(1\bar{1}0)$  面での鏡映操作によって  $I_x \Rightarrow -I_x$ ,  $I_z \Rightarrow -I_z$ ,  $I_y \Rightarrow I_y$  ( $\vec{B}$  についても同様) と変換されるので、 $I_x B_y$  と  $I_y B_x$  の係数は同一となる。まとめると、高温I相におけるCd①サイトのシフトテンソルは

$$\mathbf{K}_1 = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & b & b \\ b & 0 & b \\ b & b & 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

という組み合わせに限られる。第1項は等方成分、第2項は一軸性異方成分を表す。他のCdサイト (Cd②~Cd④) は、Cd①サイトからそれぞれ  $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸回りの2回回転によって移るので、これらのサイトのシフトテンソルは対応する回転行列によって  $\mathbf{K}_1$  をユニタリ変換することで得られる。

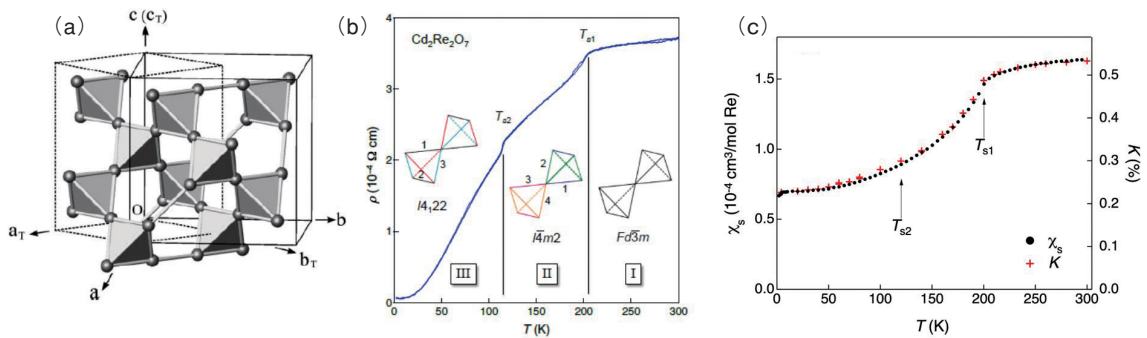


図5 (a) : パイロクロア格子.  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の電気抵抗<sup>10)</sup> (b) とスピン磁化率 ( $\chi_s$ ) およびCd-NMRシフト ( $K$ )<sup>10)</sup> (c) の温度依存性。

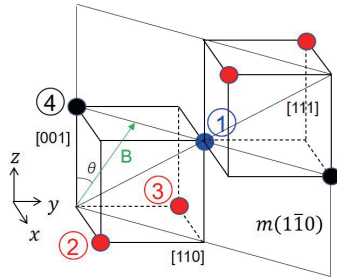


図6 Cdサイトが形成するパイロクロア格子. 結晶のfcc単位胞中に①から④で示した4つのサイトが存在する.

電子系の対称性が低下した低温Ⅱ相, Ⅲ相においては(12)式以外のシフト成分も現れる. ランダウ理論に倣えば, 低温相で実現可能なシフトテンソル成分を, I相の点群( $\bar{3}m$ )の規約表現の基底によって分類することができる. そしてどの成分が現れるかを実験で検証することにより, 低温相における電子系の秩序変数の対称性を同定できると期待される. 具体的には, (12)式に示した二つの一次元恒等( $A_{1g}$ )表現に加えて, 低温相では次の二組の二次元( $E_g$ )表現が現れる可能性がある.

$$\mathbf{K}_1^{E_g^1}(1) = \begin{pmatrix} c_1 & 0 & 0 \\ 0 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & -2c_1 \end{pmatrix}, \mathbf{K}_1^{E_g^1}(2) = \sqrt{3} \begin{pmatrix} c_2 & 0 & 0 \\ 0 & -c_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

$$\mathbf{K}_1^{E_g^2}(1) = \begin{pmatrix} 0 & -2d_1 & d_1 \\ -2d_1 & 0 & d_1 \\ d_1 & d_1 & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{K}_1^{E_g^2}(2) = \sqrt{3} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2d_2 \\ 0 & 0 & d_2 \\ -d_2 & d_2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

### 3.3. 低温相におけるNMR共鳴線分裂と秩序パラメータの対称性

図7(a)に高温I相(220 K)におけるシフトの磁場方位依存性を示す. 実線は(12)式によるフィットで, シフトの等方的, 異方的成分がそれぞれ $a = 4.382 \times 10^{-3}$ ,  $b = -4.42 \times 10^{-4}$ と定まる. 図7(b), (c)に低温Ⅱ相(130 K), およびⅢ相(30 K)におけるシフトの磁場方位依存性を示す. Ⅱ相ではI相の共鳴線のそれぞれが2本に分裂する. Ⅲ相ではそのうちの1本がさらに2本に分裂する. 正方晶への転移に伴うドメイン形成を考慮した上

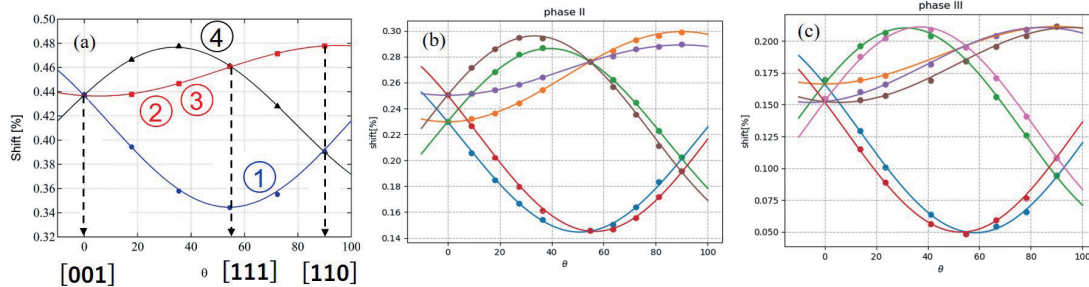


図7 Cd-NMRシフトの磁場方位依存性. (a): I相(200 K), (b): Ⅱ相(130 K), (c): Ⅲ相(30 K).

番号は図6に示されたCdサイトへの各共鳴線の帰属を表す. 実線は(12)~(14)式へのフィットを示す.

で, Ⅱ相およびⅢ相における実験結果を再現するようにシフトパラメータ $a, b, c_1, c_2, d_1, d_2$ を決定した. Ⅱ相での共鳴線分裂はドメイン形成に起因するもので, 図7(b)の実線で示すように新しいシフトテンソル成分は $c_1$ のみで実験結果を再現する( $a = 2.434 \times 10^{-3}$ ,  $b = -4.91 \times 10^{-4}$ ,  $c_1 = 6.8 \times 10^{-5}$ ). Ⅲ相では新しく $d_1$ 成分が現れ,  $c_1$ の符号が逆転する( $a = 1.57 \times 10^{-3}$ ,  $b = -5.35 \times 10^{-4}$ ,  $c_1 = -4.6 \times 10^{-5}$ ,  $d_1 = 2.7 \times 10^{-5}$ ). Ⅱ相, Ⅲ相共に $c_2 = d_2 = 0$ であった. 低温相の解析においても, 4つのCdサイトを関係づける $x, y, z$ 方向の2回対称性は保たれていると仮定した. 実際実験結果が完全に再現されており, この仮定が正しいことが裏付けられる. ここで詳しく説明できないが, この2回対称性が保たれていることは, Cdサイトのシフトテンソルにおいて結晶全体の空間群の $E_g$ 成分が実現していることを示しており, X線構造解析で提案された空間群と整合している<sup>12)</sup>. NMRスペクトルの解析に点群表現を用いる試みは本研究が初めてであると思われる.

図8に $c_1$ と $d_1$ の温度変化を示す.  $T_{s2}$ より低温で $d_1$ 成分が発達すると同時にこれを補償するように $c_1$ 成分が減少している. この原因は明らかでないが, スピン分裂したバンド構造の変化と関係していると考えられる. (11)式から分かるように, 超微細相互作用は偶パリティの物理量であり, Cdサイトは高温で反転中心にあるので, Cd-NMRによって反転対称性の破れを直接検証することは出来ない. 電子系のprimaryな秩序変数はEu対称性

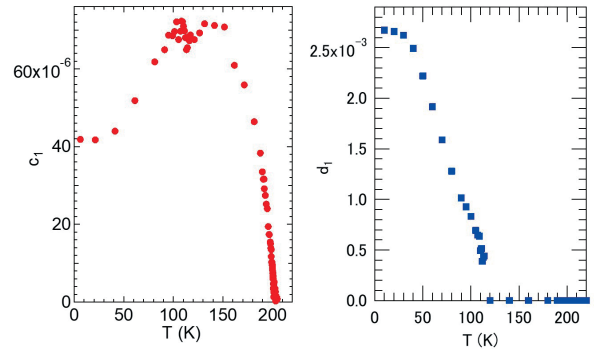


図8 低温Ⅱ, Ⅲ相で現れるシフトテンソルの $E_g$ 成分( $c_1$ および $d_1$ )の温度依存性.

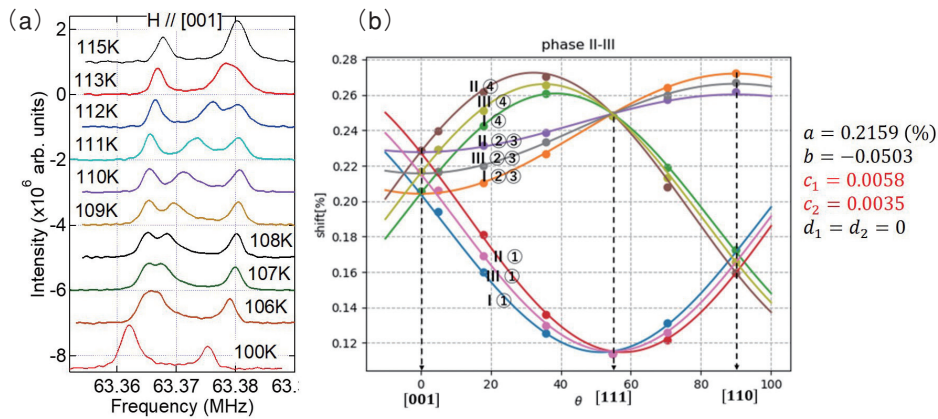


図9 (a) : II相とIII相の間の中間相におけるNMRスペクトルの温度依存性. (b) : 中間相 (110 K) におけるシフトの磁場方位依存性. 実線は右に示されたパラメータ値によるフィットを表す.

を持っているはずであり, CdサイトのシフトテンソルはEg対称性を持つsecondaryな秩序変数となっていると考えられる. 酸素サイトは高温で反転中心にないので, 反転対称性の破れによってサイト数が2倍に増える. このため酸素サイトのシフトテンソルはパリティの破れを直接検出するプローブとなるはずである.

### 3.4. 中間相の出現

既に述べたように, II相からIII相に転移する際に $c_1$ の符号が逆転する. この過程を詳細に調べるために, [001]方向の磁場下におけるNMRスペクトルに温度変化を詳細に測定した(図9). II相(115 K)では, $c_1$ 成分によって二本に分裂した共鳴線の中で, 高周波ラインが低周波ラインの2倍の強度を持っている. 温度を下げると, 高周波ラインがさらに二本に分裂し, 強度の等しい三本の共鳴線が現れる. 中央のラインは温度の低下と共に低周波にシフトして行き, やがて低周波ラインに重なって, III相(100 K)では二本の共鳴線に戻り強度比がII相と逆転する. この結果はII相からIII相へ一次で転移するのではなく, 狭い温度範囲で中間相が存在することを示している. 中間相におけるシフトの角度変化は, $c_1$ 成分に加えて $c_2$ 成分を含めることで再現することができる. このことは中間相が直方晶であることを示している.

## 4. ま と め

本稿では, 二つの5d遷移金属Re化合物を対象として, 単結晶試料に対して磁場方位を精密に制御しながら取得したNMRスペクトルの異方性を解析することによって, 電子系の対称性の変化を同定し, 隠れた秩序を検証した例について報告した. 5d遷移金属化合物を代表とするスピン軌道相互作用の強い電子系は, 今後も新しい量子物性の発現舞台として大きな進展が予想される. 本稿で述べた角度分解NMRの手法や, 群既約表現を利用したNMRスペクトルの解析法が, これから様々な物質で活用されることを期待したい.

## 謝 辞

$\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ と $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の単結晶試料は名古屋大学の平井大悟郎氏と東京大学の広井善二氏に提供して頂いた. 点群表現を用いたNMRシフトテンソルの解析法については広島大学の長谷川巧氏にご教示頂いた. ここに謝意を表します.

## 参 考 文 献

- 1) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism" (Clarendon Press, Oxford, U.K., 1961).
- 2) Y. Kuramoto, H. Kusunose and A. Kiss, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78** (2009) 072001.
- 3) Y. Tokunaga, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 257601.
- 4) J. Kikuchi, M. Takigawa, H. Sugawara and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76** (2007) 043705.
- 5) T. Taniguchi, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88** (2019) 084707.
- 6) G. Chen, R. Pereira and L. Balents, *Phys. Rev. B*, **82** (2010) 174440.
- 7) A. S. Erickson, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007) 016404.
- 8) D. Hirai and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88** (2019) 064712.
- 9) D. Hirai, *et al.*, *Phys. Rev. Research*, **2** (2020) 022063.
- 10) Z. Hiroi, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87** (2018) 024702.
- 11) O. Vyaselev, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 017001.
- 12) J. Yamaura and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002) 2598.
- 13) L. Fu, *Phys. Rev. Lett.*, **115** (2015) 026401.
- 14) S. Hayami, M. Yatsushiro, Y. Yanagi and H. Kusunose, *Phys. Rev. B*, **98** (2018) 165110.
- 15) S. Hayami, Y. Tanagi, H. Kusunose and Y. Motome, *Phys. Rev. Lett.*, **122** (2019) 147602.
- 16) J. W. Harter, Z. Y. Zhao, J.-Q. Yan, D. G. Mandrus and D. Hsieh, *Science*, **356** (2017) 295.
- 17) J. C. Petersen, *et al.*, *Nat. Phys.*, **2** (2006) 605.
- 18) M. R. Norman, *Phys. Rev. B*, **101** (2020) 045117.
- 19) D. Hirai, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **35** (2023) 035403.