

類のイオンで置換された構造を持ちます。Ba₂NaOsO₆の場合、5d 電子を 1 つだけもつ Os⁷⁺イオンは、酸素によってできた正八面体の中心にいます。スピン軌道相互作用が強い極限では、d 電子は多極子自由度をもつ $J = 3/2$ という四重に縮退した電子状態となります。B サイトのイオンの秩序によって、Os⁷⁺イオン同士は十分に離れており、局在した 5d 電子が多極子の秩序を形成できる条件がそろっています。ここで、私たちは遷移金属イオンとして、Os⁷⁺イオンと同様に 5d 電子を 1 つだけもつレニウム (Re⁶⁺)イオンに着目しました。Os⁷⁺イオンよりも価数が 1 つ小さいことで、対となる B サイトイオンの化合物の選択肢が大きく広がるからです。

ます。こちら、もしスピン 1/2 の自由度しかなければ、 $R \ln 2$ しかエントロピーは放出されませんが、Ba₂MgReO₆ では倍の $R \ln 4$ に近いエントロピーが観測されました。これは、スピンと軌道が結合し 4 重に縮退した $J = 3/2$ に期待されるエントロピーです。つまり、Ba₂MgReO₆ の高温の常磁性状態では多極子自由度をもつ $J = 3/2$ 状態が実現していることがわかりました。比熱測定を行うと、磁気転移よりも高温の 33 K において、何らかの相転移を示唆するピークが観測されました。磁化測定の結果、33 K から 18 K の間は常磁性であることが分かっているので、33 K で形成される秩序は磁気的な秩序でない、四極子の秩序がもっとも有力であると考えました。

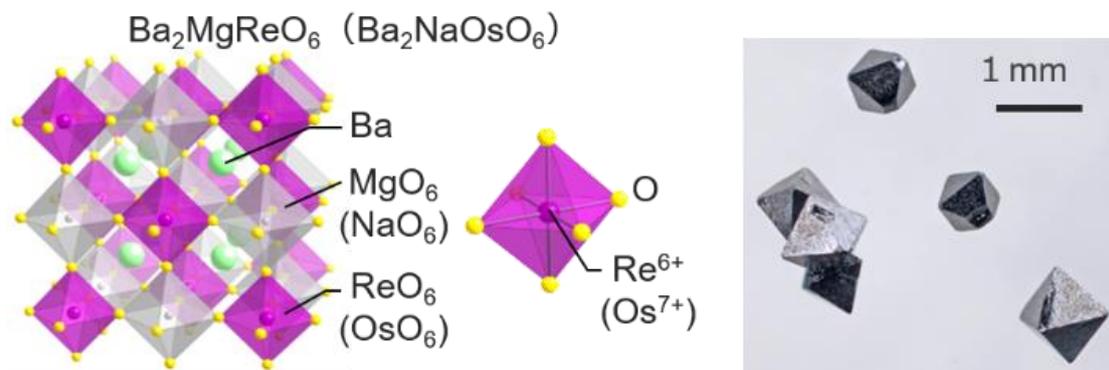


図 1 (左)ダブルペロブスカイト化合物 Ba₂MgReO₆(Ba₂NaOsO₆)の結晶構造と(右)合成した単結晶の写真。Re⁶⁺(Os⁷⁺)と Mg²⁺(Na⁺)イオンのまわりに 6 つの酸素が正八面体型に配位しており、岩塩型に秩序した ReO₆と MgO₆の八面体が頂点を共有することで三次元構造を形成している。

私たちは、過去の報告をもとに物質をスクリーニングし、いくつかの有望な物質については粉末試料の評価を行うことで、Ba₂MgReO₆ が四極子秩序を示す有力な候補物質であることを突き止めました[6]。Ba₂MgReO₆ は磁気転移温度の 18 K 以下で、Ba₂NaOsO₆ と同様に強磁性を示す絶縁体となります。強磁性モーメントの大きさは Ba₂NaOsO₆ と同程度であったため、同じような磁気構造を持っている可能性が高いと考えました。スピンと軌道が結合した電子状態である証拠も磁化と比熱の測定から得られました。一つめの証拠は、常磁性状態の磁気モーメントの大きさです。もし軌道角運動量が消失しておりスピンの自由度しか残っていない場合、磁気モーメントは $1.73 \mu_B$ になるはずですが、実験的に観測された磁気モーメントは $0.68 \mu_B$ と半分以下の大きさでした。これは、軌道モーメントがスピンを打ち消しているためだと考えられ、有限の軌道角運動量がスピンと結合していることを示しています。もう一つは、比熱から求められた相転移の際に放出されるエントロピーで、電子がどれだけの自由度を有しているかの指標となり

超精密回折実験による四極子秩序の観測

私たちは、Ba₂MgReO₆ において四極子秩序が形成されているという状況証拠を得たので、放射光を使った回折実験によって、その秩序パターンを決定することにしました。四極子モーメントは電子の異方的な分布なので、電子格子相互作用を通して格子の変形を引き起こします。また、予想される四極子モーメントはそれぞれ固有の格子歪を誘起するので、四極子秩序の形成に伴う格子の変形を詳細にとらえることが出来れば、四極子秩序パターンを決定することが可能です。しかし、一般に四極子秩序に伴う格子変形は極めて小さくて観測が困難です。実際、Ba₂MgReO₆ の粉末試料に対する過去の回折実験では構造の変化は観測されていませんし、私たちが実験室の X 線回折装置で行った測定でも構造の変化をとらえることはできませんでした。そこで、放射光 X 線を使い Ba₂MgReO₆ の結晶構造を 1 兆分の 1 メートルという超高精度で測定することで、四極子秩序の観測を目指しました。

超高精度の測定を行うためには、測定に耐えうる非常

に示すような変形をしていることが分かりました。八面体の真ん中にある4つの酸素が正方形からひし形に変形すると同時に、頂点の2つが八面体を引き伸ばすように移動します。c軸方向への引き伸ばしは全ての八面体で起こりますが、ひし形への変形の方法は全ての八面体で同じというわけではありません。1つの(001)面内では同じ方向、次の(001)面内では90度回転した方向へと、交互に積み重なるようなパターンが形成されていました。この八面体の変形を四極子モーメントと結合する変形モードへと分解すると、 $Q_{x^2-y^2}$ と $Q_{3x^2-z^2}$ 型の四極子モーメントと結合する ε_v と ε_u という2つのモードになります。この結果をまとめると、 Ba_2MgReO_6 において形成される四極子秩序パターンは、反強的な $Q_{x^2-y^2}$ モーメントの秩序と強的な並び方を示す $Q_{3x^2-z^2}$ モーメントが共存したものであることが分かりました。歪の大きさから両者の大小関係を比較でき、 $Q_{x^2-y^2}$ モーメントの反強的秩序が支配的であることもわかりました。

驚くべきことに、支配的である $Q_{x^2-y^2}$ モーメントの反強的秩序は、理論計算によって提案された四極子秩序のパターンと一致していました。この理論では、スピン軌道相互作用の強い極限で、ダブルペロブスカイト構造をもつ物質の電子間に働く相互作用を考慮しています。この理論と実験の一致は、 Ba_2MgReO_6 が理論をよく再現するd電子系多極子秩序のモデル物質であることを示しています。今後、電子格子相互作用や量子揺らぎなど、理論で考慮されていない効果を取り入れることで、実験で得られたパターンが再現できるのではないかと考えています。

おわりに

今回の研究で5d化合物において実験的に多極子秩序が観測されたことは、d電子系の多極子物理の第一歩となったのではないかと考えています。今後、この物質の磁場中での振る舞いや励起状態などをより詳細に調べていくことで、d電子系とf電子系の多極子の共通点と相違点が見えてくると思います。その先にd電子の多極子の「個性」に根差した、新たな量子相や面白い物性が見つかることを期待しています。

- [1] D. Hirai et al., Phys. Rev. Research 2, 022063(R) (2020).
[2] B. J. Kim et al., Phys. Rev. Lett. 101, 076402 (2008),
B. J. Kim et al., Science 323, 1329 (2009).

- [3] A. S. Erickson et al., Phys. Rev. Lett. 99, 016404 (2007).
[4] G. Chen et al., Phys. Rev. B 82, 174440 (2010).
[5] L. Lu et al., Nat. Commun. 8, 14407 (2017).
[6] D. Hirai et al., J. Phys. Soc. Jpn. 88, 064712 (2019).

