

極低周波核四重極共鳴が教えてくれた CeB₆ の新しい魅力

[1] 要旨

典型的な電気四極子秩序物質であるランタノイド化合物 CeB₆ は、長年に渡る研究の末に O_{xy} 型の反強四極子構造を持つと信じられてきたが、ゼロ磁場下では異なる構造を持つ可能性が出てきた。最近、B 原子核について核四重極共鳴法を極低周波で行うという挑戦的な試みが成功し、O_{xy} 型反強四極子構造に期待されるスペクトル分裂が観測されなかった。このことから、いくつかの新たな秩序状態の可能性が提言された。

[2] 本文

相を形成する秩序の中で、その機構や構造が明確ではない「隠れた秩序」が現代物性物理学の重要なトピックスの一つになっている。観測されにくい秩序機構として最も有力視されているのは、電子が持つ多極子自由度の秩序である。その中で、電気多極子秩序の観測には電子軌道の自由度に由来した局所的電荷分布変化の検出が必要だが、それを可能とする観測技術は限られており、まずはこの実験手法を確立させることが重要である。最近、兵庫県立大学、茨城大学、神戸大学による研究グループは、反強的な電気四極子 (AFQ) 秩序の典型物質であるランタノイド化合物 CeB₆ について、核四重極共鳴 (NQR) 法を極低周波で行うという挑戦的な試みを成功させ、これまで詳細な実験がなされてこなかった AFQ 秩序相のゼロ磁場領域に、未知の秩序状態が存在することを示した。この成果は、JPSJ の 2023 年 3 月号に掲載された。

NQR は、観測する原子核の電荷とその周囲の電荷とのクーロン相互作用（より正確には、原子核の電気四極子と周囲の電荷がつくる電場勾配との相互作用）に基づく共鳴現象である。ある原子で電気四極子が秩序して電荷分布が変化すれば、周囲に配する原子位置での電場勾配にも変化が誘起され、NQR スペクトルに異常が生じると期待される。一方、CeB₆ の AFQ 秩序については、磁場によって二次的に誘起される磁気的内場の理論的考察から秩序構造がほぼ確定されている。つまり、図 1(a) に示す常磁性 (PM) 状態での立方晶構造 (空間群 Pm $\bar{3}$ m) は、AFQ 秩序によって図 1(b) に示す *f* 電子構造 (同 I4/mmm) 形成に変化する。しかし、以上の結果は有限磁場下での実験から得られたもので、ゼロ磁場領域での状態が必ずしもその延長上にあるとは限らない。もし、ゼロ磁場下での構造が同じであれば、B 原子の正八面体において、Ce-*f* 電子の電荷分布が近づく B_I 原子、逆に遠のく B_{II} 原子、そしてその間に位置する B_{III} 原子とでは電気的環境が異なるため、NQR スペクトルも 3 つに分裂すると期待される。そこで、兵庫県立大学の実験グループが B 核の NQR 実験を計画したが、その測定周波数領域は通常よりもひと桁以上低く、過去に測定例がほとんどない極低周波帯であった。著者らは 7 年の歳月をかけて観測に成功し、NQR スペクトルが全く分裂の兆しを示さないことを明らかにした (図 2)。この結果について、NQR 測定の検出感度が十分ではない可能性もあり得

るが、相転移温度 3.3 K 以下ではスペクトルが明瞭にシフトしていることから、相転移による電場勾配の変化は検出できており、分裂だけが観測できないというのも考え難い。そこで、研究グループが提唱するのが、スペクトル分裂を伴わない新しい秩序状態だ。その一つは、 O_{xy} 型反強四極子と呼ばれる図 1(b)の構造が、 O_{yz} や O_{xz} 型との間で熱的に揺らぐというもの (図 1(c))。図 1(b)の構造は、電子構造までを考慮すると正方晶に分類されるが、元々の立方晶構造 (図 1(a)) との差は放射光施設を用いた X 線回折実験でも検出できないほど極微である。従って、上述の揺らぎが生じやすく、それがスペクトル観測の約 560 kHz よりも速い周波数で生じれば、スペクトル分裂は観測されない。もう一つの候補は、図 1(d)で示される秩序構造 (電荷分布を考慮すると空間群 $Ia\bar{3}$) である。この空間群は $Pm\bar{3}m$ (図 1(a)) の部分群であり、トリプル \mathbf{q} の AFQ 秩序に対応している。重要な点は、この構造では B 原子は結晶学的にすべて等価であり、スペクトルが分裂しないという実験結果を良く説明する。どちらの提案もこれまでに考えられてこなかった全く新しい秩序状態であり、今後、 CeB_6 研究の再燃が期待される。

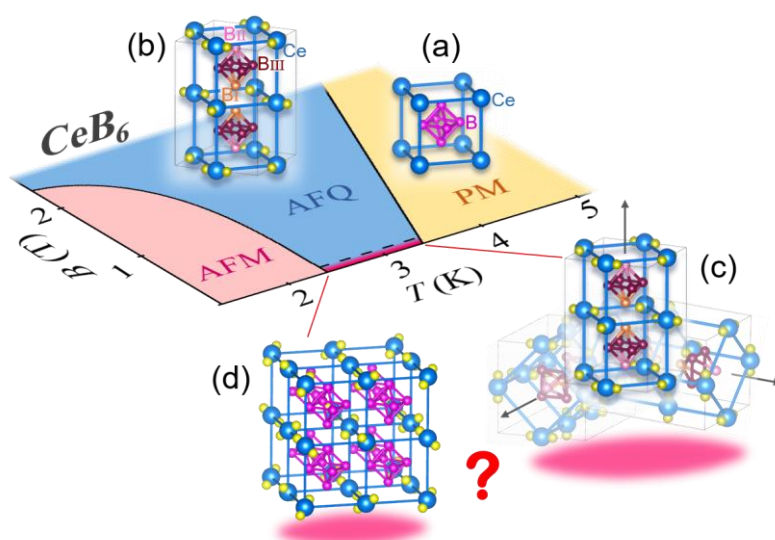


図 1 CeB_6 の相図と各相で考えられる構造

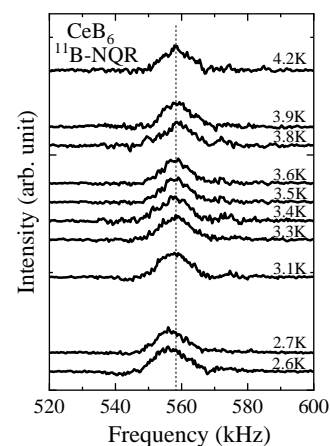


図 2 CeB_6 の ^{11}B -NQR スペクトル

原論文 (2023 年 2 月 7 日公開済)

Symmetry Analysis of Zero-Field Antiferroquadrupole Order in CeB_6 : Extremely Low-Frequency ^{11}B -NQR Study

T. Mito, H. Mori, K. Miyamoto, T. Tanaka, Y. Nakai, K. Ueda, F. Iga, and H. Harima, J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 034702 (2023).

<情報提供：水戸 毅 (兵庫県立大学大学院理学研究科) >