

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610092

研究課題名(和文)軌道分解核磁気共鳴法の開発と軌道状態の観測

研究課題名(英文)Development of orbital-resolved NMR method and observation of orbital states

## 研究代表者

伊藤 正行 (ITO, Masayuki)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90176363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属酸化物の物性研究の分野では、3d電子の軌道自由度が重要な役割を果たす新奇な物性が見つかっている。本研究の目的は、核磁気共鳴法を用いて、3d軌道の寄与を分離する方法(軌道分解核磁気共鳴法)を確立することである。このために、バナジウム酸化物とクロム酸化物を対象に、原子核と電子の間に働く超微細相互作用の異方性を利用し、各電子軌道の電子数や帯磁率などを分離することを試みた。その結果、この手法の有用性を示すことが出来た。

研究成果の概要(英文)：Novel physical properties due to orbital degrees of freedom have been found in 3d transition metal oxides. We have developed a method called the angle-resolved nuclear magnetic resonance to study each electron contribution to the physical properties. Utilizing the anisotropic hyperfine interaction between a nucleus and the 3d electrons, we obtained the 3d electron occupation number and magnetic susceptibility of each orbital in several vanadium and chromium oxides and showed that this method is useful for revealing the orbital states.

研究分野：強相関電子系物理学

キーワード：軌道分解核磁気共鳴法 電子軌道 電子占有率 異方的超微細相互作用 電気四重極モーメント 遷移金属酸化物 バナジウム酸化物 クロム酸化物

### 1. 研究開始当初の背景

強相関  $3d$  電子系の重要な研究課題の一つは、軌道自由度に起因する物性である。鉄系超伝導は、単バンドで記述できた高温超伝導銅酸化物とは異なり、Fe の多軌道(5 個の  $3d$  軌道)が重要で、その揺らぎが超伝導発現機構と密接に関係すると考えられている。また、軌道に依存した金属絶縁体転移である軌道依存モット転移、軌道依存スピン液体、軌道誘起ネマティック秩序などの軌道自由度による新奇な軌道物性が注目されている。しかし、このような軌道自由度による物性を実験的に研究する上での問題点は、実験手段が限られることである。そのような手段の一つとして核磁気共鳴(NMR)法がある。私たちは、NMR を用いた軌道の観測方法の開発にいち早く取り組み、軌道秩序、軌道揺らぎなどの軌道物性について研究を進めてきた[ ]。軌道液体か軌道秩序かでホットな論争が続いていた  $\text{LaTiO}_3$  の軌道状態については、軌道液体にならずに軌道秩序を生じることを明らかにし[ ]、一方、軌道秩序が生じているとされていた  $\text{YTiO}_3$  では、大きな軌道揺らぎを持つことを示した[ ]。この過程で、私たちは、超微細相互作用の中で、 $3d$  電子による双極子相互作用と電気的相互作用は、電子の電気四重極モーメントで記述されることを見出し、これを利用すると、5 個の  $3d$  軌道からの寄与を分離することが可能であることに気づいた。このような背景のもとに、本研究では、この異方的な超微細相互作用を用いて、 $3d$  軌道の占有率の決定を試み、その有効性を示す研究を行った。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、核磁気共鳴法を用いて、 $3d$  軌道の寄与を分離する方法(軌道分解 NMR 法)を確立することである。そのために、原子核と電子の間に働く超微細相互作用の異方性が電子の電気四重極モーメントで記述できることを用いて、各電子軌道を占有する電子の占有率や各軌道の帯磁率などを分離することを目指した。さらに、高圧下の軌道分解 NMR 実験により、軌道の圧力効果を調べる上で、その有効性を明らかにすることも目的とした。

### 3. 研究の方法

まず、常磁性状態で、超微細相互作用テンソルと軌道状態の関係を定式化した。これを用いて、典型的な金属絶縁体転移系である  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  の単結晶試料の精密な角度回転 NMR 測定を行い、電子が占有される軌道や占有率などを実験的に決定し、この方法の妥当性を調べた。さらに、磁場中で回転可能な高圧セルを用いて、重い電子系  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  に対して、10GPa までの圧力下で軌道分解 NMR 実験を行い、高圧下でもこの手法が有効であることを示した。一方、強磁性体  $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$  の NMR 実験を行い、強磁性状態でも、軌道分解することが可

能であることを示した。本研究で用いた試料は、学外の共同研究者から提供を受けた。また、本研究は、研究室の学生諸君との共同研究として実施したものであり、これらの皆様に、感謝いたします。

### 4. 研究成果

(1) 固体中の 5 個の  $3d$  電子軌道からの寄与を分離するために、磁氣的相互作用と電気的相互作用からなる超微細相互作用を利用する。磁氣的相互作用の中で、強い相互作用は  $3d$  電子が内殻の  $s$  電子を偏極させるコア偏極で生じ、これは、等方的な局所磁場を原子核の位置に作る。一方、電子と原子核スピンの間に働く双極子相互作用は、電子の四重極モーメントの形で表現できる。そのため、この相互作用による局所磁場は、 $3d$  電子がどの軌道に存在するかに依存して、異なった異方性を持つ。従って、磁氣的な超微細相互作用テンソルの異方性に着目すると、各電子軌道にどれだけ電子が占有されるのか、また、各軌道の電子が帯磁率にどのように寄与するのかを決定できる。また、電気的相互作用による電気四重極分裂の異方性からも、同様の電子軌道に関する情報を得ることができる。先ず、これらの異方的な超微細相互作用と各軌道の占有率との関係を調べ、常磁性状態において、各軌道が、ナイトシフトテンソルと電場勾配テンソルの角度依存性に与える寄与を明らかにした。

(2) 常磁性状態における軌道分解 NMR 法の有効性を明らかにするために、単結晶試料を磁場中で精密に回転できる機構を用いて、酸化バナジウムの軌道状態を評価し、軌道分解 NMR 法の確立を目指した。さらに、明らかになった軌道状態に基づき、物性発現機構の解明も目的とした。金属絶縁体転移を示すバナジウム酸化物の代表物質である  $\text{VO}_2$  は、電子相関によるモット転移性と電子格子相互作用によるパイエル転移性の二面性を持っており、両者の間で議論が続いてきた。酸化バナジウム  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  も、そのような系の一つであり、 $T_{\text{MI}} \sim 150\text{K}$  で金属絶縁体を起こす。 $\text{V}_6\text{O}_{13}$  は、単斜晶の構造を持ち、金属相では、結晶学的に異なった 3 つのバナジウムサイト ( $V1$ ,  $V2$ ,  $V3$ ) が存在する。金属絶縁体転移に伴って、各バナジウムサイトは分裂し、絶縁体相で、6 つのバナジウムサイト ( $V1a/V1b$ ,  $V2a/V2b$ ,  $V3a/V3b$ ) が現れる。この系の金属絶縁体転移の問題を明らかにするうえで、電子軌道の観測は有効である。金属相と絶縁体相において、各バナジウムサイトのナイトシフトと電場勾配の角度依存性を精密に測定し、 $3d$  軌道の軌道占有率を評価した。その結果、 $V2$  サイトは、金属相、絶縁体相ともにスピン密度をほとんど持たず、 $V3$  サイトは、金属絶縁体で占有軌道は変わらずに、擬一次元スピン鎖を形成し、絶縁体相で反強磁性秩序を起こすことが明らかになった。一方、 $V1$  サイトは、図

1のように、金属絶縁体転移に伴って、V1a/V1bで別の軌道を占有する軌道秩序を起こすことが分かった。その結果、金属相では磁気的なサイトであったにもかかわらず、絶縁体相ではスピンドイマーを形成し非磁性になる。以上の結果は、軌道分解 NMR 法を実際の系に適用した例の1つである。この実験によって、軌道自由度が重要な役割を果たす系の物理を研究する上で、この手法が有効であることを示すことができた。

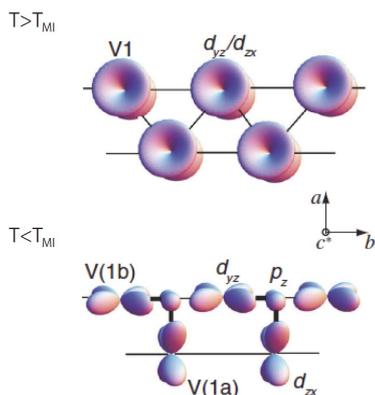


図 1.  $V_6O_{13}$  の金属相 ( $T > T_M$ ) と絶縁体相 ( $T < T_M$ ) における V1 サイトの電子軌道

(3) 圧力は、軌道状態と結合した外部パラメーターであり、圧力による軌道の変化を調べることは軌道状態を知る上で有効である。本研究では、重い電子系の振る舞いを示す  $LiV_2O_4$  に対して、高圧下で軌道分解 NMR 法の有効性を示す研究を行った。圧力セルとして、約 3GPa までは、ピストンシリンダー型圧力セルを、それ以上約 10GPa までは対向アンビル型圧力セルを用いた。これらの圧力セルを回転機構に乗せて、単結晶試料を磁場中で回転させた NMR 実験を行い、圧力下で、常磁性金属相のナイトシフトテンソルと電場勾配テンソルを決定した。 $LiV_2O_4$  は、スピネル型構造をとり、バナジウムイオンに着目すると、パイロクロア格子を形成する。このパイロクロア格子は幾何学的フラストレーションを持つ格子であり、フラストレーション効果が重い電子系の性質にも現れることが期待される。私たちは、以前に、バナジウム当たり 1.5 個の 3d 電子のうち、1 個が局在的な  $a_{1g}$  軌道を、0.5 個が遍歴的な  $e_g'$  軌道を占有し、 $a_{1g}$  軌道を占有する電子間に働く磁気的相互作用のフラストレーションが重い電子的挙動と密接にかかわっているとするモデルを提案した[ ]。本研究では、高圧下で軌道分解 NMR 実験を行い、軌道状態を調べた。その結果、各軌道の軌道占有率は、圧力下でも常圧下と比べてさほど程変化しないことを明らかにした。この結果は、この系の重い電子系の振る舞いを理解する上で、今後、重要になると思われる。以上のように、圧力下の軌

道分解 NMR 法も、軌道状態を調べる上で有効な測定手段であると言える。

(4) 上で述べた常磁性状態の軌道分解 NMR 法のみならず、強磁性状態の NMR も、軌道分解 NMR 法として有効であることを示す研究を行った。強磁性状態では、磁場を飽和磁場以上印加すると、磁気モーメントは単一磁区構造をとり、磁気モーメントは磁場方向にそろう。その結果、内部磁場の異方性を実験的に決めることができる。この異方性は、常磁性状態の軌道分解 NMR 法の場合と同様に、電子軌道の占有率の情報を与えてくれる。この手法を、実際に、強磁性クロム酸化物に適用し、強磁性状態に対する軌道分解 NMR 法の有効性を調べた。ホランダイト型クロム酸化物  $K_2Cr_8O_{16}$  は、強磁性秩序状態中で金属絶縁体転移を起こす特異な系である。その起源として、理論的に、クロムの 3d 軌道と酸素の 2p 軌道の強い混成のために生じた擬一次元な電子構造に基づいたパイエルズ転移モデルが提案された。強磁性状態をとる 4.2K で、飽和磁場以上の磁場を印加し、磁区からの  $^{53}Cr$  核の NMR スペクトルを測定した。この NMR スペクトルは、図 2 に示すように、4 つのクロムサイトからのスペクトルの足し合わせとして説明できた。各クロムサイトの内部磁場の解析を行い、電子占有率を評価した。その結果、4 個のクロムサイトの内部磁場の差は、各クロムサイトの電子占有率の差に起因すると考えられることを明らかにした。この結果は、強い軌道混成の存在を示しており、電子構造について提案された理論モデルを支持している。このように、軌道分解 NMR 法は、強磁性状態に対しても、常磁性状態と同様に軌道状態を調べる上で有効な手段であることを明らかにした。

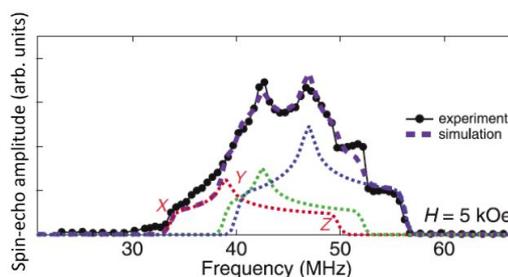


図 2.  $K_2Cr_8O_{16}$  の強磁性相の粉末 NMR スペクトル。点線で示した 4 つのクロムサイトのスペクトルの足し合わせとして説明できる。ただし、高周波のスペクトル(青)は 2 つのスペクトルが重なっている。

< 引用文献 >

M. Itoh, M. Tsuchiya, H. Tanaka, and K. Motoya, Orbital ordering and local

magnetic properties of Mott-Hubbard insulators  $\text{YTiO}_3$  and  $\text{LaTiO}_3$ : NMR study, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1999, 2783-2789.

T. Kiyama and M. Itoh, Presence of  $3d$  quadrupole moment in  $\text{LaTiO}_3$  studied by  $^{47,49}\text{Ti}$  NMR, Phys. Rev. Lett., **91**, 2003, 167202/1-4.

T. Kiyama H. Saitoh, M. Itoh, K. Kodama, H. Ichikawa, and J. Akimitsu, Orbital fluctuations in ground state of  $\text{YTiO}_3$ :  $^{47,49}\text{Ti}$  NMR study, J. Phys. Soc. Jpn., **74**, 2005, 1123-1126.

Y. Shimizu, H. Takeda, M. Tanaka, M. Itoh, S. Niitaka, and H. Takagi, An orbital-selective spin liquid in a frustrated heavy fermion spinel  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ , Nature Communications, **3**, 2012, 981/1-5.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Y. Shimizu, S. Aoyama, T. Jinno, M. Itoh, and Y. Ueda, Site-selective Mott transition in a quasi-one-dimensional vanadate  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , Phys. Rev. Lett. refereed, **114**, 2015, 166403/1-5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.166403

H. Takeda, Y. Shimizu, M. Itoh, M. Isobe, and Y. Ueda, Local electronic state in the high-valence hollandite-type chromium oxide  $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$  investigated by  $^{53}\text{Cr}$  NMR, Phys. Rev. B, refereed, **88**, 2013, 165107/1-7. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.165107

[学会発表](計4件)

吉村政洋、加藤優介、武田晃、清水康弘、伊藤正行、新高誠司、高木英典、高圧下における重い電子系  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の軌道状態と磁気ゆらぎ、日本物理学会第70回年次大会、2015年3月24日、早稲田大学(東京・新宿区)

吉村政洋、加藤優介、清水康弘、武田晃、伊藤正行、新高誠司、高木英典、重い電子の挙動を示す  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の軌道状態と磁気揺らぎの圧力効果、日本物理学会2014年秋季大会、2014年9月8日、中部大学(愛知・春日井市)

吉村政洋、清水康弘、武田晃、伊藤正行、新高誠司、高木英典、重い電子系  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  における圧力下軌道状態の研究、日本物

理学会第69回年次大会、2014年3月28日、東海大学(神奈川・平塚市)

Y. Shimizu, T. Jin-no, M. Itoh, S. Niitaka, H. Takagi, and Y. Ueda, Orbital reconstruction on metal-insulator transition of  $\text{LiVO}_2$  and  $\text{VO}_2$ , International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2013, August 8, 2013, University of Tokyo (Tokyo, Bunkyo-ku).

[その他]

ホームページ等

[http://i-ken.phys.nagoya-u.ac.jp/index\\_j.html](http://i-ken.phys.nagoya-u.ac.jp/index_j.html)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

伊藤 正行 (ITOH, Masayuki)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：90176363

##### (2) 研究協力者

清水 康弘 (SHIMIZU, Yasuhiro)

名古屋大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：00415184