

## 電子軌道の量子揺らぎによる新しい超伝導

### 1. 発表者：

松本洋介（東京大学物性研究所 新物質科学研究部門 助教）

辻本真規（東京大学大学院新領域創成科学研究科 基盤科学研究系 物質系専攻 博士課程1年）

富田崇弘（東京大学物性研究所 新物質科学研究部門 特任研究員）

酒井明人（アウグスブルグ大学 日本学術振興会海外特別研究員、東京大学物性研究所 新物質科学研究部門 元博士課程学生）

中辻 知（東京大学物性研究所 新物質科学研究部門 准教授）

### 2. 発表のポイント：

- ◆電子の形を決める電子軌道が量子的に揺らぐ異常な電子状態を常圧下で実現
- ◆電子の形の量子揺らぎを媒介とした新しい超伝導の発見
- ◆電子軌道の自由度を用いた物質科学研究の新たな方向性を提示

### 3. 発表概要：

超伝導とは、低温で電子がクーパー対と呼ばれる対を形成することで金属の電気抵抗がゼロになる現象で、工業的な応用の観点からも重要視され、これまで盛んに研究されてきました。この電子同士がクーパー対を形成するためには、電子同士を引きつける力が必要です。この引きつける力の起源として、これまで格子振動（注1）が考えられてきました。しかし、近年の研究から、銅酸化物高温超伝導体等ではスピンと呼ばれる電子が持つ非常に小さな磁石の揺らぎが、電子同士を引きつける力として重要な役割を果たすことが分かっています。

今回、東京大学物性研究所(所長 瀧川仁)の松本洋介助教、同大学院新領域創成科学研究科博士課程の辻本真規大学院生、同物性研究所の中辻知准教授らの研究グループは、希土類金属間化合物  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  (Pr：プラセオジウム、V：バナジウム、Al：アルミニウム) において、異常な金属状態が実現することを見出しました。また、この異常な金属状態は、電子の形を決める電子軌道の量子揺らぎによるものであることが分かりました。さらに、この電子の形の揺らぎを媒介とした新しいタイプの超伝導（図1）が常圧下（1気圧）で初めて実現していることを明らかにしました。この新たな電子の対形成メカニズムの発見は、超伝導研究の新たなブレークスルーとなる可能性を秘めていると同時に、電子の形（電子軌道）の揺らぎを用いた新たな物質科学研究の方向性を提示する重要な成果です。本研究成果は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業さきがけの一環として行われ、2014年12月16日（米国時間）の米物理学会学術誌『Physical Review Letters』オンライン版で発表されます。

#### 4. 発表内容：

超伝導とは、低温で電子がクーパー対と呼ばれる対状態を形成することで金属の電気抵抗がゼロになる現象です。これを室温で実現することができれば、エネルギー損失のない送電や蓄電が可能になる等、工業的な応用の観点からも重要視され、これまで盛んに研究されてきました。超伝導発現のメカニズム、すなわち電子同士がクーパー対を形成する“引力”の起源は、古くから知られている従来の超伝導体、BCS超伝導体（注2）では、格子振動であることが既に分かっています。一方で、銅酸化物高温超伝導体（注3）等では、従来の超伝導体とはクーパー対を形成するメカニズムが異なり、スピンと呼ばれる電子が持つ非常に小さな磁石の揺らぎが重要な役割を果たすと考えられています。

このような磁気的な揺らぎによる超伝導を研究する上で格好の舞台を提供する物質群として、重い電子系と呼ばれる一連の希土類を含んだ金属間化合物が良く知られています。これらの物質では、局在性の強い*f*電子（注4）がその性質を決めるうえで重要な役割を果たしますが、その特徴的なエネルギースケールが小さいため、圧力や磁場といった外場によって、低温での物質の状態を大きく変えることが可能です。特に磁場や圧力などの外場によって、局在した*f*電子がその磁気モーメントを整列（秩序化）した状態を、*f*電子が固体中の他の伝導電子との相互作用を通じて伝導する“重い電子状態”（注5）に変化させることができます。興味深いことに、「量子臨界点」と呼ばれる、この二つの異なる状態間の量子相転移（注6）が起きる磁場や圧力の近傍で、従来の超伝導とは異なる超伝導が数多く見つかってきました。これは量子臨界点近傍で磁気的なスピンの揺らぎを媒介とした超伝導が生じていることを意味しています。

より高い温度で超伝導になる物質の開発、あるいは新たな機能性を有した超伝導体の開発において、格子振動やスピンの揺らぎに代わる、新たな“引力”の起源を見出すことは非常に有効なアプローチと言えます。では、電子の磁気的な自由度（スピン）ではなくて、電子の形（軌道）の自由度を用いた新しい超伝導は可能でしょうか。すなわち、スピンの整列（秩序）が電子の形の整列（軌道秩序）に置き換わった場合、何が起きるのでしょうか（図2）。これは理論的にも実験的にもよく分かっていない、全く非自明で興味深い問題です。純粋に電子の形（軌道）に由来する現象を明らかにするには、低温でスピンの自由度を持たない物質が重要です。その上でさらに、相互作用が強く純良な試料が得られることも必要ですが、残念ながら、これらをすべて満たす物質はこれまでのところ見出されてきませんでした。

#### ②研究内容

このような状況の下、最近、東京大学物性研究所の中辻知准教授らの研究によって、希土類金属間化合物  $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ （Ti：チタン）と  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  が、上記の軌道自由度による新奇物性を研究する上で、格好の研究対象となることが明らかになってきました。これらの物質において、Pr原子が持つ*f*電子は低温で磁気自由度を持たず、軌道自由度のみを有します。さらに、Pr原子の周りを16個のAl原子が籠状に取り囲む構造をしているため、Pr原子の*f*電子とAl原子から供給される伝導電子は強く相互作用（混成）しています。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ に比べて格子定数が小さく、籠のサイズが小さいため、より混成が大きいことが期待されますが、実際、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の方がより低温まで電子軌道が規則正しく整列した軌道秩序が起きず、異常な電子状態が実現していることが分かっています。しかしながらこの物質は純良化が難しく、低温における本質的な振る舞いは明らかになっていませんでした。

今回、東京大学物性研究所の松本洋介助教、同大学院新領域創成科学研究科博士課程の辻本真規大学院生、同物性研究所の中辻知准教授らの研究グループは $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の純良化に成功し、

極低温における精密物性測定から、この物質の軌道揺らぎによる異常な電子状態と、さらにこの軌道揺らぎを媒介とした新しい超伝導を発見しました。興味深いのは転移点（超伝導を示す温度）以上の温度における異常な電子状態に加え、これらの転移温度以下で軌道揺らぎによるギャップレスモード（注7）が存在することが明らかになった点です。このような強い軌道揺らぎを伴う状況の下、この物質は0.05 ケルビン（摂氏-273.1度）で超伝導を示します。驚くべきことに、この超伝導において、クーパー対を形成する電子の有効的な質量が、通常約140倍まで増大していることが分かりました。その起源はf電子の軌道揺らぎによる可能性があります。すなわち、強い軌道揺らぎを伴うf電子同志が、固体中を動きだし、クーパー対を組んでいると考えられます（図1）。より混成が小さいPrTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>の場合は、10万気圧程度の高圧力下で軌道揺らぎのために電子の有効質量が100倍まで増大した超伝導が発現します(\*)が、このような振舞いが常圧下で見つかったのは今回の研究成果が初めてです。これはPrV<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>がより軌道秩序の量子臨界点に近いこと、軌道揺らぎの下で異常な電子状態に加え、新しい超伝導が発現していることを意味しています。今回の研究成果を元に、今後、軌道揺らぎを媒介とした新しい超伝導のみならず、軌道揺らぎを用いた新奇物性探索の研究が加速的に進むことが期待されます。

なお、本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）の「新物質科学と元素戦略」研究領域（研究総括：細野 秀雄 東京工業大学 フロンティア研究センター／応用セラミックス研究所 教授）における研究課題「スピンのナノ立体構造制御による革新的電子機能物質の創製」（研究代表者：中辻 知）の一環として行われました。

\*K. Matsubayashi, T. Tanaka, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Kubo, Y. Uwatoko, Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 18704.

## 5. 発表雑誌：

雑誌名：「Physical Review Letters」（12月16日オンライン掲載予定）

論文タイトル：Heavy Fermion Superconductivity in the Quadrupole Ordered State of PrV<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>

著者：Masaki Tsujimoto, Yosuke Matsumoto, Takahiro Tomita, Akito Sakai, and Satoru Nakatsuji\*

## 6. 問い合わせ先：

東京大学物性研究所 助教 松本洋介

E-mail : matsumoto@issp.u-tokyo.ac.jp

Tel/Fax : 04-7136-3242

東京大学物性研究所 准教授 中辻知

E-mail : satoru@issp.u-tokyo.ac.jp

Tel/Fax : 04-7136-3240

## 7. 用語解説：

### (注1) 格子振動

結晶中の原子（格子）は、熱エネルギーによって、あるいは絶対零度においても量子力学的な効果によって振動します。

### (注2) BCS 超伝導体

単純金属等に見られる通常の超伝導では、固体の格子振動がクーパー対を形成する引力の起源となることが理論的に分かっています。このような超伝導体は、この理論を提唱したバーディーン（Bardeen）、クーパー（Cooper）、シュリーファー（Schrieffer）の3名の頭文字をとってBCS超伝導体と呼ばれます。

### (注3) 銅酸化物高温超伝導体

銅の酸化物（セラミックスの一種）において1986年にベドノルツとミュラーによって発見された超伝導は、その後、液体窒素温度（77 ケルビン、摂氏-196度）を超える転移温度を有する超伝導に至る一連の発見につながりました。ここでの非常に高い転移温度はBCS理論では説明できないため、非従来型超伝導と呼ばれています。その起源は発見から30年近くたった今も完全には理解されていませんが、電子の持つスピンという非常に小さな磁石が重要な役割を果たすと考えられています。

### (注4) *f*電子

固体中の電子が原子核の周りを回るとき、その空間分布（電子軌道、電子の形）は*s, p, d, f*といったラベルで分類されます。この内、*f*軌道に収容された電子、すなわち*f*電子は、他の軌道の電子に比べて原子核近傍に引き寄せられており（局在性が強く）、物質の磁気的な性質等の特徴付ける重要な役割を果たします。

### (注5) 重い電子状態

局在した*f*電子が、他の伝導電子との相互作用によって低温で動き出すことがあります。この時、この*f*電子はあたかもその質量が1000倍程度まで重くなったかのように振舞うため、このような状態を重い電子状態と呼びます。

### (注6) 量子相転移

例えば水は液体状態の他に、気体（水蒸気）、固体（氷）といった状態（相と呼ぶ）をとります。これらの状態間の変化を相転移と呼びますが、水の場合のように熱的な揺らぎによって起きる相転移に対して、絶対零度で磁場や圧力等を変化させたときに起こる相転移は量子相転移と呼ばれ、量子揺らぎが重要な役割を果たします。

### (注7) ギャップレスモード

絶対零度における最低エネルギー状態（基底状態）から、その上のエネルギー状態（励起状態）に、電子のエネルギー状態を連続的に変化させることができることを指します。

8. 添付資料：

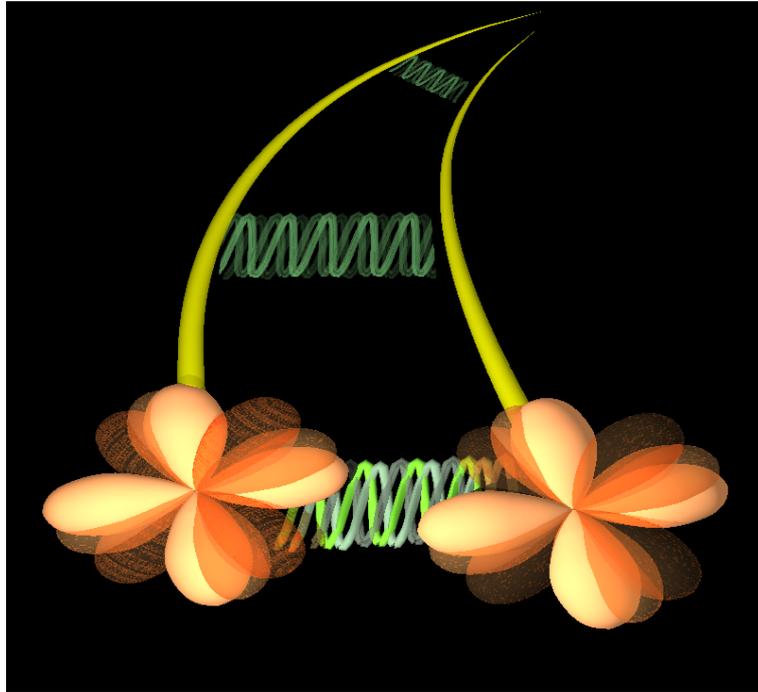


図1 強い軌道揺らぎにより f 電子同士がクーパー対を組み、超伝導状態の固体内を伝搬している様子を示す概念図

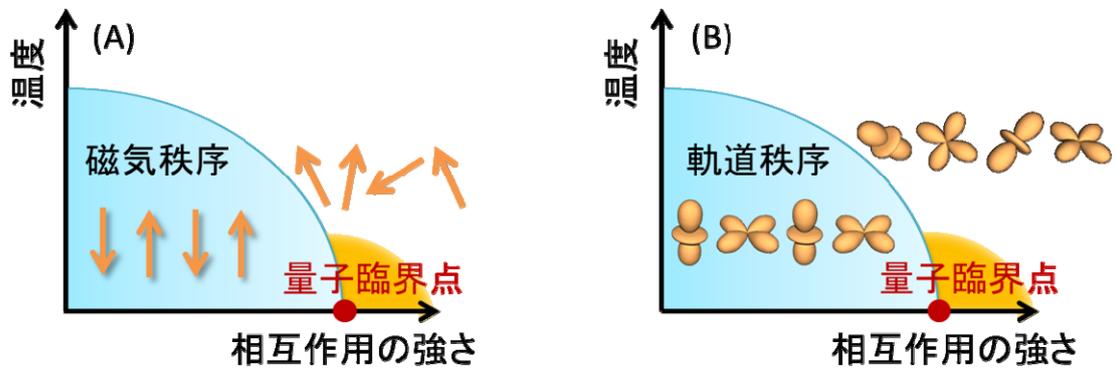


図2 (A) 磁気秩序が抑制されることで生じる量子臨界点の概念図。量子臨界点では、スピンの秩序した状態からバラバラに振舞っている状態への量子相転移が起きています。この量子臨界点近傍でスピンの揺らぎを媒介とした従来とは異なる超伝導が見つかってきました。(B) 軌道秩序が抑制されることで生じる量子臨界点 ((A)における磁気秩序を軌道秩序に置き換えた場合) の概念図。このような量子臨界点近傍で何が起こるかは理論的にも実験的にもよく分かっていません。