

2007年12月19日

独立行政法人 理化学研究所

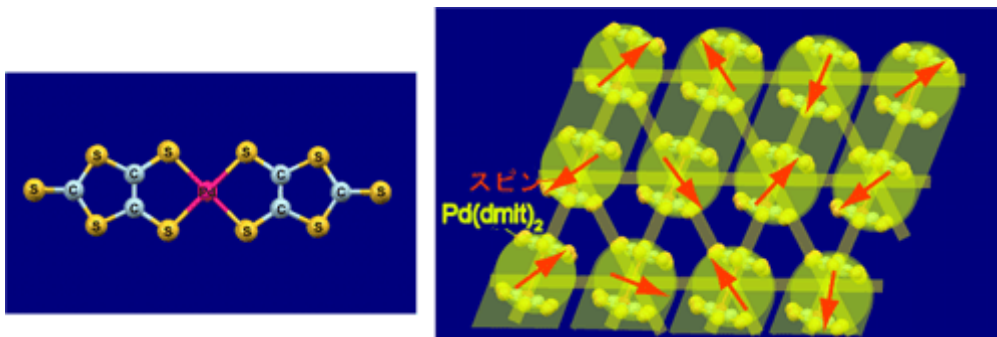
量子スピンの波の干渉縞から超伝導へ、待ちに待った新相転移

- 物質中の電子波のからみあいと超伝導の関係解明に新たな手掛かり -

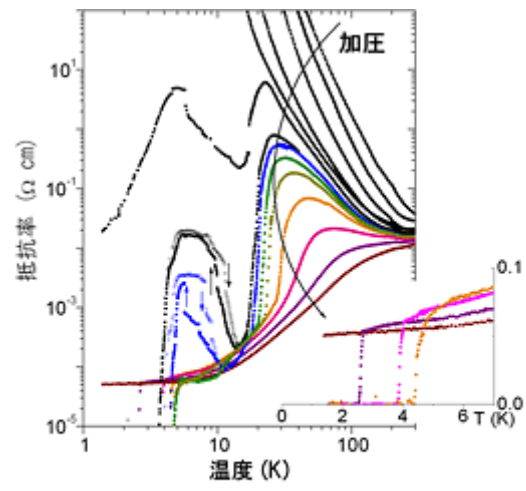
電気抵抗ゼロの状態で電子が動きまわられる超伝導現象は、しばしば、まったく対極の電子が動けない状態である、絶縁体の近くに出現します。その典型的な例は、1986年にIBMチューリッヒ研究所のJ.G.ベドノルツとK.A.ミュラーの両博士が発見した、銅酸化物の高温超伝導体です。両博士は1987年にノーベル物理学賞を受賞し、高温超伝導体を活用する産業も育っていますが、絶縁体から超伝導が現れるメカニズムは、依然謎のままです。

電子のスピン（自転）には、粒子性と波動性の両方の性質があります。粒子性はスピンの向きをそろえて磁石になろうとし、波動性はスピンの向きがそろわないように動きまわります。絶縁体ではスピンの粒子としての性質が前面に出て、スピンの向きを揃え、磁石になります。しかし、2つのスピンの重ね合わせると、スピンの波の濃淡（干渉縞）ができる一方、スピンのどこを向いているのかわからなくなり、磁石としての性質が見かけ上消失します。超伝導現象の謎を解くために、この干渉縞の状態から超伝導現象が出現する物質が長年、探し求められてきました。

中央研究所加藤分子物性研究室は、三角格子構造のためスピンの安定化せず非磁性（干渉縞）を示す、三角格子の分子性結晶「パラジウムディーエムアイティー錯体」を独自に開発してきました。この結晶に圧力を加えて電子間の距離を縮めていく手法で、絶縁体である結晶が金属に相転移することを観測しました。さらに、絶対温度約5 Kまで冷却することにより、超伝導現象が出現することを見いだしました。これは、磁場に対して不安定な非磁性の絶縁体が、超伝導状態と隣り合わせに存在することを裏付ける実験例となります。この成果により、超伝導現象の謎の解明に新たな知見をもたらすことになりそうです。



(左) 分子性導体の構成分子 (右) 結晶構造



絶縁体—金属、超伝導転移

2007年12月19日
独立行政法人 理化学研究所

量子スピンの波の干渉縞から超伝導へ、待ちに待った新相転移

- 物質中の電子波のからみあいと超伝導の関係解明に新たな手掛かり -

◇ポイント◇

- ・有機分子の分子性結晶の絶縁体が金属・超伝導へ相転移する様子を観測
- ・磁場を与え、絶縁体から金属へのスイッチングに成功
- ・電子間の相互作用が起こす金属-絶縁体転移と超伝導の関係解明に新たな手がかり

独立行政法人理化学研究所（野依良治理事長）は、有機分子の電気伝導を担う分子性導体^{*1}が、VBS（共有結合固体）^{*2}と呼ばれる磁石でない絶縁体から金属へ、圧力・磁場誘起相転移^{*3}する現象を観測し、超伝導^{*4}がVBSから出現していることを突き止めました。理研中央研究所（茅幸二所長）加藤分子物性研究室の清水康弘 元基礎科学特別研究員（現 国立大学法人名古屋大学高等研究院 特任講師）、加藤礼三主任研究員、秋元彦太ナノサイエンス研究員らによる研究成果です。

超伝導現象は、しばしば電気の流れにくい金属や、電子の局在した絶縁体の近くで見られます。高温酸化物超伝導体などの銅酸化物や、有機超伝導体として注目されている分子性導体における超伝導がその例で、発見から 20 年以上経った今でも、絶縁体から超伝導に転移するメカニズムは謎のままです。これらの物質の共通点は、モット絶縁体^{*4}と呼ばれる電子がお互いのクーロン反発力によって動けない状態から、電子が電気抵抗ゼロの状態で動ける超伝導が現れることです。電子が動きにくい状態になると、隠れていた電子の自転運動（スピン）が作り出す磁石としての性質が前面に顔を出します。このため、これまでは、隣り同士のスピンの互い違いの向きに整列して“磁石”（反強磁性体状態）になったモット絶縁体から超伝導が出現するものと考えられてきました。

研究グループは、新規の電子物性を示す分子結晶の合成を目指した研究を行い、近年さまざまな特異的な磁性を示す三角格子構造のモット絶縁体Pd(dmit)₂（パラジウムディーエムアイティー）錯体を開発しました。この錯体を詳細に調べた結果、結晶に圧力を加え、電子間の距離を細かく縮めていくと、0.4 ギガパスカルという臨界圧力P_cで電気抵抗が3桁以上も減少し、絶縁体から金属への相転移を観測しました。さらに、絶対温度約 5K（5 ケルビン、マイナス 268℃）に冷却すると超伝導が出現することがわかりました。また、絶縁体と金属のエネルギーが拮抗しているP_c近傍では、9 テスラという強い磁場を加えると絶縁体が金属に相転移することを見つめました。これは、磁場に対して不安定な非磁性の絶縁体が、超伝導状態と隣り合わせに存在することを裏付ける実験例となります。

本研究成果は、米国の科学雑誌『*Physical Review Letters*』（12月21日刊行）オンライン版（12月19日付け：日本時間12月20日）に掲載されます。

1. 背景

超伝導状態では、2 個の電子がクーパー対とよばれるペアを組むことで電気抵抗

がゼロとなり、すばやく動き回ることができます。クーパー対を作るためには電子の間に引力が必要ですが、電子はマイナスの電荷を帯びているため、互いに近づくと反発します。通常の金属で見られる超伝導では、電子の背後にある原子の振動が、電子同士をくっつける仲立ちをしていると考えられています。しかし、この原理では、銅酸化物や有機超伝導体が示す実験結果をすべて説明できません。これまでにさまざまな新しい理論や実験結果が出ていますが、まだ万人が納得する解釈ができていません。

この超伝導現象を解くことができない理由の1つは、電子の動けない絶縁体（モット絶縁体）と金属のちょうど間に超伝導が出現することを説明できないことです。電子は、粒子と波の両方の性質を持ち、絶縁体では粒子性が、金属では波動性が顕著になります。絶縁体と金属の間では、両方の性格が顔を出すため、取り扱いが複雑になります。

もう1つの理由は、電子が粒子（絶縁体）になると同時に磁石になってしまうことです。電子は、電荷の最小単位であると同時に、磁石の最小単位であるスピンの自由度を持っています。スピンの特徴は、電荷が波として広がっている金属の場合は、その向きが定まらずに磁石としての性質を隠しているのですが、絶縁体になるとお互いの向きを（反対向きか同じ方向に）そろえてしまう現象（磁気秩序）が、しばしば起こります。このスピンの向きを揃えようとする力そのものが、クーパー対を作る電子の引力の起源であるという考え方もありますが、逆にこの磁力が強いためクーパー対を作る真の引力が隠されてしまっている可能性もあります。

この磁力を隠してしまう方法として、2つのスピンの作る波がお互いの磁石の性質を打ち消し合うという現象があります。電荷と同様に、スピンも粒子性と波動性の両方の性質を持っています。粒子性は、スピンの向きを定めて磁石になろうとします。逆に、スピンの向きがそろわないように動き回ることがスピンの波動性に対応します。2つのスピンの波が重ね合わさると、上向きと下向きのスピンのからみあい、どの電子がどの向きを向いているのか区別できない状態になります。つまり、磁石としての性質が見かけ上消失します。モット絶縁体では、通常1つの原子（分子）に1つのスピンの局在していますが、わずかに原子が動いて元の2倍の周期の格子を組むと、スピンの絡み合いの強いところと弱いところができます。いわばスピンの波の干渉縞ができます。この状態は、2つの原子で2つの電子を共有する共有結合が規則的に並んだ状態に連続的につながることから、VBS（共有結合固体）ともよばれています。実際に、いくつかの1次元系物質とわずかの2次元系物質がVBS状態をとることが知られていますが、この磁力が消失してしまったVBS状態の場所の近くに超伝導が出現するような物質は、長年多くの研究者が精力的に探してきたにもかかわらず、まだ見つかっていませんでした。

2. 研究手法

VBS状態を作り、スピンの特定の方向を向かせない方法には、1次元系とフラストレーション系の2つが知られています。1次元系とは、向きをそろえようとするスピン間の相互作用の手の数を減らしてしまい、線上（1次元）にスピンの配置された状態です。フラストレーション系とは、いくつかの配向パターンがエネルギー的に拮抗しているような幾何学的格子にスピンの配置された状態です。そうすると

スピンはどちらを向いてよいのかわからない欲求不満（フラストレーション）状態になります。この不満を解消する1つの手段として、格子変形の助けと波動性によって安定な基底状態をとろうとします。その一例が、三角格子です。

研究グループは、さまざまな辺の長さの比を持つ三角格子の分子性結晶「モット絶縁体Pd(dmit)₂錯体（図1）」の合成に成功しました（2006年9月6日プレス発表：電子対の二次元的な整列を世界で初めて観測：超伝導への鍵か？）。三角形の場合には格子に位置する電子スピンの向きを上下や交互に並べることができないために不安定なスピン状態となります。Pd(dmit)₂錯体の場合、正三角形に近いときスピンは秩序化できずに、非磁性の状態をとることがわかりました。その中でも、結晶構造の変化を借りてVBS状態へと転移するものがあります。果たして、VBS状態が金属や超伝導状態へと連続的に繋がるのでしょうか。これを調べるために、結晶試料に加える圧力を微調整して、電子間の相互作用を細かく制御しながら、物性測定を行いました。

3. 研究成果

絶縁体では、温度を下げると電子がますます動きにくくなるために、電気抵抗率は急激に上昇します。研究グループは、モット絶縁体Pd(dmit)₂錯体に圧力を加えていき、ある臨界圧（0.4 ギガパスカル）に達すると、電気抵抗率が一気に3桁以上も減少する振る舞いを20Kの低温で観測しました。この一連の絶縁体－金属の1次相転移で、粒子として振る舞っていた電子は、高い断崖絶壁からフェルミ海とよばれる大海へと一斉にダイビングし、波に変身した状態となりました。しかし、その金属状態もつかの間、10Kになると再び新たな絶縁体へと遡る様子を観測しました（図2、左図）。低温では、電子のエネルギーがスピンの状態で決まっているので、この絶縁体への再突入は、転移の過程でスピンの安定な秩序（VBSを含む）を持っていることを示します。この秩序状態がVBSであることを示す重要な根拠となるのは、磁場に対する応答です。この絶縁体に磁場をかけると、9テスラの磁場で絶縁体－金属の磁場誘起による1次相転移現象が起こることが明らかになりました。これは磁場に対して不安定であるVBS状態特有の現象です。縄がほどけるように、絡み合ったスピンは磁場によって解かれて、それと同時に絶縁体にいるよりも金属になったほうが安定になったのです。さらに、0.45 ギガパスカルの圧力をかけて完全に金属状態にすると、明確な超伝導への転移が5Kで観測できました。

この磁場誘起の絶縁体－金属の1次相転移の観測は、VBS状態から超伝導が起きていることを強く示唆する結果であり、図2の右図に示す圧力－温度相図を明らかにしました。圧力は、分子と分子の間の距離を縮めるので、電子もそれに引きずられてお互いの距離が短くなります。その結果、“伝導電子の道幅”である電子雲の重なりが大きくなり、電子は通り道を得たように移りやすくなります。驚くべきことに、連続的に道幅を広くしていくと、電子はある道幅になったときに一斉に隣に移る（金属へ1次相転移する）ようになりました。30K以上の温度の高いところ（1次相転移の臨界終点以上）では、この絶縁体－金属の1次相転移は緩やかな転移（クロスオーバー）^{*3}へと変わることがわかりました。

超伝導の発現機構を解明する上で重要なヒントの1つは、この臨界終点近傍の臨界現象を明らかにすることです。もう1つの重要なポイントは、超伝導相の近くの

金属相で電子の間にどのような相互作用が働いているかを知ることです。VBS状態に隣接する金属状態における電気抵抗の温度依存性は、通常の電子-電子相互作用が強い金属で予想されるものとは異なる異常な振る舞いをするのがわかりました。このことは、磁石と超伝導が隣り合わせである他の系では、隠されていた電子-格子相互作用などによる電子散乱が重要になっていることを示しています。

4. 今後の期待

VBS状態は、スピンの波動性が量子力学的な干渉によって保持された貴重な状態です。そのため、そこから出現する超伝導は、物質科学者の長年の夢の1つでした。したがって、この成果を起爆剤として新たな物性物理の広がりが期待されます。これまで電子の持つ“磁石”としての性質に覆い隠されていた、超伝導を引き起こす何かが見えてくる可能性があります。また、超伝導の性質自体も、これまでのものと本質的に異なるエキゾチックなものが期待できることになりました。

(問い合わせ先)

独立行政法人理化学研究所

中央研究所 加藤分子物性研究室

主任研究員 加藤 礼三 (かとう れいぞう)

Tel : 048-467-9408 / Fax : 048-462-4661

元 基礎特別科学研究員 清水 康弘 (しみず やすひろ)

(国立大学法人 名古屋大学高等研究院 特任講師)

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当

Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715

Mail : koho@riken.jp

<補足説明>

※1 分子性導体

主にC(炭素)、H(水素)、S(硫黄)の元素からなる有機分子と対イオンとの錯体で、有機分子上のパイ電子が電気伝導を担う物質。有機分子に伝導電子を注入するアイデアは、1950年代の日本人(井口、松永、赤松)の発案を原点として、伝導性ポリマー(白川英樹、2000年ノーベル化学賞)や有機超伝導体の開発に発展した。一見複雑な分子であるにもかかわらず、極めて単純な電子構造を持つ上、圧力によって結晶構造を容易に変えられる軟らかさを備えているため、基礎物性科学の格好のモデル材料として理論、実験ともに活発な研究が続いている。

※2 VBS(共有結合固体)とRVB(共鳴共有結合)

1つの場所に偶数個の電子が来ると、金属は量子的な重ね合わせによってバンド絶縁体となり、スピンは姿を隠す状態となる。電荷が各原子(分子)に局在しているモット絶縁体でも、2つの電子が原子(分子)を引きずって対を作ると、バンド絶縁体と同様にスピンは隠れてしまう。化学的な考え方では、スピンは対(共有結合)を作ることに対応し、VBS(共有結合固体)と呼ばれている。一方、特定の相手とペアを作らずに誰とでも共有結合を組める状態をRVB(共鳴共有結合)と呼ぶ。これは、あらゆる対称性の破れがない液体のような状態であるためスピン液体ともよばれ、現在最も注目されている量子液体状態となっている。他の量子液体としては、液体ヘリウム、金属中の電子(フェルミ液体)、1次元系の朝永-ラッティンジャー液体がある。

※3 圧力・磁場誘起(1次)相転移、クロスオーバー

水は100℃になると、液相から気相へと相転移する。液体は水の分子がくっつき合った状態であるのに対して、気体は水の分子がくっつかずに自由に動き回る状態である。つまり、水分子の“密度”が液体と気体で異なる。この液体-気体相転移は、暖めてもすべての液体が気化するまで温度は上がらない1次の相転移である。温度の代わりに圧力を加えて、水分子の間の距離を縮めていくと、同様に気体-液体転移が起る(たとえば、90℃の熱湯を冷めないように持って富士山を駆け上がると、気圧が下がって沸騰する)。しかし、高圧下の非常に密度の高い気体と液体の間は、明確に相の境界を引くことができないクロスオーバーとなる。電子の世界は、水とは全く逆に、圧力をかけて電子間の距離を縮めると電子は動きやすくなる(すなわち、金属になる。ただし、電子の“密度”は絶縁体より金属のほうが大きい)。つまり、圧力誘起の絶縁体-金属の1次相転移が起る。金属と絶縁体のエネルギーが拮抗している相境界では、磁場が与えるエネルギーのわずかな違いによって、磁場誘起の金属⇄絶縁体の相転移が起る。

※4 超伝導とモット絶縁体

物質が“金属”であるためには、電子が動き回る(波として広がる)だけの“道”と動ける電荷が必要となる。電子軌道同士の重なりが小さくなり、相対的に電子間のクーロン反発が大きくなることで道がふさがれてしまった状態をモット絶縁体と呼ぶ。その対極にあるはずの電気抵抗ゼロの超伝導状態が、しばしばモット絶縁体の近くに(少しだけ道を広げるか電荷を増やしたとき)出てくる。銅酸化物超伝導体はその典型例で、現在の超伝導転移温度の最高値は、1993年に発見された水銀系銅酸化物「 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 」の135 K(高圧下では164K)となっている。

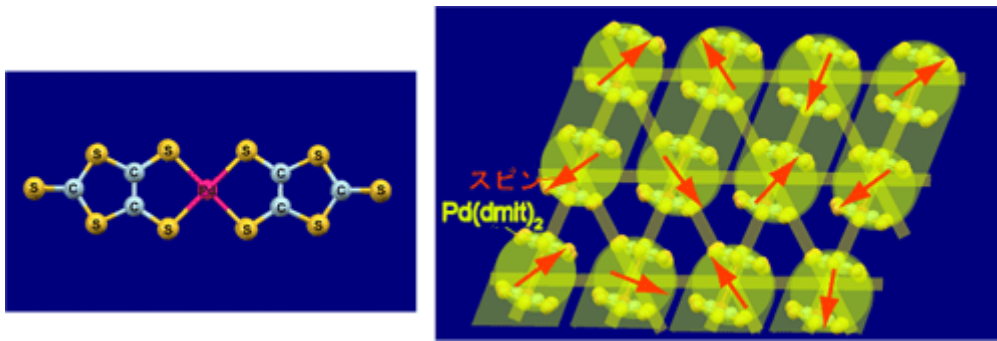


図1 分子性導体の構成分子（左図）と結晶構造（右図）

Pd(dmit)_2 分子は、Pd（パラジウム）にC（炭素）、H（水素）、S（イオウ）からなる有機イオン(dmit)が配位した金属錯体。さらに Pd(dmit)_2 分子と有機カチオンが2対1の比で錯体を作ることによって、 Pd(dmit)_2 上に電荷を持った分子性導体となる。電気の流れる道は、パイ軌道と呼ぶ分子から飛び出した電子軌道同士の重なりとなる。錯体の結晶構造は、 Pd(dmit)_2 の二量体上にスピンの局在し、それが三角格子を作っている。結晶がひずむことで、特定の2つのスピンの対を作りやすいVBS状態に転移する。

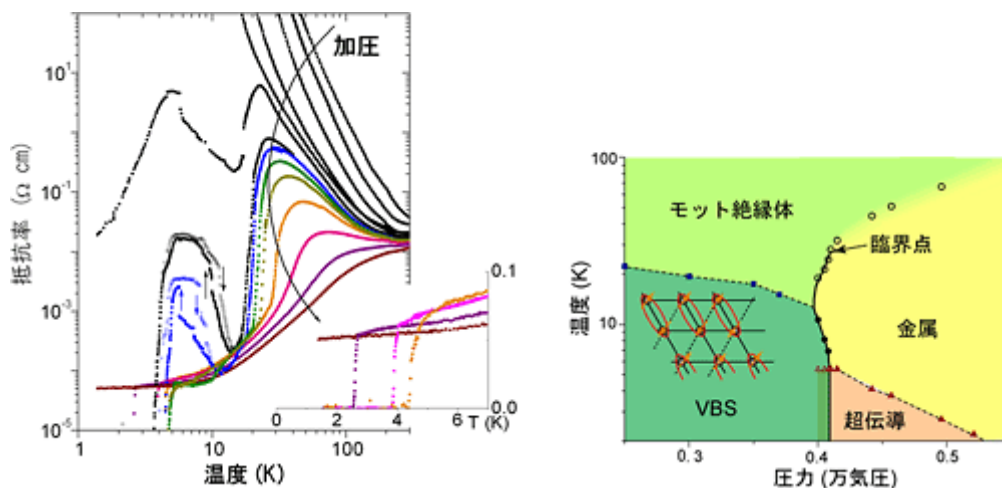


図2 絶縁体-金属、超伝導転移（左図）と圧力-温度相図（右図）

絶縁体状態では、温度を下げていくと抵抗が上がっていく。圧力をかけると、徐々に抵抗が下がっていき、ある圧力で絶縁体から金属への1次相転移が起こる。今回、一度金属になってから、再び絶縁体に戻る様子を観測した。さらに高圧、低温では、完全に金属化して鋭い超伝導転移が見られた（左図）。これらの結果は、温度-圧力相図において、VBS状態と超伝導・金属状態が1次相転移線をはさんで接していることを示している（右図）。