

カゴメ格子超伝導体 CsV_3Sb_5 に浮かび上がる ダビデ星模様と超伝導の謎を解明 ～幾何学フラストレーションと量子干渉効果の競演～

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院理学研究科の田財 里奈 特任助教、山川 洋一 講師、大成 誠一郎 准教授、紺谷 浩 教授の研究グループは、カゴメ格子構造^{注1)}の金属化合物 CsV_3Sb_5 において、創発するユニークな相転移現象^{注2)}—ダビデ星型電荷秩序^{注3)}や非従来型超伝導^{注4)}—を統一的に説明する理論を発見しました。

物質中の電子の豊かな物理現象は、現代物理学の重要なテーマです。量子力学^{注5)}に従う電子は粒子と波の2面性を持ち、波として自由に遍歴するときは金属に、粒子として原子上に局在するときは絶縁体になります。ところが近年、粒子性と波動性を併せ持つ「液晶的な電子秩序^{注6)}」が相次いで発見されました。量子液晶は、外場に対する敏感な応答性などの、豊かな機能性が注目を集めています。しかし、なぜ液晶秩序が生じるのかという根源的な疑問が未解明でした。

カゴメ格子金属 CsV_3Sb_5 は、幾何学フラストレーション^{注7)}を有する新種の超伝導体であり、そこで発現するダビデ星形状の秩序は、新手の量子液晶として注目を集めています。本研究では、幾何学フラストレーションによって電子の量子性が強調され、粒子性と波動性を両立させるダビデ星型秩序が創発することを見出しました。さらにダビデ星型秩序は、大変ユニークな超伝導をもたらすことがわかりました。本理論は様々な量子液晶系への応用が期待されます。

本研究成果は、2022年4月2日午前4時（日本時間）付アメリカ科学誌「Science Advances」に掲載されました。

本研究は、2019年度から始まった文部科学省 新学術領域研究「量子液晶の物質科学」の支援のもとで行われたものです。

【ポイント】

- ・新規カゴメ格子金属 CsV_3Sb_5 において、創発するユニークな相転移「ダビデ星型電荷秩序や非従来型超伝導」を統一的に説明する理論を発見した。
- ・ダビデ星型秩序は、幾何学フラストレーションと量子効果の協力が生み出す新規な相転移である。ダビデ星型秩序が融解する際の量子揺らぎが、多彩な超伝導をもたらす。
- ・本理論は様々な量子液晶系への応用が期待される。

【研究背景と内容】

金属中には無数の電子がひしめき合って存在し、その豊かな物理現象は現代物理学における重要なテーマです。電子の運動は量子力学によって記述され、粒子と波の 2 面性を持ちます（不確定性原理）。金属中では電子は波として自由に遍歴しますが、絶縁体中では電子は粒子として原子上に局在します。ところが話はこれで終わりではなく、最近 10 年間の研究により、粒子性と波動性を併せ持つ「液晶的な電子秩序」が、鉄系超伝導体^{注8)} や銅酸化物超伝導体^{注9)} など数多くの金属で相次いで発見されました。代表例は、電子の波の速度の回転対称性が破れたネマティック秩序^{注10)} やループ電流秩序^{注11)} です。そこでは電子は金属のまま、あたかも液晶のような多彩な秩序を示し、超伝導にもなり、金属電子の新しい姿として注目を集めています。量子液晶は外場に対する敏感な応答性を持つなど、豊かな機能性にも興味を持たれています。しかしながら、なぜ量子液晶秩序が生じるかという根源的な疑問は謎のままであり、世界中の理論研究者が競い合うようにアイデアを提唱しています。

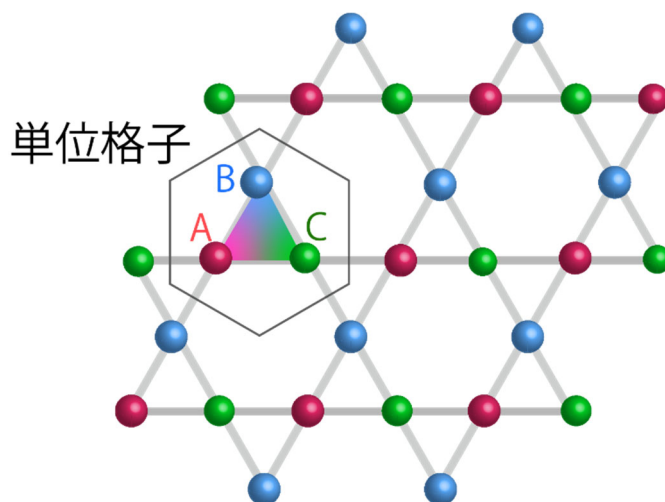


図 1 : CsV_3Sb_5 の V 原子が作るカゴメ格子。単位格子の 3 角形の頂点に電子（スピン↑ or ↓）を配置すると、全ての最近接サイトのスピン対を反平行に配置することは不可能である。このとき磁気秩序は不安定化し、量子ゆらぎが増強される。この事情は幾何学フラストレーションとよばれ、豊かな物理現象の源泉となる。

最近発見されたカゴメ格子金属 CsV_3Sb_5 は、幾何学フラストレーションを有する新種の超伝導体です。V 原子の平面構造を図 1 に示します。カゴメ格子金属は、そこに発現するユニークな相転移—ダビデ星型電荷秩序と非従来型超伝導—の発見により、世界中の研究者が熱狂的に研究する中心的物質となりました。そこで発現するダビデ星形状の秩序（図 2）は、従来の理論では全く説明がつかない新手の量子液晶として、その発現機構が注目を集めています。本研究では、カゴメ格子特有の幾何学フラストレーションに着目して理論研究を開始しました。幾何学フラストレーションによって電子は原子上に安定に局在しづらくなって、量子性が強調されます。その結果、粒子性と波動性を両立させる最適状態として、有限の半径を持つダビデ星型秩序が自己組織化されることを明らかにしました。

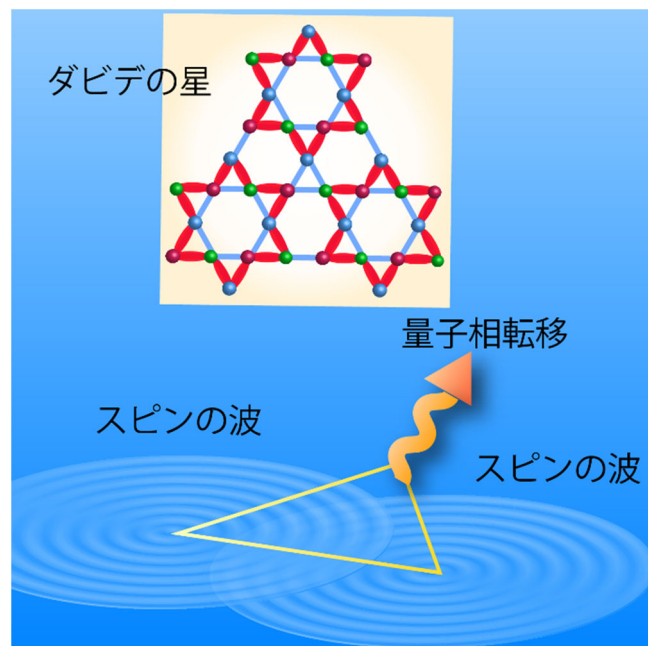


図 2 : (上図) CsV_3Sb_5 で創発するダビデ星型の電荷秩序。赤で示した V 原子間の中央に電子が局在するボンド秩序である。(下図) ダビデ星型秩序をもたらす量子干渉機構。カゴメ金属中で 2 つのスピンのさざ波が量子干渉して出来た定在波が、ダビデ星型秩序を与える。この量子干渉機構は、様々な電子系の液晶秩序を説明可能な普遍的原理である。

より具体的な説明をしますと、カゴメ系ではフレストレーションにより凍結を許さない電子のスピンのさざ波となって金属を持たしています。そして、スピンのさざ波同士が波紋のように干渉することで、定在波であるダビデ星型秩序が生じる「量子干渉機構」を、私たちは見出しました。その干渉効果の模式図を図 2 に記します。本研究で発見された量子干渉機構は、金属中の多彩な量子液晶秩序を理解する重要な鍵となると期待されます。

次に、ダビデ型電荷秩序と超伝導の関係について説明します。カゴメ金属のダビデ星型秩序は、2GPa ほどの圧力をかけると融解しますが、その時に超伝導転移温度は最高 ($T_c \sim 9\text{K}$) になります。すなわち、ダビデ星型秩序と超伝導は協力関係にあります。その理由を明らかにするため、我々はダビデ星型秩序が融解する際に発生する、

強い量子揺らぎに着目しました。そして、ダビデ星型秩序の量子揺らぎには電子同士を強く結びつける効果があり、クーパー対が形成することを見出しました。本機構によって、カゴメ金属においてスピンシングレットやスピントリプレットなど多彩な超伝導が発現することがわかりました（図 3）。本研究で見出された超伝導機構は、様々な量子液晶超金属への適用が期待されます。実は、高温超伝導体である鉄系超伝導体や銅酸化物超伝導体は、ネマティック秩序と超伝導が共存する量子液晶超伝導体です。我々の理論は、高温超伝導機構という物性物理学の最大の謎を解明する重要なヒントを与えてくれるかもしれません。

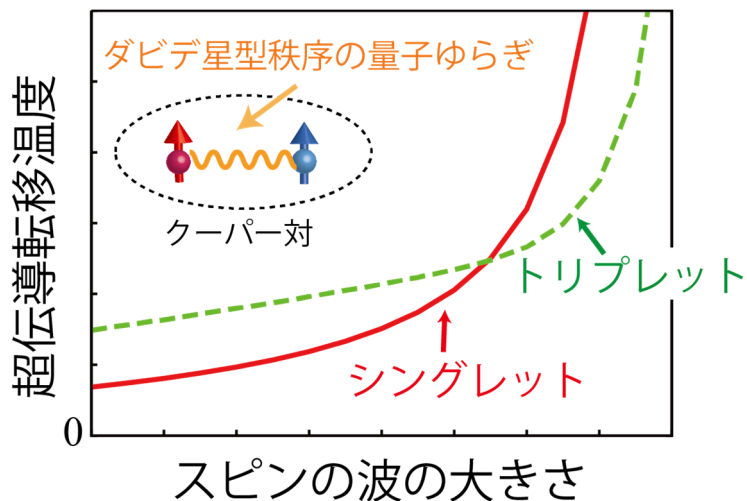


図 3 : カゴメ金属における非従来型超伝導の研究。グラフの右側（強相関領域）では、ダビデ型秩序の量子揺らぎが発達し、クーパー対の強い糊を与える。その結果、多彩なエキゾチックな超伝導状態が出現し、カゴメ金属の超伝導が説明できる可能性がある。

【成果の意義】

本研究は、新規カゴメ格子金属 CsV_3Sb_5 において、創発するユニークな相転移現象—ダビデ星型電荷秩序や非従来型超伝導—を統一的に説明する理論を発見しました。ダビデ星型秩序は、幾何学フラストレーションと量子効果の協力によって生み出される新規な相転移です。ダビデ星型秩序が融解する際に生じる量子揺らぎが、多彩な超伝導をもたらすことがわかりました。さらにダビデ型秩序がバンド構造に引き起こすトポジカル相転移も今後の重要なテーマです。

本理論は、鉄系超伝導体や銅酸化物超伝導体などの高温超伝導体をはじめとする様々な量子液晶物質への適用が期待されます。高温超伝導機構という物性物理学の最大の謎を解明する突破口が見つかるかもしれません。

【用語説明】

注 1) カゴメ格子構造：

竹籠の網目模様に類似した 2 次元格子構造（図 1）。竹ひごの交点に原子を配置するとカゴメ格子が得られる。カゴメ格子金属は強い幾何学フラストレーションを有し、新規な電子物性の舞台として注目を集める。

注 2) 相転移現象：

温度や圧力を変えることで巨視的な性質（相）が変化する現象。金属電子は電荷秩序、磁気秩序、超伝導など多彩な相を示し、これらの相を自由に制御することは物性物理の重要な目的である。

注 3) ダビデ星型電荷秩序：

カゴメ格子上的近接する 12 原子がひとつのクラスターを形成し、クラスター上に電子が広がって存在する状態（図 2）。

注 4) 超伝導：

電気抵抗が完全にゼロになる金属の相転移。金属中の多数の電子がクーパー対と呼ばれる電子対を組むことで起きる。クーパー対の形成機構が電子格子相互作用である場合を従来型超伝導、電子間斥力である場合を非従来型超伝導と呼ぶ。

注 5) 量子力学：

電子などのミクロな粒子の運動を司る物理法則のこと。量子力学よると、電子は粒子としての性質（粒子性）と波としての性質（波動性）という 2 重性をあわせ持つ。これは不確定性原理と呼ばれる。

注 6) 液晶的な電子秩序：

電子波動関数が複数原子にまたがるクラスターを自発的に形成して実現する、回転対称性や並進対称性が破れた電子状態。電子が系全体を遍歴する金属状態と、原子上に局在した絶縁体状態との中間的な電子状態であり、電子の波動性と粒子性を両立させる最適状態といえる。電子液晶ではこれまでにない機能性や応答性を持つ巨視的状态が発現する。

注 7) 幾何学フラストレーション：

カゴメ格子が有する三角形構造は、電子の磁気秩序や電荷秩序を著しく抑制する効果があり、幾何学フラストレーションと呼ばれる。このとき電子の量子性（粒子・波動の 2 面性）が強調されるため、エキゾチックな電子状態が生まれやすい。

注 8) 鉄系超伝導体：

2008 年に細野・神原により発見された鉄化合物の高温超伝導体。11 系、122 系、1111 系など多彩なファミリーが存在する。ネマティック秩序相に隣接して高温超伝導相（s 波）が実現するケースが多い。

注 9) 銅酸化物超伝導体 :

1986年にベドノルツ・ミュラーにより発見された高温超伝導体。電荷秩序相に隣接して高温超伝導相 (d 波) が実現する。

注 10) ネマティック秩序 :

系の回転対称性を自発的に破る相転移のこと。鉄系超伝導体では軌道秩序 (=xz 軌道の占有電子数と yz 軌道の占有電子数の差異) の出現に伴い、系元来の 4 回回転対称性が破れて、2 回回転対称性になる。

注 11) ループ電流秩序 :

系にナノスケールの渦電流が自発的に流れる秩序のこと。電子相関によって時間反転対称性と回転対称性が同時に破れた状態。カゴメ金属や銅酸化物超伝導体において観測されている。

【論文情報】

雑誌名 : Science Advances

論文タイトル : Mechanism of exotic density-wave and beyond-Migdal unconventional superconductivity in kagome metal AV_3Sb_5 (A=K, Rb, Cs)

著者 : 田財里奈、山川洋一、大成誠一郎、紺谷浩

DOI : 10.1126/sciadv.abl4108

URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.abl4108>