

【領域番号】 重い電子の秩序化	【領域略称名】 2001
【領域代表者（所属）】 上田和夫（東京大学・物性研究所・教授）	
<p>本領域の設定目的は先に述べたとおりである。そのうち、(1) 重い電子形成の直接観測は、A01-001 および A01-002 班、公募 A01 班の目的となる。(2) ラットリングによる新奇物性は、A02-001 および A02-002 班、公募 A02 班の目的となる。(3) 重い電子系の新奇凝縮相の探索と理解は、A03-001 および A03-002 班、公募 A03 班の目的となる。2 つの計画班のうち、超伝導に関する研究は主に A03-001 班、多極子秩序に関する研究は主に A03-002 班が担当した。そして、(4) 重い電子系の理論は、A04 班および公募 A04 班の目的となる。各研究項目の目的およびその達成度合いについて、以下に順を追って説明する。</p> <p>A01-001 班の目的は以下のとおりであった。(1) 希土類、ウラン、超ウランの系統的なフェルミ面の研究を通して、f 電子系の普遍性と多様な描像を明らかにする。(2) 重い電子形成に関わる f 電子の役割を、温度、磁場、圧力をパラメータとして明らかにする(3) 磁気秩序温度を外部から圧力を加えてゼロにすることが実験的に可能であり、例えば反強磁性体は常磁性体になる。この磁気秩序温度がゼロになる量子臨界点でフェルミ面の性質がどう変貌するかを明らかにする。(4) 非フェルミ液体の性質は、磁気秩序寸前、あるいは重い電子系の形成途上での性質と思われるが、このような電子状態で出現する超伝導とその電子状態の性質を明らかにする。(5) 結晶に反転対称性のない化合物のフェルミ面の性質と、そこに出現する新しいタイプの超伝導が本研究班から生まれようとしている。これを明らかにする。これらの目的は、以下のように達成された。</p> <p>1) Yb の価数が 2 価に近い <math>\text{YbCu}_2\text{Ge}_2</math> と、高温では 3 価であるが降温とともに近藤効果で 4f 電子が遍歴電子系になる <math>\text{YbCu}_2\text{Si}_2</math> のフェルミ面の性質をドハース・ファンアルフェン効果の実験とバンド計算をつき合わせ、両化合物のフェルミ面の形状は似ているが、4f 電子の寄与が著しく異なる事を明らかにした。</p> <p>2) これまでの <math>\text{CeCu}_6</math> を含めた重い電子系と <math>\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}</math> や <math>\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}</math> 等を含めた、重い電子系の磁化が段階的に増大する、いわゆるメタ磁性は <math>T_m(\text{kOe}) = 15T_{\chi_{\text{max}}}</math> (K)、すなわち <math>\mu_B H_m = k_B T_{\chi_{\text{max}}}</math> の単純な関係式で表されることが分かった。<math>T_{\chi_{\text{max}}}</math> は磁化率が極大値を表す温度で近藤温度に対応する。なお、<math>\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}</math> のメタ磁性の測定は A03-003 榊原グループとの協力で成し遂げられた。</p> <p>3) <math>\text{YbCu}_2\text{Si}_2</math> と <math>\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}</math> の体積の熱膨張の温度依存性は、<math>\text{CeRu}_2\text{Si}_2</math> などでは 20K の近藤温度付近から著しく収縮するのに反し、これらの重い電子系 Yb 化合物では膨張することを実験的に明らかにした。したがって、圧力を加えると、近藤温度 <math>T_K</math> は減少し、量子臨界点 (<math>T_K \rightarrow 0</math>) を経て、磁気秩序状態になることも実験的に明らかにした。<math>\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}</math> や圧力下での <math>\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}</math> では <math>10\text{J}/(\text{K}^2 \cdot \text{mol})</math> のスーパーヘビーフェルミオンであることも明らかにした。更に、立方晶 <math>\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}</math> に <math>H//\langle 111 \rangle</math> を加えると、反強四極子秩序が 6 テスラから出現することも見出した。</p> <p>4) 結晶反転対称性の破れた正方晶 <math>\text{CeIrSi}_3</math> での加圧下超伝導では <math>H//[001]</math> で超伝導上部臨界磁場 <math>H_{c2}(0)</math> が 40T を超える。これは、(1) この電子状態が反強磁性の量子臨界点である(評価者である北岡のグループの NMR による結果)、(2) 比熱のとびがこれまでの化合物の中で最も大きい強結合であるため、<math>H_{c2}</math> は降温とともにせり上がって増大する、(3) しかし、通常は常磁性効果で <math>H_{c2}</math> は低温でおさえられるが、<math>H//[001]</math> のときのみ、結晶反転対称性の破れにより全ての伝導電子のスピンが磁場に垂直のため常磁性効果がはたらかず増大し続ける、という実験結果から明らかにされた。理論的には、A04 川上、公募 A04 藤本らによって明らかにされた。</p> <p>5) 正方晶のシャストリー・サザーランド格子を組む <math>\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}</math> で 7 次の多極子モーメント(磁気 128 極子)に基づく磁場誘起相を見出した。これは、A03-002 榊原グループとの共同研究である。</p> <p>6) 重い電子系アクチノイド化合物の高純度単結晶試料を育成し、これによる物性研究が進展した。特に、<math>\text{URu}_2\text{Si}_2</math> の隠れた秩序及び超伝導に関して隠れた秩序に由来する電気抵抗異常と超伝導の関係を明らかにした他、領域内外の共同研究を通じて隠れた秩序の特性を明らかにした。</p> <p>7) アクチノイド化合物の新物質探索を行い、反強磁性体 <math>\text{URhIn}_5</math> のほか、<math>\text{URu}_2\text{Al}_{10}</math> や <math>\text{Np}_3\text{Ga}_{11}</math> などの新物質を発見し、報告した。</p> <p>8) ウランカルコゲナイド半導体 <math>\beta\text{-US}_2</math> では、5f 電子系としては非常に珍しい局在的磁性が観測され</p>	

た。ただしその伝導は、著しい磁場・圧力効果を示す上、電気抵抗から見積もられたギャップエネルギーは、磁性・熱物性に現れる結晶場励起エネルギーに一致しており、磁性と伝導の密接な関係を示唆する。

9) 圧力は物性制御パラメータとして重要であるが、静水圧からのずれは物性に大きな影響を与える。超高圧・低温での物性実験のための圧力媒体の特性評価を行い、 $N_2$ 、 $He$  などのガス媒体は 10GPa までの低温実験において十分静水圧を達成できることを示した。

10) 典型的な重い電子系化合物  $CeRu_2Si_2$  の希釈系の研究を行い、世界で初めて、重い電子状態が形成される様子を明らかにした。

A01-002班では、先端的な光電子分光をA01-001、A02-001、A03-002班との連携のもと純良単結晶試料に適用し、f電子系化合物のフェルミ面や電子構造の温度依存性さらには磁性や超伝導転移等によるエネルギーギャップ構造を明らかにすることを目的として研究を行った。具体的には、(1) f電子系化合物の温度依存電子構造・フェルミ面形状変化の軟X線角度分解光電子分光(ARPES)、(2) f電子系化合物の相転移の極超高分解能レーザー光電子分光、(3) 超高分解能広域運動量空間スキャンARPES装置の建設、(4) 空間反転対称性のない超伝導体や籠状化合物等の光電子分光を主要な研究項目として掲げた。

(1)に関しては、重い電子系化合物の局在・遍歴電子状態の直接観測を行うために、Ce系、U系に加えてYb系化合物純良単結晶試料に対する軟X線ARPES、軟X線および硬X線光電子分光等により、f電子由来のバンドおよびフェルミ面を直接観測により明らかにした。これにより、個々の物質については遍歴・局在性について信頼性のある実験結果を提供した。一方、全体的には重い電子の形成過程の微視的モデルの検証を進めることができ、従来のモデルでは説明のつかない観測結果も得られるなど更なる進展が得られた。(2)に関しては、f電子化合物が示す磁気相転移および隠れた秩序転移などの相転移と超伝導との相関を明らかにするために、これらの相転移に伴う電子構造変化を極超高分解能レーザーPESにより研究した。これには、(3)で新しく立ち上げた装置も併用し研究を行った。 $URu_2Si_2$ においては隠れた秩序相に伴う電子構造変化を同定し、その起源・機構に対して新たな知見を与えるなどの進展が得られた。重い電子系超伝導体の超伝導ギャップ測定に関しては、エネルギー分解能および冷却性能を格段に高めることにより、 $UPd_2Al_3$ などのU系化合物の超伝導ギャップ観測に成功した。重い電子系物質の超伝導ギャップ測定の実験技術を確立した意義は極めて高く、今後超伝導とより高い温度で観測される相転移との関連についての研究が進むと期待される。(4)に関しては、領域内で発見された1-2-10系や1-2-20系などの新物質を中心に、領域内の連携により物性の起源・機構を理解する上で役割を果たした。

以上のように、各研究項目に関して目的を達成したと考えている。

A02-001 班の「ラットリング物質の探索・創製と電子・格子物性の研究」の目的はほぼ 100%達成された。その結果、従来は疎遠であった「強相関電子系」と「フォノン系」の両分野に跨る新しい研究分野を切り拓くことができた。

(1) カゴ状化合物の創製と比熱増強及び熱伝導抑制機構の研究 (高島)

新奇な Ce カゴ状物質を Ce-Pt-Sn 及び Ce-Pt-Al 系で見出すとともに、A02-002 班など他の計画班と共同で I 型クラスレート  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$  における非中心ラットリングによる熱伝導率の抑制機構を解明した。近藤半導体  $CeT_2Al_{10}$  (T= Ru, Os) の相転移は反強磁性転移である事を見出し、高い転移温度の原因として b 軸方向での CDW 不安定性を提案した。

(2) 希土類充填スクッテルダイトの創製と重い電子状態の研究 (菅原、関根)

菅原は Pr, Eu, Sm が充填されたスクッテルダイト化合物、および関連する Ce カゴ状物質の純良単結晶を育成した。関根はこれまでフラックス法では合成できなかった As 系充填スクッテルダイト化合物を高圧合成することによって、P 系と Sb 系の隙間を埋めることができた。それらのラットリングと熱電特性及び磁性との関係について、他の計画班および公募班のメンバーと共同で明らかにした。

(3) 希土類充填プニクタイトの創製と重い電子状態の研究 (武田)

希土類原子がカゴに内包されている  $R_2Ni_{12}P_7$  や、逆に希土類原子がカゴを形成する  $Ce_6Ni_6P_{17}$  などをフラックス法によって単結晶化し、それらの特異な物性を見出した。

(4) 新規ホウ化物の創製と超伝導体、重い電子系半導体の探索 (伊賀)

軽希土類を内包するホウ化物  $RB_{12}$  については、 $R=Gd$  の合成だけが報告されていた。そこで、 $R=Nd, Sm, Gd$  系の超高圧合成を試み、得られた微小試料を用いて物性を測定した。近藤半導体  $YbB_{12}$  については、

超強磁場と超高压下でギャップの消失過程を調べ、中性子非弾性散乱によってフォノンと磁気励起の相関を見出した。

(5) パイロクロア酸化物の創製と特異な超伝導の研究 (廣井:平成 20 年度のみ連携研究者)

$\beta$  パイロクロア酸化物  $AOs_2O_6$  ( $A=Cs, Rb, K$ ) の超伝導特性と非調和振動の比較から、低エネルギーラットリングが超伝導電子対形成の引力に寄与していることを突き止めた。

A02-002 班の目的は、調和近似を超えて大きく揺らぐ電場を発生する非調和ポテンシャル中の巨大振幅原子振動「ラットリング」によって出現する新しい電子相とラットリングが電子物性へ及ぼす効果について、複数の測定手段による横断的なスペクトロスコーピー実験の連携から統一的理解を与える。ラットリングは THz の振動から MHz の緩和現象までのエネルギー階層構造をもつ電子-格子相互作用の新しい側面をもたらす。特に(1)ラットリングのエネルギー階層構造、(2)重い電子状態形成への効果、(3)超伝導対形成機構との関連、(4)金属-絶縁体転移などの新奇現象を解明する。加えて、室温以上の非調和フォノンの散乱による熱伝導率低下の機構を明らかにし、熱電素子など機能性物質の設計指針を得る。

カゴ状物質におけるゲスト原子のラットリング振動と高温の熱伝導率抑制や低温での増強された電子・格子相互作用に関して、ラットリングと熱伝導率抑制はクラスレート化合物を中心に、ラットリングと電子・格子相互作用は、クラスレートおよび充填スクッテルダイトについて重点的におこなった。(1)については、クラスレートを中心に NMR、超音波、ラマン散乱、中性子非弾性散乱実験から、非中心ラットリングの特徴を捉えることができた。NMR や超音波実験では増強された電子・格子相互作用を明らかにした。また、ラマン散乱や中性子非弾性散乱実験では、ラットリングとカゴのフォノンの相互作用を明らかにした。(2)重い電子の形成については、充填スクッテルダイトにおいて、放射光 X 線実験から、ゲスト・モードが最も低い素励起の場合に電子比熱係数の増大を見出した。このことは、結晶場励起とゲスト・モード励起のエネルギー大小関係が重い電子状態への寄与を決定している。一方、結晶場励起がゲスト・モード励起より小さい  $PrOs_4Sb_{12}$  では、重い電子形成の起源は結晶場励起が関与していることを明らかにした。(3)超伝導対形成については、 $PrOs_4Sb_{12}$  ではとくに多極子揺らぎが関与している可能性を指摘した。(4)充填スクッテルダイト  $SmRu_4P_{12}$  の金属絶縁体転移は、その転移後の秩序が八極子  $T^a$  かもしくは双極子と八極子  $T^b$  との混合状態であることを明らかにし、転移後の秩序状態を明らかにした。(5)非調和フォノンの散乱による熱伝導率低下には、カゴの格子振動が関与していることを明らかにした。以上のように、重い電子的振舞いと電子・格子相互作用の相関を明らかにする当班の目的はほぼ 100%達成され、スペクトロスコーピーにより「強相関電子系」における「巨大振幅局在原子振動」がもたらす電子・格子相互作用について、新しい視点からの研究分野を開拓した。

A03-001 新奇超伝導班では、以下のように目標を設定し、それを達成した。

1) 石田、佐藤らは、2007 年に発見された強磁性超伝導体  $UCoGe$  に対し、①強磁性と超伝導の相関、②超伝導対状態の同定、③発現機構の解明、④強磁性超伝導体特有の現象の発見を目指し研究を行っていた。新学術領域の研究期間で、(a) コバルト核の核四重極共鳴実験より強磁性と超伝導の微視的共存を示した。(b) 異方的強磁性ゆらぎと超伝導の相関。(c) 強磁性磁気モーメントによる「自己誘導渦糸状態」の可能性を指摘した、などの成果を挙げ、当初の目的をほぼ達成した。

2) 松田らは、二次元重い電子系の創成及び閉じ込めを目指し、重い電子系の研究に分子線エピタキシャルの手法を持ち込んだ。その結果、(a) 三次元重い電子物質  $CeIn_3$  と通常金属の  $LaIn_3$  を人工超格子の技術により組み合わせ「重い電子の二次元閉じ込め」に成功した。また (b) 重い電子系超伝導体  $CeCoIn_5$  と通常金属  $YbCoIn_5$  より超格子を作成し「Ce 原子の 2 次元正方格子(二次元近藤格子)における超伝導の実現」に成功した。

3) 井澤らは、重い電子系超伝導体  $UPt_3$  の超伝導対関数の同定を目標にしていた。A01-001 班からの良質な単結晶の提供を受け、本新学術の初年度の予算で希釈冷凍機を購入し実験環境を整えた。低温の詳細な角度分解熱伝導の測定から超伝導ギャップのノード(節)の位置を同定した。さらにナイトシフトによるスピン磁化率の結果も考慮し、超伝導対関数を決定した。

A03-002 班では、(i)多極子転移物質の探索とその秩序構造の解明、(ii)多極子秩序系の量子相転移と新奇超伝導の探索、(iii)多極子自由度による近藤効果の検証を目標に掲げ、研究を行った。研究手段として最も重点を置いたのが、多極子自由度のみを持つ  $\Gamma_3$  非磁性二重項基底状態を有する純良な立方晶 Pr 金属間化合物の探索であった。その結果、中辻らによって  $PrT_2Al_{20}$  系単結晶試料が、また公募

研究鬼丸班によって  $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$  系の単結晶試料が作製された。後者の  $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$  系については当計画班と共同研究を行い、極低温磁化比熱測定を行っている。これらの化合物に対する詳細な測定の結果、これらは共通して  $\Gamma_3$  基底状態を持つこと、四極子近藤効果を示唆する異常な金属状態を示すこと、四極子秩序と共存する超伝導転移を示すこと、などが明らかとなった。このうち最も注目すべき成果は、 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$  において超高圧下で四極子転移温度が低下するとともに有効質量の非常に大きい超伝導状態が出現することが見出されたことである。これは四極子秩序の量子臨界点の存在、およびその近傍における新奇超伝導の実現を非常に強く示唆する結果である。以上より設定目的(i)-(iii)が概ね達成できたと考えている。上記以外にも、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  における f 電子・核スピン複合多重項の形成(青木)、 $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$  における隠れた高次多極子秩序の発見(榊原)、鉄ヒ素系超伝導体における軌道揺らぎの量子臨界性の発見(吉澤)、超ウラン化合物  $\text{AmO}_2$  における低温相転移の微視的検証(徳永)など、当班の研究活動によって多極子の物理の今後の発展に繋がる数多くの新しい知見が得られた。これらの結果から、当班の研究目的は期待どおりに達成できたと考えている。

A04 理論班の研究目的は、本新学術領域研究の実験グループの実験結果の解釈はもちろん、場の量子論的手法や数値計算手法を駆使して、超伝導および磁性に関する新概念の確立を目指すことであった。当班の研究目的は達成されたと考えられる。研究項目ごとの達成の内容は以下のとおりである。

[1] **重い電子の形成機構**：上田や堀田を中心に、公募 A04 の服部も共同で、カゴ状物質においてラットリングと呼ばれる内包イオンの非調和振動が関与する近藤効果の研究を推進した。振動の自由度を考えることにより、自動的に 2 つ以上の部分波が関与することになり、局在スピンを遮蔽する伝導電子のチャンネルは複数となる。これによって、フォノンを伴う混成と伴わない混成が拮抗するとき 2 チャンネル近藤効果が実現することを示した。三宅らは、新しい電荷近藤効果の理論を展開した。具体的には、主量子数の大きい電子配置をとるイオンでは電子間クーロン相互作用によるペアホッピング項が局所クーロン斥力に比べて無視できず、その項の多体効果によって電荷近藤効果が生じることを数値繰り込み群の方法で示した。また、電荷近藤効果とスピン近藤効果を示す領域の境界で新しいタイプの非フェルミ液体状態が存在することがわかった。

[2] **複雑な系の秩序**：整数スピンの 1 次元量子反強磁性体や 1 次元近藤格子系などにおいて、ハルデン相と呼ばれるギャップを持つ相が存在することが知られているが、押川らは、そのハルデン相を保護する対称性を明らかにした。これらの対称性によるハルデン相の保護は、物理的にはそれぞれ別の機構によって解釈できるが、それら全てのケースがエンタングルメントスペクトルの二重縮退によって特徴づけられることも示した。複雑な相を特徴付けるトポロジカル量の概念の確立に貢献することができた。

[3] **重い電子系のエキゾチック磁性**：多極子秩序の理解が進んだことが大きい。楠瀬と倉本は、マックスウェル方程式を満たす物理的な電気・磁気多極子と通常用いられる等価演算子との関係を明らかにし、等価演算子法を一般の多極子に拡張することに成功した。堀田も、それとは独立に、多極子秩序を微視的観点から取り扱う方法を構築した。楠瀬は、A01-001 班の播磨氏と共同で、隠れた秩序の代表物質  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の有力な秩序変数とその帰結としての物性、および、秩序下での超伝導対称性について詳細に考察し、実験結果の合理的説明を与えた。倉本らは、偶数電子の結晶場状態を持つ一般化近藤格子の新しい秩序状態に関して、連続時間量子モンテカルロ (CT-QMC) 法と動的平均場理論 (DMFT) を組み合わせて、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  のスカラー秩序の微視的理解を達成した。三宅は、公募 A04 渡辺と共同で、新しい量子臨界性の研究を進めた。局在 f 電子と伝導電子のクーロン相互作用  $U_{fc}$  を含む拡張周期アンダーソンモデルは f 電子の価数転移の臨界点の存在を内包するが、臨界温度がゼロの近傍で新しいクラスの量子臨界性を示すことを、スレーブボソンの平均場により局所相関を取り込んだ上で価数揺らぎに関するモード結合理論に基づいて示した。これは、 $\beta\text{-YbAlB}_4$  や  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  などで観測されていた反強磁性量子臨界点の振る舞いとは異なる量子臨界性を統一的に説明できる理論であり、当該分野のブレークスルーと云える。

[4] **重い電子系の超伝導**：川上らは、公募 A04 藤本と共同研究で、空間反転対称性の欠如した超伝導体  $\text{CeRhSi}_3$  や  $\text{CeIrSi}_3$  の上部臨界磁場の異常なふるまいの起源を、反強磁性量子臨界点近傍での量子ゆらぎに基づき明らかにした。三宅は、公募 A04 渡辺と共同で、 $\text{CeRhIn}_5$  に加圧したときに  $P=2.35\text{GPa}$  近傍で生じる dHvA 振動の周期の変化(フェルミ面の変化)を、Ce の価数の急激なクロスオーバーに伴い反強磁性が消失することで起こることを説明した。具体的には、f-c クーロン相互作用  $U_{fc}$  を含む拡張周期アンダーソンモデルにスレーブボソン近似を適用し、反強磁性磁化に関する平均場近似の範囲で示した。紺谷らは、電子格子相互作用により四重極相互作用が生じることを見出し、軌道揺らぎの発現を議論した。

[5] **重い電子系の量子輸送現象**：三宅は、公募 A04 服部と共同で、2 不純物アンダーソンモデルの Kondo-Yosida 一重項と RKKY 一重項との競合により生じる量子臨界点の近傍において、磁化率や比熱係数のみならず、f 電子の価数感受率が発散的に増大することを数値繰り込み群の方法を用いて示した

[6] **量子多体系の新しい計算手法**：柴田らは、長距離相互作用のある電子系の数値計算の精度を向上させるために、エネルギースケールを空間的に変化させ、フェルミ面近傍の電子状態を稠密にするとともに、端の状態をバルクの部分とエネルギー的に分離する新しい計算方法を考案した。楠瀬と倉本は、公募研究の大槻純也氏と共同で、CT-QMC 法を拡張発展させ、DMFT と組み合わせて、近藤格子模型（置換希釈系を含む）の相図を完成させた。特に  $1/4$  フィリングに現れる電荷秩序相の存在を明らかにした。また、温度依存性を詳細に検討し、準粒子形成による小さなフェルミ面から大きなフェルミ面への発達を明瞭に示すことに成功した。