

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 20 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540379

研究課題名(和文) ヤーンテラー結晶の超伝導と量子輸送現象

研究課題名(英文) Superconductivity and quantum transport phenomena in Jahn-Teller crystals

研究代表者

堀田 貴嗣 (Hotta, Takashi)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：00262163

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ヤーンテラー振動と結合する2次元軌道縮退電子系の超伝導転移温度 T_c を解析し、非連結フェルミ面構造の場合に、異なるフェルミ面間のクーパ対のペアホッピングがヤーンテラー振動によって増強され、 T_c が上昇することを発見した。
非調和ヤーンテラー振動と結合するアンダーソン模型を数値繰り込み群法によって解析し、右回りと左回りの回転モードが伝導電子の軌道モーメントによって遮蔽される近藤現象が起こることを見出した。
また、非調和ヤーンテラー振動のエネルギー準位を解析し、カオスが現れることを発見した。さらに、カオスが比熱の温度依存性の異常なピークとして現れ、それがカゴ状物質で実際に観測される可能性も指摘した。

研究成果の概要(英文)：We have analyzed the superconducting transition temperature T_c in the two-dimensional orbital-degenerate electron systems coupled with Jahn-Teller oscillations. We have found that T_c is increased for the case of disconnected Fermi-surface structure, since Cooper-pair hopping between different Fermi surfaces is enhanced by the Jahn-Teller oscillation.
We have analyzed the Anderson model coupled with anharmonic Jahn-Teller oscillations by using a numerical renormalization group technique. We have found that the Kondo phenomenon occurs due to the screening of rotational phonon mode with clockwise and anti-clockwise directions by orbital momenta of conduction electrons.
We have discovered chaos in the energy spectrum of anharmonic Jahn-Teller oscillation. We have pointed out that chaos appears as an anomalous peak in the temperature dependence of specific heat. We have proposed that such a peak can be detected in the experiments on cage-structure materials.

研究分野：物性理論

キーワード：ヤーンテラーフォノン 近藤効果 ラットリング バイブロニック状態 磁性 軌道自由度 超伝導
フェルミ面

1. 研究開始当初の背景

1986年にペドノルツとミュラーがペロブスカイト型銅酸化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の超伝導を発見し、その後、高温超伝導体の研究が爆発的に進んだ。高温超伝導体の超伝導機構について様々な見方があるが、基本的には強い電子相関の効果が重要である、という理解がなされている。しかし、もともとペドノルツとミュラーは、電子相関ではなくヤーンテラー格子変形と超伝導の関係に興味をもってペロブスカイト型銅酸化物の研究を始めたと言われている。その後の高温超伝導研究の展開を見ると、ペドノルツとミュラーの思惑どおりに事は進まなかったように見受けられるが、ヤーンテラー格子変形と超伝導の関わりが薄いというわけではない。

超伝導の基本であるBCS理論では、格子振動(フォノン)に媒介された電子間引力相互作用によるクーパ対形成を考えていたが、ヤーンテラー格子変形もフォノンであり、当然、超伝導を引き起こすと考えられる。電荷密度と結合する通常のフォノンと比べて、ヤーンテラーフォノンが異なる可能性があるのは、それが軌道密度と結合することである。すなわち、軌道揺らぎと結合したヤーンテラーフォノンが特異な超伝導をもたらす可能性が考えられるのである。

たとえば、ヤーンテラー格子変形が重要な役割を果たしているペロブスカイト型マンガ酸化物を考えてみる。よく知られているように、3d軌道は結晶場ポテンシャルによって e_g 軌道と t_{2g} 軌道に分裂するが、一般に、結晶場ポテンシャルエネルギーよりもフロント結合エネルギーの方が大きいので、 e_g 電子と t_{2g} 電子のスピンは揃う。そして、 e_g 電子の運動エネルギーを稼ぐために t_{2g} スピンが強磁性的に配列する二重交換機構によってスピン自由度は死んでしまうが、 e_g 軌道自由度は残る。この e_g 軌道自由度と MnO_6 八面体のヤーンテラー格子変形が結合するが、1電子のときのみヤーンテラー格子変形が起こり、強磁性状態では軌道間斥力とよく似た効果をもたらす。これによって反強的軌道秩序状態が生まれると解釈できるが、反強的軌道秩序は協力的かつ静的なヤーンテラー歪みと結合して安定な構造となるため、反強磁性相の近傍でスピン揺らぎが異方的超伝導をもたらしたのと同じようには、軌道揺らぎによる超伝導の発現を期待することはできない。それでは、どのような場合に超伝導の発現が期待されるのだろうか。

一般に、静的に安定な歪み構造では電子系の揺らぎは大きくないと考えられるので、動的ヤーンテラー効果を考えるのは自然な成り行きである。ヤーンテラー格子変形は、軌道縮退電子系に対して、メキシカンハット型の断熱ポテンシャルを与えるが、非断熱効果を考えると、ヤーンテラー中心のまわりを時計回りにまわるか、反時計回りにまわるかという回転の自由度が残り、これが軌道自由度

と結合すると、二重に縮退した振電状態、すなわちパイロニック状態が現れる。つまり、電子とヤーンテラー歪みが動的に結合した系では、軌道と格子揺らぎが複合化したパイロニック揺らぎが顕著になると考えられるのである。このようなパイロニック揺らぎによる超伝導の研究はあまり進んでいないが、たとえば、フォノンによる異方的超伝導発現の可能性がある。また、パイロニック揺らぎによって高温超伝導が生じる可能性を見出すことができれば、大変興味深いと考えられる。

さらに、磁性状態にも面白い効果が期待できる。ヤーンテラー格子変形を断熱近似で扱うと、ペリー位相が生じることはよく知られているが、これはヤーンテラー中心を一周したときに、電子波動関数の位相が π だけ変化する影響に現れる。そうすると、電子波がヤーンテラー中心を右に見て進むか左に見て進むかで位相が変わり、それらがぶつかり合うときに干渉効果が起こる可能性がある。これによって特異な磁性状態が発現する可能性が期待できる。

2. 研究の目的

近年、カゴ状構造をもつ物質系の示す特異な物性現象が注目を集めているが、そこではカゴに閉じ込められた原子の大きな振幅をもつ非調和振動、すなわちラットリングが重要だと考えられている。そのようなカゴ状構造をもつ d および f 電子系は、強相関効果と非調和フォノンが密接に絡まり合った新しい電子格子状態を発現させるものと期待されている。本研究は、強相関フォノン物性という近年の研究の潮流に合致する一方で、パイロニック揺らぎによる超伝導の発現やヤーンテラー結晶における電子波の干渉効果に起因する特異な現象を探ることを目的としている。

そこで、電子・ヤーンテラーフォノン結合系を解析し、軌道・ヤーンテラーフォノン複合自由度(パイロニック自由度)の揺らぎによる超伝導の特性を強結合の範囲で明らかにする。また、アンダーソン・ヤーンテラーモデルを数値繰り込み群法によって解析し、電子・ヤーンテラーフォノン系の近藤効果の様相を明らかにする。

3. 研究の方法

ヤーンテラーフォノンと結合する e_g 軌道縮退ハバードモデルを考え、ミグダル・エリアシュベルグ理論の枠内で強結合超伝導の性質を明らかにする。そのとき、フェルミ面構造の変化と超伝導転移温度の相関に注目する。

これまでの研究で、ラング・フィルゾフ正準変換によって得られた有効電子間相互作用に e_g 電子の運動項を加えたモデルを弱結合極限で解析し、異なるフェルミ面上でクーパ対の位相が同じ s_{++} 波の超伝導を得てい

る．これを強結合領域に拡張するとどのように変更されるかを考察する．

局所的なヤーンテラー振動を結合するアンダーソン・ヤーンテラーモデルを数値繰り込み群法によって解析する．スピンレスの場合，右回りの自由度と左回りの自由度が擬スピンの役割を果たすことによって近藤効果が発現することは本研究代表者の研究によって明らかになっているが，その非調和性を考慮したときに近藤効果がどのような変更を受けるか，明らかにする．

スピン自由度を考慮した場合，2つの伝導バンドを考え，クーロン相互作用とヤーンテラー振動による有効電子間相互作用の競合あるいは協調によってどのような電子状態が生まれるかを明らかにする．

4. 研究成果

(1) フェルミ面のトポロジとヤーンテラーフォノンによる超伝導

ミグダル・エリアシュベルグ理論の枠組みを用いて，ヤーンテラーフォノンと結合する2次元 e_g 電子系における超伝導の出現を議論した．ここでは特に， e_g 電子の Slater-Koster 積分によるフェルミ面構造の変化が超伝導転移温度 T_c に与える影響を調べた．

一般に，フェルミ面構造が不連続に変化する場合，電子状態密度に van Hove 特異性が表れるので， T_c の上昇が期待できるが，ヤーンテラーフォノンによる超伝導の場合には，van Hove 特異性のある場合から離れていても，繋がっていないフェルミ面構造が現れる場合には T_c が上昇することが期待される．それがたとえ小さなポケット状フェルミ面であっても，一枚のフェルミ面のときと比較して相対的に高い T_c が得られるのである．

これは，ヤーンテラーフォノンによる引力は，クーパー対形成だけでなく，クーパー対のホッピングに寄与することで T_c を上昇させることを意味する．つまり，異なるフェルミ面上のクーパー対の間のペアホッピング引力相互作用がヤーンテラーフォノンによって増強されるために，複数のフェルミ面があるときに相対的に T_c が上昇することになる．これは，高い T_c を得るための一つの指針になるシナリオである．

(2) スピン・パイロニック状態に起因する近藤効果

ヤーンテラー格子変形は，軌道縮退電子系に対して，いわゆる「メキシカンハット」型の断熱ポテンシャルを与えるが，非断熱効果を考えると，ヤーンテラー中心のまわりを時計回りにまわるか，反時計回りにまわるかという回転の自由度が残り，これが軌道自由度と結合すると，二重に縮退した振電状態，すなわちパイロニック状態が現れることが知られている．このパイロニック状態の二重縮退が擬スピンの役割を果たし，伝導電子の軌道モーメントによって遮蔽され，近藤効

果が起こることは以前に明らかにしたとおりである．

しかし，この近藤効果はまず，スピンレスの場合に考えられた．このようなスピンレス状態は，強磁場を考えれば実際に起こりえる状況であり，そのような場合でも，パイロニック自由度による近藤効果の出現を示したことは意義が大きいですが，実際の電子にはスピン自由度がある．パイロニック自由度の擬スピン自由度に，さらに電子の実のスピン自由度も絡んだ場合に，近藤効果はどのようなになるか，非常に興味深い問題である．

そこで，2軌道不純物アンダーソンモデルを考え，不純物サイトにおけるクーロン相互作用と電子とヤーンテラーフォノンの結合を考慮した．なお，不純物サイトの平均電子数は1個のクォーターフィリングの場合を考える．最初に，局所電子・フォノン問題を解析し，スピンおよびパイロニック状態の直積で特徴づけられる4重縮退したスピン・パイロニック状態を確認した．

次に，伝導電子と局在電子の混成項を取り入れ，数値繰り込み群法によってそのモデルを詳細に解析した．エントロピー，比熱，各種感受率（電荷，スピン，軌道）を計算した結果，スピンと全角運動量が同時に伝導電子によって遮蔽され，局所スピン・パイロニック状態の $\log 4$ のエントロピーが放出されることによって近藤効果が起こることを見出した．このスピン・パイロニック近藤効果における重い電子形成の可能性についても議論を行った．

(3) 非調和ヤーンテラー振動による近藤効果

最近，カゴ状構造物質において，カゴに内包されたゲストイオンの非調和振動に起因する非磁性の近藤効果に注目が集まっている．ゲストイオンがヤーンテラー振動をする場合には，その回転モードの持つ右回り，左回りの自由度に関する二重縮退に起因した近藤効果が起こることが知られている．そこに非調和性が加わった場合の近藤効果に以前から興味があり，局所非調和ヤーンテラー振動と結合するスピンレスのアンダーソンモデルを数値繰り込み群法によって解析した．

非調和性が強い場合のエントロピーおよび比熱の温度依存性に関する典型的な結果は次のようになる．温度を下げていくと，まずエントロピーに $\log 3$ のプラトーが現れ，次に $\log 2$ のプラトーが現れる．さらに温度を下げると $\log 2$ のエントロピーが放出され，近藤効果が起こる．エントロピーが変化するところで比熱にピークが現れる．温度が比較的高い領域の $\log 3$ のエントロピーは，立方非調和性によって生じた3つのポテンシャル最小点に振動子が局在することによる「位置の自由度」によるものである．非調和ヤーンテラー振動と電子が結合したパイロニック基底状態は，3つの最小点を右回りと左回りに回る回転モードに起因した二重縮退を持つが，

高い回転モーメントをもつ励起状態が生じる。それらのエネルギー差よりも温度が下がるとエントロピーは \log_3 から \log_2 に減少することになる。

(4) ヤーンテラーラットリングにおけるカオス

カゴ状構造をもつ物質において、ラットリングと呼ばれるカゴに内包されるゲスト原子の非調和振動と伝導電子の相互作用が、磁場に鈍感な重い電子のような新奇な電子状態や比較的高温の転移温度をもつ超伝導の出現、さらに、高い熱電変換効率を持つ物質開発の観点から注目を集めている。

このラットリングは非線形振動の問題でもあることから、非線形物理の専門家である首藤啓氏と議論をする機会を得た。そのとき、非調和ヤーンテラー振動のポテンシャルが、カオス現象の先駆として有名な Henon-Heiles ポテンシャルそのものである、という指摘を受けた。そこで、非調和ヤーンテラー振動子のエネルギー準位を非線形物理における標準的な手法に従って解析したところ、確かにカオスの兆候が現れることを確認した。

以前から、電子とヤーンテラー振動が結合したパイロニック状態にカオスが現れることは知られていたが、それは、空間的特異点となる断熱ポテンシャル中の円錐型交差点によるものと認識されていた。今回の研究によって、実はそうではなく、非線形振動によるカオスであることが明らかになった。さらには、カオスが比熱の異常なピークとして現れ、クラスレート化合物などのカゴ状物質で実際に観測される可能性も指摘した。

非調和ポテンシャル中の原子振動は、フックの法則に従わないバネの非線形振動の問題の一つと考えられるが、それは、戸田格子や Fermi-Pasta-Ulam の問題など、非線形物理において長い研究の歴史がある。しかし、固体電子と非線形振動との結合は、カゴ状物質においてラットリングが注目されるまでは、殆ど研究がなされてこなかったように思われる。カゴ状物質の物性を理解する上で、非線形物理の考え方は極めて重要であり、特に、非線形振動に現れるカオス的な状況が、電子と振動の相互作用を通して、重い電子状態や超伝導の出現、さらにはより高性能の熱電変換物質の開発につながれば、物性物理の新展開をもたらす可能性があり、今後の非線形物理と固体物理の新しい共同研究の展開が期待できる。本研究によって、このような次の研究の「芽」が出てきたことの意義は大きい。

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 13 件)

“Chaos in Jahn-Teller Rattling”, Takashi Hotta and Akira Shudo, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 083705-1-5 (2014). [査読有]
DOI: 10.7566/JPSJ.83.083705

“Kondo Effect of a Jahn-Teller Ion Vibrating in a Cubic Anharmonic Potential”, Takashi Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 104706-1-7 (2014). [査読有]

DOI: 10.7566/JPSJ.83.104706

“Effect of phonon-mediated attraction on the Kondo phenomenon emerging from a vibrating magnetic ion”, Takahiro Fuse and Takashi Hotta, JPS Conf. Proc. **3**, 016024-1-6 (2014). [査読有]

DOI: 10.7566/JPSJ.3.016024

“Key role of hybridization between actinide 5f and oxygen 2p orbitals for electronic structure of actinide dioxides”, Yu Hasegawa, Takahiro Maehira and Takashi Hotta, J. Mod. Phys. **4** (2013)1574-1582. [査読有]

DOI: 10.4236/jmp.2013.412194

“Kondo effect emerging from a spin-vibronic state”, Takahiro Fuse and Takashi Hotta, J. Phys.: Conf. Ser. **428**, 012013-1-7 (2013). [査読有]

DOI: 10.1088/1742-6596/428/1/012013

“Fermi-Surface Topology and Superconductivity Induced by Jahn-Teller Phonons”, Yuji Shiba and Takashi Hotta, J. Phys.: Conf. Ser. **428**, 012038-1-6 (2013). [査読有]

DOI: 10.1088/1742-6596/428/1/012038

“Quadrupole Susceptibility of Gd-Based Filled Skutterudite Compounds”, Fumiaki Niikura and Takashi Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 114720-1-8 (2012). [査読有]

DOI: 10.1143/JPSJ.81.114720

“Electric Dipolar Kondo Effect Emerging from Vibrating Magnetic Ion”, Takashi Hotta and Kazuo Ueda, Phys. Rev. Lett. **108**, 247214-1-5 (2012). [査読有]

DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.247214

“Heavy-Electron Formation and Bipolaronic Transition in the Anharmonic Holstein Model”, Takahiro Fuse, Yoshiaki Ono, and Takashi Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 044701-1-11 (2012). [査読有]

DOI: 10.1143/JPSJ.81.044701

“Anomalous Isotope Effect in Rattling-Induced Superconductor”, Kunihiro Oshiba and Takashi Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 114711-1-7 (2012). [査読有]

DOI: 10.1143/JPSJ.81.114711

[学会発表](計 26 件)

「TiO₂ 型歪みによるクロム化合物の層状磁気構造の安定化」, 近藤泰弘・堀田貴嗣, 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学早稲田キャンパス(東京都新宿区), 2015 年 3 月 24 日

“Relation between electron mass enhancement and potential shape: Numerical analysis of two-site anharmonic Holstein-Hubbard model”, Takashi Hotta and Tomoya Matsuura, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014), Grenoble, France, July 10, 2014.

「非調和ヤーンテラー振動と近藤効果」,
堀田貴嗣, 日本物理学会第 69 回年次大会,
東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市),
2014 年 3 月 30 日

“Effect of phonon-mediated attraction on the
Kondo phenomenon emerging from a vibrating
magnetic ion”, Takahiro Fuse and Takashi Hotta,
International Conference on Strongly Correlated
Electron Systems, Tokyo, August 7, 2013

「振動する磁性イオンの近藤効果に対する
ホルスタインフォノンの影響」, 布施貴裕・
堀田貴嗣, 日本物理学会第 68 回年次大会,
広島大学東広島キャンパス(広島県東広島
市), 2013 年 3 月 27 日

(invited) “Key role of hybridization between
actinide 5f and oxygen 2p orbitals for electronic
structure of actinide dioxides”, Takashi Hotta,
The IMR-ASRC 3rd REIMEI International
Workshop (6th ASRC International Workshop),
Tokyo, Japan, February 19, 2013.

(invited) “Quadrupole Susceptibility of
Gd-Based Filled Skutterudites”, Takashi Hotta,
Japan-Swiss Workshop on “Current Topics in
Theory of Correlated Materials”, Wako, Saitama,
Japan, September 11, 2012.

“Fermi-Surface Topology and
Superconductivity Induced by Jahn-Teller
Phonons”, Takashi Hotta and Yuji Shiba, XXIst
International Symposium on the Jahn-Teller
Effect (JT2012), Tsukuba, Japan, August 30,
2012.

“Kondo effect emerging from a spin-vibronic
state”, Takahiro Fuse and Takashi Hotta, XXIst
International Symposium on the Jahn-Teller
Effect (JT2012), Tsukuba, Japan, August 30,
2012.

“Electric Dipolar Susceptibility of the
Anderson-Holstein Model”, Takahiro Fuse and
Takashi Hotta, 19th International Conference on
Magnetism, July 9, 2012, Busan, Korea

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/scet-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀田 貴嗣 (HOTTA, Takashi)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号: 00262163

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし