

化学を活用した量子物質開発

岡山大学 野原実

化学結合を自在に操って新物質を開発し、物性を開拓するための化学のアイデアとその適用例を紹介する。キーワードは原子軌道エネルギー、価数、配位、分子である。

銅と酸素：3d 遷移金属の原子軌道エネルギーは、原子番号が増えるに従って徐々に深くなる。その結果、銅酸化物では Cu 3d 軌道が O 2p 軌道とエネルギー的に拮抗し、電荷移動型絶縁体という高温超伝導発現の舞台をつくる。

鉄とヒ素：As 4p 軌道は O 2p 軌道よりも浅い。このため As は結晶中で As^0 , As^- , As^{2-} , As^{3-} の全ての価数を取る。 As^{2-} ($4p^5$) は 1 個の不对電子を持つので As 当たり 1 つの化学結合、すなわち As_2^{4-} 分子を作る。分子軌道 σ , π , π^* , σ^* において π^* ままで占有される。最高エネルギーの σ^* 反結合軌道が占有されると化学結合が切断され、 As^{3-} ($4p^6$) イオンになる。鉄系超伝導体 $CaFe_2As_2$ では As_2 σ^* 分子軌道のエネルギーと Fe 3d バンドのフェルミエネルギーが拮抗する。このため「面間」As-As 結合の形成・切断を伴う一次相転移を示す。La, P のドーピングにより一次転移の臨界終点に近づいた $Ca_{1-x}La_xFe_2(As_{1-y}P_y)_2$ は 45 K で超伝導を示す[1]。またこの転移は As^{3-} - As^{2-} の価数転移と見なすことができる。従って、一次転移の臨界終点を絶対零度まで下げることができれば、As 価数の量子揺らぎや化学結合形成の巨大零点振動などに起因した面白い物性が期待できる。

「面内」の As-As 結合を作ることも可能である。その例が $Ca_{10}(Pt_4As_8)(Fe_2As_2)_5$ で、 $PtAs_4$ 平面四角形が交互に回転し面内 As_2 分子が形成される。38 K で超伝導を示す[2]。鉄系超伝導体の母物質 $CaFe_2As_2$ において、四面体配位の Fe サイトに平面四配位を好む Pt を無理矢理ドーピングしようとしたところ、本化合物が生成した。

2 つの不对電子を持つ As^- ($4p^4$) は As 当たり 2 つの化学結合を作る。例えば As^- ジグザグ鎖である。これを利用したのが 112 型 $CaFeAs_2$ である[3]。La, Sb のコドーピングにより最高 47 K の超伝導を示す。一価の陰イオンといえば F や Cl などのハロゲンしかないと考えがちであるが、分子を利用すれば、As などのニクトゲンも一価陰イオンとして働き、物質開発の可能性を広げることができる。

イリジウムとテルル、金とテルル：層状テルル化合物 $IrTe_2$ は、Ir の電荷秩序と軌道秩序による Ir_2 分子形成を伴う構造相転移を示す。これは Ir 5d 軌道と Te 5p 軌道のエネルギーが拮抗し、Ir が混合原子価状態をとるからである。ここに僅か 3.5% の Pt をドーピングすると構造相転移が抑制され 3.1 K の超伝導が発現する[4]。一方、 $AuTe_2$ では伝導の主役が遷移金属 5d から Te 5p 軌道へ移り、 Te_2 分子が形成される。ここに Pd をドーピングすると Te_2 分子が切断され 4.7 K の超伝導が発現する[5]。従来、幅広の 5p バンドを有するテルル化合物は単純金属になると考えられていたが、軌道エネルギーが拮抗する 5d 重遷移金属と組み合わせることで特徴的な物性を発現させることができた。

[1] K. Kudo et al. Scientific Reports **3**, 1478 (2013).

[2] S. Kakiya et al. J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 093704 (2011).

[3] N. Katayama et al. J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 123702 (2013).

[4] S. Pyon, K. Kudo, and M. Nohara, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 053701 (2012).

[5] K. Kudo, H. Ishii, and M. Nohara, unpublished.

キラリティと強磁性

関 真一郎

理研CEMS、JSTさきがけ

右手系と左手系の区別のあるキラルな対称性に属する物質は、光学活性に代表されるような特徴的な物性を示すことが知られており、古くから新奇な機能を実現するための舞台として研究されてきた。特に近年、磁気スキルミオンと呼ばれるトポロジカルに安定なスピンの渦構造が、キラルな磁性体中で存在しうることが発見され、大きな注目を集めている[1-3]。磁性体中のスキルミオンは、直径数～数百ナノメートルの粒子としての性質を持ち、また様々な外場でその運動を制御できる可能性が提案されていることから、高密度・低消費電力な磁気記憶・演算素子のための次世代情報担体の有力候補と考えられている。従来、スキルミオン観測の報告は、B20構造の合金（MnSi, FeGe, Fe_{1-x}Co_xSi）のみに限られていた。これらの物質は基本的に金属であることから、特に伝導電子との相関・輸送特性の観点から研究が行われ、電流によるスキルミオンの制御が可能であることがわかっている。

一方で、発表者らは最近、キラルな構造を伴う強磁性絶縁体Cu₂OSeO₃において、スキルミオンが発現することを発見した。さらに詳細な誘電測定を行った結果、この物質のスキルミオン相では有限の電気分極が誘起されていることがわかった[4-5]。本物質では、スキルミオン粒子の1つ1つがローカルな電気双極子を運んでいると考えられ、ジュール発熱を伴わない、電場によるスキルミオン粒子の制御が可能であることが強く期待される。実際に、振動電場によるスキルミオンの共鳴駆動や、静電場によるスキルミオンの安定性制御に成功している[6-8]。

また、キラルな強磁性体は、磁化方向に伝播する準粒子流に対してダイオード特性を示すことが一般的に期待される。Cu₂OSeO₃において実際に、光（マイクロ波）やスピン波に対して、非常に大きなダイオード効果が現れることを発見した[6-9]。上述の現象は、いずれも結晶構造のキラリティがスピン軌道相互作用を通じて磁性に影響を与えた結果生じたものであり、本講演ではこうしたキラリティと強磁性の関わりについて総合的に議論したい。

[1] S. Muhlbauer *et al.*, *Science* **323**, 915 (2009).

[2] X. Z. Yu *et al.*, *Nature* **465**, 901 (2010).

[3] "Skyrmions in Magnetic Materials", S. Seki and M. Mochizuki, Springer (2015).

[4] S. Seki *et al.*, *Science* **336**, 198 (2012).

[5] S. Seki *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 060403(R) (2012).

[6] M. Mochizuki and S. Seki, *Phys. Rev. B* **87**, 134404 (2013).

[7] Y. Okamura *et al.*, *Nature Comm.* **4**, 2391 (2013).

[8] Y. Okamura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 197202 (2015).

[9] S. Seki *et al.*, arXiv: 1505.02868.

電子格子強結合超伝導体における集団振幅モード

辻 直人

RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS)

超伝導体には超流動密度の振幅がコヒーレントに振動する集団励起モードが存在する。ゲージ場と結合した系で対称性が自発的に破れると現れる普遍的な現象で、素粒子物理学のヒッグス粒子との類推からヒッグスモードと呼ばれている。ヒッグスモードは電荷、磁化などの量子数を持たないスカラー励起のため電磁場と線形で応答せず、実験的に観測・実証をすることが大変困難であった。最近になって非線形光学効果を使ってヒッグスモードを共鳴的に励起できることがわかり、それを使って巨大な三次高調波を発生させられることが実験・理論の両面で明らかにされた [1][2]。実験で用いられた NbN は従来型の強結合超伝導体と知られているが、強い電子格子相互作用の振幅モードへの影響を理解するにはこれまでの BCS 平均場理論を超えた解析が必要である。我々は電子格子系の典型的なモデルである Holstein 模型に対して非平衡動的平均場理論を適用し、動的超伝導感受率 $\chi_{\text{pair}}(\omega)$ を求めた (図1)。その結果、超伝導ギャップと等しいエネルギーのところにヒッグスモードが現れる ($\omega_H = 2\Delta$) ことが強結合領域でも確認された。それとともに、超伝導ギャップともフォノンの振動数とも異なるエネルギースケール ($\omega = \omega_{H2}$) に新たな集団振幅モードが存在することがわかった。このモードの起源について議論する。

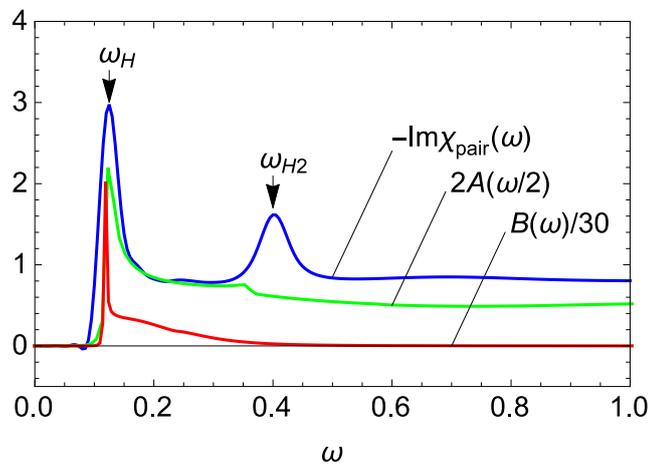


図 1: Holstein 模型における動的超伝導感受率 $\chi_{\text{pair}}(\omega)$ 、電子のスペクトル $A(\omega)$ ($\omega \rightarrow \omega/2$ とスケール)、フォノンのスペクトル $B(\omega)$ の比較。

[1] R. Matsunaga, N. Tsuji, H. Fujita, A. Sugioka, K. Makise, Y. Uzawa, H. Terai, Z. Wang, H. Aoki, and R. Shimano, *Science* **345**, 1145 (2014).

[2] N. Tsuji and H. Aoki, *Phys. Rev. B* **92**, 064508 (2015).

[3] Y. Murakami, P. Werner, N. Tsuji, and H. Aoki, arXiv:1511.06105.

Topological aspects of nonlinear optical responses

T. Morimoto¹, N. Nagaosa^{2,3}

¹ *Department of Physics, University of California, Berkeley*

² *RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS)*

² *Department of Applied Physics, University of Tokyo*

There are a variety of nonlinear optical effects including higher harmonic generations, photovoltaic effects, and nonlinear Kerr rotations. A recent remarkable progress in the photovoltaic effect is the high efficiency solar cell action in perovskite oxides without inversion symmetry. In this case, the noncentrosymmetric crystal structure replaces the role of artificial structures such as p-n junctions in conventional solar cells. One of the proposed mechanisms for this phenomenon is so called “shift-current” which is supported by a band structure lacking inversion symmetry and is related to the Berry connection of Bloch wavefunctions. Motivated by these, we explore topological aspects of the nonlinear optical responses [1]. To this end, we employ the Keldysh method combined with the Floquet formalism, where effective band structures can be defined under an electric field periodic in time and provides a concise description of nonequilibrium steady states. This enables us to describe the shift-current, nonlinear Kerr rotation, and the photo-induced change in the order parameters in a unified fashion. We connect these nonlinear optical responses to topological quantities involving the Berry connection and the Berry curvature. It is found that vector fields defined with the Berry connections in the space of momentum and/or parameters govern the nonlinear responses. We also discuss how the shift current is affected by the electron-electron interaction, including the formation of excitons.

[1] T. Morimoto and N. Nagaosa, arXiv:1510.08112.

数値実験で観る磁性体の新しい量子物性

求 幸年

東京大学大学院工学系研究科

遷移金属や希土類元素を含む化合物及び分子性導体などに現れる強相関電子系は、新規な量子現象の源泉として、実験・理論両面からの精力的な研究対象であり続けている。こうした系のとりわけ興味深い点は、電子のもつ電荷・スピン・軌道の自由度の間に働く相互作用が競合することによって、異なる量子状態がエネルギー的に拮抗しうる点である。このような状況では、量子揺らぎや熱揺らぎ、電場・磁場・圧力といった外場などの微小な擾乱によって、新しい量子状態や相転移現象、それらに伴う非自明な応答が現れる。また多くの場合、電子の遍歴性と局在性のはざまにおいて、原子サイズからナノスケール程度で起きる現象が支配的となる。このため、こうした複雑で興味深い量子現象を解明するためには、運動量空間と実空間描像の境界領域を取り扱う必要がある。近年、実験・理論ともにさまざまな発展が見られているが、特に理論面では、計算機とアルゴリズムの飛躍的な進化に伴い、数値シミュレーションが果たす役割が急速に増大している。

こうした潮流の中、我々の研究グループでは、複雑な系の本質を捉えた有効モデルに対する大規模数値シミュレーションを軸とした研究を推進してきた。このような研究では、単に自然現象を再現するだけではなく、それらの背後にある普遍的な物理を抽出するとともに、新しい現象を予言することが重要となる。本講演では、最近の研究内容から以下の2つのトピックを取り上げて議論する。すでに得られている成果を紹介するだけでなく、現在進行中の予備的な計算内容も示すことで、今後の研究展開を重視した議論を行いたい。

- (1) 遍歴フラストレーション: 遍歴磁性体では、電子の運動に誘起される有効交換相互作用により、新しいタイプの競合が現れる。ここでは特に、スピン散乱の高次のプロセスによる多スピン相互作用に着目し、遍歴磁性体にしばしば現れる非共線・非共面な磁性を対象とした数値的研究を紹介する。ナノスケールの非自明なスピントクスチャをもたらす普遍的なメカニズムを議論し、実際に新しい秩序状態が現れることを数値実験により示す。今後の研究の方向として、ドメインなどの大域的な構造、非線形応答、ダイナミクスなどへの拡張も議論する
- (2) 量子スピン液体: 相互作用の競合が強い極限では、量子揺らぎによって磁気秩序が妨げられた量子スピン液体と呼ばれる新しい量子状態が現れることが期待されている。ここでは、量子スピン液体が示す顕著な特徴のひとつであるスピンの分数化に着目し、各種物理量の温度・エネルギー依存性に分数励起がどのように現れるのかを具体的に示すことで、量子スピン液体の実験的な検証に資する理論提案を行う。今後の方向として、スピンの分数化を軸とした、新しいタイプの量子スピン液体と磁性体に潜む未知の相転移現象の開拓について議論する。

これらの研究成果は、宇田川将文(学習院大理)、赤城裕(東大院理)、石塚大晃(東大院工)、速水賢(ロスアラモス国立研究所)、小澤遼(東大院工)、Kipton Barros(ロスアラモス国立研究所)、Gia-Wei Chern(バージニア大)、Cristian D. Batista(ロスアラモス国立研究所)、那須譲治(東工大)、紙屋佳知(理研 iTHES)、加藤康之(東大院工)、吉竹純基(東大院工)、Johannes Knolle(ケンブリッジ大)、Dmitry Kovrizhin(ケンブリッジ大)、Roderich Moessner(マックスプランク研究所) 各氏との共同研究に基づくものである。

参考文献は <http://www.motome-lab.t.u-tokyo.ac.jp/publication.html> を参照されたい。

直線・円偏光パルスを用いたマグノンのコヒーレント制御

佐藤琢哉（九州大学 大学院理学研究院）

近年、光パルスを用いた磁化制御が精力的に研究されている。非熱的な磁化制御の方法の一つが逆ファラデー効果を用いたものであり、透明媒質に円偏光パルスを照射することで、媒質中に光線の進行方向に平行に有効磁場パルスが生じ、マグノンが誘起される。直線偏光パルスを照射した場合は、光線の進行方向に垂直に有効磁場パルスが生じ、同様にマグノンを誘起することができ、逆コットン・ムートン効果と呼ばれる。本講演ではこれらの効果を用いたマグノンのコヒーレント制御について述べる。

1. 六方晶反強磁性体を用いた偏光-磁化振動の3次元転写

3回対称性を持つ六方晶 YMnO_3 は、3つの直交する独立な磁化振動モード(X, Y, Z モード)を持つ。ここに偏光ストークスパラメータ S_1, S_2, S_3 のフェムト秒光パルスを照射すると、逆コットン・ムートン効果、逆ファラデー効果の作用により、それぞれ X, Y, Z モードの磁化振動モードが誘起された。これは光の3つの偏光自由度すべてを独立に磁化振動モードという形で転写できたことを意味している。時間遅延を与えたプローブ光を用いて、コットン・ムートン効果とファラデー効果によって、この3つの磁化振動モードを独立に読み出した。また、偏光がねじれたダブル光パルスを用いて、約 1 THz で回転運動する磁化振動モードを単結晶系で初めて引き起こした。この結果は、振動モードのそれぞれに重ね合わせの原理が成り立ち、ポアンカレ球上の任意の点で示される偏光を持つ光パルスの偏光情報を、磁性体に書き込み、またそれを別の光パルスで読み出せることを意味している[1]。

2. スピン波の光学的生成・制御・観測

これまでスピン波は交流電流やスピン偏極電流によって生成され、アンテナや電極を必要としてきた。そのため、スピン波の伝播方向を制御することは容易ではなかった。我々は光パルスを用いてスピン波を生成・制御することを目的とし、円偏光パルスによる逆ファラデー効果に注目した。そして実際に、光で生成したスピン波の（位相を含めた）波形を実時間・実空間観測した。実験結果は、静磁波の分散関係を用いた数値計算によってよく再現することができ、誘起されるスピン波の波数分布が光パルスのスポット形状で決まることが明らかになった。それを利用してスピン波の伝播方向が制御できることを理論的・実験的に実証した[2]。

[1] T. Satoh et al., Nature Photon. **9**, 25 (2015).

[2] T. Satoh et al., Nature Photon. **6**, 662 (2012).

From Topological Physics to Topological Materials and Devices

Motohiko Ezawa

Department of Applied Physics, University of Tokyo

トポロジーの概念が近年の物性物理の新たな発展の原動力となっている。今後の課題はトポロジカル物質の探索やデバイスへの応用である。現在までの私の研究成果の概要と将来への展望をのべる。特に、(1) トポロジカル原子層物質、(2) 三次元ハニカム格子、(3) 磁気スキルミオン、の物理とデバイスへの応用について紹介する。

(1) トポロジカル原子層物質のエッジ状態にはトポロジカル安定性がある。これを用いたトポロジカル・トランジスターを提案し、トポロジカル・エレクトロニクスを議論する[1]。特に、トポロジカル・トランジスターのコンダクタンスが乱れに対してロバストである事を示す。また、完全スピフィルターや巨大磁気抵抗デバイスを提案する[2]。更に、第5族関連の新奇原子層物質の電気的特性について第一原理計算の結果を述べる[3]。

(2) Hyperhoneycomb 格子や stripy-honeycomb 格子を含む一般的な三次元ハニカム格子を定義する。まず、エッジ状態等の解析解を用いて、完全平坦バンドが出現する事を示す[4]。特にループ・ノードを持つ半金属が一般的に実現する事や、反強磁性秩序存在下でポイント・ノードを持つ半金属が実現する事を示す[4]。更に、一般的な三次元格子のキタエフ・スピン液体模型の相図を解析的に決定し、磁場中で実現するワイル・スピン液体に関しても議論する[5]。

(3) 磁気スキルミオンの最大の特徴は、トポロジカル安定性が存在するにも関わらず、生成消滅をコントロールできることである。まず、スキルミオンと磁壁が相互に変換できる事を示す[6]。また、反強磁性結合した二層スキルミオンではスキルミオン・ホール効果が完全に抑制されて電流下で直進する事を示す[7]。更に、「トポロジカル非平衡散逸構造スキルミオン」という新奇な概念を導入し、その生成消滅機構をブロッホ点と格子構造から説明する。応用として、磁気スキルミオンを用いた論理回路を提唱する。

[1] M. Ezawa, *Appl. Phys. Lett.* 102, 172103 (2013)

[2] S. Rachel and M. Ezawa, *Phys. Rev. B* 89, 195303 (2014)

[3] C. Kamal, A. Chakrabarti and M. Ezawa, in preparation

[4] M. Ezawa, *cond-mat/arXiv:1511.03336*

[5] M. Ezawa, in preparation

[6] Y. Zhou and M. Ezawa, *Nature Communications* 5, 4652 (2014)

[7] X. Zhang, Y. Zhou and M. Ezawa, *Nature Communications* (2015)

強相関電子系の トポロジカル量子相と非平衡緩和現象

山地 洋平

東京大学大学院工学系研究科附属量子相エレクトロニクス研究センター

強相関電子系において、新しい量子相の存在を予言し、実現するための物質設計指針を与え、そして観測手段を考案して実験的検証に供することを旨とする理論的研究活動が、近年活発化している。その背景には、急速な実験的理論的研究手法の発展によって、量子相の源泉としてのスピン軌道相互作用の物理と多体電子系の非平衡現象の研究が改めて注目を集めている状況がある。

スピン軌道相互作用がもたらす新奇量子相の代表であるトポロジカル絶縁体は、界面の新しい可能性を拓いてきた。我々は最近、強相関トポロジカル絶縁体の候補物質として注目を集めた $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (R : 希土類元素) [1]の磁性相における磁壁が、弱いトポロジカル数に保護された金属界面となることを理論的に予言した[2]。従来の界面における電子デバイスやトポロジカル絶縁体の結晶表面は動かすことが出来ないのとは対照的に、トポロジカルな磁壁金属は、磁場などの外場で制御できる可動性かつ機能性界面[3]として実験においても検証が進んでいる[4]。

スピン軌道相互作用が重要となるイリジウム酸化物では強相関トポロジカル絶縁体だけではなく、量子スピン液体がモット絶縁体 $A_2\text{IrO}_3$ ($A=\text{Li,Na}$)で実現することが予言され注目を集めた[5]。しかし残念ながら現在では $A_2\text{IrO}_3$ の基底状態が磁性相であることが実験的に明らかとなっている。そこで我々は、 $A_2\text{IrO}_3$ から出発して量子スピン液体相を実現するために、第一原理電子状態に基づいた有効スピンハミルトニアン[6]の数値的解析から、比熱の温度依存性に基づいて量子スピン液体相と現実物質の『距離』を測り、スピン液体相へ近づくための物質設計指針を提案する[7]。

実験手法の進展によって、ポンププローブ分光法によるフェムト秒スケールの励起緩和の観測が可能となり、光と電子が結合した新奇量子相など、スピン軌道相互作用とは直交する新奇量子相の源泉として注目を集めている。一方、新しい観測手段としての非平衡分光法から引き出せる情報は未だに限られている。我々は強相関電子系における散逸とデコヒーレンス[8]に注目し、ポンププローブ光電子分光を数値的にシミュレートすることで、平衡状態の非占有状態の情報を引き出す新たな解析手法を提案する[9]。

[1] D. Pesin and L. Balents, Nat. Phys. 6, 376 (2010).

[2] Y. Yamaji and M. Imada, Phys. Rev. X 4, 021035 (2014).

[3] Y. Yamaji and M. Imada, arXiv:1507.04153.

[4] E. Y. Ma *et al.*, Science 350, 538 (2015).

[5] G. Jackeli and G. Khaliullin, Phys. Rev. Lett. 102, 017205 (2009).

[6] Y. Yamaji, Y. Nomura, M. Kurita, R. Arita, and M. Imada, Phys. Rev. Lett. 113, 107201 (2014).

[7] Y. Yamaji, T. Suzuki, N. Kawashima, and M. Imada, in preparation.

[8] Y. Yamada, Y. Yamaji, and M. Imada, Phys. Rev. Lett. 115, 197701 (2015).

[9] Y. Yamaji and M. Imada, arXiv:1509.05597.

スピン軌道相互作用を用いた強相関物質設計

理化学研究所創発物性科学研究センター
有田亮太郎

物質の個性を忠実に反映する第一原理計算の強みをいかして様々な量子状態の制御、新機能物質の理論設計を目指すことは量子物質研究が進むべき重要な方向の一つである。本講演では、強相関電子系における多様な特異状態の起源となるスピン軌道相互作用を活用した物質設計の可能性について我々の最近の二つの研究を紹介する。

固体における相対論効果の重要な発現の一つにジャロシンスキー・守谷相互作用 D がある。第一原理計算から連続スピンモデルを導出し、 D の符号や大きさを精密に見積もることができれば、カイラル磁性体の磁気構造や磁壁の運動を自在に設計する可能性が開け、非常に興味深い。一方、第一原理計算から連続モデルを導出する方法は、Hubbard 模型などの格子モデルを導出する場合と異なり、必ずしも確立していない。そこで最近、我々は非経験的に D を見積もる方法を構築した[1]。この方法ではバンド構造の詳細と D の関係を明らかにすることができ、電子状態にどのような摂動を加えれば D がどのように変化するか調べられるようになる。講演ではこの方法をスキルミオンの大きさや helicity が変化することが報告されている [2] $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ に適用した結果を紹介し、先行研究[3,4]との比較を行った上でスキルミオン結晶エンジニアリングの可能性を議論する。

スピン軌道相互作用の存在下では、電子状態においてベリー曲率が様々な構造を取りうる。このことを利用して物質に興味深い輸送特性を付与することができる。そのひとつの例として、最近 Mn_3Sn [5] および Mn_3Ge [6,7] で話題となっている反強磁性体における巨大な異常ホール効果について議論する。どの磁気点群に属する磁性体においてどのような構造のベリー曲率があらわれるかという群論的な解析に基づき、巨大な異常ホール効果を示す反強磁性体を実現する必要条件について考察する[8]。

[1] T. Kikuchi, T. Koretsune, R. Arita and G. Tatara, in prep.

[2] K. Shibata *et al.*, Nature Nanotech., 8 723 (2013)

[3] T. Koretsune, N. Nagaosa and R. Arita, Scientific Reports, 5 13302 (2015)

[4] J. Gayles *et al.*, Phys. Rev. Lett., 115 036602 (2015)

[5] S. Nakatsuji, N. Kiyohara, N. Higo, Nature doi:10.1038/nature15723 (2015)

[6] N. Kiyohara and S. Nakatsuji, arXiv:1511.04619

[7] K. Nayak *et al.*, arXiv:1511.03128

[8] M-T. Suzuki, T. Koretsune and R. Arita, in prep.

「第一原理多体摂動計算に基づく物性研究」

中村和磨（九州工業大学大学院工学府基礎科学研究系）

多体摂動論は、場の量子論に基づき、無限自由度を対象とする物性研究において積極的に利用されてきたが、計算コスト大のため、第一原理計算の取り組みの中では、中心的手法ではなかった。近年の計算機進展に伴い、大規模計算が可能となり、第一原理多体摂動論を用いた研究は少しずつ盛んになっている。特に、密度汎関数計算が不十分な定量的記述を与える問題について、多体摂動論による定量的改善が期待されている。

第一原理計算の範疇で多体摂動計算を実行する場合の代表的近似が、誘電関数に対する乱雑位相近似と自己エネルギーに対する GW 近似である。これらの近似の下で評価されたスペクトル関数について膨大な研究報告があり、現在では、準粒子エネルギーのようなスペクトル量について良い定量精度があることが知られている。一方、スペクトルの中に現れるサテライト構造については、あまり定量性がないことも確かめられている。サテライト構造は、系内の電子相関と密接に関わるシグナルであり、これの定量的改善を目指した努力が続いている。これまで第一原理計算が直接的に踏み込むことの少なかった強相関金属や非フェルミ液体などの分野への展開のためにも、第一原理多体摂動計算の現状と問題意識を共有し、具体的な方法論開発と実証研究を加速することが重要と思われる。

本講演では、強相関金属の低エネルギープラズマロン状態についての第一原理多体摂動計算について紹介する。通常、プラズモン励起のエネルギーは、10 数 eV 程度と高いので、低エネルギー物理に関与するものではないと考えられてきたが、強相関電子系のような、フェルミエネルギー近傍に「孤立狭バンド」をもつ物質群では、この孤立バンドに付随する低エネルギープラズモン励起が存在し、電子はこのプラズモンと相互作用しながら運動する。強相関電子系では、これまで局所的電子間反発（ハバード U）を中心に議論されてきたが、このプラズモン励起のエネルギースケールは「ハバード U」と同程度であり、実際には競合する。本講演では、従来までの GW 近似での計算結果 [1] に加えて、サテライト構造の定量的改善を目指した試みとして、キュムラント展開法を組み合わせた GW+Cumulant 法に基づく計算結果 [2] も報告する。光電子分光実験との比較を通して、低エネルギープラズモン励起の電子構造への影響を検証する。

本講演で紹介する研究は、野原善郎氏、吉本芳英氏、酒井志朗氏、野村悠介氏、有田亮太郎氏、黒木和彦氏との共同研究に基づく。

[1] K. Nakamura, S. Sakai, R. Arita, K. Kuroki, Phys. Rev. B 88, 125128 (2013).

[2] K. Nakamura, Y. Nohara, Y. Yoshimoto, Y. Nomura, arXiv:1511.00218.

マルチバンドk.p理論に基づく結晶スピン軌道結合効果の研究

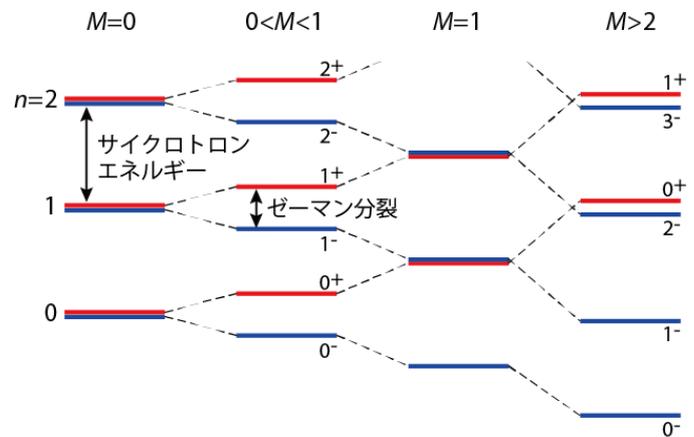
伏屋雄紀
電通大先進理工

スピン軌道相互作用は現代固体物理学の中心的課題の一つである。それはディラック理論の自然な帰結であり、孤立した原子ポテンシャル中の単電子についてはよく理解できる。しかし結晶においては、結晶ポテンシャルやキャリア運動量の多様性のため、スピン軌道相互作用の効果は種々様々になる。それゆえ結晶スピン軌道相互作用の効果を変化する物質間で統一のアプローチに基づいて理解することは基本的に困難とされる。

一つの可能性は、ゼーマン分裂とサイクロトロンエネルギーの比を測定することである。スピン軌道相互作用は結晶中を遍歴する電子のゼーマン分裂の大きさ (g因子) を大きく変調することは古くから知られており、その変調度合いはゼーマン分裂とサイクロトロンエネルギーの比 (ZC 比: $M_{ZC} = \Delta E_Z / \hbar \omega_c$) によって特徴付けられる。実験的にはこれまで様々な対象に対してこの M_{ZC} が測定されてきたが、この比の意義を正確に理解するための理論は構築されてこなかった。実際、スピン軌道相互作用が大きいビスマスで観測される異方的で大きい M_{ZC} のふるまいを従来理論では定量的どころか定性的にすら説明できず、半世紀以上も未解決のままであった^{1,2,3,4}。

発表では、この長年の問題に対する初めての答えを紹介する⁵。k.p理論をマルチバンド系に適用し、磁場の効果を正確に取り入れるためLöwdin partitioningを用いることで注目するキャリアに対するサイクロトロンエネルギー、g因子および M_{ZC} の一般公式を導出した。この公式とバンド計算および群論的議論と組み合わせることで、ビスマスで観測される異方的で大きな M_{ZC} のふるまいを定性的かつ定量的に説明することに成功した。さらに、アンチモン置換と加圧に対する M_{ZC} の変化についても同一理論に基づき実験と定量的に一致する結果を得たことから、理論の精度の高さが確かめられた。こうした結果から、スピン軌道相互作用が1 eV以上も離れたバンドからのバンド間効果を生んでいることが明らかとなった。

本研究のアプローチは、ビスマスでの象徴的な事例に留まらず、スピン軌道相互作用が本質的な物質系の研究に新たな方向性をもたらすものである。その一例として、熱電材料PbTeとトポロジカル結晶絶縁体SnTeの混晶系における M_{ZC} の計算結果も紹介する。



サイクロトロンエネルギーとゼーマン分裂の関係図。スピン軌道相互作用が強くなるとゼーマン分裂が大きくなる。その度合いは ZC 比 ($M_{ZC} = \Delta E_Z / \hbar \omega_c$) で特徴付けられる。

¹ G. E. Smith, G. A. Baraff, and J. M. Rowell, Phys. Rev. **135**, A1118 (1964)

² V. S. Édel'man, Adv. Phys. **25**, 555 (1976)

³ S. G. Bompadre, C. Biagini, D. Maslov, and A. F. Hebard, Phys. Rev. B **64**, 073103 (2001)

⁴ Z. Zhu, B. Fauqué, Y. Fuseya, and K. Behnita, Phys. Rev. B **84**, 115137 (2011)

⁵ Y. Fuseya, Z. Zhu, B. Fauqué, W. Kang, B. Lenoir, and K. Behnia, Phys. Rev. Lett. **115**, 216401 (2015)

f 電子系化合物の純良単結晶育成と強磁性超伝導の最近の進展

青木 大

東北大金研、CEA-Grenoble

ウラン化合物の物性を担う 5f 電子は、4f 電子の局在と 3d 電子の遍歴の中間的な性質を示す。またスピン軌道相互作用が大きい。このため電子相関が強く、多彩な物性物理の宝庫として知られている。たとえば、秩序パラメータが非自明な「隠れた秩序」、非フェルミ液体、多極子秩序、強磁性量子臨界現象、磁性と共存する超伝導など魅力的でバラエティに富んだ物性が知られている。なかでも、ここ最近、強磁性と超伝導が共存するウラン化合物が見つかって注目を集めている。

これまで、強磁性と超伝導はお互いに相反する物理現象だと考えられて来た。強磁性による強い内部磁場が超伝導の電子対（クーパー対）を破壊するからである。過去に、Matthias や Fischer らによって ErRh_4B_4 やシェブレル相の化合物について、強磁性と超伝導の共存/競合が研究されたことがある。しかし、これらは、磁性を担う 4f 電子と伝導電子が別物であり、強磁性と超伝導は本質的に競合している。

一方、ウラン化合物で発見された強磁性超伝導体 UGe_2 、 URhGe 、 UCoGe は、5f 電子が強磁性を担うとともに、結晶中を遍歴して伝導を担っている。すなわち、同じ 5f 電子が強磁性と超伝導の両方を担っているのである。したがって、強磁性と超伝導は微視的に共存している。

このような超伝導は、従来の BCS 理論では説明ができない。新しい超伝導発現機構が実現している。強磁性超伝導体では、これまでのスピン一重項によるクーパー対 ($\uparrow\downarrow$) ではなく、スピン三重項の平行スピン対 ($\uparrow\uparrow$ あるいは $\downarrow\downarrow$) が超伝導を担っている。新しい超伝導発現機構に加えて、さらに驚くべきほど高い超伝導臨界磁場を持つこともわかって来た。

URhGe 、 UCoGe の磁化困難軸に磁場を加えると、強磁性キュリー温度が磁場増大とともに下がってくる。減少したキュリー温度がゼロになる近傍で、磁場誘起超伝導あるいは磁場強化型の超伝導が現れるのである。通常、超伝導の上部臨界磁場 H_{c2} は、クーパー対のゼーマン分裂に起因するパウリリミットによって決まっている。 URhGe 、 UCoGe の場合、0.5T あるいは 1T 程度である。一方、強磁性超伝導の磁場誘起超伝導、磁場強化型超伝導の臨界磁場はその数十倍である。

このように磁場に強い奇妙な超伝導の出現は、新しい超伝導発現機構と強磁性の揺らぎが密接に絡み合った結果として理解できる。また、最近、純良単結晶育成に成功し、ドハース・ファンアルフェン効果や熱電能の量子振動効果の測定によって、フェルミ面の揺らぎも超伝導を強化する重要な役割を果たしていることが分かって来た。本講演では、これらの最新の実験結果について説明する。また、物性研との共同研究に得られた最近の結果や 5f 電子系以外の純良単結晶育成と精密物性測定についても紹介したい。

重い電子系における遍歴・局在双対性と超伝導

東北大理 大槻純也

希土類化合物やアクチナイド化合物の物性を担う $4f$ 電子や $5f$ 電子は、温度や圧力などに応じて、局在モーメントと遍歴電子の両方の性質を示す。重い電子系における主要な研究課題は磁性と超伝導であるが、これまでの理論研究は f 電子の局在あるいは遍歴のどちらかの性質に着目した理論が主流である。しかし、実際には遍歴・局在は連続的に移り変わり、特にその変化が量子臨界点近傍の圧力で起こることから、広い圧力範囲の議論のためには f 電子の遍歴・局在の両方の性質を考慮する必要がある。特に、 CeCu_2Si_2 を代表とする重い電子系の圧力誘起超伝導や、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ や URu_2Si_2 における隠れた秩序などの未解決問題への新たなアプローチという観点からも、この中間領域の探索およびそのための理論の構築が必要であると考えている。

理論的に遍歴・局在の両方を記述するためには、その起源である近藤効果を最低限考慮する必要がある。したがって、スピンの局所的な時間揺らぎを正確に考慮することのできる動的平均場近似が良い出発点となる。動的平均場近似では量子臨界現象や d 波などの非従来型の超伝導が扱えないという弱点があるが、最近では長距離相関を取り込む拡張理論などが発展しその弱点は克服されつつある [1]。

遍歴・局在と超伝導 従来の重い電子系超伝導の理論は、遍歴電子を出発点として、相互作用を摂動的に扱う弱相関のアプローチが一般的である。我々は従来の理論では考慮されていない f 電子の局在性をも考慮に入れた超伝導の計算を行った [2]。その結果、反強磁性量子臨界点近傍において弱相関理論で予想される d 波超伝導とは異なる非自明な超伝導が実現することが明らかとなった。この結果は f 電子の遍歴・局在双対性によるものであり、重い電子系化合物において、磁性の量子臨界点が f 電子の遍歴と局在の中間領域に存在する場合には、新奇な超伝導が実現する可能性を示唆する。

理論の課題 化合物における超伝導や磁性の議論のためには、現実的なエネルギー分散 $E(\mathbf{k})$ を取り入れる必要がある。特に超伝導にはフェルミ面の構造が重要である。第一原理計算で得られた $E(\mathbf{k})$ を多体計算の出発点として用いる計算法は、 d 電子系の超伝導の研究においては既に標準的になっている。これを重い電子系などの強相関化合物に適用する場合には、電子の遍歴・局在によるフェルミ面のトポロジー変化に注意が必要である。この点を考慮するためには

$$\text{第一原理計算 } [E(\mathbf{k})] + \text{動的平均場理論 } [\Sigma(\omega)] + \text{空間揺らぎ } [\chi(\mathbf{q})]$$

の自己無撞着な計算が求められる。これにより、化合物における強相関効果を取り込んだ準粒子の形成に加え、超伝導や量子臨界現象の第一原理的記述が期待される。このような理論枠組みは海外では組織的に研究されているが、日本は遅れをとっている。講演ではこれに関連した今後の展望を議論したい。

[1] J. Otsuki, H. Hafermann, A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **90**, 235132 (2014).

[2] J. Otsuki, Phys. Rev. Lett. **115**, 036404 (2015).

局所相関と電荷移動がもたらす新しい量子現象

九工大 渡辺真仁

近年、重い電子系物質 YbRh_2Si_2 [1] や $\beta\text{-YbAlB}_4$ [2] などの常磁性金属相において、スピンゆらぎの量子臨界現象の枠組みに従わない、非従来型の量子臨界現象が観測され、強相関電子系における大きな問題となっている。最近、Yb や Ce の臨界価数ゆらぎが新しいタイプの量子臨界現象を引き起こすことが理論的に示され [3]、これらの非従来型の量子臨界現象を統一的に説明する機構として注目を集めている [4]。価数ゆらぎとは、f 電子と伝導電子の間の電荷移動のゆらぎであるが、f 電子の強い局所相関の効果と相まって新しい量子現象を引き起こすことがわかってきた。本講演ではその研究の発展を紹介する。

最近、f 電子の強い局所相関の効果を取り入れた上で、臨界価数ゆらぎのモード結合理論の枠組みが作られた [3]。その結果、運動量空間でほとんど分散をもたない局所的な臨界価数ゆらぎのモードが出現し、磁化率 χ や電気抵抗率 ρ 、電子比熱係数 C/T や核磁気緩和率 $(T_1T)^{-1}$ などの物理量に新しいタイプの量子臨界性が現れることが示された [3]。実験的にも 1 次の価数転移と臨界点の存在が、 YbRh_2Si_2 [5] や $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ [6]、 YbNi_3Ga_9 [7] で示唆されている。

また、 $\beta\text{-YbAlB}_4$ の磁化率 χ が温度と磁場の比 T/B の 4 桁以上にわたって 1 つのスケール関数で表される新奇な振る舞いが発見された [8]。磁場下での価数ゆらぎのモード結合理論の枠組みを構築して解析を行った結果、Yb の価数転移の量子臨界点近傍で、臨界価数ゆらぎの特徴的溫度 T_0 が測定最低溫度と同程度か、低い場合には、価数帯磁率および磁化率に T/B スケール関数の振る舞いが出現することがわかった [9]。これにより、 $\beta\text{-YbAlB}_4$ の各物理量が示す非従来型の量子臨界現象と T/B スケール関数が統一的に説明されることがわかった [9]。

最近、重い電子系準結晶 $\text{Yb}_{15}\text{Al}_{34}\text{Au}_{51}$ の常圧および圧力下で、上記と共通の量子臨界性が観測された [10]。準結晶と近似結晶の基本格子構造を構成する Yb-Al-Au クラスターについて理論解析を行った結果、Yb の価数転移の量子臨界点が基底状態相図上で斑点状に出現し、量子臨界領域が互いに重なり合って広大な量子臨界領域が出現することを見出した [11]。これにより、圧力に対して robust な量子臨界性が臨界価数ゆらぎの観点から自然に説明されるとともに、圧力や磁場を制御することなしに量子臨界性が発現している謎に対する知見が得られた [11,12]。

これらの結果は、Yb の臨界価数ゆらぎが強い局所性をもつために、格子が周期性をもつか、準周期性をもつかにはよらない可能性を示唆しており、Yb の価数ゆらぎを起源として新しい普遍性クラスが形成されている可能性が高いと考えられる。講演では、局所相関と電荷移動がもたらす新しい量子現象を紹介し、将来展望を議論する。

本講演の内容は三宅和正フェロー（豊田理研）および SPring-8 長期利用課題（課題番号：0046）の実験メンバーとの共同研究に基づいている。

[1] O. Trovarelli *et al.*, PRL **85** (2000) 626.

[2] S. Nakatsuji *et al.*, Nature Phys. **4** (2008) 603.

[3] S. Watanabe *et al.*, PRL **105** (2010) 186403.

[4] 渡辺真仁, 三宅和正, 固体物理 **47** (2012) 511.

[5] S. Kambe *et al.*, Nature Phys. **10** (2014) 840.

[6] 久我健太郎 他, 物理学会 2014 年 3 月 28aBE-6.

[7] K. Matsubayashi *et al.*, PRL **114**(2015) 086401.

[8] Y. Matsumoto *et al.*, Science **331** (2011) 316.

[9] S. Watanabe *et al.*, JPSJ **83** (2014) 103708.

[10] K. Deguchi *et al.*, Nature Mat. **11** (2012) 1013.

[11] S. Watanabe *et al.*, JPSJ **82** (2013) 083704.

[12] S. Watanabe *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **592** (2015) 012087.

STM/STS による量子物質の電子状態解析

理研 CEMS 花栗哲郎

走査型トンネル顕微鏡／分光法 (STM/STS) は、表面原子配列の実空間観察を可能にただけでなく、一連の走査型プローブ顕微鏡を登場させる基となった画期的な計測手法である。STM/STS の最も重要な特徴は、試料の局所状態密度を直接、しかも原子レベルの空間分解能とマイクロ電子ボルトのエネルギー分解能で計測できることにある。原子分解能の STM 像の全てのピクセルでトンネル分光を行う分光イメージング STM を利用すると、欠陥等によって誘起された局所電子状態を解析する上で非常に強力であるだけでなく、得られた電子状態像を励起エネルギー毎に Fourier 変換することによって波数情報を得ることもできる。波数空間を直接観測する手法としては角度分解光電子分光という強力なツールがあるが、分光イメージング STM は非占有状態にもアクセスでき、さらに強磁場中でも測定可能であるという特徴を持っており、その意義は大きい。

分光イメージング STM は、原理は単純であるがその実現には高い技術が必要であり、長らく「絵に描いた餅」に過ぎなかった。しかし、2000 年頃から実用レベルの測定が可能になり、銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップや擬ギャップの実空間、波数空間における構造解明に大きな役割を果たした [1]。また、トポロジカル絶縁体表面の質量の無い Dirac 電子におけるスピンに依存した電子散乱や Landau 軌道の解明にも貢献している [2,3]。

分光イメージング STM は、最近までごく限られたグループにしか遂行できなかったが、今ではその技術は確立されつつあり [4]、揺籃期から成長期に入ったと言える。今後は、薄膜やデバイス、あるいはグラフェンや遷移金属カルコゲナイドの微小単層試料など、これまで STM 測定が困難だった試料へ分光イメージングの技術を展開していくことで、新しい量子現象の発見や原理の解明につながることを期待される。また、単なる局所状態密度の計測を越えて、スピン分布のイメージングや時間分解測定も近い将来の課題である。

[1] K. Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011005 (2012).

[2] P. Cheng *et al.*, Physica E **44**, 912 (2012).

[3] Y. -S. Fu, M. Kawamura *et al.*, Nature Phys. **10**, 815 (2014).

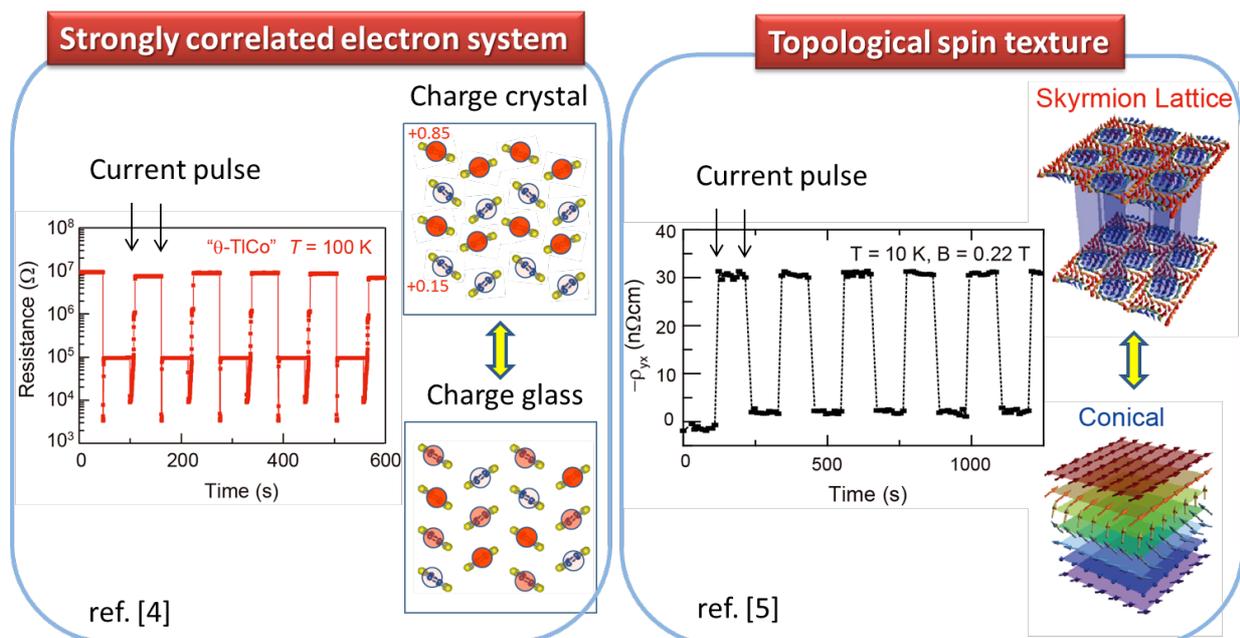
[4] 花栗哲郎 固体物理 **49**, 627 (2014), *ibid.* **50**, 359 (2015).

急冷を用いた新奇準安定電子相の開拓と制御

理研 CEMS 賀川史敬

強相関電子系の物性科学において、熱平衡相図とその物性の微視的理解及び制御は中心的な命題の一つであり、多くの研究がその枠組みの中で行われている。これに対し我々は、確立した熱平衡相図を研究の基盤とした上で、空間的不均一や過冷却状態に代表される広義の非熱平衡状態の物性に着目し、新しい概念や相制御手法の創出を模索し始めたところである。そのような熱平衡状態から少し外れた電子/磁気状態を実現させる手法として、我々は「急冷」を試している。通常の実験においては $10^{-3} \sim 10^{-1}$ K/s 程度の冷却速度が用いられているが、我々のこれまでの研究からは、従来のものを遥かに超える冷却速度 ($>10^2$ K/s) を適用することで、熱平衡相図の背後に隠れていた準安定電子/磁気状態や、圧力・磁場などを用いた自由エネルギーバランスの制御とは異なった発想での相制御が、強相関電子系、磁性体を含む様々な系で実現できることが明らかになりつつある。本講演では、冷却速度を物性の制御パラメータの一つとして見なすことでどのような新しい展開が見込めるのか、有機伝導体における急冷下で発現する電荷ガラス[1-4, 6]や MnSi における急冷下準安定スカーミオン[5]やその相制御（下図）の実例を紹介しながら俯瞰したい。

- [1] F. Kagawa, *et al.*, Nat. Phys. **9**, 419 (2013).
- [2] T. Sato, *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 121102(R) (2014).
- [3] T. Sato, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 083602 (2014).
- [4] H. Oike, *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 041101(R) (2015).
- [5] H. Oike, *et al.*, Nat. Phys., doi:10.1038/nphys3506 (2015).
- [6] 賀川、大池、佐藤、固体物理 12月号掲載予定 (2015)



特異なボンドを有する新奇磁性体における巨大外場応答

石渡晋太郎

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻

Fe^{4+} や Co^{4+} などの異常高原子価 3d 遷移金属イオンを含む酸化物は、非常に強い d-p 混成を有しており、d 電子だけでなく酸素 p ホールが絡んだ新奇な量子物性を示す。多彩ならせん磁気秩序を示す SrFeO_3 はその好例であり[1]、磁気基底状態は、Ba 置換による Fe-O ボンドの伸張によって非常に敏感に変化する事が報告されている [2]。これらの実験事実は、異常高原子価酸化物における様々な磁気秩序の競合状態を反映したものであり、立方晶ペロブスカイトのようなシンプルな格子系であっても、d-p 混成の大きさを支配するボンド長を制御することで、新奇な磁気秩序が見いだされる可能性があることを示唆している。しかしながら、合成の困難さに理論的な取り扱いの難しさも相俟って、物質・物性開拓やその微視的メカニズムの解明は遅れている。

我々は、室温強磁性を示す立方晶ペロブスカイト型酸化物 SrCoO_3 [3]に着目し、Ba 置換による Co-O ボンドの伸張がもたらす磁性の変化を系統的に調べた。その結果、強磁性状態は Ba 置換によって系統的に抑制され、 $x=0.35$ という臨界組成近傍で反強磁性状態に置き換わることが分かった。次にこの系において化学置換によってもたらされた磁気基底状態の変化が、Co-O のボンド長の変化に支配された本質的な振る舞いであることを確かめるため、強磁性消失後の $x=0.4$ という組成に対して圧力下の磁気測定を行ったところ、わずか 0.7 GPa の圧力で明確に強磁性が復活するという結果が得られた。さらに Ba 置換による負の化学圧と正の物理圧がもたらす磁気転移温度の変化が、格子定数によってスケールされることが明らかとなった。また、Ba 置換によって見いだされた新奇な磁気秩序相の詳細を調べるため、単結晶試料を用いた中性子散乱を行ったところ、 SrFeO_3 と同様な[111]方向に伝搬ベクトルをもたせぬ磁性状態が実現していることが強く示唆され、是常氏らによる第一原理計算の結果とも非常に良い一致を見せた。最後に、 $(\text{Sr},\text{Ba})\text{CoO}_3$ における磁気基底状態の変化が、酸素ホールを仮定した二重交換相互作用のモデル[4]に基づいて定性的に説明できることなどを議論し、異常高原子価酸化物における新奇物性の開拓とその系統的な理解に向けた今後の展望について言及したい。

[1] S. Ishiwata et al., Phys. Rev. B **84**, 054427 (2011).

[2] N. Hayashi et al., Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 12547 (2011).

[3] Y. W. Long, et al., J. Phys.: Condens. Matter, **23**, 245601 (2011).

[4] M. Mostovoy, Phys. Rev. Lett., **94**, 137205 (2005).

混合アニオン酸化物の化学と物理

京都大学工学研究科

陰山洋

いうまでもなく酸化物は、固体物理学の様々な分野で大きな貢献をしている。しかしながら、最近、混合アニオン酸化物が新しいタイプの材料として注目を集め始めている。混合アニオン酸化物とは、酸化物イオン (O^{2-}) と異種アニオン (窒化物イオン (N^{3-})、塩化物イオン (Cl^-)、水素化物イオン (H^-) など) が共存する化合物のことをいう。遷移金属に異種アニオンが配位することによって、酸化物イオンにのみ配位される単純な酸化物ではみられない効果、例えば、異常な結晶場分裂 (低対称化)、価電子バンドの大幅制御 (可視光応答性)、シス配位・トランス配位に起因する新奇秩序状態、などが期待される。本講演では、混合アニオン酸化物に関する合成、構造、化学・物理機能について、我々の研究を中心に紹介する。

- ・ 層状酸ニクタイト $BaTi_2Pn_2O$ ($Pn = As, Sb, Bi$) における超伝導
J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 103706 (2012).
J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 033705 (2013).
Nat. Commun. **5**, 5761 (2014).
- ・ ペロブスカイト型酸窒化物・酸水素化物 ($MnTaO_2N$, $SrCrO_2H$) における八面体回転の制御
Angew. Chem. Int. Ed. **53**, 10377 (2014).
Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 516 (2015).
- ・ 酸水素化物 $BaTi(O,H)_3$ における H^- の交換活性を活かした合成と機能性
Nat. Chem., DOI: 10.1038/NCHEM.2370
J. Am. Chem. Soc., DOI: 10.1021/jacs.5b10255