

原子価スキッピング現象と電荷近藤効果の微視的な関係の解明

様々な元素が集まり化合物になった時、それぞれの元素のとりうるイオン価数は経験的に知られている。これらを系統的に整理することによって、周期表の第 3~5 周期の多くの元素は、“イオン価数を飛ばす”現象があることが明らかにされている。例えば、 $\text{Bi}(6s^26p^3)$ は、 $\text{Bi}^{3+}(6s^2)$ や $\text{Bi}^{5+}(6s^0)$ を含んだ化合物は多いが、 $\text{Bi}^{4+}(6s^1)$ を含んだ化合物はできにくい。Pb や As などの元素も Bi と同様に、“イオン価数を飛ばす”現象が知られている。この現象は原子価スキッピング現象、または、 ns^1 より ns^2 が安定化することから、不活性電子対効果と呼ばれている。

原子価スキッピング現象は古くから知られており、超伝導機構とも関連して議論されてきた。最近、この現象と密接に関連した新しいタイプの超伝導機構の存在を示唆する実験が、半導体 PbTe に少量の Tl をドーピングした系での超伝導で報告された。Tl のイオン価数は、Bi や Pb と同様に、1 価($6s^2$)と 3 価($6s^0$)に限られ、2 価($6s^1$)はとらず、不活性電子対効果を起こす元素である。この現象は、6s 軌道の電子間に強い引力が働いているため、 $6s^1$ より $6s^2$ の方が安定化される現象と解釈することもできる。即ち、この引力(英語で **negative-U** と呼ばれている)を起源とした超伝導体は、既存の BCS 理論とは異なる新しい機構の超伝導体であることが示唆されている。さらに、多体効果により、 $6s^0$ と $6s^2$ のエネルギー準位が縮退する可能性があり、その場合には低温で、磁氣的(スピン)自由度の代わりに、電荷の自由度を用いた電荷近藤効果が可能であるとわかっていた。実際、PbTe に少量の Tl をドーピングした系でも電荷近藤効果が観測されており、不活性電子対効果との関係が注目されていた。しかし、不活性電子対効果の起源と電荷近藤効果を統一的に説明する微視的理論はこれまでなかった。

最近、東京大学大学院理学研究科と大阪大学大学院基礎工学研究科の研究グループは、原子価スキッ

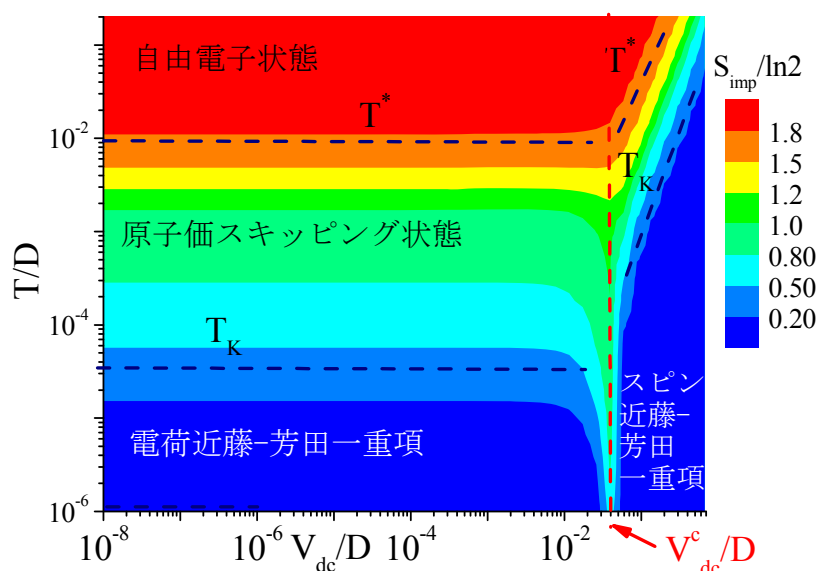


図 1 不活性電子対効果をおこす元素と伝導電子からなる系のエントロピーの温度-混成相図。横軸は伝導電子と不純物軌道との混成の大きさ、 T^* と T_K は特徴的な温度を表わしている。 $V_{dc} = V_{dc}^c$ の時に、電荷近藤-芳田一重項とスピン近藤-芳田一重項のエネルギーが急激に接近し、同時に T_K はゼロに漸近する。原子価スキッピング状態とは、 ns^0 と ns^2 状態が縮退し ns^1 がこれらの状態より高いエネルギーをもつ状態である。

ピング現象と電荷近藤効果の出現に関して、電子間のクーロン相互作用の一種である電子対を遷移させる相互作用(電子対遷移相互作用)の重要性に気づき、金属中に不活性電子対効果を示す元素を含んだ有効モデルを構築し、このモデルでの電子対遷移相互作用の役割について詳細に調べた。その結果、様々なクーロン相互作用が存在する状況においても、電子対遷移相互作用が多体効果により選択的に増大することがあることが分かった。結果として、温度を下げるにつれ、まず、 ns^0 と ns^2 の縮退した状態(原子価スキッピング状態と呼ばれている)が現われ、さらに低温では電荷近藤効果がおこり、最終的に電荷近藤-芳田一重項が形成されることが分かり、これらの現象を統一的に説明できることを示した(図 1)。さらに、モデルのパラメーター空間内で電荷近藤効果とスピンの自由度の近藤効果(スピン近藤効果)の領域が接する時、その二つの近藤効果が共存しているように見え、またその時、比熱のゾンマーフェルト係数が絶対零度に向かって発散的に増大することを明らかにした。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2012 年 11 月号に掲載された。

通常の近藤効果では、低温で伝導電子と磁性不純物がスピン一重項(近藤-芳田一重項)を形成する。一方、電荷近藤効果とスピン近藤効果が接する時は、スピンによる近藤-芳田一重項と電荷による近藤-芳田一重項がほぼ縮退するため、有限のエントロピーが残る。また、2つの一重項間には低エネルギーでは何らかの相関が残っており、ゾンマーフェルト係数が絶対零度に向かって増大すると考えられる。

本研究成果は、PbTe に少量ドーブされた TI の系だけでなく、不活性電子対効果を示すすべての元素金属(あるいは合金)に対して適応できる一般的な理論である。さらに、二つの近藤効果が接近し異常物性を示す数少ないモデルの一つでもある。また、不活性電子対効果による超伝導体であると考えられている物質は沢山あり、これらの系への超伝導理論の拡張も可能である。今後の研究の展開が期待される。

原論文

Theory of Charge Kondo Effect on Pair Hopping Mechanism

[Hiroyasu Matsuura and Kazumasa Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **81** \(2012\) 113705.](#)

情報提供

松浦弘泰(東京大学大学院理学研究科)

三宅和正(大阪大学大学院基礎工学研究科)