

60 年前に予言されていた液晶のような超伝導状態を酸化物で発見

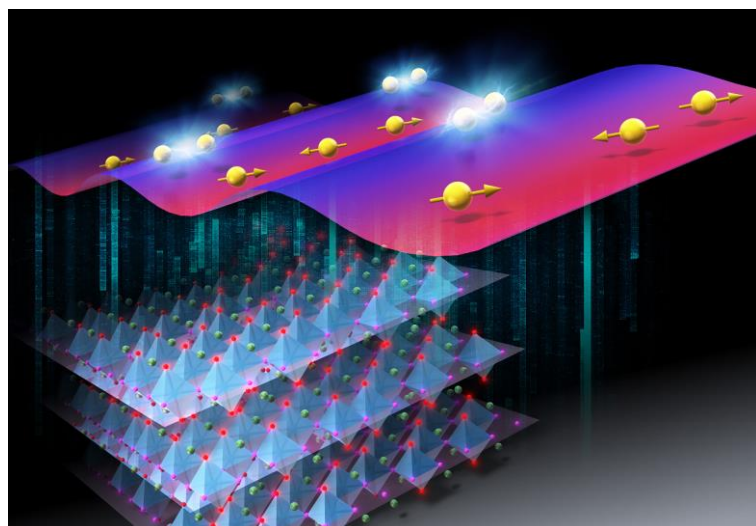
概要

金城克樹 理学研究科博士課程学生、真砂全宏 同博士課程学生(研究当時、現：島根大学総合理工学部助教)、毛志強 同博士研究員(研究当時、現：ペンシルベニア州立大教授)、北川俊作 同助教、米澤進吾 同准教授、前野悦輝 同教授(研究当時、現：京都大学高等研究院 豊田理研 - 京大連携拠点教授)、石田憲二 同教授の研究グループは、約 60 年前に理論研究から予言されていた空間変調する新奇な超伝導状態を酸化物超伝導体で発見しました。

低温で電気抵抗が完全にゼロになる超伝導¹状態は、磁場をかけると壊れます。壊れる寸前に一様ではない新奇な超伝導状態が現れうることが、約 60 年前に理論的に予言されていました。この新奇な超伝導状態は提案した 4 人の名前にちなんで FFLO 超伝導状態として知られ、超伝導の強さがスメクティック液晶²での棒状分子の分布のように空間的に周期変化します。この概念は超伝導研究にとどまらず、レーザー冷却原子気体³や高密度クォーク物質⁴といった異なるエネルギースケールの物理にも現れます。ところが現在まで候補となる超伝導体は見つかっているものの、FFLO 超伝導状態の直接的証拠となる超伝導の強さの空間変調⁵を見ることは出来ていませんでした。

本研究グループは、ルテニウム酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 ⁶ の純良単結晶において FFLO 超伝導状態に特徴的な空間変調(スピン・スメクティック性)を、超伝導の壊れる寸前の磁場領域で核磁気共鳴 (NMR)⁷ 測定により明らかにしました。さらに、これまでの候補物質の FFLO 超伝導状態は 10 テスラ(T)⁸を超える高磁場でしか報告されていませんでしたが、驚くべきことに Sr_2RuO_4 では 1.3 T と一桁低い磁場で実現しており、今後は様々な測定が可能となります。 Sr_2RuO_4 はこの新奇な超伝導状態を研究する最適な研究舞台となり、今後の研究が飛躍的に進むことが期待されます。

本研究成果は、2022 年 4 月 22 日に、国際学術誌「Science」のオンライン版に掲載されました。



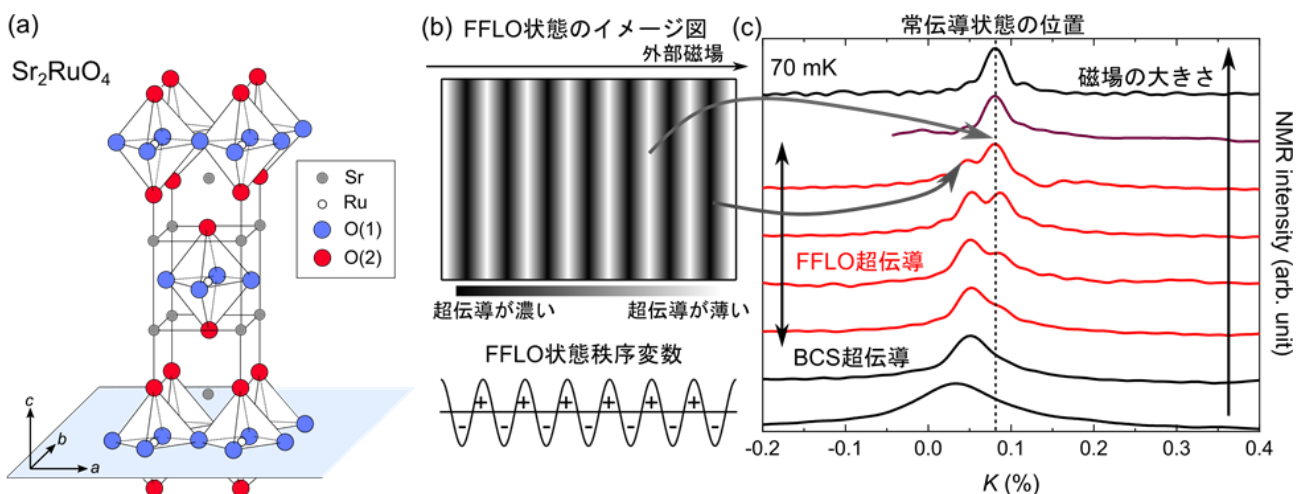
酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 における FFLO 状態のイメージ図。超伝導の強さが周期的に変化するスピン・スメクティック性の観測に初めて成功した。

1. 背景

超伝導は発見されてから 110 年以上経ちますが、その基礎特性について今でも新しい発見が続いています。またこの基礎特性は、量子コンピューターへと応用されており、次世代産業の基盤に期待される重要な物理現象です。超伝導発見ののち 50 年近く経って Bardeen、Cooper、Schrieffer の 3 人が発表した BCS 理論⁹ は、電気抵抗の消失、マイスナー効果、超伝導ギャップ¹⁰ の存在など、それまでに知られていた超伝導現象をほぼすべて説明し、現在でも超伝導の標準理論として確固たる地位を得ています。この BCS 理論では 2 つの電子で作られる対状態は、スピンや運動量を持たないことが仮定されています (BCS 超伝導状態)。これは今までに発見されたほぼすべての超伝導体で正しいと考えられています。ところが 1964 年に Fulde と Ferrell、1965 年には Larkin と Ovchinnikov が独立に、2 つの電子の運動量がゼロでない超伝導状態 (FFLO 超伝導状態) を予言しました。通常、超伝導は磁場中で消失しますが、彼らは、この運動量がゼロでない対である FFLO 超伝導状態の方が、対を部分的に壊しスピン分極が可能となり、エネルギー的に得となるため、超伝導が高磁場まで生き残れる可能性を指摘しました。このとき、超伝導はゼロでない運動量を持つため、その定在波として超伝導を特徴づける超伝導ギャップは空間振動をすることになり、空間変調する超伝導状態となります。この新奇な超伝導状態は予言されたものの、多くの研究者の長年にわたる探索にも関わらず、FFLO 超伝導の候補となる超伝導体が報告されることはあっても、その同定には至っていませんでした。

2. 研究手法・成果

本研究グループは、層状ルテニウム酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 の酸素(O)を核磁気共鳴(NMR)可能な同位体 ^{17}O 核に置換した純良単結晶において、磁場を層に平行に印加し ^{17}O 核の NMR 測定を行いました。FFLO 超伝導状態に特徴的な超伝導の空間分布は、超伝導が部分的に壊されたスピン分極の空間分布からとらえることが出来ます。この状態の NMR スペクトルは特徴的な形状 (Double-horn 型) を示すことが、岡山大学の市岡教授、町田教授(当時)らの理論研究により示されていました。本研究グループは、超伝導臨界磁場 (H_{c2}) 近傍の磁場領域で詳細に ^{17}O 核の NMR 実験を行ない、限られた磁場-温度領域でこの特徴的な NMR スペクトルが見られることを明らかにし、空間分布を持った超伝導状態の存在を示しました。研究グループは今回の NMR の結果を基に Sr_2RuO_4 における FFLO 超伝導の相図を作成しました。その結果、 Sr_2RuO_4 では FFLO 超伝導状態は 1.3 T 程度の低磁場で実現していることが明らかになりました。



(a)ルテニウム酸化物超伝導 Sr_2RuO_4 の結晶構造。(b)FFLO 状態のイメージ図。色の濃さは超伝導の強さを示している。(c)実際の酸素 ^{17}O 核の NMR スペクトル。超伝導が壊れる寸前の磁場領域で特徴的な NMR スペクトル分裂(Double-horn 型)をしていることがわかる。

3. 波及効果、今後の予定

これまでの FFLO 超伝導の候補物質では 10 T を超える高磁場実験から報告されていましたが、 Sr_2RuO_4 の FFLO 状態は 1.3 T 程度と一桁近く低い磁場で実現しています。そのため FFLO 超伝導状態を解明するための走査型顕微鏡による実空間イメージングなど様々な測定が可能となります。 Sr_2RuO_4 は FFLO 超伝導状態を研究する最適な研究舞台を与え、FFLO 超伝導状態の研究が今後飛躍的に進むことが期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会の科学研究費補助金（JP15H05852, JP15K21717, JP17H06136, JP20H00130, JP15K21732, JP15H05745, JP20KK0061, JP19H04696, JP19K14657, JP20H05158）、および「研究拠点形成事業」（JPJSCCA20170002）の助成を得ました。また、寒剤（液体ヘリウム 液体窒素）の使用に関して、京都大学環境安全保健機構低温物質管理部門の支援を受けて実施されました。

<用語解説>

- ¹ **超伝導**：電気抵抗がゼロとなり、磁場を完全にはねのける完全反磁性(マイスナー効果)を示す状態のこと。
- ² **スメクティック液晶**：柱状分子が平行に配列して、層を形成した状態の液晶。自発的に濃淡が形成されている。
- ³ **レーザー冷却原子気体**：レーザー光を用いて、気体分子の温度を絶対零度近くまで冷却された原子気体。このような極低温では原子気体の量子力学的な性質が顕著になり、粒子の統計性により、ボース=アインシュタイン凝縮（BEC）や縮退フェルミ気体やその超流動状態が実現する。
- ⁴ **高密度クォーク物質**：素粒子標準模型において、素粒子のグループの一つであるクォークが強い相互作用で結びついた状態。中性子星の内部で実現していると考えられている。
- ⁵ **空間変調**：物質内で特定の周期をもって濃淡が出来ること。
- ⁶ **ルテニウム酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4** ：銅(Cu)酸化物高温超伝導体の母物質 La_2CuO_4 と同じ結晶構造を持つルテニウム(Ru)酸化物超伝導体。超伝導転移温度は 1.5 K で、この超伝導は 1994 年前野教授らにより発見された。
- ⁷ **核磁気共鳴**：原子核の性質を使って、物質の電子の状態を調べる測定方法。電気抵抗や磁化率測定と異なり、磁気的な性質や電気的性質のわずかな変化も敏感に測定できる。医療で用いられる MRI(磁気共鳴イメージング)はその応用例の一つ。
- ⁸ **テスラ(T)**：磁場の強さを表す単位、1 T は 1 万ガウスに相当。ちなみに地磁気の強さは約 0.5 ガウス。
- ⁹ **BCS 理論**：BCS 超伝導状態を初めて微視的に解明した理論。この理論により超伝導転移温度や比熱の振舞いが定量的に理解できるようになった。
- ¹⁰ **超伝導ギャップ**：超伝導と超伝導でない状態の間にあるエネルギー差。超伝導の強さを特徴づけるエネルギースケール。

<研究者のコメント>

FFLO 超伝導は、これまで長年研究がなされていながらも純良な試料と非常に強い磁場が必要となるため、その実態がつかめずにいました。今回の FFLO 超伝導状態に特有な空間変調の検出により、今後この超伝導状態の理解が飛躍的に進むことが期待されます。また、対象物質である Sr_2RuO_4 は、発見から 27 年たつものの、未だにその超伝導状態に数多くの謎が残されています。本研究はその解明に向けた第一歩としての役割を果たせると期待しています。(金城)

<論文タイトルと著者>

タイトル：Superconducting spin smecticity evidencing the Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov state in Sr_2RuO_4 (Sr_2RuO_4 における Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov 状態を証拠づける超伝導スピン・スメクティック状態)

著者：K. Kinjo, M. Manago, S. Kitagawa, Z. Q. Mao, S. Yonezawa, Y. Maeno, and K. Ishida

掲載誌：Science **376**, 397–400 (2022) DOI: 10.1126/science.abb0332