

電子の結晶成長を捉えた

–固体の中で蠢（うごめ）くソフトな電子集団–

1. 発表者：

佐藤 拓朗 （東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 博士課程（当時）
現 理化学研究所 特別研究員）
宮川 和也 （東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 助教）
鹿野田 一司（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆電子が自由に動き回る”電子液体”（注1）が、整列して動けない”電子結晶”（注2）へ移り変わる（電子結晶化）過程を、分子性物質（注3）を用いて、実験的に初めて捉えることに成功した。
- ◆量子性の強い粒子である電子の結晶化が、古典的な原子や分子の結晶化と類似した機構で起こることが明らかとなり、結晶化という現象の普遍性が明確に示された。
- ◆電子の結晶化過程の観測により、強相関電子系（注4）の物理とソフトマター（注5）の物理という全く異なる分野を繋ぐ新しい研究領域の創出が期待される。

3. 発表概要：

液体の中で乱雑に動き回る原子や分子は、通常、冷却することで周期的に整列した結晶（固体）へと変化します。こうしてできた結晶状態は最も身近な物質の秩序であり、古くから多くの研究がなされてきました。特に、結晶が時間と共にどのように形成されるのかという問題（結晶成長）は、過冷却液体やガラスといった乱れた非平衡状態（注6）から秩序のある熱平衡状態への不可逆過程として、広く関心を集めている問題です（図1左）。

一方、物質中の電子に目を向けると、電子は負の電荷を持つために互いに反発し合い、原子・分子がつくる結晶構造とは別に独自の結晶を形成することが知られています。電子結晶として知られるこの現象は、金属絶縁体転移を引き起こしたり、最近では高温超伝導の背景に存在することが議論されるなど、強く相互作用する電子系（強相関電子系）の物理学の中でも極めて重要な課題の一つとなっています。しかし、電子は原子や分子と異なり量子性の強い（波動性を兼ね備えた）粒子であるため、結晶化が古典的な原子や分子と同じ仕組みで起こるのか否かは全く自明な問題ではありませんでした。この疑問に答えるためには、電子の結晶化過程を時間と共に追跡することが必要ですが、一般にその実験は困難であり、報告例は過去にありませんでした（図1右）。

今回、東京大大学院工学系研究科の佐藤拓朗博士、宮川和也助教、鹿野田一司教授らの研究チームは、電子の結晶状態、液体状態、ガラス状態を同一物質の中に作り出すことができる分子性物質を用いて、電子結晶が形成されていく過程を時間を追って観測することに初めて成功しました。彼らは、電気抵抗測定と核磁気共鳴実験の2つの実験手法を用いて、電子の結晶化過程を巨視的・微視的スケールで調べました。その結果、古典的結晶成長における基本概念である核生成と核成長（注7）という2つの機構が電子の結晶成長においても働くことが明らか

かになりました。この結果は、結晶成長機構が、古典系/量子系を問わない普遍的なものであることを実験的に示した初めての事例です。

従来、結晶成長は、過冷却液体やガラスといったいわゆるソフトマターと呼ばれる、電子とは縁のない物質系が研究の対象とされてきました。今回の発見は、強相関電子系とソフトマターという異なる研究分野を繋ぐ成果であり、今後、従来の電子物性研究とは異なる視点で新規な電子状態や物性機能の開拓へと発展することが期待されます。本研究は、2017年9月29日（日本時間）に米国科学誌「Science」のオンライン版で公開されます。

4. 発表内容：

<研究の背景>

一般に古典的な原子や分子の集団は、温度を下げると液体から固体（結晶）へと転移します。構成要素が無秩序に動き回る液体とは異なり、結晶はそれらが周期的に配列した規則的な構造を持ち、我々の日常生活のあらゆるところに見られる、物質の最も基本的な秩序状態です。そのため、結晶の形成メカニズムの解明は、基礎・応用の両面において非常に重要なテーマであり、古くから盛んに研究されてきました。

一方、物質中に存在する多数の電子に目を向けてみると、電子は負の電荷を持つため互いに強く反発し合い、互いに影響を及ぼし合いながら物質の中でひしめき合っています。電子相関と呼ばれるこの反発力の効果が強くなると、液体のように運動していた電子が衝突を避けるように互いに一定の距離を置いて動けなくなります。すなわち、電子の結晶状態が形成されます。電子結晶が作られることで、電子の自由な運動が許されなくなり、電子系は金属から絶縁体へと劇的に変化します。電子相関によって引き起こされる電子結晶への転移は、物性物理の中心テーマの一つとみなされており、過去に膨大な研究の蓄積があります。しかし、この劇的な状態の変化が時間的にどのように進行しているのかを実験的に捉えた例はこれまで全くありませんでした。これは、結晶化過程は、過冷却液体やガラス状態といった非平衡状態から熱平衡状態へと移り変わる時間発展に他なりません。そもそも一つの物質中で、電子の過冷却液体・ガラス・結晶状態を正確に制御することが困難な上、観測可能な時間スケールで結晶化を進行させることが不可能であったことに起因します。このため、その形成機構は長らく未解決問題として扱われ、その解明が待ち望まれていました。

<研究の経緯>

今回、東京大学工学系研究科の佐藤拓朗博士、宮川和也助教、鹿野田一司教授らの研究チームは、電子の結晶化の実験的観測を目指し、三角格子を持つ層状有機化合物 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄（以下 θ -RbZn）に着目しました。近年の彼らによる一連の研究によって、電子自由度の結晶、液体・ガラス状態が θ -RbZn において実現し、かつそれぞれの状態の発現を試料の冷却速度の調整によって容易に制御できることが示されていました。この物質中では、BEDT-TTF 分子が三角格子を成していることで、水平型、垂直型、対角型等の様々な電子結晶パターンがエネルギー的に拮抗することが指摘されており、特定のパターンに結晶化しにくいという興味深い状況が実現しています。その結果、いったん過冷却液体やガラス状態に到達すると、その状態から電子結晶に変化するまでにある程度の時間が必要となり、私達の実験の時間スケールで十分にその変化を追跡できることが可能です。

<研究内容>

佐藤拓朗博士らの研究チームは、上記の物質を急冷することで、まず過冷却状態そして低温でガラス状態を作り、その後、一定温度のもとそれぞれの状態からゆっくりと電子結晶が形成されていく過程を実験的に初めて観測することに成功しました。彼らは、電子過冷却相あるいは電子ガラス相と電子結晶相との間で電気抵抗が数桁も異なることを利用し、電気抵抗測定を通して電子結晶化過程の巨視的な挙動を特徴づけました。その結果、電子の結晶化に要する時間は強く温度に依存し、その温度依存性は、古典的結晶化過程で広く観測される **Time-Temperature-Transformation (TTT)** 曲線 (注 8) という中間温度で極小値を示す特徴的な形を持つことが明らかになりました (図 2)。この不思議な温度依存性は、古典的結晶成長の基本概念である核生成と核成長という 2 つの機構によって定性的に説明されます。これはすなわち、電子結晶化過程と古典的結晶化過程の間に、類似したメカニズムが内在することを意味します。さらに、核磁気共鳴実験という分子スケールで電子の密度分布を知る手法を用いることで、低温における電子の結晶化の初期過程において、液体・ガラス・結晶のいずれとも異なる、新しい電子状態が形成されている兆候を見出しました。この振る舞いは低温域でのみ観測されることから、熱エネルギーを十分受け取れなかった電子系が、ガラス相からエネルギー障壁を越えて直接結晶化する通常の経路とは異なる別の経路を経てより効率的に結晶化していることを物語っています。この振る舞いは、ソフトマターの一種であるコロイド系などで近年議論されている 2 段階核生成 (注 9) と酷似しており、その普遍性にも注目が集まることが予想されます。

<展望>

今回明らかになった電子の結晶成長機構は、強相関電子系とソフトマターという異なる分野の研究を橋渡しする科学的成果であり、新しい融合領域の創出を促す波及効果が期待されます。また、電子結晶化の主役は、従来の原子・分子ではなく「電子」であるため、これまでソフトマター系では馴染みのない様々な電子物性の研究手法が適用できるといった大きな利点があります。電子の結晶化の研究が幕を開けたことで、今後、原子・分子の古典的結晶化を含めた現象一般の微視的理解が大きく進展することに加え、量子的自由度ならではの新たなソフトマターの物理が開拓されることが期待されます。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Science」 (9月29日)

論文タイトル：Electronic crystal growth

著者：Takuro Sato*, Kazuya Miyagawa, and Kazushi Kanoda*

DOI 番号：10.1126/science.aal2426

アブストラクト URL：<http://science.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aal2426>

6. 問い合わせ先：

理化学研究所 創発物性科学研究センター
特別研究員 佐藤 拓朗（さとう たくろう）

東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻
教授 鹿野田 一司（かのだ かずし）

7. 用語解説：

- (注1) 電子液体：電子は、粒子性と波動性を両方兼ね備えています。このとき、電子間の反発力が弱いときには波動性が優り、電子が結晶中を自由に動き回ることによって、電気を流す金属状態が実現されます。本研究では、金属状態を、古典的な液体と対応させて、電子液体相と呼んでいます。
- (注2) 電子結晶：金属（電子液体相）の場合とは反対に、電子間の反発力が強く、電子の粒子性が支配的な場合は、電子ができるだけ離れて局在して反発エネルギーの損を抑えようとして絶縁化します。この時、本研究で扱った分子性物質のように、電子の数が結晶の格子点の数のちょうど半分の場合、電子が並進対称性を破って周期的に配列します。この状態を、古典的な結晶相との類似性から、電子結晶相と呼んでいます。
- (注3) 分子性物質：グラファイト (C) や塩化ナトリウム (NaCl) など、自然界の多くの物質は原子を構成単位としてその構造を理解することができます。一方、原子ではなく分子を最小の構成単位とする一群の結晶体も存在し、それを分子性物質と呼びます。
- (注4) 強相関電子系：強相関電子系とは、電子間のクーロン反発エネルギーが電子の運動エネルギーと同程度になる系で、本研究で扱った分子性導体も典型的な強相関電子系とみなすことができます。この大きな電子間の反発力（電子相関）は、銅酸化物高温超伝導体をはじめとする多様な物性現象の鍵となることが知られています。
- (注5) ソフトマター：高分子やコロイド系に代表される、やわらかい物質の総称です。ソフトマター系は、様々なエネルギースケールの階層構造を持つという面白い特徴を持ち、その典型的な挙動として、ガラスや過冷却液体といった非平衡状態を形成することが知られています。
- (注6) 非平衡状態：一般に、液体が結晶に転移するには有限の時間がかかります。そのため、転移に必要な時間より早く液体を冷却することで、結晶化そのものを妨げることができます。こうして、融点以下でも熱平衡状態である結晶を形成できず、液体と同様の構造が維持された状態は、過冷却液体やガラス状態と呼ばれています。典型的な非平衡状態の一つです。

- (注7) 核生成と核成長：一般の古典的結晶化の分野では、結晶化を完了するためには、以下の2つの過程を経る必要があるとされています。まず結晶化の初期段階として、非常に小さな半径を持った核が形成され（核生成）、その後、作られた核が周りの原子を取り込んで拡大していく（核成長）というものです。
- (注8) Time-Temperature-Transformation(TTT)曲線：構造ガラス、イオンガラス、金属ガラスといった様々な古典的系における結晶化過程において観測される、結晶化時間のドーム上の温度依存性を指します。この非単調な振る舞いには、核生成・核成長の2つの過程が関連しており、かつドームの高温域では核生成過程が結晶化の律速に、低温側では核成長過程が律速になることが示されます。
- (注9) 2段階核生成：近年、結晶化過程に登場する状態として、始状態であるガラス・過冷却相、終状態である結晶相の2つに加え、その中間の構造を持つ準安定状態の存在を示唆する実験・理論が報告されています。これまでの始状態・終状態のみを考えた核生成理論に大きく刷新する理論で、現在急速に研究が進展しています。

8. 添付資料：

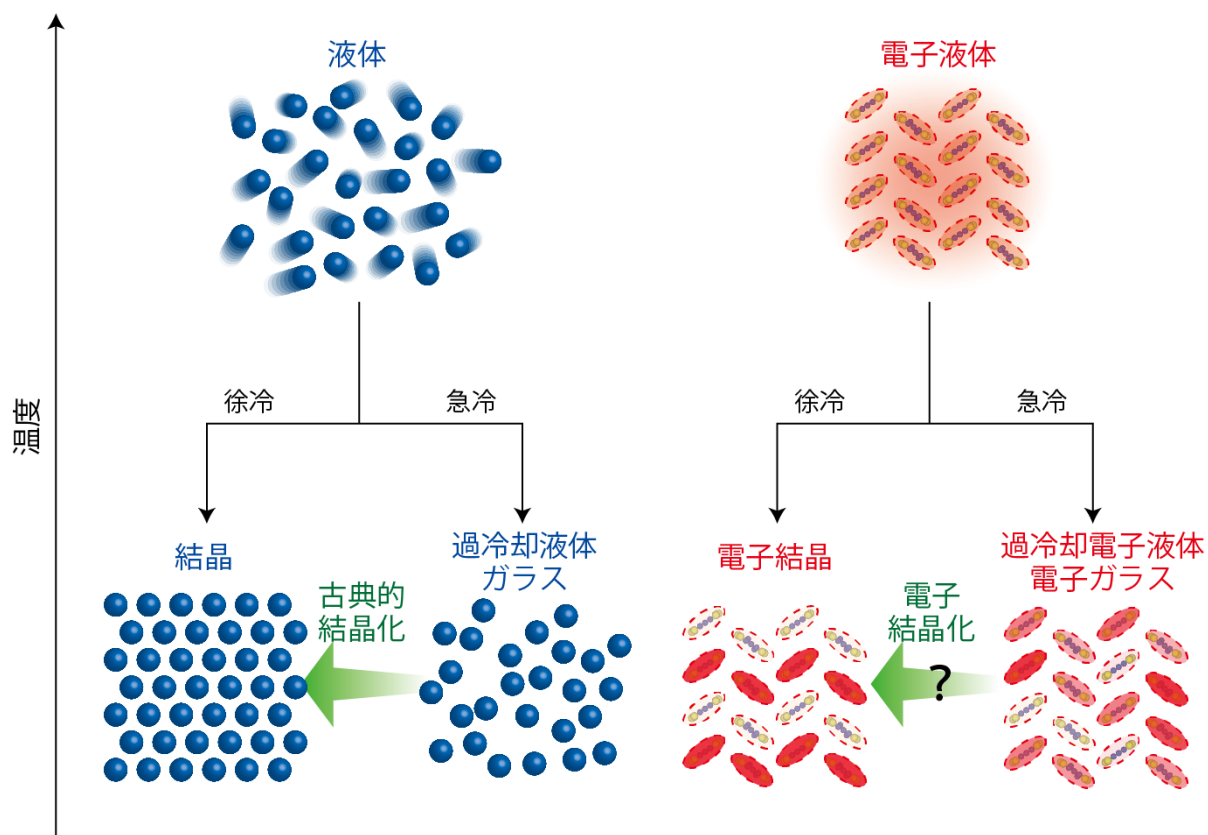


図1 古典的結晶化と電子結晶化の概念図

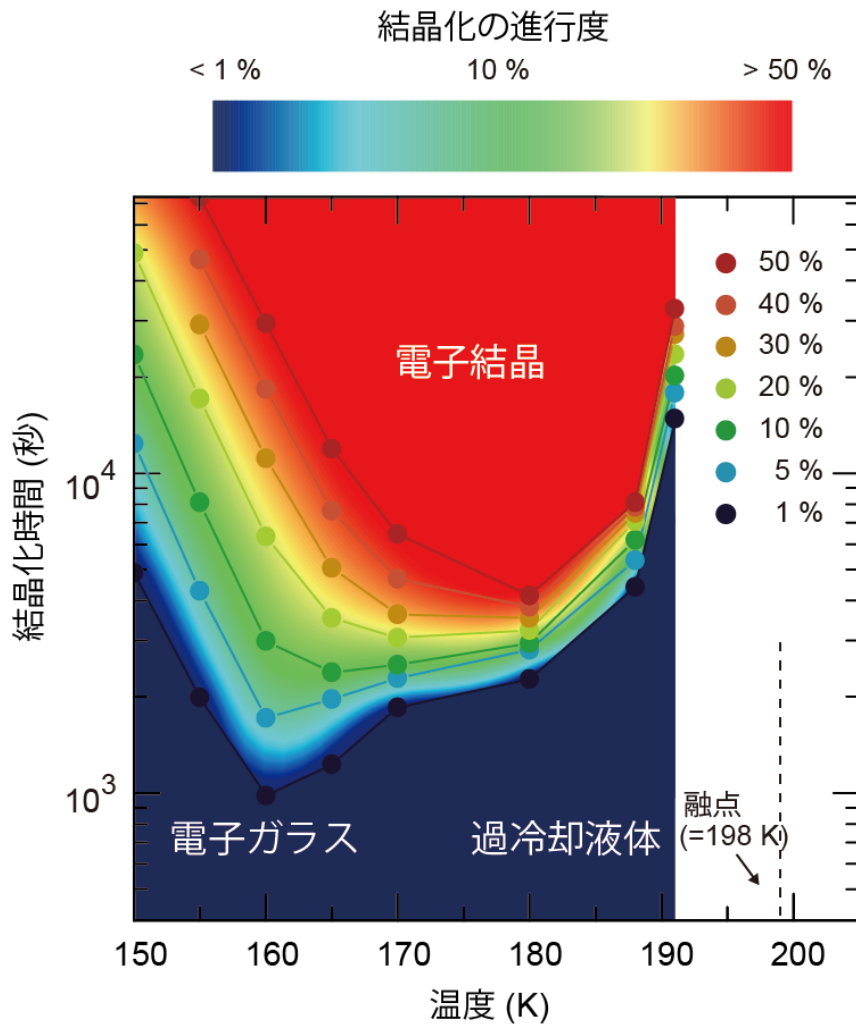


図2 電子結晶化に要する時間の温度依存性