

フラストレーションで融解した量子電子液体の発見
- 巨大な電荷揺らぎを伴う異常金属相 -

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：研究当時
／理化学研究所 特別研究員）
北井 賢吾（東京大学工学部物理工学科 学部4年生：研究当時）
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）
田村 雅史（東京理科大学 理工学部 物理学科 教授）
上田 颯（東京大学 物性研究所 凝縮系物性研究部門 助教）
森 初果（東京大学 物性研究所 凝縮系物性研究部門 教授）
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：

- ◆強い幾何学的フラストレーションを持つ分子性物質（注1）において、互いの反発力で身動きの取れなくなった電子が量子力学的効果で融解し、“量子電子液体”（注2）と呼ぶべき異常な金属状態が生まれることが実験的に見出された。
- ◆量子電子液体では、電子ガラス（注3）に特徴的な古典的揺らぎと金属の量子性が結びつき、巨大かつ非古典的な電子の揺らぎが現れることが示された。
- ◆観測された量子電子液体相は、フラストレーションによってスピン秩序が融解した量子スピン液体（注4）の電荷版であることから、今回の発見により、電荷とスピンの絡んだ更なる新奇な状態の発現が期待される。

3. 発表概要：

動き回る原子や分子から成る液体は、通常、冷やすことで、秩序を持った固体（結晶）へと変化します。この液体から固体への転移は極めて普遍的な現象で、水が凍るなど馴染み深い現象です。実は、この現象は、物質中の電子集団にも起こり得ます。電子は負の電荷をもつため、物質の中で互いに強く反発していますが、低温ではその運動が凍結し、物質ごとに個性を持った秩序構造（電子結晶、注5）を作ることがあります。しかし電子は、古典的な原子や分子とは異なり、量子性、すなわち波動性を兼ね備えた粒子です。そのため、電子結晶として凍結するはずの電子系が、量子揺らぎの効果によって融解するという不思議な現象が理論的に度々指摘されてきました。原子や分子では決して起こりえない真に量子力学的な現象であるため古くから大きな注目を集めてきたトピックです。しかし、実際に電子結晶が量子融解したという報告例はこれまで無く、その実験的な検証が待ち望まれていました。

今回、東京大学工学系研究科の佐藤拓朗大学院生（現：理化学研究所 特別研究員）、宮川和也助教、鹿野田一司教授らを中心とする研究チームは、量子電子液体を探索するうえで、幾何学的フラストレーションと呼ばれる、電子結晶の周期性と背景にある結晶格子の周期性が相いれず、電子の整列に迷いを生む効果に着目しました。彼らは、幾何学的フラストレーション効果を有する分子性導体について電子と結晶格子の2種類の揺らぎを測定した結果、結晶格子はほとんど凍結しているにも関わらず、フラストレーション効果によって巨大な電子揺らぎが発現し、金属状態が維持されていることを見出しました。観測された電子揺らぎは、他の電子結晶

形成物質中に見られる揺らぎとは質的にも異なり、量子効果の存在を裏付けています。量子電子液体形成の証拠を実験的に示した極めて重要な事例です。

今回の研究成果によって、電子系におけるフラストレーションという切り口で、量子電子液体探索の新たな指針が提示され、新奇物性の開拓へと発展することが期待されます。本研究は、2019年2月12日（日本時間）に英国科学誌「Nature Materials」のオンライン版で公開されます。

4. 発表内容：

<研究の背景>

一般に原子や分子の集団は、温度を下げると液体から固体への転移、すなわち、無秩序状態から秩序状態へ変化します。実は、この転移現象は物質中の電子やスピンの集団中でも起こり得ます。例えば、負の電荷を持ち互いに反発する電子集団を低温にすると、衝突を避けるように互いに一定の距離を置いて規則正しく整列し動けなくなり、電子の結晶状態が形成されます。スピンについても同様で、高温でバラバラだったスピンの向きが、温度を下げると、互いに揃うようになります。このように、秩序化現象は、原子や分子だけに止まらない、物質の極めて普遍的な現象であると言えるでしょう。しかし、実はこれには例外があります。

この例外を生み出す起源の一つは、“幾何学的フラストレーション”と呼ばれる効果です。これは、電子やスピンの秩序構造の周期性と、その背景にある結晶格子の周期性が共存できず、遥かに軽い前者の秩序化が不安定になるというものです。これをスピン自由度に適用すると、低温においても無秩序が維持され、スピングラスや量子スピン液体と呼ばれる秩序の無い特異な状態が実現することが分かっています。特に後者は、古典的な枠組みでは決して説明できず、真に量子力学的な状態であるため、多くの研究者の注目を集めています。

では、電子にこのフラストレーション効果が働くとどうなるのでしょうか。ごく最近の結果で、この効果により電子がガラスのように凍結する例が初めて観測されました。しかし、理論的にはこれまで度々議論されてきたにも関わらず、量子スピン液体の電子版とも言うべき“量子電子液体”を実験的に捉えた例はこれまで全くありませんでした。そのため、その量子電子液体の存否は長らく未解決の問題として扱われ、その検証が待ち望まれていました。

<研究の経緯>

今回、本研究チームは、量子電子液体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)₂I₃（以下 θ -I₃）に着目しました。 θ -I₃が属する θ 型と呼ばれる物質群では、BEDT-TTF分子が三角格子を成していることで、電子が等距離で規則正しく配列する電子結晶の周期性が分子の三角格子とマッチせず、強い幾何学的フラストレーション効果が生まれます。その結果、近年の彼らによる一連の研究によって、例えば θ -I₃の類似物質 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄中では、電子の結晶化が妨げられ電子が乱れた状態で凍結する電子ガラスという不均一相が形成されることが示されました(図1)。しかし不思議なことに、より強くフラストレートし、よりガラス化し易いはずの θ -I₃では、ガラス化の兆候が一切観測されないどころか低温まで金属的な挙動を示します。そこで彼らは、この金属状態が、通常の金属とは異なり、電子結晶あるいは電子ガラスが強いフラストレーションによって融解することで起こっているのではないかと考えました。

<研究内容>

本研究チームは、上記の θ - I_3 について、電気抵抗の揺らぎを 1 Hz-10 kHz という幅広い周波数帯にわたって測定しました。その結果、100-200 K の温度域で、電気抵抗の揺らぎが 2 桁以上も増大することが明らかになりました(図 2)。典型的な金属では決して起こりえない挙動です。興味深いことに、得られた抵抗揺らぎの温度依存性を詳細に解析したところ、電子ガラスを含む多様な系に適用できた古典的モデルが、 θ - I_3 には適用できないことが見出されました。これはすなわち、 θ - I_3 における電気抵抗の揺らぎが、量子性を内包していることを強く示唆しています。

さらに、核磁気共鳴実験という分子構造の揺らぎを捉える実験を併せて行ったところ、抵抗揺らぎが顕著に増大した温度域では、分子構造の揺らぎは検出されませんでした。電気抵抗の揺らぎが、電子そのものの運動に起因することを明確に物語っています。これらの実験事実は、強い幾何学的フラストレーションの下で、電子結晶または電子ガラスの揺らぎが量子的に融解していることを強く支持する結果と言えます。

なお、この考えは、圧力実験の結果からも確かめることができます。一般に有機導体は柔らかな格子を持つため、圧力をかけることで容易に結晶構造を歪ませることができます。 θ - I_3 に微弱な異方的な圧力を印加し、三角格子性をわずかに弱めてみたところ、金属的な振る舞いは突然失われ、電子結晶と思われる絶縁体的な挙動へと変化的に変化することが確認されました。今回観測された巨大な電気抵抗揺らぎを伴う異常金属相が幾何学的フラストレーション効果によって誘起されていることを明確に示しています(図 1 右)。

<展望>

電子系における幾何学的フラストレーションは、電子ガラスや、今回明らかになった量子電子液体といった新奇な電子状態の起源になることが明らかになりました。これまでスピン系に限定されてきたフラストレーションの物理の扉が電子系一般に開かれたこととなります。今回の成果により、今後、フラストレーション効果の研究が広がりと普遍性を持って、構成要素を限定せずさまざまな系に展開され、新しい研究領域の創出を促すことが期待されます。

本研究は、2019 年 2 月 12 日 (日本時間) に英国科学誌「Nature Materials」のオンライン版で公開されます。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「*Nature Materials*」 (オンライン版：2 月 12 日付)

論文タイトル：Strange metal from a frustration-driven charge order instability

著者：T. Sato*, K. Kitai, K. Miyagawa, M. Tamura, A. Ueda, H. Mori and K. Kanoda*

DOI 番号：10.1038/s41563-019-0284-9

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）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2）量子電子液体：

通常金属中では、古典的な熱揺らぎによって電子が結晶中を自由に動き回ることによって、伝導状態が実現されます。一方、本研究における量子電子液体は、幾何学的フラストレーション効果の下で電子結晶や電子ガラスへの転移点が下がり、量子揺らぎによって融解した状態を指します。その背景に電子結晶や電子ガラスが存在して電子の局在性は十分強いにも関わらず、その運動が凍結しないという点で、通常金属状態とは明確に区別されます。

（注3）電子ガラス：

電子結晶化は1次転移であり、その転移の完了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系を冷却することで、電子結晶化そのものを妨げることができます。こうしてできた、融点以下でも無秩序相が維持されその運動が凍結した状態を電子ガラスと呼んでいます。古典的な自由度における過冷却液体やガラス状態の電子版として理解できます。

（注4）量子スピン液体：

電子のスピン磁気モーメントが互いに強く相互作用しているものの、絶対零度においても反強磁性秩序を起こさない状態です。高温において熱ゆらぎによってスピン磁気モーメントが無秩序に動いている状態とは異なり、スピン配向の相関が強いにも関わらず無秩序の状態を、スピン液体状態と呼びます。この現象は、幾何学的フラストレーションをスピン系に適用した場合の典型的な帰結の一つです。

（注5）電子結晶：

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。

8. 添付資料：

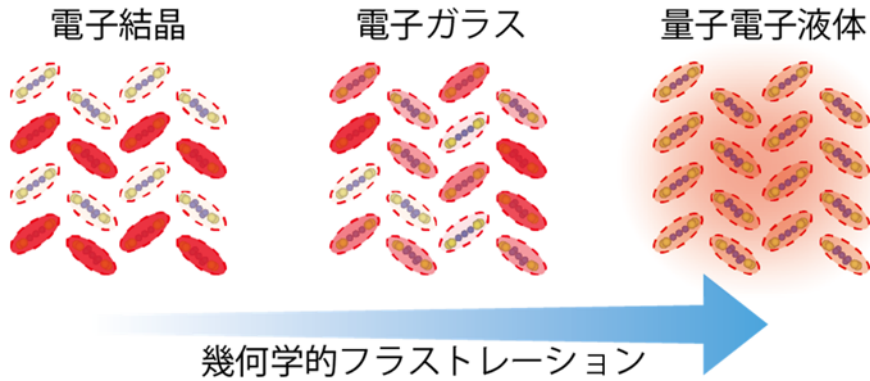


図1 電子結晶・電子ガラス・量子電子液体の模式図

幾何学的フラストレーションというパラメータで、 θ 型分子性導体における電子状態を統一的に理解できます。フラストレーションが強くなると、電子結晶が不安定化し電子ガラスが形成され、さらに大きなフラストレーションの極限($\theta-I_3$ に対応)では、量子電子液体が実現すると考えられます。図中では、濃い赤色ほど電荷密度が大きいことを表しています。

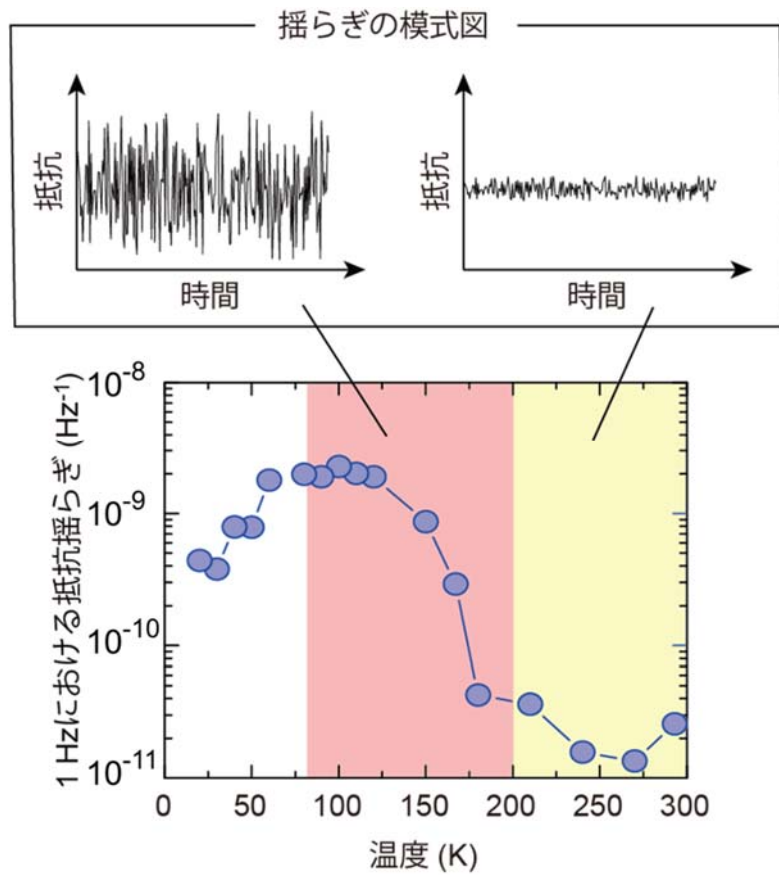


図2 観測された電気抵抗揺らぎの温度依存性と、温度ごとの揺らぎの概念図

電気抵抗の揺らぎの大きさは、温度に強く依存します。黄色の温度域（200 度から 300 度）では時間に対して抵抗揺らぎは小さいのに対し、量子電子液体が形成されたとされる赤い色（80 度から 200 度）の温度域では、抵抗揺らぎが急激に増大することが分かりました。