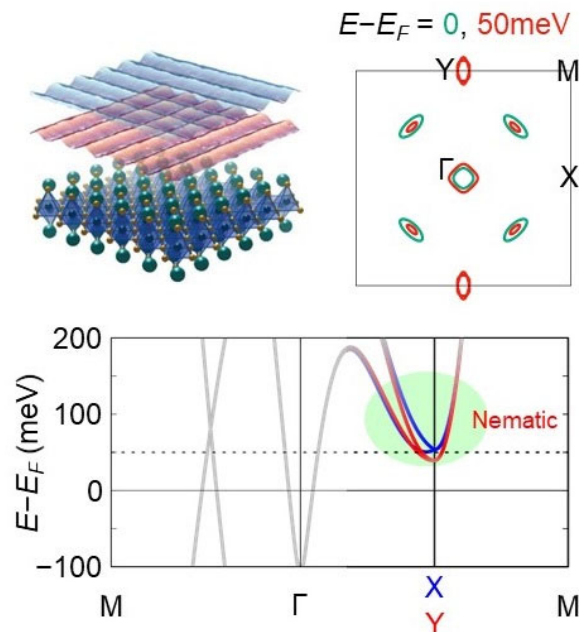




電子が質量を失って液晶になる物質を発見

—固体内で絡み合う電子が織りなす新物性に期待—

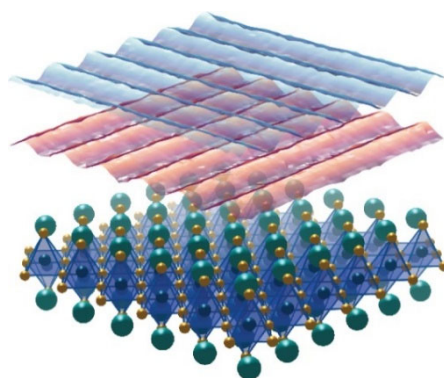
国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院理学研究科理学専攻物理学領域の山川洋一講師、大成誠一郎准教授、紺谷浩教授らは、理化学研究所（理研）創発物性科学研究センター創発物性計測研究チームのクリストファー・J・バトラー研究員、幸坂祐生上級研究員（研究当時、現創発物性計測研究チーム客員研究員、京都大学大学院理学研究科教授）、花栗哲郎チームリーダーの国際共同研究グループと共に、バリウムとニッケルの硫化物 BaNiS_2 において、質量を持たない電子（ディラック電子^[1]）とあたかも液晶^[2]のように振る舞う電子が共存していることを発見しました。

本研究成果は、非常に珍しい電子状態であり、全く新しい物性を実現する舞台として期待できます。

結晶構造が特別な幾何学的対称性^[3]を持つ物質や、電子状態がトポロジ^[4]的に非自明^[5]な物質では、電子の質量がゼロになることがあります。一方、電子間の斥力相互作用（電子相関^[6]）が強い遷移金属化合物^[7]では、高温超伝導^[8]やさまざまな磁性など、非自明で役に立つ現象が観測されます。これらの対称性・トポロジに立脚した物質の研究と電子相関の研究は、現代物性物理の二大潮流ですが、それぞれの効果が著しい物質は異なっている場合が多く、両者の共存・競合を研究することは困難でした。

今回、国際共同研究グループは、 BaNiS_2 では、質量を失ったディラック電子と電子相関によって生じた液晶のように方向性を持った電子が共存していることを走査型トンネル顕微鏡／分光法（STM/STS）^[9]を用いた実験とその理論解析から明らかにしました。これにより、対称性・トポロジと電子相関が織りなす創發現象探索の扉が開かれたことになります。

本研究は、科学雑誌『*Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*（PNAS）』オンライン版（12月2日付）に掲載されました。



結晶構造の対称性を破る電子の液晶（結晶構造の上部は異なるエネルギーでの電子状態像）

背景

電子は負の電荷を持ち、原子の中では正の電荷を持った原子核に束縛されて離散的なエネルギーを持ちます。多数の原子が周期的に並んだ固体の中では、一部の電子は原子核の束縛から逃れて結晶全体を動き回るようになりますが、依然として周期的に並んだ原子核からの引力を感じながら運動します。そのため、原子核の配列の仕方、すなわち結晶構造とその幾何学的対称性は、電子状態を決定する重要な要因の一つです。固体内電子が持つエネルギーは大まかに原子のエネルギー準位と対応付けられますが、その順番は必ずしも原子と同じになるとは限りません。これは、電子状態に一種の「ねじれ」が作られることを意味し、数学的にはトポロジーを使って表現できます。

近年、このような対称性やトポロジーが電子状態や物性に与える影響の理解が急速に進み、特定の条件を満たすと、質量がゼロの電子（ディラック電子）や量子計算の基本素子への応用が期待されるマヨラナ準粒子^[10]が現れることが分かっています。

一方、固体内で電子は、原子核に加えて他の電子とも相互作用します。電子間相互作用（電子相関）の問題は、運動する多数の電子を同時に考える必要があるために本質的に多体問題^[11]であり、その理解は容易ではありません。しかし、電子相関は、高温超伝導やさまざまな磁性のように、固体を舞台として創発する非自明で有益な現象をもたらすと考えられることから、その研究は非常に重要です。現在、対称性・トポロジーの研究と電子相関の研究は物性物理学研究の二大潮流となっています。

これら、対称性・トポロジーの効果と電子相関の効果を協奏させることができれば、例えば、質量のない電子の超伝導など、全く未知の物性が創発する可能性が高く、非常に魅力的です。しかし、対称性・トポロジーが非自明な物質では電子相関の効果が弱く、電子相関効果が著しくなることの多い遷移金属化合物では対称性・トポロジーが自明^[12]なことが多いため、対称性・トポロジーと電子相関の効果が共存できる新しい物質が求められていました。

研究手法と成果

国際共同研究グループは、バリウムとニッケルの硫化物 BaNiS_2 に着目しました。この物質では、電子相関が期待される遷移金属元素であるニッケルの電子が物性を支配しています。これまでの研究により、 BaNiS_2 には、その特殊な結晶構造（図 1）に関して質量のないディラック電子が存在することが分かっていました。しかし、超伝導や磁性といった、エネルギーのごく小さな電子を調べるだけで検出できる電子相関の影響は知られていませんでした。

そこで、走査型トンネル顕微鏡法／分光法（STM/STS）というさまざまなエネルギーを持った電子の空間分布を描き出せる手法を用いて、 BaNiS_2 における電子相関効果を探ることにしました。狙いは、「電子ネマティック状態^[12]」と呼ばれる、電子状態が自発的に結晶構造の回転対称性を破り、あたかも液晶のように方向性を持って流動する状態の探索です。電子ネマティック状態には、さまざまなバリエーションがありますが、電子相関によって引き起こされることが多く、銅酸化物高温超伝導体^[13]や鉄系超伝導体^[14]で発見されたことから、超伝導発現機構との関わりについて注目されている状態です。 BaNiS_2 の構造は、図 1 に示すように、上から見ると 90° の回転に対して不変な対称性を持っていますが、もし電子ネマティック状態が現れたならば、電子にとって直交する二つの方向は等価ではなくなります。

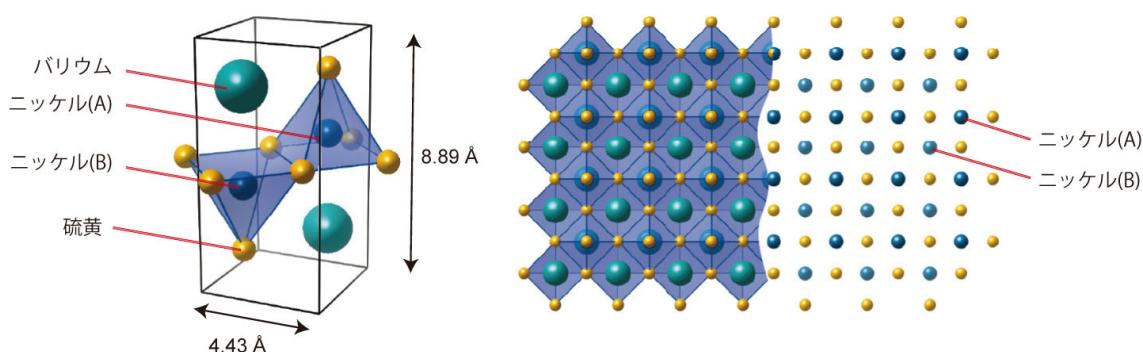


図 1 BaNiS_2 の結晶構造の単位構造（左）と、結晶を上から見た模式図（右）

結晶を上から見ると、 90° の回転に対して不変な対称性を持つ。

電子ネマティック状態の探索には、試料表面での個々の原子の位置と電子状態との関係を調べる必要があるため、STM/STS 装置には高い空間分解能が要求されます。また、電子ネマティック状態に特徴的なエネルギーを特定するための高いエネルギー分解能、さらに、測定が数日以上の長期間を要するため、その間に観察視野がドリフトしない高い安定度も必要です。そこで、理研で独自に開発した高い空間分解能を持つ STM/STS 装置を 1.5K（約-271.6℃）という極低温で動作させ、熱に由来するエネルギー分解能の劣化を抑えると共に、熱膨張によるドリフトの影響を取り除きました。これにより、電子ネマティック状態の有無を議論できる高品質のデータが初めて取得できました。

通常、エネルギーの小さな状態にある電子が多い方が、電子系に対称性の破れが起きやすくなります。ところが、STM/STS を用いたトンネル分光法でエネルギーごとの電子状態密度を調べたところ、図 2 に示すように、BaNiS₂ ではエネルギーの小さな電子が非常に少ないことが分かりました。実は、これはディラック電子の特徴で、一見、電子ネマティック状態には不利のように思えます。

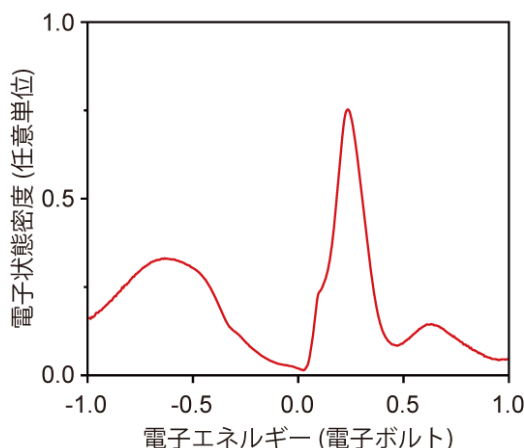


図 2 BaNiS₂ の電子のエネルギーごとの状態密度

負のエネルギーは試料から電子を取り出すことに、正のエネルギーは試料に電子を付け加えることに相当し、エネルギーゼロが最も小さなエネルギーの状態を表す。エネルギーゼロの電子は非常に少ない。

ところが、広いエネルギー範囲で電子状態の空間分布を調べたところ、図 3 に示すように、エネルギーによってその方向が 90° 回転するストライプ状の構造が観測されました。ストライプの間隔は、ニッケル原子の間隔に対応しているので、原子の周期に関する対称性は保たれており、回転の対称性だけが破れています。このように、回転対称性だけが選択的に破れる状況は、まさに電子ネマティック状態に期待される振る舞いです。

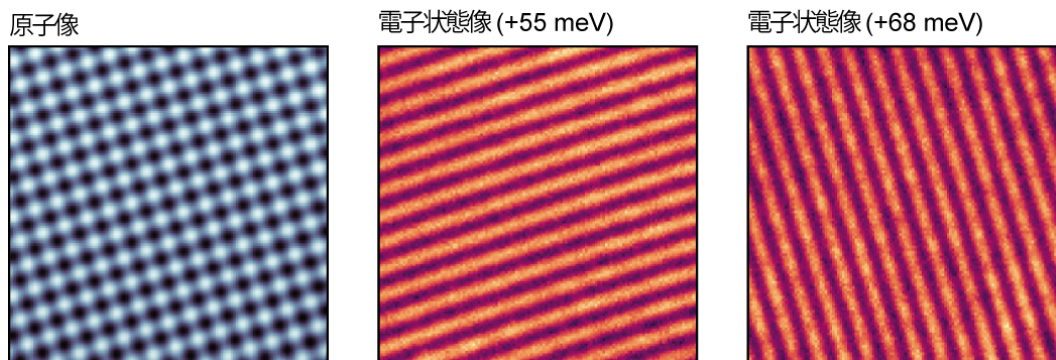


図 3 BaNiS₂ の原子像と、同じ視野で観測した異なるエネルギーにおける電子状態像

左の原子像の明るい部分が、図 1 のニッケル(A)のサイトに相当する。エネルギーの単位 meV はミリ電子ボルト。中と右は、エネルギーによってストライプの方向が 90° 回転している。

電子状態の空間分布をフーリエ変換^[15]と呼ばれる数学的手法で処理すると（図 4 左）、電子の運動量とエネルギーの関係を調べることができます。この方法で求めた、直交する二つの方向に進む電子に関する運動量とエネルギーの関係を図 4 右に示します。中央付近で 2 本の線が交差するような振る舞いは、ディラック電子の特徴です。ほとんどの運動量で方向によるエネルギーの違いは観測されませんが、図の右端付近では、わずかにずれが生じていることが分かります。このずれが生じるエネルギーとずれの大きさは、図 3 の直交するストライプのエネルギーとその差に対応していました。これにより、BaNiS₂ の電子ネマティック状態は、直交する二つの方向で、特定の運動量を持った電子のエネルギーに差が出るのがその特徴であることが分かりました。

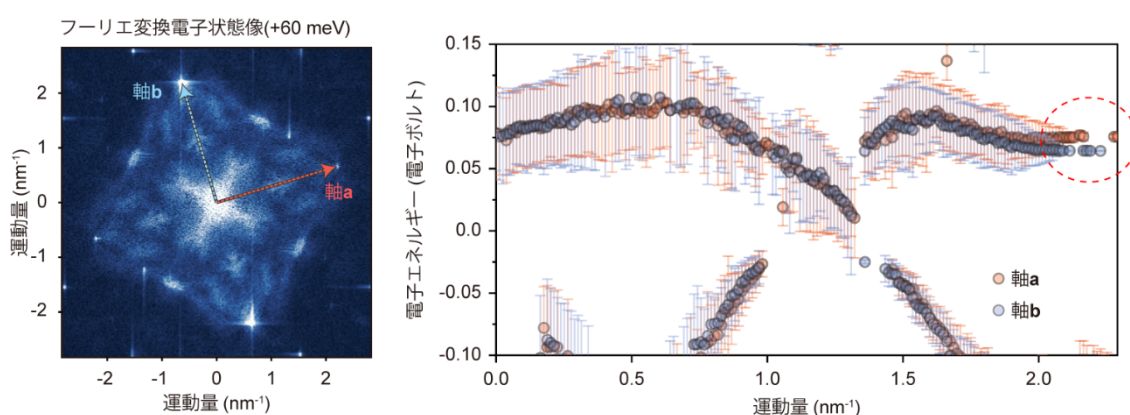


図 4 直交する二つの方向に進む電子の運動量とエネルギーの関係

左： フーリエ変換した電子状態像。この信号から、電子の運動量とエネルギーの関係が分かる。
 右： BaNiS₂ の直交する二つの軸 a と b に沿った、電子の運動量とエネルギーの関係。赤の破線で囲った部分に違いが見られる。

対称性の破れが、小さなエネルギーでは目立たず、高いエネルギーで著しくなることは珍しく、その機構を直感的に理解することは困難です。そこで、鉄系超伝導体の電子ネマティック状態を解析するために考案された、電子相関の効果を取り入れた理論手法を BaNiS₂ に適用しました。この理論は、通常は独立な電子の磁氣的性質と電子状態の空間分布が、電子相関によって結びつけられることを示したもので、BaNiS₂ において、特定の運動量を持った電子に電子ネマティック状態の効果が強く現れるという観測結果を完全に再現できました。すなわち、BaNiS₂ では、結晶構造の対称性に起因する質量のないディラック電子と、電子相関によって現れる電子ネマティック状態（あたかも液晶のように振る舞う状態）が共存する物質であることが明らかになりました。

今後の期待

本研究により、質量のないディラック電子と電子相関で生じた電子ネマティック状態が BaNiS₂ を舞台として共存することが明らかになりました。しかし、

BaNiS₂ では、電子相関の効果がまだ弱く、ディラック電子との協奏効果は明らかではありません。ニッケルをコバルトで置換すると電子相関の効果が増大することが知られており、未知の電子状態の実現が期待できます。

BaNiS₂ のディラック電子には結晶構造の対称性が関係していますが、電子状態のトポロジーに関係したディラック電子も存在します。この場合、質量がゼロであるだけでなく磁氣的性質も特異で、超伝導との協奏によってマヨラナ準粒子が生み出されることが予測されています。今後、対称性・トポロジーと電子相関が両立する物質のバリエーションが増えれば、量子計算をはじめとするさまざまな分野の発展に役立つことでしょう。

論文情報

<タイトル>

Correlation-driven electronic nematicity in the Dirac semimetal BaNiS₂

<著者名>

C. J. Butler, Y. Kohsaka, Y. Yamakawa, M. S. Bahramy, S. Onari, H. Kontani, T. Hanaguri, and S. Shamoto

<雑誌>

Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)

<DOI>

10.1073/pnas.2212730119

<URL>

<https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.2212730119>

補足説明

[1] ディラック電子

電子の運動を記述する基本方程式であるディラック方程式に従って運動する、質量のない電子のこと。通常の質量を持つ電子の運動は、より簡便なシュレーディンガー方程式で近似的に記述できる。固体中の電子の質量は実効的に真空中の値から変化し、時には質量を失う場合がある。この場合は近似が成り立たず、ディラック方程式で記述しなければならない。

[2] 液晶

液体と固体の間のような状態。液体は流動性を持ち系は均一であるが、固体状態では構成要素が離散的・規則的に固定されているので、並進や回転に関する連続対称性が破れている。液晶状態では、流動性を持ちつつも何らかの対称性が破れている。回転対称性が破れて系が方向性を持つような液晶状態は、ネマティック状態と呼ばれている。

[3] 幾何学的対称性

例えば、正三角形は 120° 回転すると元に戻ったり、頂点から対辺に下ろした垂線に対して左右対称だったりする性質を持つ。これらの合同操作を幾何学的対称性と呼ぶ。

幾何学的対称性は、それぞれの図形や文様に固有な特徴で、その分類に利用することができる。結晶を構成する原子や分子の規則配列は一種の文様であり、幾何学的対称性に基づいて分類できる。

[4] トポロジー

伸び縮みさせて重ね合わせることのできる図形は同じ形と見なして、図形の分類や性質を調べる幾何学、位相幾何学のこと。例えば、取っ手のあるコーヒーカップとドーナツは伸び縮みさせれば重なるが、「穴」があるので取っ手のない湯呑茶碗とは区別される。また、メビウスの輪は「ねじれ」が入っているので、普通のリングとは異なる。穴やねじれがある場合を、しばしば「トポロジー的に非自明」という。

[5] 非自明、自明

数学的な対象が複数の形態をとり得るとき、その中に非常に単純で直感的に明らかなものが含まれる場合、その形態を自明、その他を非自明と呼ぶ。例えば、 $x+y=0$ を満たす x と y の組み合わせは無数にあるが、 $x=y=0$ は自明で、他は非自明といえる。

[6] 電子相関

電荷を持つ物体の間にはクーロン力が働き、その向きは、互いの電荷の符号が異なる場合は引力に、同じ符号の場合は斥力になる。電気伝導を担う電子同士の間働く斥力相互作用を電子相関と呼ぶ。他の電子が持つ電荷は、背景に並ぶ原子核の正の電荷と打ち消し合うので、電子相関は無視できることも多い。しかし、電子が運動することが許された軌道が狭いなど、他の電子の影響を受けやすい遷移金属の化合物などでは、電子相関が物性に大きな影響を及ぼす。

[7] 遷移金属化合物

原子において、通常は電子のエネルギーが高いほどその軌道は原子核から離れているが、金属元素の中には、原子核に近い軌道のエネルギーの方が高くなるものがあり、遷移金属元素と呼ばれている。鉄や銅など、多くの金属が遷移金属元素であり、その化合物は遷移金属化合物と呼ばれる。金属の物性は、原子内でエネルギーが最も高い電子が担っているが、遷移金属化合物ではその軌道が原子核に近く狭いために電子相関が重要になる。

[8] 高温超伝導

物質の電気抵抗が完全に消失する超伝導現象は通常、絶対零度（0K=約-273℃）近傍でしか起こらないが、それが比較的高温で起こる現象。「高温」の明確な定義はないが、おおよそ 40K（約-233℃）以上で超伝導になると高温超伝導と呼ばれる。

[9] 走査型トンネル顕微鏡／分光法（STM/STS）

電圧を加えた鋭い金属の探針を、試料の表面に極めて近くまで接近させると、探針試料間に量子力学的な電流（トンネル電流）が流れる。トンネル電流は、探針試料間隔に極めて敏感なので、探針の高さを電流が一定になるように調整しながら二次元的に走査し、探針の高さを記録することで、試料表面の凹凸を原子レベルの超高分解能で描き出すことができる。この装置を「走査型トンネル顕微鏡（STM）」と呼ぶ。1981年にスイスの G. ビーニツヒと H. ローラーによって発明された。探針に加える電圧を変化させることによって、特定のエネルギーを持つ電子状態を選択的に取り出して、その分布を調べることもできる。このような測定法を「走査型トンネル分光法（STS）」

と呼ぶ。STM は Scanning Tunneling Microscope または Scanning Tunneling Microscopy、STS は Scanning Tunneling Spectroscopy の略。

[10] マヨラナ準粒子

電子と陽電子のように、素粒子には互いに反対の性質を持つ「反粒子」がある。1937年にイタリアの E. マヨラナは、粒子自身が反粒子である特異な素粒子「マヨラナ粒子」を予言した。素粒子としてのマヨラナ粒子はいまだに確認されていないが、トポロジ的に非自明な超伝導体のようなある種の固体の中では、マヨラナ粒子と全く同じ性質を持つ状態「マヨラナ準粒子」を作り出せることが理論的に示されている。マヨラナ準粒子は、量子計算の基本要素としての応用が期待されているため、その探索や実証研究が盛んに行われている。

[11] 多体問題

互いに影響を及ぼしあう 3 個以上の構成要素から成る系の振る舞いを解析する問題。構成要素が 2 個の系の性質は厳密に解くことができるが、3 個以上になると一般には厳密解がないため、汎用性があり精度が高い近似法の開発が重要になる。

[12] 電子ネマティック状態

電子が液晶を構成する原子や分子のように振る舞い、ネマティック状態（補足説明[2]液晶）になること。

[13] 銅酸化物高温超伝導体

銅と酸素で構成される 2 次元的なシートを基本構造に持つ一連の超伝導体の総称。最初の銅酸化物超伝導体は、1986 年にスイスの J. G. ベドノルツと K. A. ミューラーによって発見された $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ である。超高压下では水素化合物がより高い温度で超伝導を示すが、圧力をかけない状態で最も高い温度（135K：約-138℃）まで超伝導状態を保つ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ も、銅酸化物高温超伝導体の一つである。

[14] 鉄系超伝導体

2008 年に東京工業大学の細野秀雄のグループによって発見された $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と、それに関連した超伝導体の総称。鉄の周りにヒ素、リン、セレンなどが配位したものを単位として、それが 2 次元的に配列したシートを基本構造として持つ。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の超伝導転移温度は 26K（約-247℃）であるが、La をイオン半径の小さな希土類元素に置き換えると 50K（約-223℃）以上にまで超伝導転移温度が上昇する。常圧下で銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い温度で超伝導を示す物質群である。

[15] フーリエ変換

さまざまな成分の波から構成されているパターンから、各成分を抽出する数学的手法。フーリエ変換を行うと、波長が長い成分は原点付近に、波長が短い成分は原点から遠い点に信号を作る。また、信号は波面に垂直な方向に現れる。すなわち、フーリエ変換したパターンに信号が現れる場合、原点と信号間の距離の逆数から波長を、原点から見た信号の方向から波面と垂直な方向を、それぞれ求めることができる。

国際共同研究グループ

理化学研究所 創発物性科学研究センター 創発物性計測研究チーム
研究員 クリストファー・J・バトラー (Christopher J. Butler)
上級研究員 (研究当時) 幸坂祐生 (コウサカ・ユウキ)
(創発物性計測研究チーム客員研究員、京都大学大学院理学研究科教授)
チームリーダー 花栗哲郎 (ハナグリ・テツオ)
名古屋大学大学院 理学研究科 理学専攻 物理科学領域
講師 山川洋一 (ヤマカワ・ヨウイチ)
准教授 大成誠一郎 (オオナリ・セイイチロウ)
教授 紺谷 浩 (コンタニ・ヒロシ)
マンチェスター大学 物理及び天文学科 (英国)
Lecturer モハマド・S・バハラミー (Mohammad S. Bahramy)
総合科学研究機構 中性子科学センター
サイエンスコーディネータ 社本真一 (シャモト・シンイチ)
(台湾國立成功大學理學院 物理學系 (台湾) Visiting Chair Professor)

研究支援

本研究は科学研究費助成事業新学術領域研究「量子液晶の物性科学 (領域代表: 芝内孝禎)」における研究課題「量子液晶の精密計測 (研究代表者: 花栗哲郎)」、「量子液晶の理論構築 (研究代表者: 紺谷浩)」、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 (CREST)「トポロジカル量子計算の基盤技術構築 (研究代表者: 笹川崇男)」による助成を受けて行われました。

発表者

<発表者>

理化学研究所
創発物性科学研究センター 創発物性計測研究チーム
研究員 クリストファー J. バトラー (Christopher J. Butler)
上級研究員 (研究当時) 幸坂祐生 (コウサカ・ユウキ)
(創発物性計測研究チーム客員研究員、京都大学大学院理学研究科教授)
チームリーダー 花栗哲郎 (ハナグリ・テツオ)

名古屋大学大学院
理学研究科 理学専攻 物理科学領域
講師 山川洋一 (ヤマカワ・ヨウイチ)
准教授 大成誠一郎 (オオナリ・セイイチロウ)
教授 紺谷 浩 (コンタニ・ヒロシ)