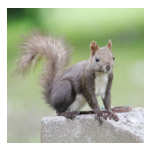


高压と計算を駆使してわがままな電子集団が暮らす家をデザインする



研究室紹介

石渡 晋太郎*

Designing Habitats for Wayward Electrons using High-Pressure and Computation

Key Words: High pressure synthesis, Electron correlation, First-principles calculations, Informatics

はじめに

新種の化石の発掘、新種の生物や新しい天体の発見。これらはいずれも研究者としてこの上ない喜びを味わえる出来事であると同時に、自然界に存在していたものを人類が初めて見いだすという共通点をもっている。一方、新物質開拓はこれらと似て異なる側面をもつ。新物質は、必ずしも自然界にそのままの形で存在しているとは限らず、研究者が知識と経験を駆使して、試行錯誤の末に創り出す対象だからである。この差異は自然に対する人間の認識の違いに過ぎないとも言えるが、新物質開拓に研究者の個性や美学を反映した創造的な側面があることは間違いないだろう。そこには、結晶構造の設計や構成元素の選定といった目的物質のデザインから、単相試料を得るための合成経路の開拓、さらには化学量論比や結晶性の精密制御といった、極めて自由度の高い選択肢の積み重ねからなるプロセスが含まれている。このような探索プロセスを経て新物質に辿り着くというドラマチックな経験は、固体化学者にとって大きな醍醐味だと言える。

ところがである。我々の研究室は、物質に対して結晶固体としての新しさだけでなく、物性研究の対象としての面白さも求めるという、欲張りな研究者で構成されている¹⁾。また、物性物理工学領域に所属する研究室であるため、物理現象に興味をもった学生が多い。従ってほとんどの場合は、新物質を発見したという事実だけで大喜び、とはならない。ま

た残念なことに、苦勞して見つけた新物質が抜群に面白い性質を示す、といった幸運に恵まれることは稀である。我々が注目する量子物質、特に磁性を示す強相関電子系は、しばしば高温超伝導や巨大熱電効果のような新奇な量子物性を示すが、これらの固体中の電子間には強い相互作用が働いており、電子の集団現象である物性を予想することは簡単ではない。しかも電子には電気的な機能を担う電荷に加えて、スピンと呼ばれる磁石の源になる性質が備わっており、これが物性にさらなる奥行きをもたらす。つまり、これらの電子集団は面白い物性を示すポテンシャルを秘めているものの(創発物性; 図1参照)、こちらの思い通りにならない存在なのである。

ではこの強相関電子系と呼ばれる電子集団を人間が操ることは不可能なのかと言うと、そんなこともない。これらの電子集団が暮らす家の対称性や大きさなどをうまく設計できれば、電子の振る舞いを制御することが可能となる。高压合成法は、新しい家を建設するための強力な手法であり、圧力によって設計の自由度が高まるという利点ももつ。本研究室では、特異な量子機能の創出を進めるべく、高压合成と第一原理計算を融合した新物質開拓を進めてきた。高压力は、構造の対称性や次元性、原子間結合などを直接制御できる外場であり、常圧では不安定な相、すなわち準安定相を得る上で重要な熱力学的パラメータである。一方で、高压合成は圧力・温度・雰囲気・化学組成といった多次元パラメータに依存し、条件を誤ると容易に最安定相へと落ち込んでしまう。このため、高压合成による準安定な量子物質の開拓は、熟練の経験と勘、さらには試行錯誤を必要とする非効率なものであった。我々は、これまでの経験と第一原理計算を効果的に組み合わせることでこの非効率性を克服し、準安定量子物質の戦略的な開拓を進めている。以下に最近我々が見出した準



* Shintaro ISHIWATA

1975年3月生まれ
京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 博士後期課程(2003年)
現在、大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 教授 理学博士
TEL: 06-6850-6455
E-mail: ishiwata.shintaro.es@osaka-u.ac.jp

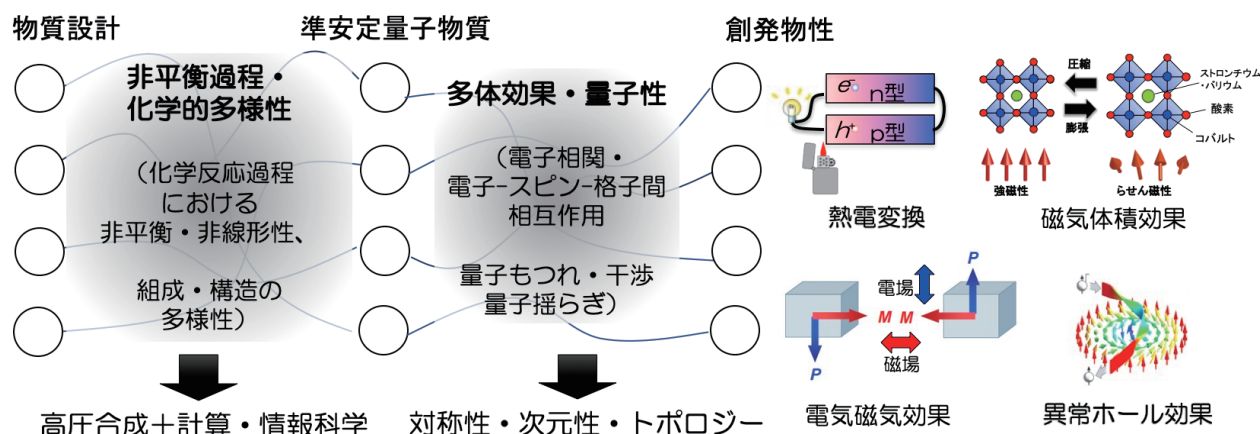


図1 様々な機能(交差相関応答)を示す準安定量子物質の設計と開拓

安定量子物質をいくつか紹介する。

計算支援による新たな異常高原子価鉄酸化物の合成

我々が着目してきた強相関電子系の一つが、異常高原子価状態にある Fe^{4+} イオンを内包するペロブスカイト型鉄酸化物である。赤い色をしたヘマタイトに代表される鉄酸化物は、一般的に反強磁性(あるいはフェリ磁性)体である(図2)。一方、 Fe^{4+} を含む酸化物は、 Fe の3d軌道と酸素の2p軌道が強く混成することで、らせん磁性のような風変わりな磁性を示すことが知られている。図2に示した立方晶ペロブスカイト $SrFeO_3$ は、通常のらせん磁性とはトポロジーの異なる特殊なスピンの配列を示すことが明らかとなり、このスピン配列に起因した巨大異常ホール効果を示すことから注目を集めた²⁾。しかし、 Fe^{4+} を内包する酸化物は一般に準安定相であり、上述したように非効率な高圧合成を必要とするため、体系的な物質開拓が遅れていた。そこで我々は、多彩ならせん磁性を示す立方晶の $SrFeO_3$ を起点として、わずかな構造歪みを導入した類縁系を、DFT計算による構造安定性評価を参照しつつ開拓するこ

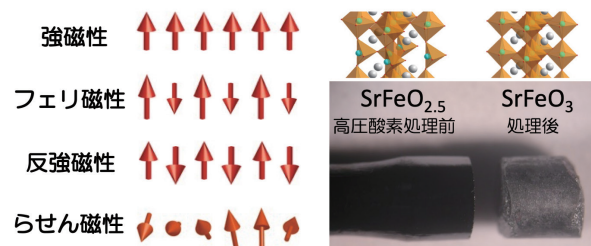


図2 遷移金属酸化物が示す多彩な磁性(左)。酸素欠損ペロブスカイト $SrFeO_{2.5}$ とそれを酸化して得られる $SrFeO_3$ の結晶構造および単結晶写真(右)。

とを試みた。ここで、いきなり出発原料から Fe^{4+} を内包するペロブスカイト相の高圧合成を試みると不純物が多くなること、一方ではじめに安定な Fe^{3+} を内包する酸素欠損型ペロブスカイト相を合成し(図3の(1))、それを強い酸化雰囲気処理すると(図3の(2))目的物質の単相が得られることが、これまでの経験から分かっていた。また、一般にペロブスカイト構造において同じ価数をもつカチオンを秩序化させることは困難であるが、酸素欠損秩序とカチオン配列をカップルさせることで、そのようなカチオン秩序ペロブスカイト相が得られることも、過去の実験や計算から示唆されていた³⁾。そこでこれらの経験則を踏まえ、 Sr^{2+} サイトを層状に秩序配列した Ca^{2+} と Ba^{2+} で置き換えたAサイト秩序型ペロブスカイト相の開拓に着手した。具体的には、 Ca と Ba

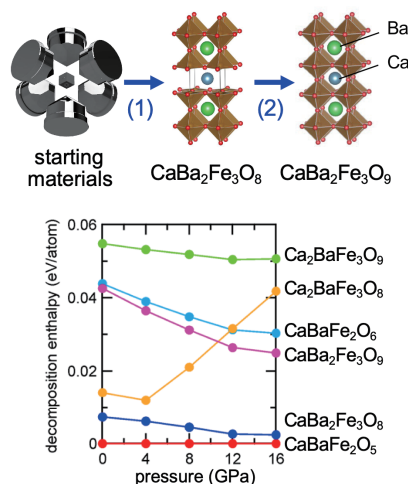


図3 新規Aサイト秩序型ペロブスカイト $(Ca,Ba)FeO_{3-d}$ の多段階合成と圧力下におけるエンタルピー。

の比を1:2, 1:1, 2:1, とした3種類の系に対して、それぞれ酸素欠損相および充填相を考慮した計6種類の構造モデルを構築し、図3に示すように各圧力での生成エンタルピー計算を行った。その結果、酸素欠損を有する2種類のAサイト秩序相 $\text{CaBaFe}_2\text{O}_5$ および $\text{CaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ が高圧下で実現しやすいことが示され、実際にこれらが高圧合成で得られることが確認された。さらに、これらをオゾン酸化することで、同価数の Ca^{2+} , Ba^{2+} が秩序化した珍しいペロブスカイト $\text{CaBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ および $\text{CaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-\delta}$ を得ることに成功した⁴⁾。後者においては、磁化測定および磁性を仮定したDFT計算から、らせん磁性が生じている可能性が示唆された。本研究で紹介したDFT計算による合成経路の可視化は、酸化物全般に適用できるものであり、高圧合成による準安定強相酸化物の開拓を加速することが期待される。

計算を援用した新規白金酸化物群の発見

我々は、このようなDFT計算に基づく準安定相探索の手法を、未開拓であった白金酸化物にも展開した⁵⁾。白金は化学的に極めて安定で酸化物を形成しにくく、その種類は他の遷移金属に比べて著しく限られている。そこで、反応性の高いナトリウム酸化物と酸化剤を白金と混合し、4万気圧、1000~1200℃の高温高圧条件で酸化反応を行った。得られた単結晶に対して放射光X線を用いた構造解析を行ったところ、それがルチル型と呼ばれる構造をもつ層と、酸素が平面四配位した白金が1次元鎖を形成した層からなる新規層状物質 NaPt_3O_6 であること

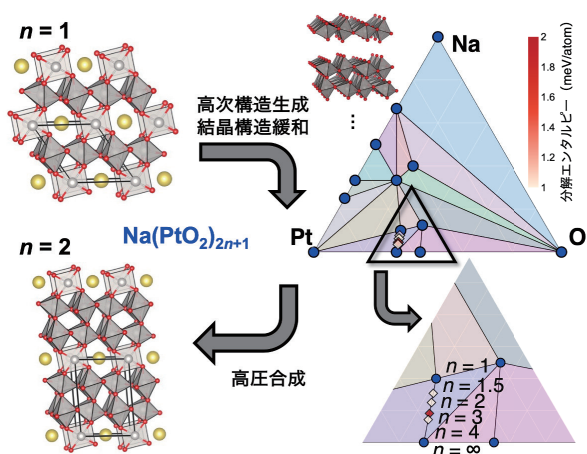


図4 固体化学的知見を活かした第一原理計算による、新規層状白金酸化物群の開発。

が明らかとなった。我々はこのルチル層1層型に加えて、多層型も存在するはずだと考え、DFT計算によってこれらの仮想構造の高圧下での安定性を検討した。その結果、それらが高圧合成で得られる準安定相となりうるということが分かり、実際に2層型の $\text{NaPt}_5\text{O}_{10}$ を得ることに成功した(図4)。これらは一般式 $\text{Na}(\text{PtO}_2)_{2n+1}$ で表される層状ルチル型酸化物群とみなすことができ、よく知られた層状ペロブスカイト型酸化物(Ruddlesden-Popper相)と比肩する新たなホモログス系列となることが期待される。白金酸化物は基本的に非磁性絶縁体であるため、機能性量子物質としてはほとんど注目されてこなかったが、本研究で得られた相は珍しい3価の白金を内包しうる点に特徴があり、特異な伝導性や磁性を示す可能性を秘めている。

おわりに

本稿では、珍しい価数の遷移金属を内包する準安定な酸化物の新規開拓を中心に紹介した。ここでは紹介できなかったが、磁性をもった希土類金属を内包するリン化物やテルル化物の新規開拓も進めており、特異なバンド構造に起因した巨大異常ホール効果や、導電性のある系として珍しい電気機械応答の観測に成功している^{6,7)}。これらは酸化物と比べて構造の自由度が高く、計算による構造予測は簡単ではないが、固体化学的知見を活用した探索空間の制限や、機械学習ポテンシャルを使った計算コストの低減により、近い将来に系統的探索が可能になると期待している。今後は、固体化学が長年培ってきた知見という不易を重んじつつ、計算・データ科学という時代の流行を柔軟に融合させ、物質探索における不易流行を体現していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 石渡研究室HP : <https://qm.mp.es.osaka-u.ac.jp/>
- 2) S. Ishiwata et al., Phys. Rev. B 101, 134406 (2022).
- 3) A. Seko and S. Ishiwata, Phys. Rev. B 101, 134101 (2022).
- 4) M. Onose et al., J. Am. Chem. Soc. 147, 8260 (2025).
- 5) Y. Kobayashi et al., Inorg. Chem. 64, 16711 (2025).

6) A. H. Mayo et al. Phys. Rev. X **12**, 011033 (2022).

7) H. Takahashi et al., Commun. Mater. **5**, 236 (2024).

