

## 極性金属に潜む構造ゆらぎの謎を解明

### —伝導電子が生み出す浅いポテンシャルと新しいダイナミクス—

#### 概要

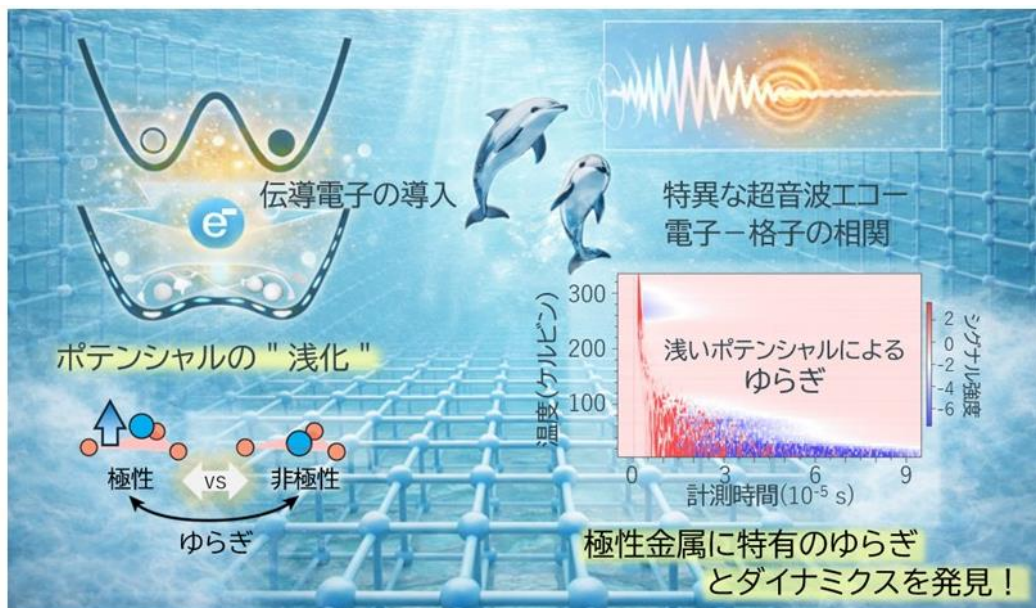
「金属」と「極性（電気的な偏り）」は、物理学において長らく相いれない性質と考えられてきました。金属中を自由に動き回る伝導電子が、物質内部の電気的な偏りを打ち消してしまう（遮蔽効果）ためです。この常識は近年の「極性金属」の発見によって覆されました。しかし、伝導電子が極性構造の安定性や相転移のダイナミクスにどのような影響を及ぼしているのか、その本質的なメカニズムは未解明のままでした。

京都大学大学院工学研究科の村山寛太郎博士課程学生、高津浩准教授、陰山洋教授、東京大学大学院理学系研究科の有田亮太郎教授らを中心とする国際共同研究グループは、金属的な電気伝導性を示すレニウム酸リチウム（ $\text{LiReO}_3$ ）において、極性構造と非極性構造の間で相転移が起こることを実証しました。さらに、転移温度（ $T_s$ ）以下の低温領域においても、構造が静的に固定されるのではなく、構造ゆらぎが持続することを明らかにしました。

本研究では、伝導電子が極性構造と非極性構造のエネルギー差を極めて小さくする「浅いポテンシャル」を形成していることを解明しました。その結果、 $T_s$ 以下でも動的なゆらぎが存在し、広い温度域にわたるヒステリシス現象や、超音波に対する残響的な共鳴吸収といった特異な物性が現れることを示しました。

本成果は、従来は排除すべきノイズと見なされていた「ゆらぎ」を、浅いポテンシャルに由来する本質的な物理現象として再定義するものです。極性と金属伝導の競合を利用した新たな材料設計指針を提示し、環境発電や省エネルギーデバイスへの応用が期待されます。

本成果は、2026年4月3日に国際学術誌「*Science Advances*」のオンライン版に掲載されました。



(作成 高津浩, ChatGPT 5.3)

## 1. 背景

強誘電体に代表される「極性材料」<sup>\*1</sup>は、圧電性や非線形光学効果を示し、センサーや光学素子として現代社会に必要な不可欠な機能材料です。中でも、ニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ ) 型構造をもつ酸化物は、代表的な極性材料として知られています。一方で、電気が流れる金属では事情が異なります。1960年代に P.W.アンダーソンらが提唱したように、伝導電子が電荷の偏り（極性）を遮蔽（スクリーン）するため、構造相転移としての極性は生じにくいと長く考えられてきました。この常識は、2013年に極性金属<sup>\*2</sup>であるオスmium酸リチウム ( $\text{LiOsO}_3$ ) が発見されたことによって覆されました。しかし、金属中で極性構造はどのように安定化するのか、また金属性を担う伝導電子がその安定性や相転移のダイナミクスにどのような役割を果たしているのか、その物理的起源には依然として多くの謎が残されていました。

## 2. 研究手法・成果

京都大学を中心とする国際共同研究グループは、東京大学、北海道大学、物質・材料研究機構 (NIMS)、ブラウンシュヴァイク工科大学、ポルドー大学、リール大学などと共同で、 $\text{LiNbO}_3$  や  $\text{LiOsO}_3$  と同じ結晶構造をもつレニウム酸リチウム ( $\text{LiReO}_3$ ) に着目しました。大型放射光施設 SPring-8 での X 線回折測定、米国国立標準技術研究所での中性子回折測定、さらに第二次高調波発生 (SHG)<sup>\*3</sup> 測定を組み合わせた結果、 $\text{LiReO}_3$  が 170 K (マイナス 103 °C) において明確な極性-非極性構造相転移を起こすこと、すなわち極性金属であることを実験的に明らかにしました (図 1 上)。

次に、伝導電子が極性構造に与える影響を詳細に検証するため、同型構造をもつ代表的な強誘電体 (絶縁体) である  $\text{LiNbO}_3$  との固溶体を合成しました。その結果、 $\text{LiReO}_3$  成分の増加に伴い相転移温度 ( $T_s$ ) が劇的に低下し、1480 K (1207 °C) で転移する  $\text{LiNbO}_3$  に対して、 $\text{LiReO}_3$  では 170 K にまで抑制されることが明らかになりました (図 1 下)。これは、伝導電子の導入が極性構造を大きく不安定化させることを初めて直接的に示した重要な成果です。

特筆すべき発見は、極性金属に特有の「構造ゆらぎ<sup>\*4</sup>」の存在が見いだされたことです。 $\text{LiReO}_3$  では  $T_s$  をまたぐ広い温度領域にわたり、極性構造と非極性構造のゆらぎが持続していることを、超音波測定による弾性率や熱電応答のヒステリシス<sup>\*5</sup> (図 2) に加え、原子の振動の様子を調べるラマン散乱実験からも確認しました。ラマン散乱実験では、通常よりも幅広い信号が確認され、これは構造がひとつの安定な状態に固定されず、時間的・空間的に揺らいでいることを示しています。比熱や X 線回折のような時間スケールの長い観測手法には明確に観測されないことから、これは高速な動的ゆらぎの存在を示しています。また、ヒステリシスが現れる温度領域が観測手法によって異なることは、時間・空間スケールの異なるゆらぎが共存していることを示唆します。通常の構造相転移では低温でゆらぎは減衰しますが、 $\text{LiReO}_3$  では低温まで構造ゆらぎが持続するという新奇な現象が確認されました。

このメカニズムを解明するため、自己無撞着<sup>じこもどうちやく</sup>フォノン理論<sup>\*6</sup>に基づく第一原理計算を行いました。その結果、 $\text{LiReO}_3$  では伝導電子の影響により、極性状態と非極性状態のエネルギー差が極めて小さい「浅いポテンシャル」が形成されていることが明らかになりました (図 3)。この浅いエネルギー地形により、低温でも両構造が動的にゆらぎ続ける状態が実現されていると考えられます。

実際、この構造ゆらぎは超音波測定において低温での残響的なエコーシグナルとして観測されました (図 4)。通常、構造相転移後の低温では原子振動が収まり音波吸収は減少しますが、 $\text{LiReO}_3$  ではむしろ低温度側で音波との共鳴・吸収が観測されました。これは結晶格子が低温でも動的に揺らいでいることを示す決定的な証拠であり、極性金属に内在する新たなダイナミクスを明らかにする成果です。

## キーポイント

- ◇ **半世紀にわたる問いへの挑戦：** アンダーソンが提起した「金属における極性構造相転移」の問題に対し、伝導電子が極性構造の安定性を左右することを実験・計算の両面から解明。
- ◇ **浅いポテンシャルという設計原理：** 伝導電子が極性状態と非極性状態のエネルギー差を極めて小さくする「浅いポテンシャル」を形成し、その結果として低温まで構造ゆらぎが持続する特異な状態を実現していることを発見。
- ◇ **新規ダイナミクスの観測：** 従来の極性金属では見過ごされてきた、超音波の残響エコーを含む多様な時間・空間スケールの動的挙動を捉え、極性金属に内在する電子と格子の強い結合を示唆。

### 3. 波及効果、今後の予定

本研究で見いだされた「転移温度以下でも持続する構造ゆらぎ」は、従来の相転移現象の理解を拡張する重要な知見です。不純物や欠陥に由来するランダムな乱れとは異なり、本研究で示されたゆらぎは、物質が本質的にもつ「動的自由度」に起因する現象です。このような系では、熱・光・音波などの外部刺激に対して非線形かつ選択的な応答が期待されます。すなわち、ゆらぎを「排除すべきノイズ」ではなく、「機能を生み出す源泉」として捉え直すことで、材料設計に新しい視点をもたらす可能性があります。今後は、この動的自由度としてのゆらぎを活用し、超音波応答を利用した機能開拓や、環境適応型エネルギー変換材料、低エネルギー動作型エナジーハーベスティングデバイスへの展開が期待されます。

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 CREST「浅ポテンシャルに基づく極性材料設計と機能開拓」の一環として実施されました。京都大学で合成された高品質  $\text{LiReO}_3$  試料を用いて、北海道大学大学院理学研究院・柳澤達也教授らは超音波測定を行い、格子のソフト化および動的ゆらぎの存在を決定づけました。また、JST 先端国際共同研究推進事業（ASPIRE）「次世代複合アニオン科学：反応・構造制御と新機能」および Kyoto-Bordeaux-Nantes「無機エネルギー材料」オンサイトラボの国際連携の成果のひとつです。リール大学のオリヴィエ・メントレ教授らによる第二次高調波発生（SHG）測定により、低温での極性構造が直接確認されました。また、構造解析は、ボルドー大学のセドリック・タッセル教授（元京都大学准教授）と、同大学に留学した村山寛太郎氏との共同で行われました。

本成果は、極性金属に内在する極性構造と非極性構造の動的共存を明確に示したものであり、これまで十分に認識されてこなかった極性金属の新たな一面を提示するものです。物質科学の進化に寄与すると共に、ゆらぎの導入・制御による新しい機能性材料の創製へとつながる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、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 CREST「浅ポテンシャルに基づく極性材料設計と機能開拓」（JPMJCR2543）、JST 先端国際共同研究推進事業（ASPIRE）「次世代複合アニオン科学：反応・構造制御と新機能」（JPMJAP2408）、日本学術振興会 先端研究拠点事業「エネルギー変換を目指した複合アニオン国際研究拠点」（JPJSCCA20200004）、科学研究費補助金（JP16H06439, JP21H05561, JP22H04914）、学術変革領域研究 A「超セラミックス」（JP22H05143）、「アシンメトリ量子」（JP23H04868）、日本学術振興会特別研究員（JP23KJ1395, JP22KJ1028）、日本板硝子材料工学助成会の支援を受けて行われました。また、放射光 X 線回折の実験は、SPring-8 BL02B2（2019B1744, 2023A1637）で行いました。

## <用語解説>

### \*1. 極性材料 (Polar Materials)

分子や結晶構造の中で、電荷の偏り（プラスとマイナスの重心のずれ）をもつ化合物や材料を指します。広い意味では、磁石のN極とS極のように「向き」をもつ性質も極性と呼ばれます。このような「向き」があることで、電気や磁気に特有の応答が生じ、センサーやモーター、メモリーなどの機能性材料として利用されています。

### \*2. 極性金属 (Polar Metal)

一般に金属では、自由電子（伝導電子）の遮蔽効果により電荷の偏り（極性）が打ち消されるため、極性構造は安定化しにくいと考えられてきました。これに対し、電気伝導性（金属性）を保ちながら、結晶構造の対称性の破れに由来する極性をあわせもつ物質群は極性金属（ポラー金属）と呼ばれています。2013年には、 $\text{LiNbO}_3$ 型の結晶構造をもつ $\text{LiOsO}_3$ が金属性を維持したまま強誘電体の相転移に相当する構造相転移（極性-非極性構造相転移）を示すことが報告され、極性と金属性の共存を示す代表例として大きな注目を集めました。

### \*3. 第二次高調波発生 (Second harmonic generation, SHG)

物質に光を照射した際、その物質の対称性が破れている（極性がある）場合のみ、入射した光の2倍の周波数の光が出てくる現象。極性構造の有無を高感度で検出する手法として用いられます。

### \*4. 構造ゆらぎ (Structural Fluctuation)

結晶内の原子が定まった位置に静止しているのではなく、時間的または空間的に揺れ動いている状態。さらに本研究で示されたように、極性構造と非極性構造といった異なる結晶構造が、ある時間スケールや空間領域において動的に共存・揺動している状態も含まれます。通常、このようなゆらぎは相転移温度付近の高温領域で観測されますが、本研究で取り上げた $\text{LiReO}_3$ では転移温度以下の低温でも持続する点が特徴です。

### \*5. ヒステリシス (Hysteresis)

外から加えた刺激に対する応答が、過去の状態に依存して変化する現象（履歴現象）を指します。例えば、温度や電場を上げたときと下げたときで性質の変化の仕方が一致しない場合や、刺激を取り除いてもすぐには元の状態に戻らない性質のことをいいます。

### \*6. 自己無撞着フォノン理論 (Self-consistent Phonon Theory)

温度による原子の振動（フォノン）の効果を取り入れて、物質の安定構造やエネルギー状態を計算する高度な第一原理計算手法。従来の計算手法よりも、有限温度での振る舞いを正確に予測できます。

## <研究者のコメント>

$\text{LiReO}_3$ は約40年前に合成が報告された物質ですが、実際には欠損を含む系であり、その構造や電子状態はほとんど理解されていませんでした。本研究では、実験と理論を組み合わせることで、極性金属において伝導電子が形成する「浅いポテンシャル」が構造ゆらぎの起源であることを明らかにしました。本発見が、伝導電子と格子の競合によって生じる動的ゆらぎを設計原理として活用する新たな材料設計へとつながることを期待しています。

<論文タイトルと著者>

タイトル： Lattice softening and diffusive dynamics in the polar metal  $\text{LiReO}_3$  (極性金属  $\text{LiReO}_3$  における格子ソフトニングと散漫的ダイナミクス)

著者： Kantaro Murayama, Ryota Masuki, Cédric Tassel, Hideaki Sakai, Tatsuya Yanagisawa, Keito Yoshida, Hiroshi Oike, Suguru Yoshida, Xiangyu Gu, Kohdai Ishida, Morito Namba, Ksenia Denisova, Valérie Dupray, Simon Clevers, Olivier Mentré, Takuya Nomoto, Terumasa Tadano, Craig M. Brown, Peter Lemmens, Ryotaro Arita,\* Hiroshi Takatsu,\* and Hiroshi Kageyama\*

掲載誌： *Science Advances* DOI：10.1126/sciadv.adt3886

<参考図表>

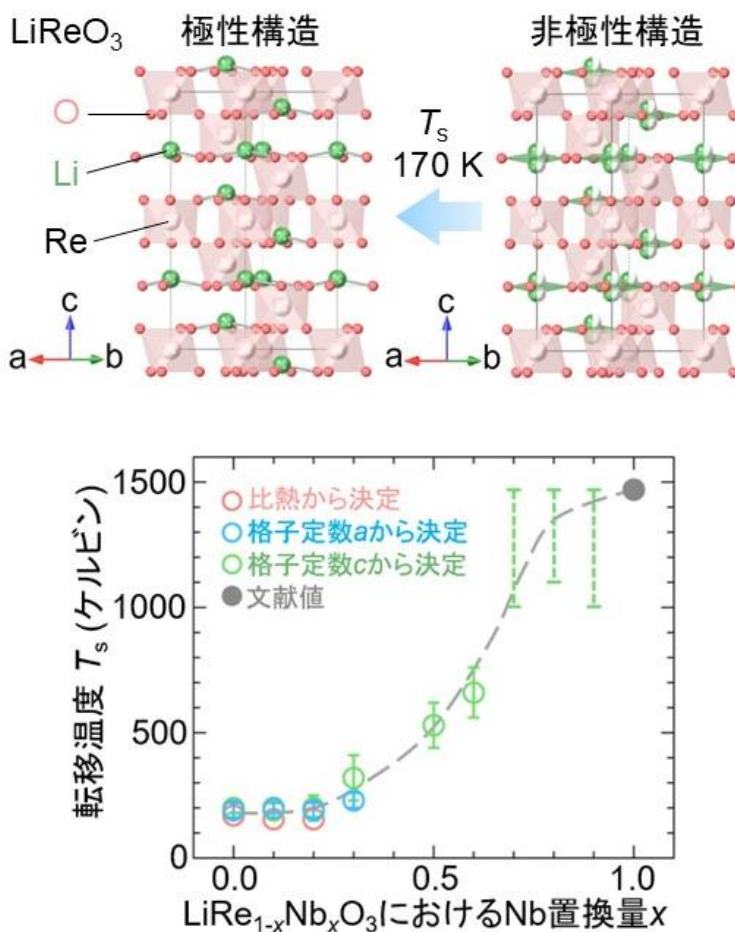
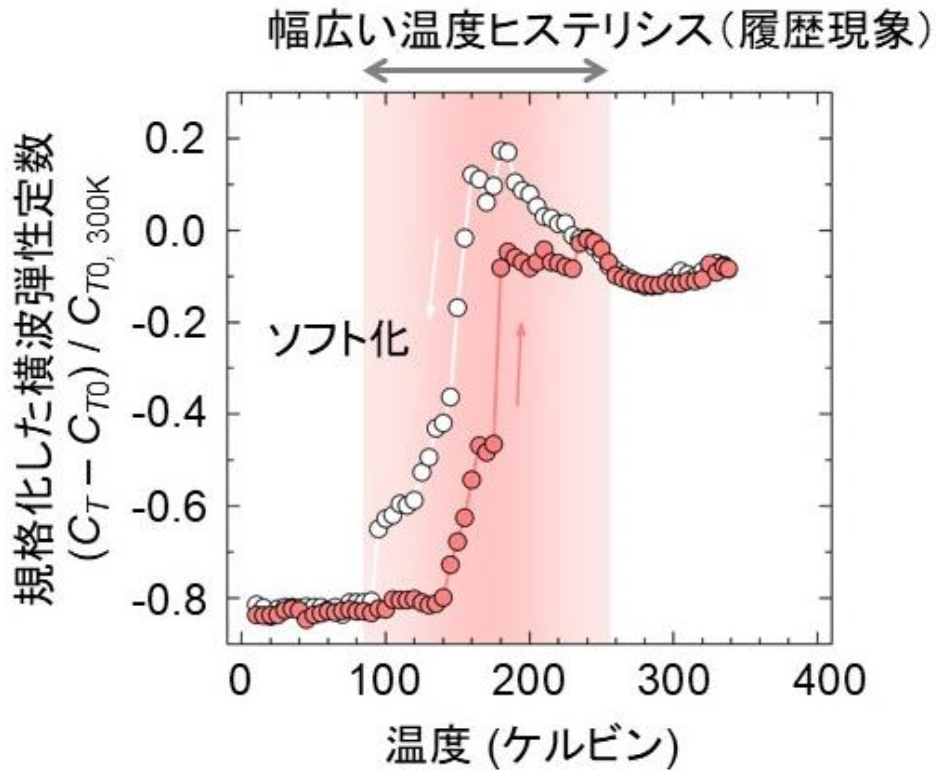
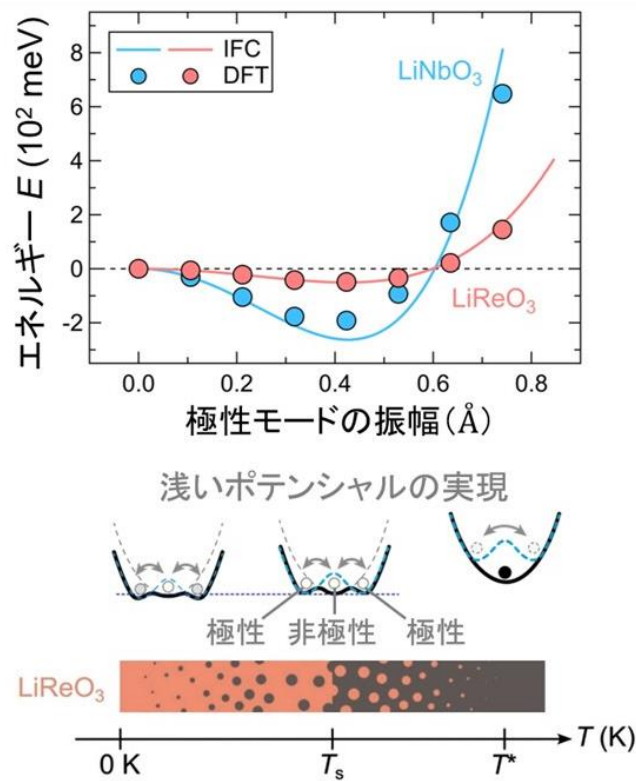


図 1:  $\text{LiReO}_3$  の極性-非極性相転移と  $\text{LiRe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  の固溶相図：  $\text{LiReO}_3$  は  $T_s = 170 \text{ K}$  において金属性を維持したまま非極性構造から極性構造へ転移します。  $T_s$  以下では明瞭な SHG ピークが観測されることから極性構造の実現が明らかになりました。 Nb の置換量が増えると相転移温度  $T_s$  は増加し、絶縁性の  $\text{LiNbO}_3$  では 1480 K で転移します。一方、 $\text{LiNbO}_3$  への Re (レニウム) 導入、すなわち伝導電子の導入により、 $T_s$  が劇的に減少することが明らかになりました。 Re リッチ領域では金属的な電気伝導性を示す一方、Nb リッチ領域では絶縁体的挙動を示します。  $x = 0.6 \sim 0.75$  付近で金属-絶縁体クロスオーバー (金属から絶縁体への転移) が示唆されます。



**図 2: LiReO<sub>3</sub>における広範なヒステリシスと弾性ソフト化**：超音波測定による横波弾性定数の温度依存性には、 $T_s$ 以下で顕著な格子のソフト化が観測され、低温において異常に「軟らかい」状態が持続していることが明らかになりました。また、 $T_s = 170$  Kをまたぐ広い温度範囲にヒステリシス（履歴現象／昇温過程と降温過程で応答が一致しない現象）が観測され、低温においても動的な構造ゆらぎが継続していることが示唆されます。ヒステリシスは熱電特性、ラマン散乱、電気抵抗率など他の物性にも観測されましたが、興味深いのは、ヒステリシス温度幅がプローブによって異なる点です。これは、異なる時間・空間スケールにわたるダイナミクスが存在することを示しています。



**図 3: 第一原理計算によるポテンシャルエネルギー地形と相転移・構造ゆらぎの模式図:** (上) 第一原理計算 (DFT) および原子間力定数 (IFC) に基づく解析により、金属的な LiReO<sub>3</sub> では伝導電子の遮蔽効果に由来する浅いポテンシャルエネルギーが形成され、極性構造と非極性構造のエネルギー差が極めて小さくなることが明らかになりました。(下) 浅いポテンシャルと相転移の関係を示した概念図です。高温側では非極性構造 (黒実線) が相対的に安定ですが、温度の低下に伴い Li (リチウム) 変位に起因する極性構造が安定化し、両構造のエネルギー差は縮小します。この浅いポテンシャルにより構造ゆらぎが発達し、SHG やラマン散乱など速い時間・狭い空間スケールのプローブでは極性構造と非極性構造の間の動的なゆらぎが顕著に観測されます。一方、比熱測定や X 線回折など遅い時間・広い空間スケールのプローブでは  $T_s$  において極性構造への相転移として捉えられます。

相転移以下にも続くゆらぎを発見！  
残響的な超音波の吸収・共鳴現象

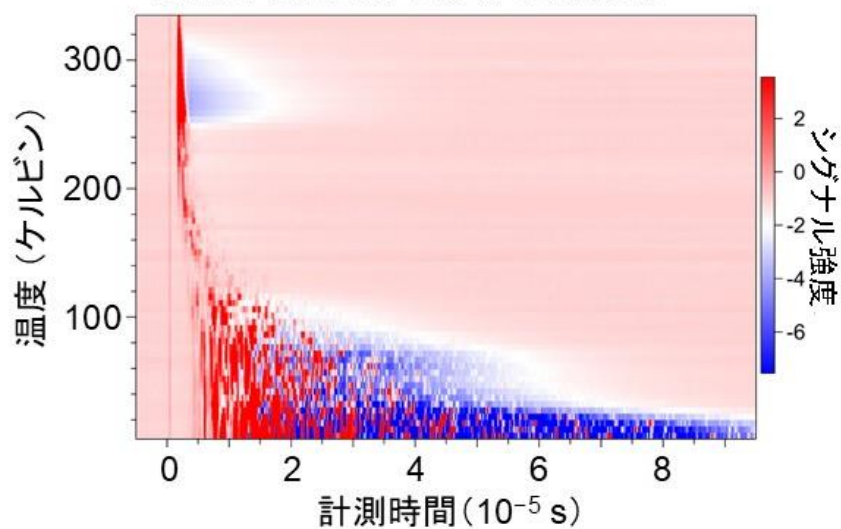


図 4: LiReO<sub>3</sub> の超音波エコー測定結果：17 MHz（メガは 10 万）の横波超音波パルスを入力し 10 K（マイナス 263°C）から 335 K（62°C）の温度領域で測定した LiReO<sub>3</sub> の超音波エコープロファイルの低温領域において 10<sup>-5</sup> s の遅延を伴い、10<sup>-4</sup> s の時間領域まで拡がる残響的な共鳴・吸収信号が観測されました。この残響は相転移温度（ $T_s = 170$  K）以下で顕著となり、極性構造と非極性構造の動的ゆらぎに関連した特異な音響応答を反映していると考えられます。