

# 急冷による熱平衡状態の背後に隠された準安定電子状態の生成

大池 広志 (東京大学大学院工学研究科 oike@ap.t.u-tokyo.ac.jp)

賀川 史敬 (東京大学大学院工学研究科 kagawa@ap.t.u-tokyo.ac.jp)

物質の状態制御は物性物理学の重要な課題である。熱力学は状態制御の基盤となる考え方であり、その原則に従うと、物質は最も低い自由エネルギーの状態をとることが予測される。したがって、自由エネルギー最小の状態(最安定状態)が、圧力・温度・化学組成などの熱力学パラメータとともに変化することを利用すると、物質の状態を制御することができる。実際に、気液相転移、結晶構造の相転移、固体中の電子状態の相転移など様々な相転移現象が、熱力学パラメータの制御によって実現されている。

しかし、平衡熱力学の原則から予測される最安定状態以外においても、実質上安定な状態は現れうる。それは、熱力学パラメータを操作した後に物質が最安定状態へと向かうタイムスケールが、観測者のタイムスケールよりも十分に遅い場合である。このような状態は**準安定状態**とよばれており、ガラスや硬い鉄鋼がその代表例である。準安定状態の存在は、物質の安定な状態が、自由エネルギー最小の状態だけではないことを意味している。

準安定状態を生成するために特に冶金の分野において経験的に用いられてきた手法として、急冷による**1次相転移の動的回避**がある。冷却過程で熱力学的な相転移温度を通過すると、最安定状態が高温相から低温相に変化し、高温相の母体の中に低温相が現れ始める。相転移が進行するタイムスケールは非単調に温度依存しており、急冷によって相転移の進行が速い温度域を十分に短い時間で通過すると、相転移の進行が観測できないほど遅い温度域に到達できることがある。この場合、冷却速度のしきい

値(臨界冷却速度)を超えた急冷によって相転移は動的回避されており、低温においても高温相が準安定状態として維持される。

固体中の電子物性の研究分野では、電子系是最安定状態になることが前提とされていることが多いように思われる。その背景には、熱力学パラメータを変化させて物性測定を行うようなタイムスケールでは、電子系は熱平衡化されるだろうという考えがあると推測する。実際に、金属-絶縁体転移・超伝導転移・強磁性転移など、様々な電子系の相転移現象が最安定状態の変化として記述されている。しかし、ガラスの生成においては最大で $10^{13}$  K/secにも及び冷却速度が適用されているのに対し、電子系においては $10^{-1}$  K/sec以下の実験がほとんどであった。したがって、多くの物質において準安定電子状態の存在が見過されている可能性がある。我々は急冷法を開発し、複数の物質系における電子系の相転移において最大で $10^8$  K/secに及び冷却速度で実験を行い、準安定電子状態の生成に成功した。これらの研究は、従来の電子状態制御の前提となっていた熱力学の枠組みを超えた、新たな電子状態の制御法につながるものと考えている。

近年、急冷下における準安定電子状態の発見例が蓄積されつつある一方で、急冷実験が行われた電子系は依然としてごく一部の物質に留まる。また、その実験条件においても $10$  K/secを超える冷却速度が適用されることは稀である。このように、物質の自由度と冷却速度の範囲の両方の点において、電子系の準安定状態には未踏の領域が広がっており、今後の研究の展開が期待される。

## 用語解説

### 準安定状態:

最安定状態ではないが安定に存在する状態。ただし、ある「物質」を準安定状態とみなすかどうかは、「物質」がもつどの自由度に着目するかに依存する。例えば、キャリアドープされたダイヤモンドを考えた場合、超伝導は電子自由度の最安定状態とみなされるが、格子自由度に着目するとダイヤモンド構造は準安定状態である。

### 1次相転移の動的回避:

1次相転移が進行する時間スケールよりも十分に速く熱力学パラメータを掃引することで、相転移が起こっていない状況を作り出すこと。熱力学的な1次相転移温度以下では、高温相よりも低温相の自由エネルギーが低くなり、低温相への相転移が進行する。しかし温度を十分に速く掃引すると、1次相転移が動的回避され、相転移が進行する前に低温に到達することができる。低温において相転移の進行が十分に遅ければ、その状態は準安定状態になる。下図のカラーバーは、冷却速度に依存して、冷却後の状態が最安定状態(緑)から準安定状態(赤)へと変化する様子を示している。

