

低次元性からの超伝導物質の探求 ——榎研究室～化学科——



榎 敏明 教授

「榎教授は超伝導を研究しておられる」というと、驚かれるかもしれない。超伝導をやるのは物理方面の仕事と思っている方もいるだろう。化学科といえば、白衣に薬品というイメージが強いからかもしれない。実際には、超伝導現象は化学者と物理学者の協力によって解き明かされてきた。特に先生の研究、有機物での超伝導や金属水素の研究は、化学の分野で積極的に研究されているテーマである。

先生の研究されているテーマは、大きく分けて二つある。一つはグラファイト中の金属水素の電気的・磁気的研究。もう一つは金属的有機

物、有機物超伝導体の研究である。どちらも、物質の電子的な性質に関わっており、今さかんに研究されている高温超伝導とも関係している分野である。超伝導への転移点は今世紀の初めは1度上昇するのに2年ぐらいかかっていた。近年、新しい物質の研究により、この転移点の上昇は飛躍的に伸びている(図1)。現在では、絶対温度にして120Kほどの超伝導体も開発されており、常温での超伝導体の発見も夢でなくなっている。こういった中で、さらに高い温度の超伝導体を発見してやろうというのが先生の研究の目標の一つである。

水素がつくる超伝導体

水素は、単体の気体として存在するときは非常に燃えやすい性質を持つ。また一方では、水分子として水中に存在する、我々の生活に欠かせないものである。その水素が電気を通すということが、いったい考えられるだろうか。我々が普段見ている水素ではそんなことはありそうにない。しかし、この水素に電気を通るようにしてしまおう、というのが先生の研究である。

水素に電気を通すというのはどういうことかというと、結晶に含まれる水素の構造を工夫して、自由電子を持つようにし、そして電気が通るようにすることである。それであるから必ずしも水素を単体の金属にして電気を通そうというのではない。

このような化合物でつくられる導体は合成金属と呼ばれる。

この金属水素をつくるには、グラファイトの層状構造が利用される。グラファイトはその層と層の間にカリウムやリチウムといったアルカリ金属を取り込んで電荷移動錯体を形成する。

電荷移動錯体というのは、電子を引きつける力が大きく異なる二つの物質が結合したため、電子の存在場所が、大きく片寄ってしまった物質のことをいう。この電荷移動錯体では、その電子のうちの100%が移動しているのではなく、全体でみると、電荷は+0.59と-0.59というように小数の半端な数字になっている。これは、100個の原子の対を見ると、そ

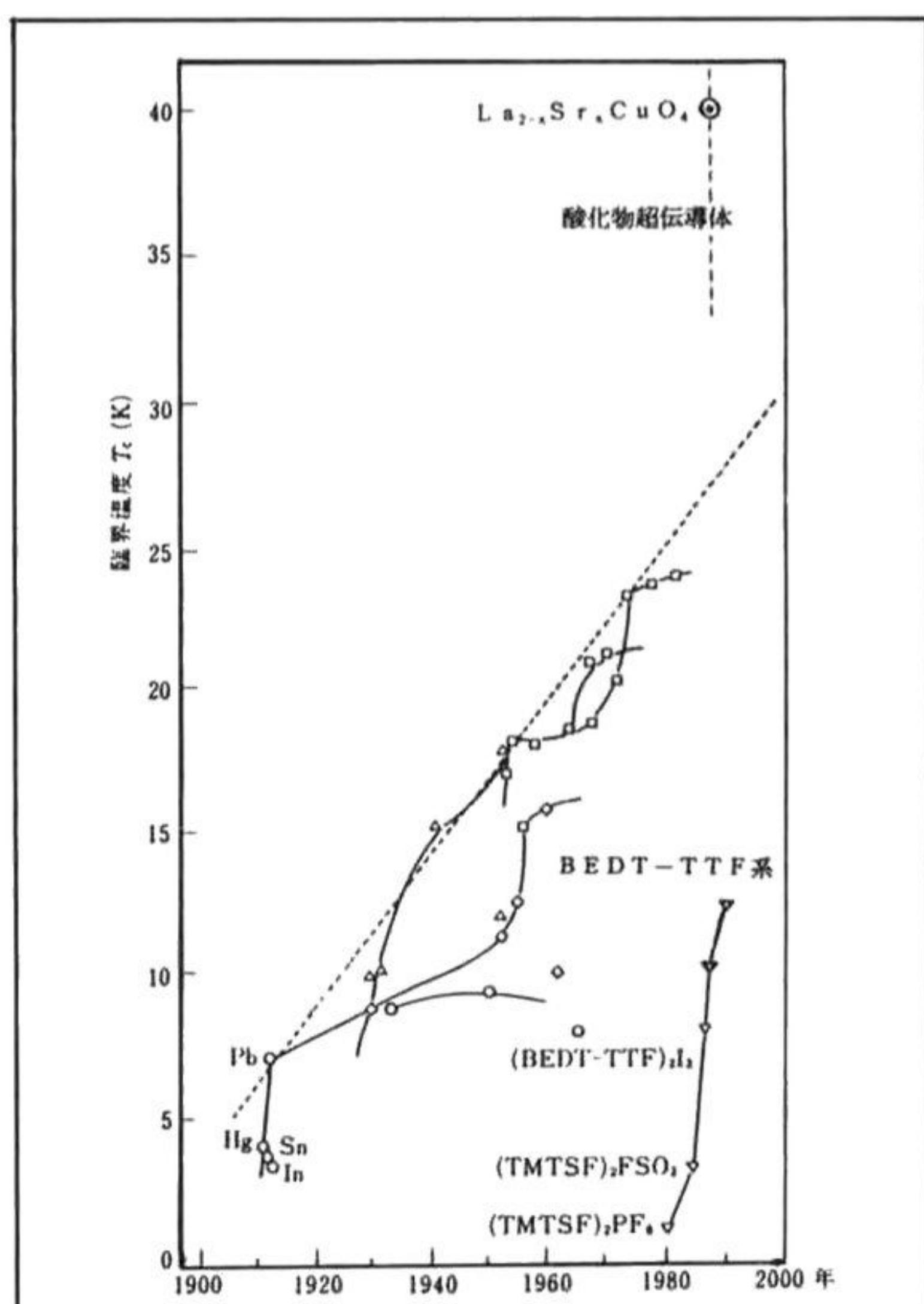


図1 超伝導転位点の変遷

のうちの59個が電荷移動しているような状態である。こうなっているときは、余分な電子や、電子の抜けさった穴が電気を流すもととなり、もともとの物質にはみられないような伝導性を見せるようになる。

こうして、グラファイトにカリウム等を混ぜると、電荷移動錯体をつくり、電気を流すようになる。このようなカリウムーグラファイト化合物に水素を吸着させると、その水素が金属性を持ち稠密に並ぶ。これが金属水素になるのである。この水素は図のような構造をしておりきれいなサンドイッチ状態になる。このときの分子式は水素の吸着量によって決まるのだが、最も詰め込んだときはカリウム1分子当たり0.8分子ぐらいまで水素を取り込める。(図2)

こうして取り込んだ水素は、周りのカリウムから電子を奪い、 H^- となっている。こうなると、水素は普段の倍の電子を持っているために、その電子軌道が広がって隣り合う水素の電子が重なり合い、金属性を持つようになるのである。



有機物から成る金属 — 金属の低次元性

現在、天然に存在している元素92種類のうち、48種類までが超伝導体になることが発見されている。つまり、現在ある単体原子の転移点も48個あることになる。先生の研究ではこの転移点をたくさん見つけ、少しでも高い温度を探している。原子では48個しかないのだから、それより多くの物を見つけるには化合物の研究が必要になってくる。そこで、先生は有機物を使った有機物超伝導体の研究をされているのである。

有機物というと、ビニルやプラスチックを想像してしまい、超伝導に考えが結びつかないかも知れない。しかし、ベンゼン環などを思い出し

こうした、炭素・カリウム・水素のサンドイッチ状の物質をつくり、その物性を見ていくわけだが、実際に研究に関わっていないものから見ると、このような形の決まった物質の物性を調べるのは楽であるように思われる。しかし、実際はそうはいえないようである。そのことについて先生に伺ってみた。

「こういった物の物性を調べるときには、いろいろな側面から調べなければいけないんです。電気抵抗を計ってもそれだけではその物質が分かったことにはならない。いろいろ

な側面でとらえて、そこからいろいろな計算をしながら物質に迫っています。そして、最終的にはその物質の電子構造が分かると、その物質が分かったことになるんです。」

物質の電子構造を見るには運動量空間が用いられる。これは運動量を軸に取り、そこにその状態の電子をのせて考えたもので、その分布を調べることでその物質がどのような性質を持つか分かるそうである。

この運動量空間で金属水素を調べて、金属水素の構造の研究がすすめられている。

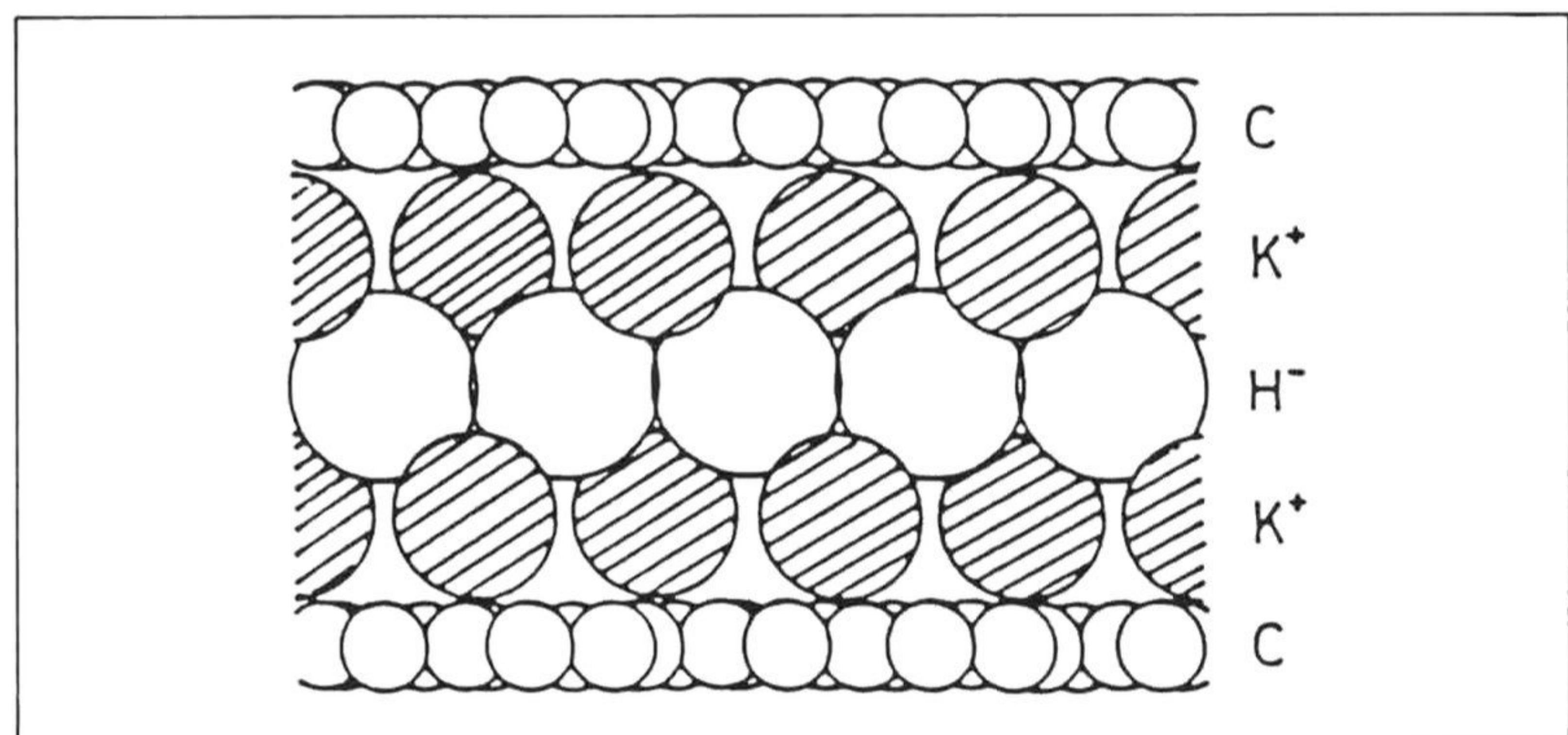


図2 グラファイト層間の水素の構造

ていただければわかるように、有機物には、複雑な電子構造をもっている物が多くある。そして、構造的には、このベンゼン環がたくさんくっつきあったような形をしているグラファイトが電気を通す性質をもっているのと同じように、数多くの有機物が電気を通すことができる。これは有機物のもつ電子の雲が重なりあっているためで、電子の雲の重なりを通して、電子を交換することができ、そこに電位差をつくって、電子を一方向に動かし電流を流すのである。このような化合物もまた合成金属である。

このとき特徴的なのは、有機物が

流す電流には強く流れる向きと、あまり流れない向きがあることだ。これは、物質が結合し合うとき、その電子雲がある特定の方向にだけ大きく広がるために生まれる性質で、電子雲の広がりの方向に原子が連なる場合には良く電気を通し、そうでない方向には電気を通しにくくなっている。そのため、有機物を使う超伝導体は、3次元全ての方向に電気を通すわけではないので低次元超伝導体などとも呼ばれている。

このような低次元性は、有機物が超伝導体になるときの大きな特徴になっており、その低次元での電子の動きは研究を進める上で非常に気に

なってくる。しかし、全くの一次元では超伝導状態にならないこともわかっている。物質を常伝導から超伝導にするとときには、当然温度を下げていくわけだが、普通の金属では、冷やすとともにだんだんと抵抗が減少していき、そして、あるところまでくると急にストンと抵抗が0になる。ところが、一次元の合成金属ではある温度になるとそれまで減少していた抵抗が急にぐんと増え電気を通しにくくなってしまう（図3）。これは、一次元の金属が不安定なた

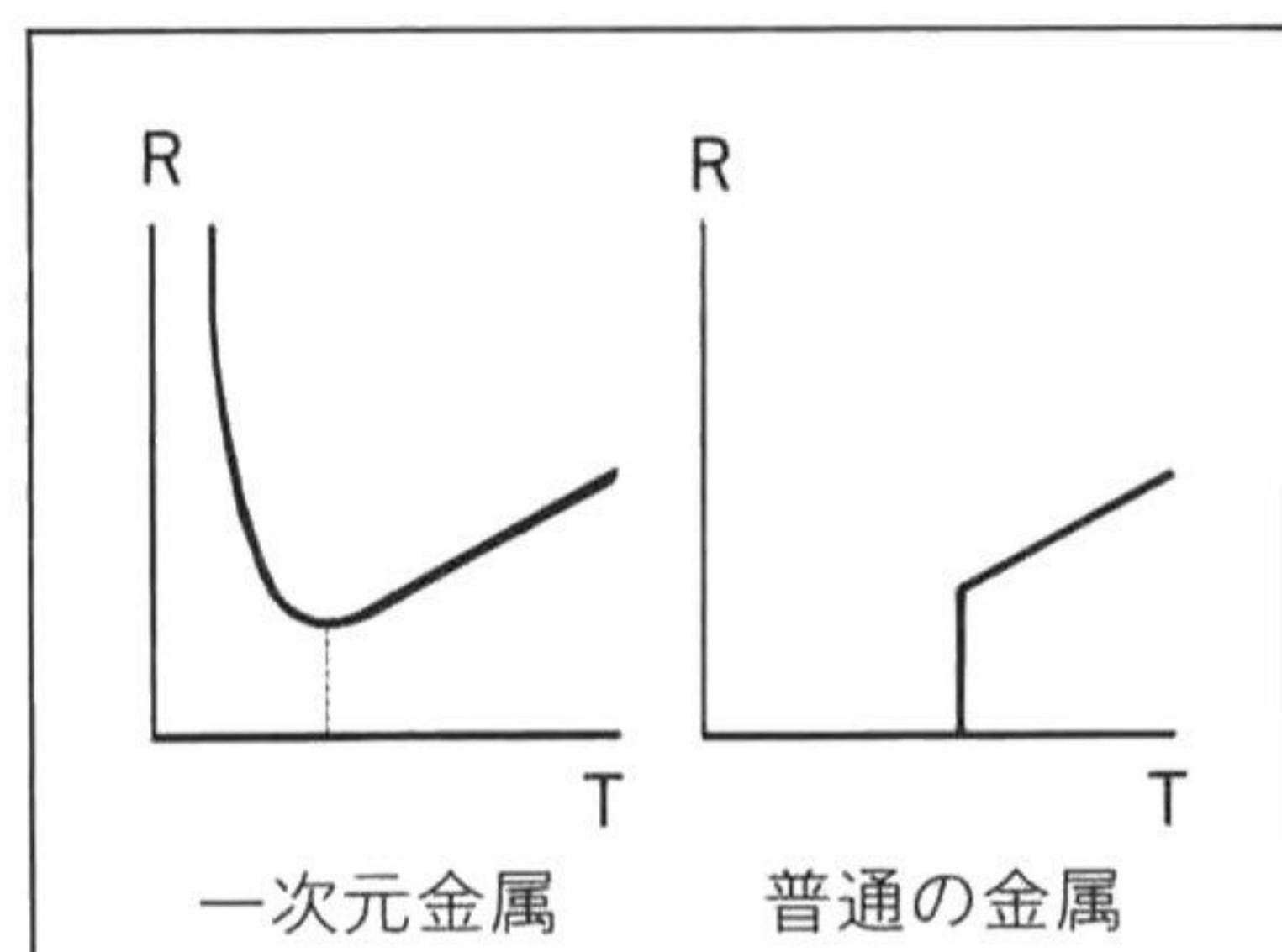


図3 普通の金属と一次元金属の温度と抵抗値の関係

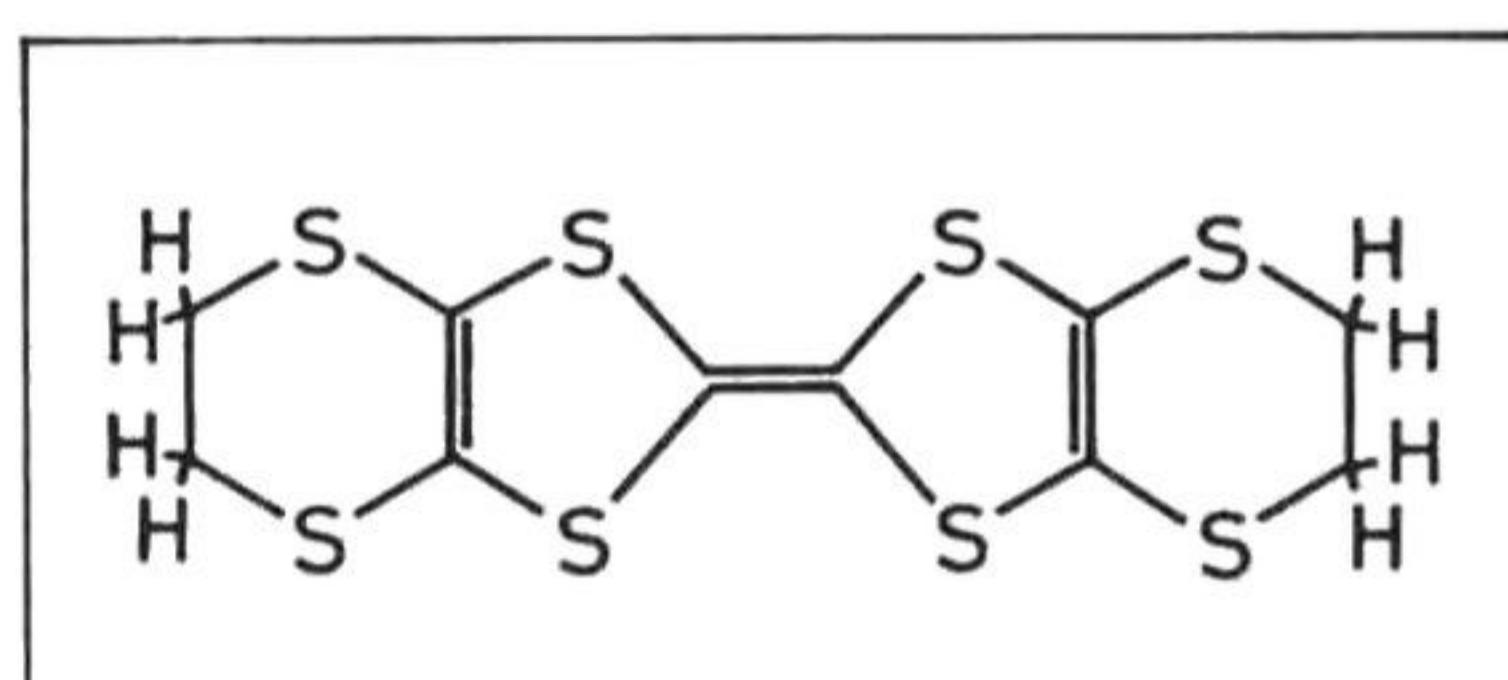


図4 BEDT-TTFの構造式

め、金属から半導体へと相転移してしまうために起こる現象で、このため一次元の金属では超伝導体をつくることが不可能であることがわかった。こうして一次元より大きい次元の低次元合成金属をつくる方向へと研究がかわっていったのである。

そして現在では、それとともに、より高い温度で超伝導体になる物質が研究されている。この研究で先生が力をいれておられるのが、BEDT-TTFと呼ばれる物質である。これは電荷移動錯体の構成単位となる有機物で、これを用いた電荷移動錯体の中には17個ほどの超伝導体が見つかっている。（図4）

BEDT-TTFは導体の次元としては2か、それよりやや少ない次元をもっている。この状態がどういう状態か少しイメージしにくいかも

知れない。この2に満たない次元というのは、簡単にいうと、縦にしつかりつながった縦糸が、横にも弱くつながった感じで、すなわち、縦糸が太く横糸が細い網のような構造である。これはあくまでも電気的なつながりの話であるが、この縦糸方向にはよく電気を通し、横糸方向にも少し電気を通すような状態だと思っていただければよい。どういうことかというと、BEDT-TTFの電気を通しやすい方向に輪切りにした面を取り出してみると、その縦方向には電子雲の重なりが大きく、横方向に伸びる電子雲は重なりが大きな状態である（図5）。そして、このように輪切りにした面の、垂直方向にはまったく電気を通さない。これがつまり1次元以上、2次元以下の導体ということである。

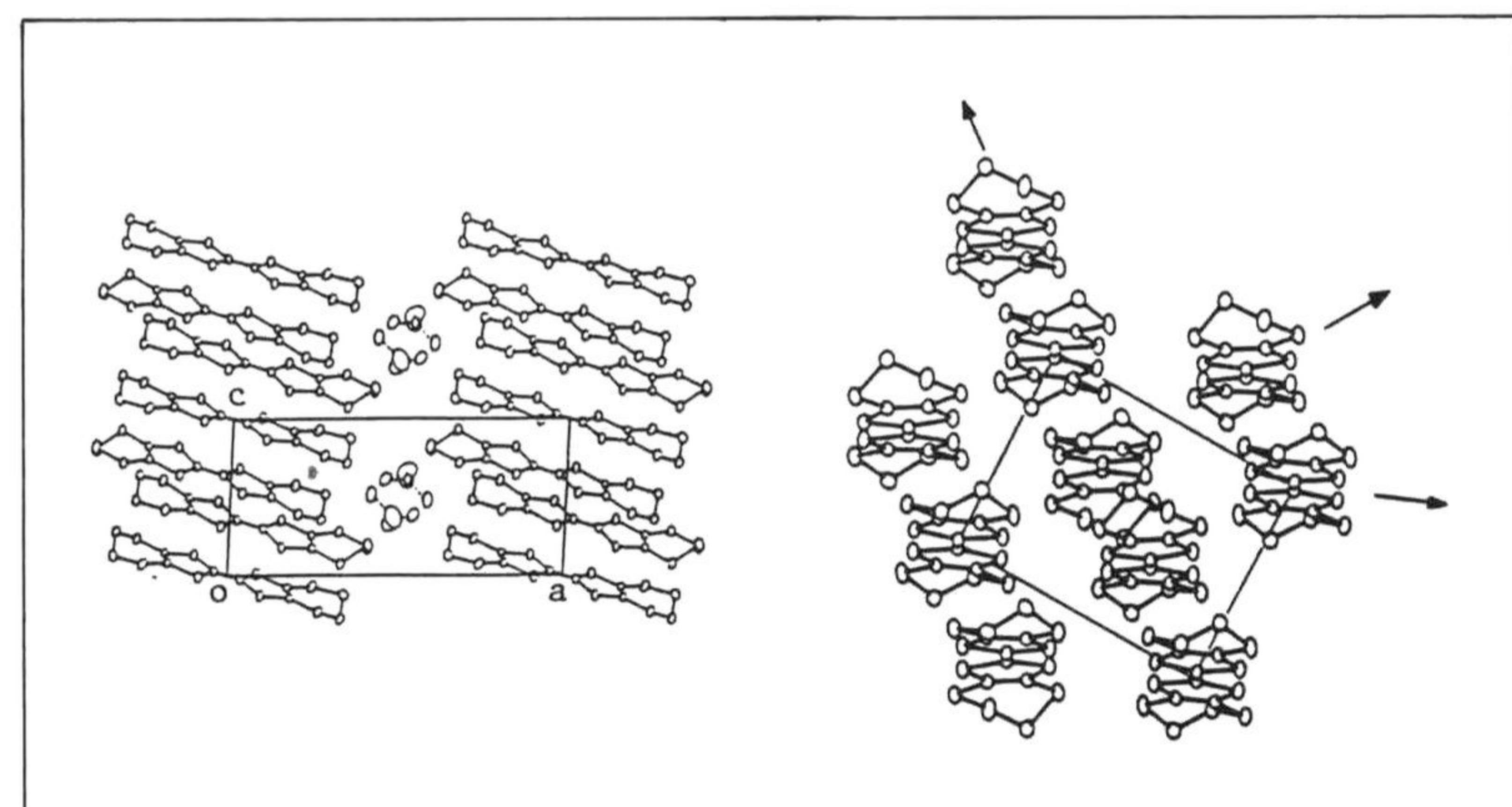


図5 $(BEDT-TTF)_3 (ClO_4)_2$ の結晶構造を異なる方向から見た図



超伝導状態のしくみ

皆さんは“超伝導”という言葉からどのようなことを想像されるだろうか。きっと、リニアモーターカーに利用されることや、また冷やした物質の上に磁石をのせると磁石が浮かび上がることなどを思い出されるだろう。リニアモーターカーで主に使われる性質は完全伝導性、浮かぶ

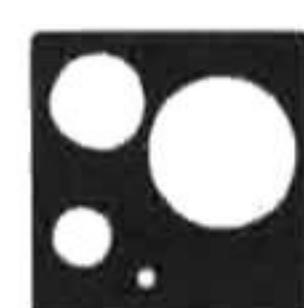
磁石で使われる性質はマイスナー効果と呼ばれる性質である。完全伝導性とは、一般に知られるような、超伝導で電気抵抗がゼロになる性質、つまり一度流れ始めた電流がいつまでも流れ続けること。マイスナー効果というのは完全反磁性、つまり試料の中に磁束を通さない、試料が磁

束を受け付けない性質である。

こういった超伝導状態をつくるには極低温が必要とされるが、この超伝導と極低温の関係を少しみてみたい。この、超伝導と常伝導というのは物質の“相”的違であるということがわかっている。相というと分かりにくいかもしれないが、物質が持つ固体、液体、気体という3つの状態も相であることを考えるとわかるだろう。また、磁気的性質における常磁性・強磁性というのも一つの相である。

こういった物質の相というのは、その環境で物質がどの相にいるとき

が居心地がいいかによって、どこに落ちつくのかが決まる。つまり、それぞれの状態のうち、どの相にいるのがエネルギーが低いのかということが物質の相を決める要因になるのである。例えば、温度が高いところでは常伝導でいる方がエネルギーがかからないが、低い温度では超伝導でいる方が安定である、という具合である。その他にも超伝導では、高い磁場のもとに超伝導体を置くと超伝導が壊れて常伝導になってしまいというような温度以外の要因も知られている。



クーパー電子対のつくる物質の安定性

ところで、物質が気体から液体、固体へと相転移するとき、その相の状態は、分子の動きの自由度により特徴づけられる。それでは、超伝導状態と常伝導状態を特徴づける物は何なのだろうか。

物質の電気伝導性を決めるものは導体としての安定性である。この安定性を決定する要素にはいろいろある。その中で、超伝導の研究に関わるものは、クーパー電子対の形成によるものである。

このクーパー電子対というのは、電気的相互作用によって作られる2つの電子の対のことである。この対になる電子は全く逆の運動量をもっている。このため、対の電子を一つとして見ると、その2つの運動量を足した0をこの対の運動量と見な

せる。こうしたとき、この対は運動量が0なため、周りとの摩擦がなくなり、摩擦ゼロで動くことができるようになるのである。

それでは、どのようにクーパー対が形成されるのであろうか。負の電荷を持つ電子が正の電荷を持つ格子の間を走るとき、クーロン力により周りの格子に影響し格子にずれが起こる。このとき格子は電子に引きつけられるようにひずむので、電子の通った跡は正の電荷の濃い部分をもつようになる。この正電荷の濃い部分を持った格子は他の電子を引きつけるために、電子と電子の間に引力が生じたようになる(図6)。このように電子同士が引きつけ合うとき逆向きの運動量を持つもの同士はとくに強く干渉しあう。こうなった状態

をクーパー対と呼ぶのである。

低次元金属では、このような電子と格子の間の相互作用、電子の運動エネルギー、格子の振動等が次元性とからみ、超伝導、半導体への相転移等多様な電子系の振舞いが、ちょうど、物質を顕微鏡で拡大して見るようく見えてくる。そのためBEDT-TTFのような低次元金属が有効なのである。

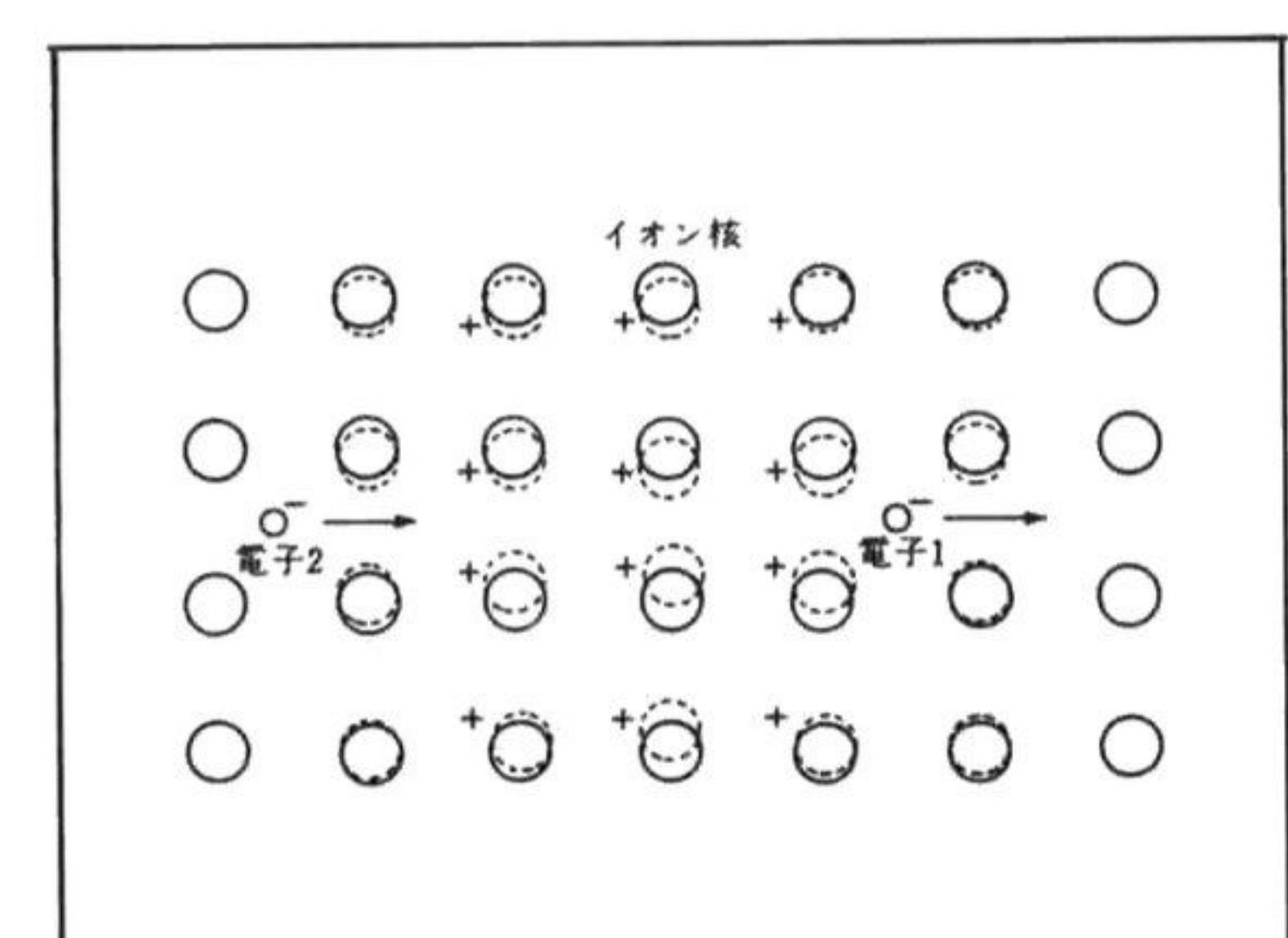


図6 結晶格子を通して引きつけ合う電子

先生の研究室での低次元金属の研究はこのような考え方で進められている。先生の研究室は、教授室や学生室、実験室が一つになっている大きい部屋になっている。また、教授と学生の距離が非常に近く、その明るい雰囲気の中で研究が行なわれてい

る。先生は、今回の突然の取材の申し込みにも関わらず快く取材に応じて下さり、また研究室の方々もその実験機材の説明を引き受け下さった。先生のこれからのお活動を祈りつつ筆を置きたいと思う。

(岩井)