

2008年4月23日

独立行政法人 理化学研究所

電荷の不均一状態がキッカケとなる超伝導現象を有機材料で発見

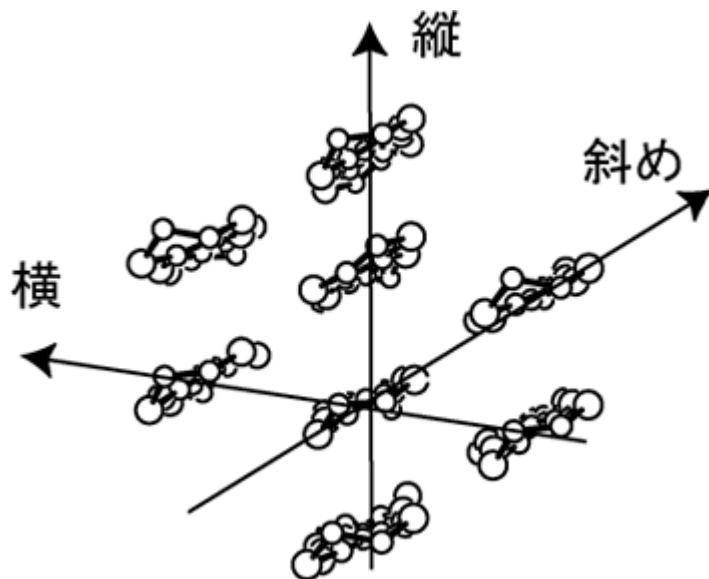
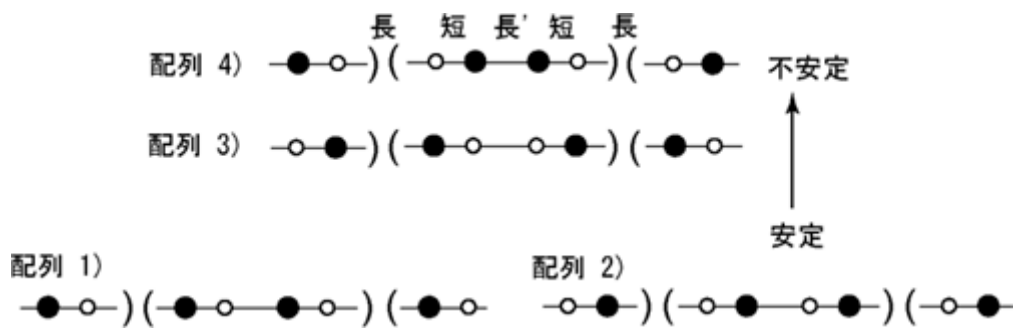
- 格子揺らぎやスピン揺らぎで説明できない電気伝導の謎を解く -

電気抵抗がゼロになり、物質の内部から磁場を排除し磁気浮上を引き起こす超伝導現象は、エネルギーや輸送などの手段に革新を巻き起こしています。1911年にオランダのヘイケ・カメルリング・オネスが水銀を液体ヘリウムで4.2Kに冷やして発見して以来、さまざまな物質でこの超伝導現象が見つかり、1986年にはベドノルツとミュラーが30Kでこの現象を起こす高温超伝導物質を発見しました。目下、室温でも現象を引き起こす物質を探す競争がはじまっています。

しかし、さまざまな物質が見つかったにもかかわらず、超伝導現象はいまだに説明がついていません。電子が対になって素早く動くため、いや電子が互いを斥け合う力が・・・などと部分的に説明できる理論はあっても、その現象は完全に解明できていません。

基幹研究所加藤分子物性研究室は、分子科学研究所、兵庫県立大学などと協力し、物質を構成する分子内振動を直接測定することができる赤外線分光法とラマン分光法を使って、電荷が特定の場所に短時間だけとどまる「電荷不均一状態」が超伝導現象を引き起こすキッカケとなることを有機材料で発見しました。常に反発しあう電荷同士が、整列したり動き回ったり、どんな状態をとるかで、絶縁体、超伝導、金属さらには不良金属へと変わる様子を観測して新たな結論を得ることができました。

電子そのものの動きや電子のスピンの様子などを観察して、超伝導現象を調べる研究は盛んに行なわれていましたが、電荷と電荷が占める位置の関係に着目して、その様子を詳細観測することで超伝導現象のキッカケをとらえ、その機構を明らかにしたのは世界で初めてです。いまだ確かな説明ができない超伝導現象の謎の解明や、電荷の配置を調整して新たな超伝導物質の開発を可能にすると期待されます。



(図) 4 量体における可能な電荷配列 (上:●イオンの分子、○中性的分子) と
ベータダブルプライム型 BEDT-TTF 塩の伝導層における分子の並び方 (下)

2008年4月23日
独立行政法人 理化学研究所

電荷の不均一状態がキッカケとなる超伝導現象を有機材料で発見

- 格子揺らぎやスピン揺らぎで説明できない電気伝導の謎を解く -

◇ポイント◇

- ・分子内振動で有機材料の超伝導近傍における電荷不均一状態を観測
- ・電荷の滞在時間が絶縁体・超伝導・金属・不良金属の状態を決める
- ・電荷不均一を誘起する物質設計に基づいた、新機能素子開発に新たな道

独立行政法人理化学研究所（野依良治理事長）は、分子内振動^{*1}を直接計測する赤外分光分析手法^{*2}とラマン分光分析手法^{*3}を使って、超伝導現象を引き起こす要因となる電荷の揺らぎを詳細に観測し、超伝導現象を引き起こす直前に電荷が特定の箇所に短時間だけ滞在していること（電荷不均一状態）を世界で初めて突き止めました。これは、山本貴大阪大学助教（元 理研中央研究所加藤分子物性研究室訪問研究員）、理研基幹研究所加藤分子物性研究室の加藤礼三主任研究員、大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所、兵庫県立大学、国立大学法人北海道大学、英国王立研究所、英国バルビック大学らの研究グループの成果です。

これまで超伝導現象は、BCS機構^{*4}やスピン揺らぎといった考え方で説明されてきました。しかし、BCS機構の格子揺らぎやスピン揺らぎだけでは説明できない超伝導現象があり、電気伝導の謎とされてきました。研究グループは、電荷のゆらぎに着目し、電荷不均一状態が超伝導状態を引き起こす要因となっていることを見いだしました。また、導電性の有機材料が、物質を構成する分子の電子軌道に電荷が滞在する時間によって、電気伝導の基本的な3形態（絶縁体・超伝導・金属）と温度に依存しない伝導性を持つ不良金属に状態を変えることも発見しました。いずれも遠隔的に電荷を斥け合う力（ V ）が関係しており、この遠隔的斥力（ V ）を詳細に調べた結果、分子内の電荷の状態には力の強さそのものはあまり重要ではなく、力の強い場所と弱い場所が一定の規則を満たしながら並んでいることが重要であることを明らかにしました。

今回の研究結果は、いまだ説明がついていなかった超伝導現象の謎の解明につながるものです。また、化学合成や結晶工学の技術を用いて遠隔的斥力（ V ）を調整し、新規の有機材料を開発する可能性も示唆しています。電荷揺らぎをもとにした新規超伝導体や素子の開発指針にも結びつくと期待されます。

本研究成果は、米国の科学雑誌『*Physical Review B*』に近く掲載予定です。

1. 背景

これまでに、無機材料・有機材料を問わず、多くの超伝導現象が見いだされています。電気抵抗がゼロになる超伝導現象は、物質を構成する原子や分子の持つ電荷に着目すると、2つの電荷がペアになって、あたかも1つの粒子のように振る舞い、完全反磁性^{*5}になることがその本質であると考えられています。このため、電荷が

ペアになる原因を追究することが、超伝導現象の解明と、新規超伝導体の開発指針につながると期待され、物性物理学者・化学者の大きなテーマの1つとなっています。

そもそも、2つの電荷同士は、互いを斥け合う力を及ぼしあっているため、組を作ると不安定なエネルギーを持つこととなります。超伝導体では、この不安定性を減じるメカニズムが働いていると考えられています。例えば、原子や分子間の格子が揺らぎ、電荷のペアを引き寄せる空間ができると、エネルギーの帳尻が合って、電荷のペアが安定化します。このモデル（BCS機構、図1）が、いくつかの超伝導体の発現機構として、多くの科学者に受け入れられてきています。

一方、有機物質における超伝導の発現機構の研究は、一部の物質群を対象にした研究を除いてあまり進んでいません。一部の物質群とは、「電荷を置くことができる位置の数」と「電荷数」の関係が1:1になっているものです。この場合、電荷が動きやすいどころか、電荷がひしめき合っている状態に近くなっています。電荷がひしめき合う状態では、電荷同士が同じ場所を二重占有できないように、互いを斥け合っています。この二重占有を禁止する斥力（ U と略される）の強さが伝導性を決める大事な要因である、というネヴィル・フランシス・モットが提唱した絶縁体モデルに基づいた解釈が支持されています。このモデルでは、斥力が大きいため、電荷の許される自由度は電子の自転だけ（電子スピン）となり、自転により生じる電磁石の揺らぎが超伝導転移に寄与していると考えられています。この考え方は、高温超伝導物質として発見された銅酸化物に対する解釈に準じているのですが、有機物の分野では反論も提出されており、明確な機構が未だ確定していません。

困ったことに、「電荷を置くことができる位置の数」と「電荷数」の関係が1:1から大きくずれる有機超伝導体に至っては、既存のモデルとの接点さえ見当たらず、多くの科学者を悩ませています。電荷がひしめき合っている状況に到底及ばない電荷がスカスカの状態でも、電荷が自由に動ける「金属」の状態になるとは限らず、電荷が身動きをとれない「絶縁体」の状態や、電気抵抗ゼロの「超伝導」状態が観測されたりすることがあります。このため、超伝導のみならず、絶縁体や金属であることまで、謎となっていました。さらに困ったことに、電気伝導度が高いにもかかわらず、温度に依存しない伝導性（不良金属）までもが観測されてしまいます。このように、「電荷を置くことができる位置の数」と「電荷数」の関係が1:1から大きくずれた物質は、あまりにも謎が多く、正体がかみきれないため研究が進んでいませんでした。

ごく最近、絶縁体になる場合に限って、説明がつくようになりました。ジョン・ハバード^{*6}の論文にて予測されたように、より遠隔的に電荷を斥け合う力（遠隔的斥力は V と略される）を考慮すればよいことが明らかになったからです。これは、原子や分子を椅子に、電荷を人間にたとえるならば、3つ並べた椅子に2人の赤の他人が座ろうとしている時、隣り合わないよう配慮して、離れて座る状況に似ています。この時、電荷はお互いに離れていても斥力によって動くことができず、絶縁体になります。このような絶縁体における電荷がとびとびに整列している状態を、「電荷整列」と呼びます。電荷整列現象は有機材料だけでなく無機材料でも観測されています。いずれの材料でも、超伝導をはじめとする絶縁体から外れた伝導性などのように関連付けられるのか、という点に興味が集まっています。モットが提唱

したモデルに適合する物質は、椅子と人数の関係が1:1であるのに対し、研究グループの着目した物質は、椅子に空きがある（分子数と電荷数の比が2:1や3:2など）場合に相当します。空きがあることは、ちょっとしたきっかけで伝導性が劇的に変化する可能性を秘めていることとなります。この特性を生かすと、新しい機能性素子の開発に結びつくことから、物理や化学の分野で多くの注目を集めています。そこで、超伝導を中心に、電気伝導の基本的な3形態（金属・超伝導・絶縁体）と不良金属、これらの違いを決定する要因を、遠隔的斥力（ V ）の立場から調べる研究を行いました。

ところで、互いが隣り合わないように座る状況のみを考えるのであれば、どの椅子を選んで座ったかという問題までは解決したことになりません。つまり、単純に遠隔的斥力（ V ）が強いという理由だけでは、電荷整列を説明できたことにはならないのです。従って、遠隔的斥力（ V ）が強いというだけではない、もう1つ重要な要因まで同時に見つけることができるように、工夫した研究を行いました。

2. 研究手法

電荷数が分子数より十分少ない、いわゆる電荷がスカスカの状態でも、物質に圧力を加えると、絶縁体から超伝導や金属に変化します。また、研究グループが独自に開発した手法で結晶を引き伸ばすと、超伝導転移温度の上昇や絶縁化という、圧力による金属化とは逆行した現象が観測されます。これらの現象に対して、次のような仮定ができます。2次元的に並べた椅子を仮定した場合、電荷(人)にとって居心地のよい場所(椅子)と、居心地の悪い場所(椅子)が互い違いに並んでいると、居心地のよい場所に留まるため絶縁体(電荷整列状態)となります。しかし、各々の椅子の質が同じで居心地の度合いに違いがないと、電荷は留まることなく動き回り、金属(電荷均一状態)になります。両者の中間が、不良金属や超伝導体になるのではないかと考えられます。この仮定に基づくと、圧力や引き伸ばしは、椅子同士の間隔を調整し、居心地を変えていることとなります。

複数の試料における比較や圧力実験を行って、電気伝導の3態（絶縁体・超伝導・金属）のいずれにも分類できない、中間の状態（不良金属）の電荷ダイナミックを知ることが、電荷揺らぎと超伝導の関係をつかむ、早道となります。研究グループは、有機材料の中で電気伝導の形態のうち、2つないし3つを、圧力をかけずに発現することができる試料が、複数種存在することに着目しました。このような有機材料を用い、電荷の揺らぎを観測する手法を駆使して、超伝導に至る機構の解明に迫りました。

研究グループは、(1)電荷の滞在時間の違いをキャッチする実験手法を採用し、(2)電荷揺らぎの原理を求めるために理想的な物質群を用いて、超伝導体を中心に電気伝導の3態と不良金属における電荷の状況を探る実験を行いました。実験では、超伝導近傍のみならず、様々な伝導挙動に対応した電荷の滞在時間の違いを調べました。低温の測定温度は、超伝導転移温度より少し高く、絶縁体と金属の電気抵抗の違いが顕著にわかる最適の温度として、約10Kに統一しました。

(1) 電荷の滞在時間の違いをキャッチする実験手法

電荷量と密接に関係している分子内振動の測定法である赤外分光分析手法とラ

マン分光分析手法を採用しました。これらの分析手法は、分子の特定部位（炭素—炭素二重結合等）が伸び縮みする周波数を測定することができます（図 2）。これにより、分子の電荷量に鋭敏な部位を測定すると、各分子の電荷数の違いを周波数の違いとして検知します。電荷が特定の分子に長期間滞在している場合は、周波数の差は大きな値を示し、短期間しか滞在せず動きまわっていると、互いの部位に相当する周波数の差はゼロに近い値になります（時間平均電荷量の測定）。分子内振動の測定からは、時間平均電荷量以外の情報も得られ、分子内振動の因子群解析^{*7}を行うと、分子の並び方、電荷の配列、移動積分まで調べることができます。この手法は、周期表の上のほうにある原子量が小さい元素から構成される有機分子の分子内振動周波数が、汎用の装置で検知しやすい赤外領域にある、という特徴をうまく利用しています。一方、無機材料にこの手法を適用するのは容易ではありません。従って、「電荷整列状態なのか」、「電荷整列でないのか」、「何か中間の状態は無いのか」、という境界領域を詳細に調べるという研究は有機材料を用いるほうが有利です。

(2) 電荷揺らぎの原理を求める理想的な物質群

測定対象の有機材料として、遠隔的斥力 (V) を容易に評価できる結晶構造を共通して持つ有機材料「ベータダブルプライム型のBEDT-TTF有機固体群^{*8}」を用いました。BEDT-TTF有機固体は、陽イオンであるBEDT-TTF分子（図 2）と陰イオンの組み合わせから成る結晶性物質で、BEDT-TTF分子から構成される伝導層の 2 次元平面（図 3）と、陰イオンから成る絶縁層の 2 次元平面が、交互に積み重なった構造を持っています。BEDT-TTF分子から構成される伝導体はすでに数多く合成されていますが、ベータダブルプライム型（図 3）の結晶構造を持った物質群は、結晶の幾何学的対称性が低いため、あまり注目されていませんでした。ところが、この対称性が低いことが、遠隔的斥力 (V) と電荷の居心地の良い場所を考察するために都合のいい条件となります。また、英国王立研究所のピーター・デイ教授、兵庫県立大学の坪広樹博士・坪（佐藤）あかね博士、英国バルビック大学のスコット・ターナー博士らが開発した物質群(BEDT-TTF)₄H₃O[Ga(C₂O₄)₃]sol (sol=溶媒分子) が、この研究を加速させました。ピーター・デイ教授らが開発した物質群は、BEDT-TTF分子間の距離の微調整を、溶媒分子のサイズを変えることにより行っています。電気伝導の温度依存性は極めて興味深く、温度を冷やすだけで、金属・超伝導・絶縁体・不良金属のうち 2 ないし 3 つを取ることができ、溶媒分子サイズの調整によりその伝導特性が変化します。この物質群は、距離の微調整を溶媒分子サイズにより行っているため、圧力を印加せずに電荷状態の比較実験が可能になります。さらに、ベータダブルプライム型のBEDT-TTF有機材料群には、BEDT-TTF分子と電荷量の比が、2 対 1 だけでなく 3 対 2 のものがあり、椅子同士の距離や数、椅子に座ろうとしている人数が異なる条件で、電荷状態の詳細な比較検討が実現できます。

3. 研究成果

ベータダブルプライム型の BEDT-TTF 有機固体群は、BEDT-TTF 分子と電荷量の

比が、2対1と3対2のものがあります。2対1の場合、分子間距離の立場から見た繰り返し単位により、いくつかのグループに分類できます。具体的には、繰り返し単位が4分子2電荷(椅子4つに2人)に属する2グループと、2分子1電荷(椅子2つに1人)に属する1グループを調べました。

(1) 分子と電荷量の比が、2対1の物質

①繰り返し単位が4分子2電荷、分子間距離が「短長短長'(長>長)」の場合(図4) 4分子2電荷(4人がけのベンチに2人が座る)では、左寄り配列(左端から隣り合わないよう座る)を取る場合と、右寄り配列(右端から隣り合わないよう座る)を取る場合のエネルギーは等価です。これは、遠隔的斥力(V)が共に同じだからです。室温では、電荷は動く(時間的揺らぎ)ことができ、どちらか一方の配列を優先することは出来ません。低温になるに従い、分子間距離にわずかな歪みが発生し、左寄り配列もしくは右寄り配列のどちらか一方を取るようになり、電荷にとって居心地のよい場所ができることで、絶縁体になると推察できます(電荷整列状態)。

実際に、室温で不良金属、低温で絶縁体になる物質

「(BEDT-TTF)₄Ni(CN)₄H₂O」では、約10Kでは電荷の滞在時間(電荷が特定の位置に存在する確率。周波数の差として観測される)が分子ごとに明らかに異なりました。電荷は、2次元面内において非対称な幾何学配列を示し、左寄り配列、右寄り配列のどちらか一方の配列を選択したと結論できます。一方、室温では、周波数の差が大きいにもかかわらず、電荷は2次元面内で特定の場所に凍結しませんでした。

同じグループの「(BEDT-TTF)₄Pt(CN)₄H₂O」は、室温から低温まで不良金属で、低温では絶縁体に近い挙動を示し、弱い圧力で超伝導になる物質です。低温における特定の配列構造への凍結が顕著ではなく、周波数の差は

「(BEDT-TTF)₄Ni(CN)₄H₂O」ほど大きくありませんでした。この結果は、電荷整列状態が直接超伝導相に隣接しているのではなく、絶縁体と超伝導体の間に中間の状態(電荷不均一状態)が介在することを示唆しています。右寄り配列か左寄り配列のどちらか一方を選択したことを示す信号は、(BEDT-TTF)₄Ni(CN)₄H₂Oよりも弱いので、両者は低温でもほぼ等価であることがわかりました。

もし、2つの等価な安定配列が行き来できるのであれば、時間平均電荷量は中間値となり、伝導性は金属の特徴を持つこととなりますが、2つの等価な配列に比べて、わずかに不安定な配列が複数存在し、これらが等価ではない場合、どちらか一方の配列がわずかながらでも優勢になり得ると考えられます。これが、電荷不均一状態を生み出し、絶縁体でもなく金属でもない不良金属状態が、低温まで持続することになります。

②繰り返し単位が4分子2電荷、分子間距離が「短長長'長(長>長)」の場合 室温では不良金属で、超伝導転移温度の直上では、絶縁体に近い挙動を示す物質「(BEDT-TTF)₄H₃O[Ga(C₂O₄)₃]nitrobenzene」では、配列構造の凍結がほとんど観測できませんでした。時間平均電荷量を調べると、やはり電荷不均一状態で、①よりも周波数の差は小さくなります。①と比べて分子間距離の組み

合わせが異なり、①よりも均一な電荷量に寄与する配列数が多く、不均一な電荷量に寄与する配列数が少ないので、周波数の差が小さくなることと一致します。

同じグループの「(BEDT-TTF)₄H₃O[Ga(C₂O₄)₃]CH₂Cl₂, (BEDT-TTF)₄H₃O[Ga(C₂O₄)₃]pyridine」は、室温では不良金属で、低温でも絶縁体に近い挙動をほとんど示さず、超伝導にもならず、磁気抵抗により金属であることが証明されている物質です。電荷の滞在時間は「(BEDT-TTF)₄H₃O[Ga(C₂O₄)₃]nitrobenzene」より短くなりますが、均一な電荷量を取るまでには至りませんでした。電子遷移の解析を行ったところ、これらの物質では、電荷を移動させる障壁が、(BEDT-TTF)₄H₃O[Ga(C₂O₄)₃]nitrobenzeneよりも小さいため、電荷の滞在時間が小さくなったことがわかりました。

③繰り返し単位が2分子1電荷、分子間距離が「短長」の場合

(BEDT-TTF)₂Br(diiodoacethylene)と、(BEDT-TTF)₂Cl(diiodoacethylene)の測定を行いました。これらは、室温から低温まで単純な金属的挙動を示し、超伝導にはなりません。電荷の滞在時間は非常に短いという結果を得ました。分子間距離が2種しかない場合、可能な電荷配列は等価な2種類だけで、唯一安定な配列は存在せず、不安定な配列も存在しません。従って、電荷は安住の地を得ることなく、動き回ることを余儀なくされることになります。

このように、2分子あたり1電荷を割り当てることができる物質群の詳細な測定結果から、伝導性（絶縁体・不良金属・超伝導・金属）が、電荷の滞在時間と関係していることが明らかとなりました。滞在時間を決める最も重要な要因は、分子間距離（斥け合う力）そのものというよりむしろ、分子間距離の並び方（斥け合う力の強弱）でした。また、超伝導相の近傍では、電荷が整列して止まることも、制約なく自由に動きまわることも許されない状況（電荷不均一状態）にあることがわかりました。これを解消する形態として、電荷がペアを組んで超伝導が発生する可能性が示唆されました。他の研究グループが行った過去の離散的なデータとの整合性を検討したところ、研究グループの結論を強く支持する結果となりました。

(2) 分子と電荷量の比が、3対2の物質

BEDT-TTF分子と電荷量の比が3対2の物質では、常圧で超伝導になる物質は見つかっていませんが、(BEDT-TTF)₆Cl₄(H₂O)₂という物質は、常圧で電荷整列し、約1~1.6ギガパスカルという高い圧力で超伝導現象を示し、さらに高圧（約1.6ギガパスカル以上）では金属になります。そこで、この物質の時間平均電荷量の評価を、サファイアアンビルセル^{*9}を用いた高圧ラマンスペクトルで測定しました。その結果、電荷の滞在時間の圧力依存性は、2対1物質群の(1)の①から③に移行する様相をそのままなぞらえた挙動を示しました。

この物質の常圧における繰り返し単位は少し特殊で、分子間距離の立場から安定な配列は1つしかあり得ません。事実、常圧では電荷整列状態であり、絶縁体に相当します。圧力とは分子間の距離を調整する力であり、高い圧力をかけること

により遠隔的斥力 (V) の強弱を調整したことになります。従って、常圧では不安定な配列の準位も、高い圧力下では最安定な配列の準位に近づきます。このことは、超伝導になる圧力では、電荷不均一状態になり、さらに高い圧力では、電荷均一状態に向かい金属化するという説明ができます。

このように、分子数と電荷量が 3 対 2 の物質間でも、電荷配列の準位と伝導性が密接に関わっており、超伝導転移温度のすぐ上で電荷が揺らぐ（電荷不均一状態になる）という、2 対 1 の物質と共通した現象が観測できました。

何が電荷整列や電荷不均一状態を誘引し、機能性を発現するのか、という研究はまだ始まったばかりです。今回の一連の研究で、ベータダブルプライム型 BEDT-TTF 塩が、遠隔的斥力 (V) を純粋に評価できる良質なモデル化合物であり、伝導性と遠隔的斥力 (V) の強弱に関連性があることを示すことができました。

4. 今後の期待

今回の研究結果は、BCS 機構やスピン揺らぎといった考え方だけでは説明がつかなかった超伝導現象の解明につながると期待できます。現在、「電荷を置くことができる位置の数」と「電荷数」の関係が 1 : 1 の物質まで含めた、有機超伝導体の統一的理解に向けた研究に着手しています。

遠隔的斥力 (V) の強弱は分子間距離で調整できるため、結晶工学や化学合成の技術で分子間距離の調整をすることで、新規有機材料を生み出す可能性も示唆しています。これが実現すると、電荷揺らぎを基にした素子や新規超伝導体の開発にもつながるものと期待できます。

電荷が整列する状態と自由に動き回る状態の中間の状態を検知し、その原理を探る方法論は、機能性が発現した中での「その場測定」にも適用することができます。このため、超伝導に留まらず、高電場や光照射で伝導性が変化するという機能性発現の原理を知る手法として今後、注目されると考えています。

(問い合わせ先)

国立大学法人大阪大学

理学研究科化学専攻 物性物理化学研究室 助教

山本 貴 (やまもと たかし)

Tel : 06-6850-5399 / Fax : 06-6850-5398

(元 独立行政法人理化学研究所中央研究所

加藤分子物性研究室 訪問研究員)

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当

Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715

Mail : koho@riken.jp

<補足説明>

※1 分子内振動

分子は原子同士が化学結合して形成しており、原子同士の相対位置が規則的に変動している。このような動きを分子内振動という。軽元素から構成されている数多くの分子では、その振動周波数がちょうど赤外光の周波数領域に相当し、周波数を決定する手段では主に、赤外分光分析手段とラマン分光分析手段がある。原子間の振動は、化学結合に与える電荷の量やその変化量に関する情報を含んでいる。有機伝導体を構成する数多くの分子には、炭素-炭素二重結合が含まれているため、電荷量やその変化量には極めて鋭敏である場合が多い。

※2 赤外分光分析手法

広義には赤外光を利用した測定手段のことをいう時もあるが、一般的には分子内振動の周波数を決定する方法を意味する。振動周波数に相当する赤外光を、試料に照射する直接的な手法。分子構造が対称的な場合、対称中心に対して非対称な変形をする場合のみ、その周波数を検知できる。一方、対称的な変形の場合は下記のラマン分光分析手法にて、その周波数を計測する必要がある。伝導性有機固体の場合、小さいながらも厚みのある光沢結晶なので、反射光を顕微鏡で集光する手法を採用している。

※3 ラマン分光分析手法

広義には、試料に入射した光とは異なる波長を持つ光が散乱光として出てくる現象を利用した分光手法。分子内振動の測定に用いられる場合が多いため、ラマン分光と言えば、分子内振動の測定という意味でも通用する。入射光に対して分子内振動の周波数の分だけ低いもしくは高い周波数の散乱光を検知することで、振動周波数を決定できる。対称中心に対して対称的な変形の場合のみ、その周波数を検知できる。赤外分光分析手法とは相補的な役割を果たす。インドのノーベル賞学者チャンドラセカール・ベンカタ・ラマンに因んだ名称である。伝導性有機固体の場合、小さいながらも厚みのある光沢結晶なので、反射光に含まれる散乱光を顕微鏡で集光する手法を採用する。

※4 BCS 機構

本来、電荷どうしは、斥力により近づくことができない。格子が歪むことにより電荷どうしの引力が生じ、電荷のペア（クーパー対）を作ることにより、超伝導が発生するという機構を、BCS 機構と呼ぶ。一方、高温超伝導体では、BCS 機構ではなく、電子スピンの揺らぎにより、クーパー対を作り、超伝導が発生するという説が有力である。

※5 完全反磁性

超伝導体は電気抵抗がゼロになるだけでなく、超伝導体への外部磁場の進入を排除し、内部磁場がゼロになる性質がある。この性質を完全反磁性と呼ぶ。

※6 ジョン・ハバード

モットと同様に電荷間の相互作用を考察した物理学者。ハバードの論文に掲載されている絶縁化モデルとして、広く知られているものには2つ存在する。1つ目は、同一原子（分子）における電荷の二重占有が禁じられるという前提に立って、伝導性・磁性などを説明するモデルであり、ハバードモデルと呼ばれる。モットとは、ほぼ同時期に研究しているため、このような機構による絶縁体のことをモット・ハバード絶縁体と呼ぶことがある。もう1つは、複数の電荷を隣り合った原子（分子）どうしに置くことまで禁じるという考え方であり、拡張ハバードモデルと呼ばれる。本文では、後者のことを指す。

※7 因子群解析

結晶性物質では、繰り返し単位中に複数の分子が含まれる場合と、1個しか含まれない場合がある。1個だけの場合、すべての分子における分子内振動の振動数は厳密に同じ値を持つ。一方、複数の分子が含まれる場合、互いの分子が同じ環境下にあるとは限らないので、異なる振動数を示す場合がある。これを解析すると、互いの分子間で可能な対称操作（回転・反転・鏡映・映進等）が判明する。対称性が高い結晶の場合、偏光子を用いてその対称操作を吟味する必要がある。一方、反転対称性の有無だけが問題であるような、対称性の低い結晶の場合は、赤外分光の結果とラマン分光の結果の比較だけで判断できる。反転対称性がある場合、赤外分光にのみ観測される振動と、ラマン分光のみに観測される振動に二分できる。これは、分子1個の対称性の判別と同様である。反転対称性が無い場合、両者で同じ振動を観測する。詳細な因子群解析を行えば、X線構造解析や核磁気共鳴と同等、あるいはそれを超える構造解析まで可能になる。

※8 ベータダブルプライム型の BEDT-TTF 有機固体群

BEDT-TTFについて

BEDT-TTF（図2）とは組成式 $C_{10}S_8H_8$ で表される有機分子であり、炭素-炭素二重結合を3つ有する。有機ないし無機の陰イオンと結晶を構成し、BEDT-TTFは陽イオンとして存在する。陰イオンをXと略した場合、化学式は $(BEDT-TTF)_nX_m$ のようになる。nとm両者共に1にならない塩も存在する。特にnとmの比が2対1になる塩が、超伝導をはじめ伝導性に興味深い特性を示す。伝導性の高い多くの塩に共通していることは、その結晶構造にある。BEDT-TTF分子と陰イオンは独立した2次元構造を有し、両者が互い違いに積層している。BEDT-TTF分子だけで構成される2次元面内では、隣接分子の原子間距離がファンデルワールス距離より短いものがある。これが、電荷の移動や反発を引き起こす。2次元面内におけるBEDT-TTF分子の幾何学的配列様式によって、 α 、 β 、 δ 、 θ 、 κ 、 β' 、 β'' 等に分類される。

ベータダブルプライム型について

ベータダブルプライム (β') 型とは、BEDT-TTF分子の2次元平面における並び方の略称である（図3）。他のBEDT-TTF有機固体との際立った違いは、遠隔的斥力 (V) を縦方向の分子間距離という極めて単純な指標で評価できるところに

ある。この物質群では、陰イオンの種類を変えることで、電気伝導の基本的な 3 形態（絶縁体・超伝導・金属）や、温度に依存しない伝導性（不良金属）を示す、多様な物質が作成できる。加えて、「椅子の数と、人数」に相当する BEDT-TTF 分子数と電荷量との比が、2 : 1 だけでなく 3 : 2 の物質も存在するので、一方で得られた法則性が他方でも成立するかまでチェックすることができる。

※9 サファイアアンビルセル

結晶に圧力を印加する手法である。1 対のサファイアの間に穴を開けた金属板等を挟み込む。穴の部分の空間に、結晶と圧力媒体（圧力下でも変化しない液体等）を封入して、サファイアを上下から圧縮することで、圧力が印加される。透明なサファイアを用いるため、光を用いた測定に適している。サファイアと同様に透明なダイヤモンドを用いた手法は、より高圧を印加することができ、こちらのほうがむしろ一般的である。しかし、人工サファイアの成分はアルミナとほとんど違いが無いため、ダイヤモンドよりも安価である。従って、超高压を目指さないのであれば、人工サファイアで充分である。詳細は、分子科学研究所の山本薫博士が記した分光研究第 51 巻第 2 号 72 ページを参照のこと。

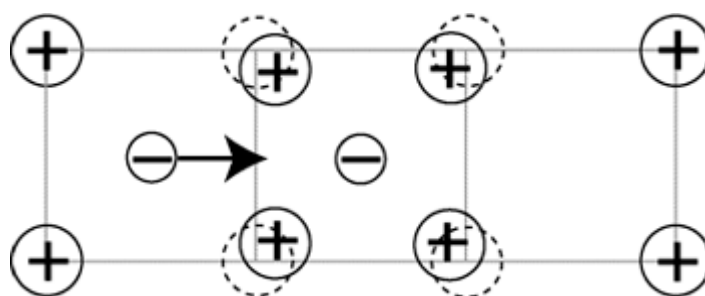


図 1 BCS 機構の模式図

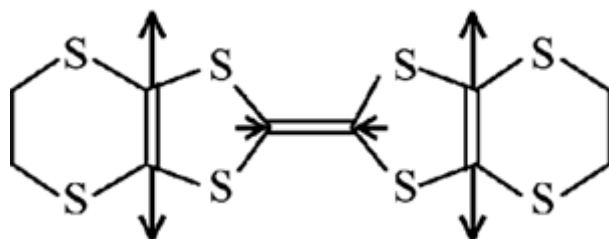


図 2 BEDT-TTF 分子と、3 種ある炭素—炭素二重結合伸縮振動の内の 1 つ

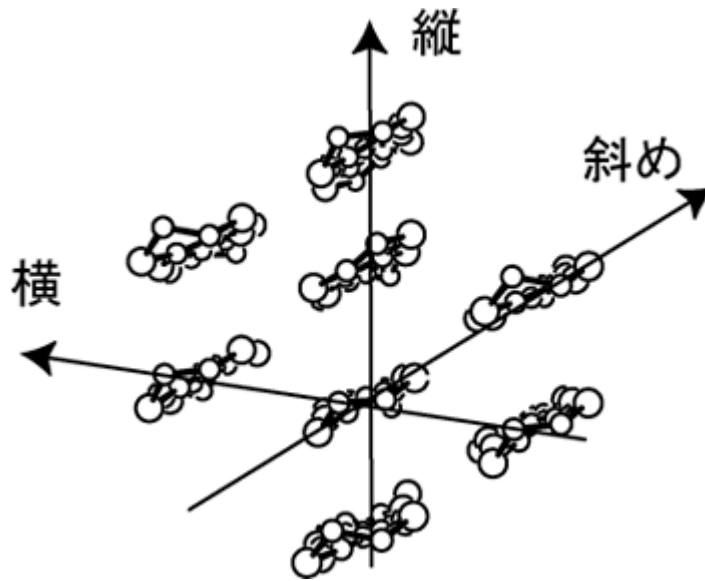


図 3 ベータダブルプライム型 BEDT-TTF 塩の伝導層における分子の並び方

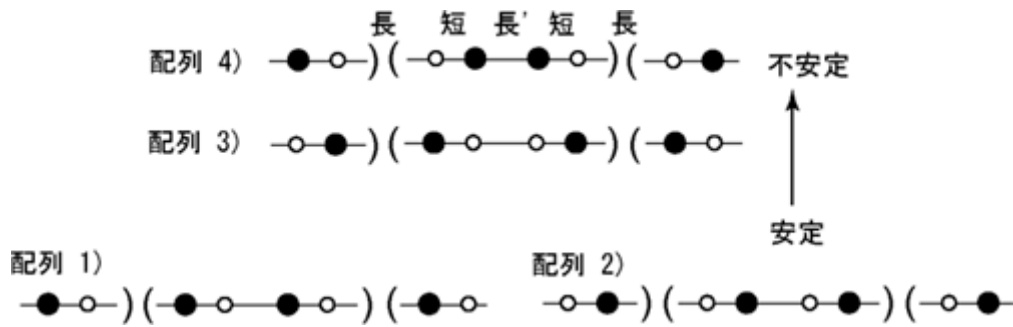


図 4 4 量体における可能な電荷配列
(黒丸はイオンの分子、白丸は中性的分子)