

# 学術俯瞰講義

## 137億年の「物質」の旅

ビッグバンからみどりの地球へ

第4回～第6回

## 物質の性質

東京大学物性研究所

家 泰弘

‡ このマークが付してある著作物は、第三者が有するものですので、再利用、二次的著作物の創作等については、著作権者より直接使用許諾を得る必要があります。



# 講義プラン

## 第4～6回 家 泰弘担当 「物質の性質」

第4回 現代社会と物質科学,  
物性物理学とは何をする学問か

第5回 原子から固体へ,  
多様な物質・多彩な物性

第6回 原子を操る・量子を操る  
—ハイテクとナノサイエンス

# 今日のお話

- 原子から固体へ
  - ダイヤは硬く, 金は柔らかい
- 固体の中の電子状態 — 金属と絶縁体
  - 銅線とビニール
- 磁性
  - 鉄はなぜ磁石になるか
- 超伝導
  - スーパー!

# 原子から固体へ

## 原子間の力と結晶構造

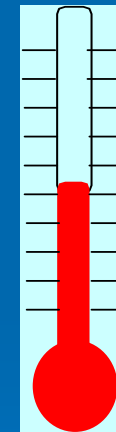


# 原子を結びつける力

原子の集団は、高温ではバラバラ(気体)ある温度以下で液体, さらに固体となる。

無秩序状態

原子間に働く引力によって凝集状態(固体, 液体)になる



相転移

結晶構造や機械的性質は原子間の力の種類を反映する

ダイヤモンドは硬く  
金は柔らかい

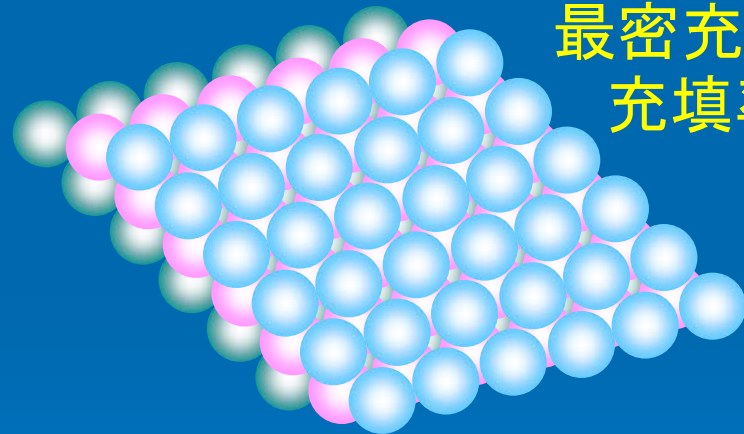
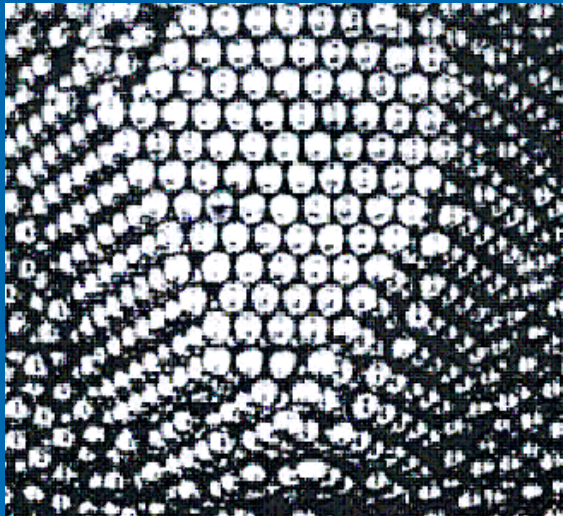
秩序状態

# 結晶構造

原子のどういう配列が最もエネルギーが低いか？

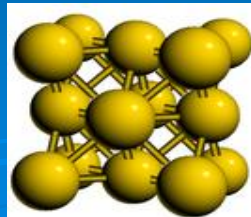
たくさんのパチンコ玉（剛体球）を箱に詰めると？

パッキング問題

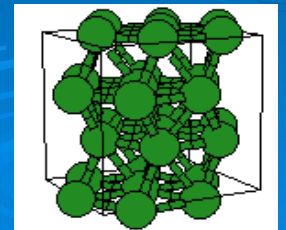


最密充填構造  
充填率74%

面心立方格子  
fcc



六方稠密格子  
hcp

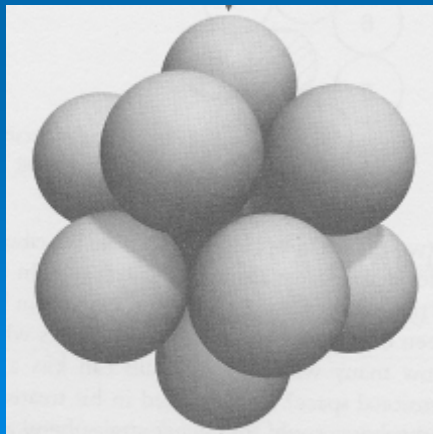
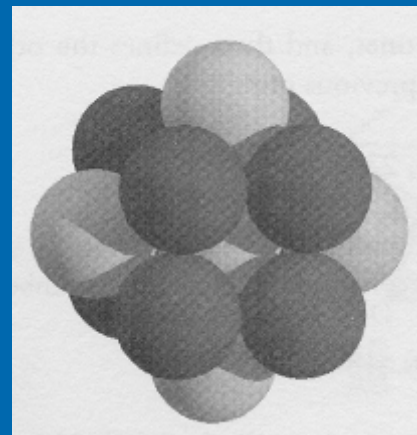
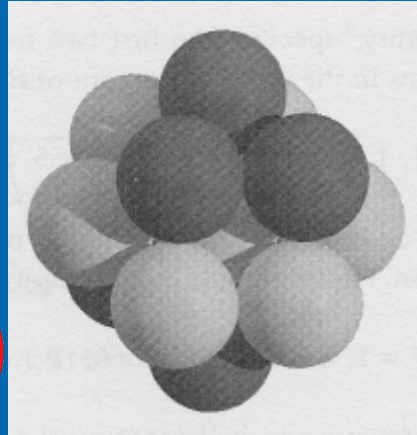
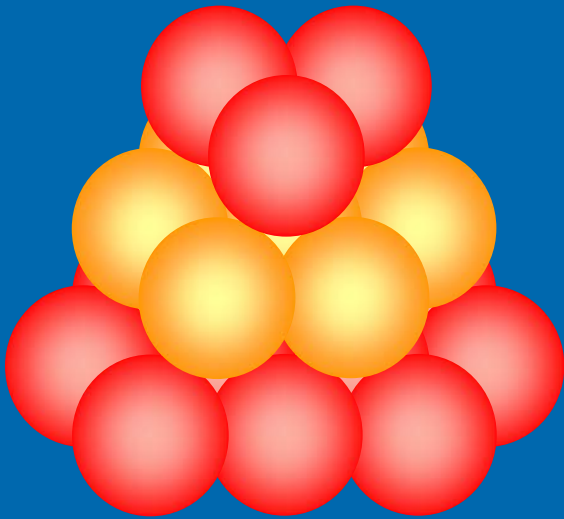


# 【余談】 ケプラー予想

球をすきまなく詰める：3次元パッキング問題



ヨハネス・ケプラー  
(1571-1630)



正二十面体配置

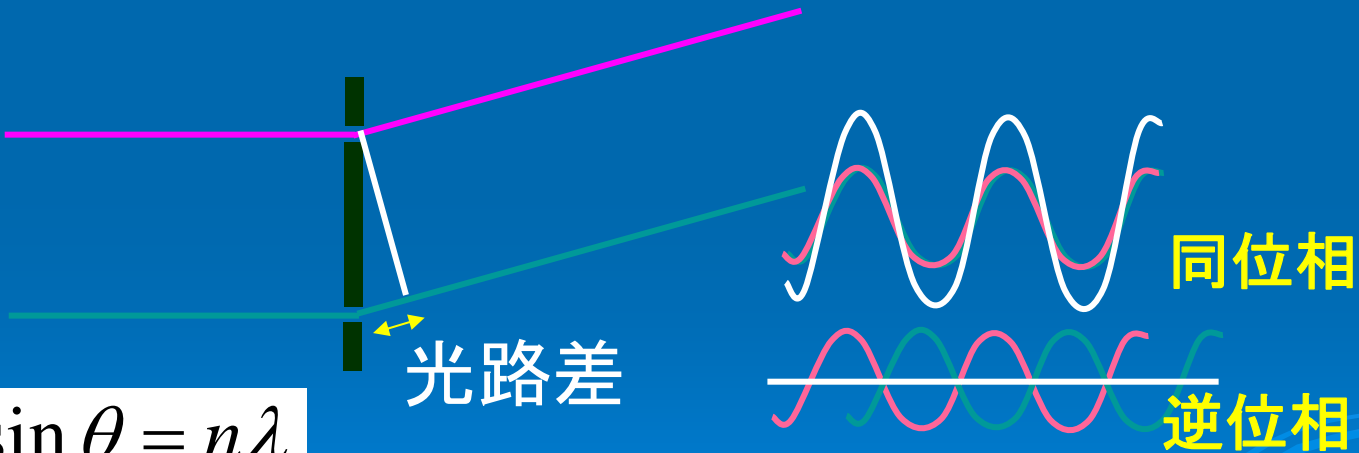
1つの球のまわりにくっつけられる同じ大きさの球の数は最大で12個・・・  
ケプラー予想

数学的に厳密な証明は1997年になってようやく成し遂げられた。

# 結晶構造をどうやって調べる？

# 光の回折

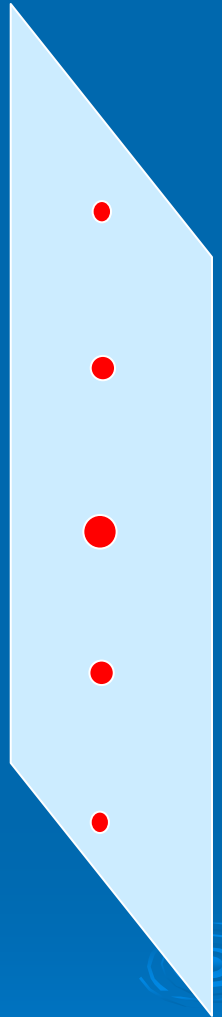
回折



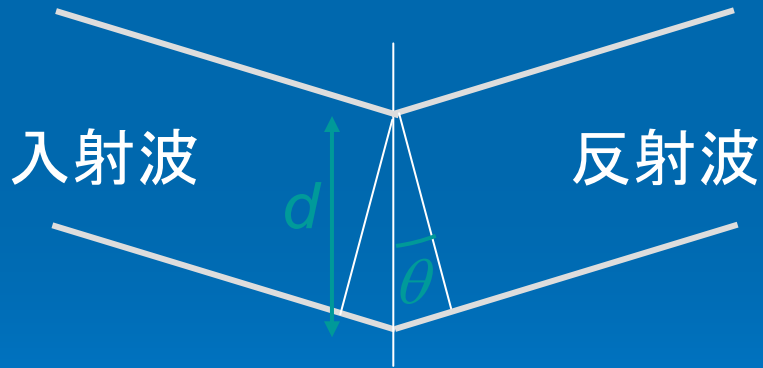
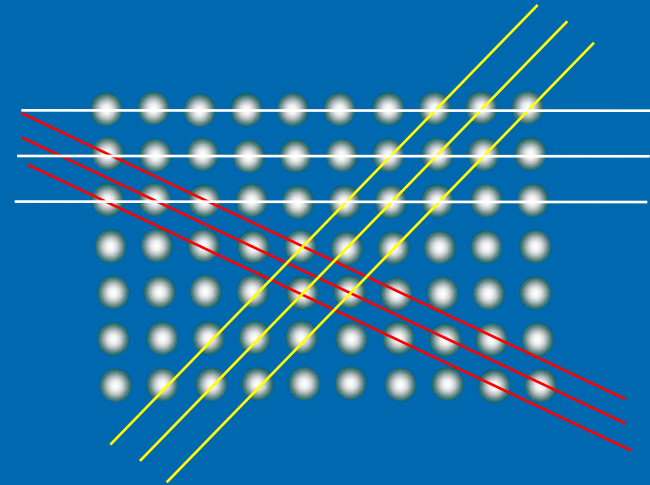
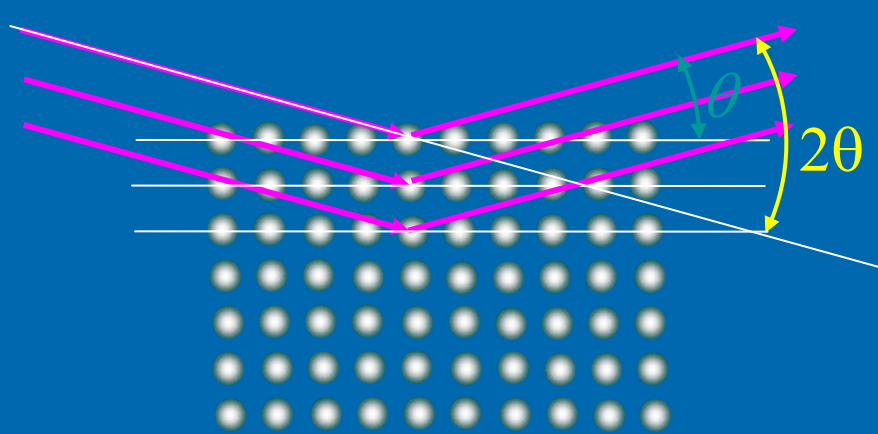
$$d \sin \theta = n\lambda$$

原子間隔  $\sim 0.3 \text{ nm} \Leftrightarrow \sim \text{X線の波長}$

電子線, 中性子線の回折も利用される.

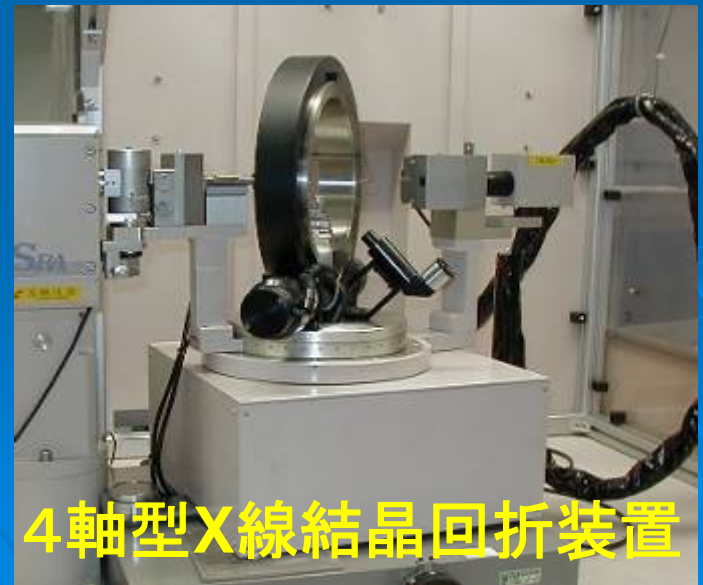


# 結晶構造解析



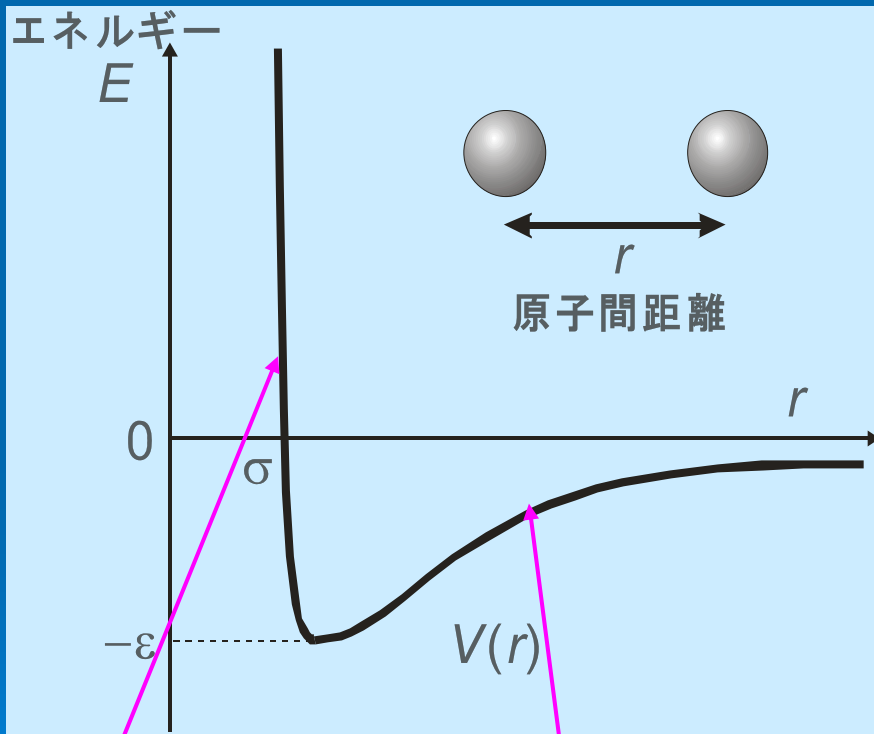
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

ブラッグ条件



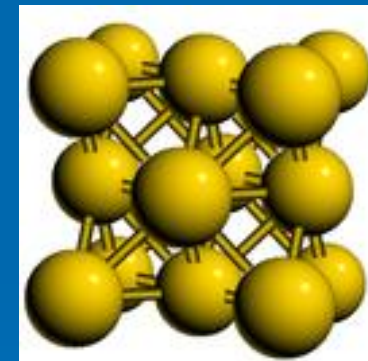
# 希ガス結晶

## 原子間力ポテンシャル



Ne, Ar, Kr, Xe

最密充填構造  
面心立方格子 (fcc)



Heは？

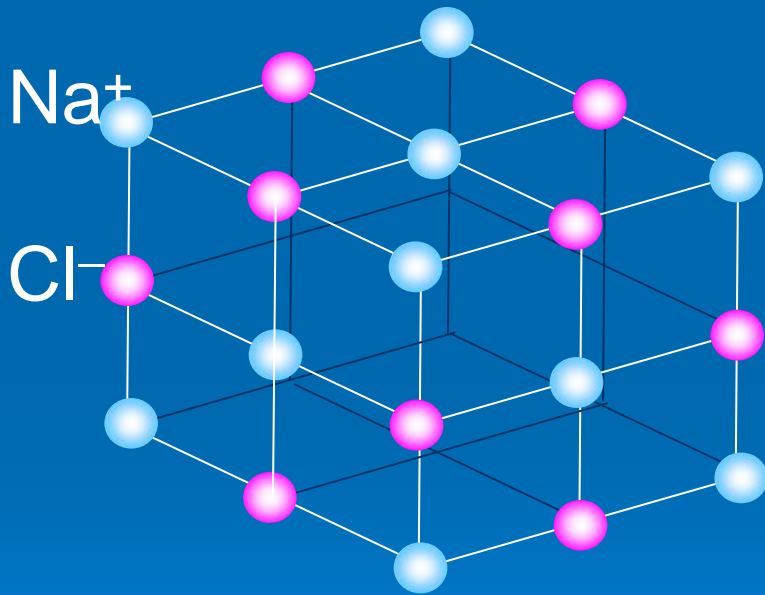
量子液体

剛体芯斥力

ファンデアワールス引力

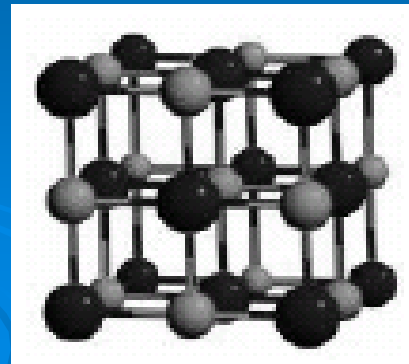
# イオン結合

陽イオンと陰イオンの  
間に働くクーロン引力

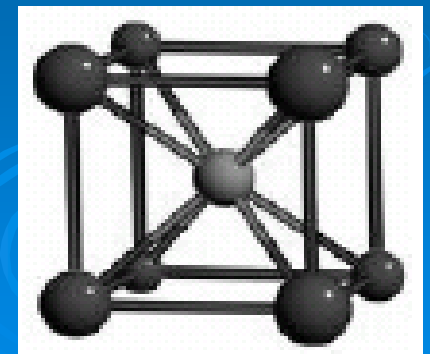


|    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H  |    |    |    |    |    |    | He |
| Li | Be | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |
| Na | Mg | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| K  | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |

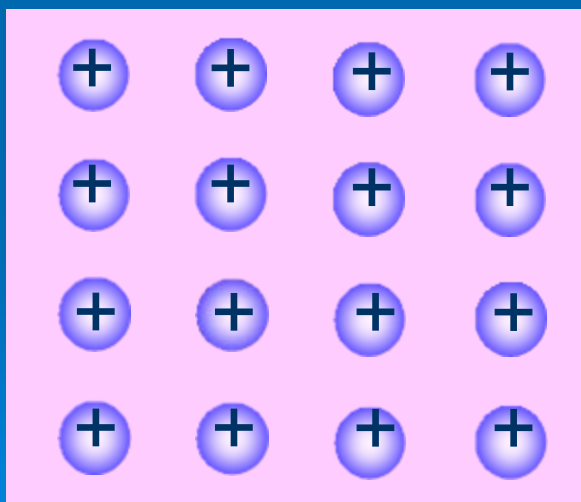
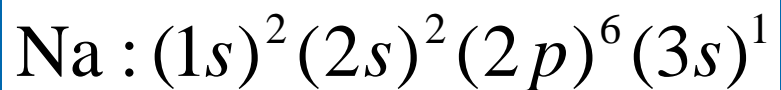
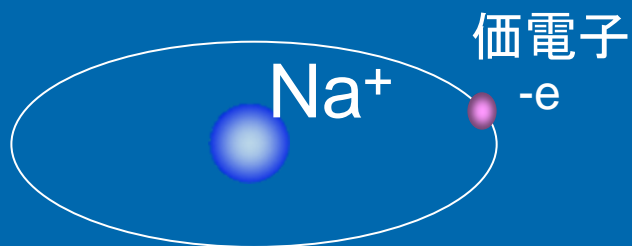
NaCl型



CsCl型



# 金属結合



|    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H  |    |    |    |    |    |    | He |
| Li | Be | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |
| Na | Mg | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| K  | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |

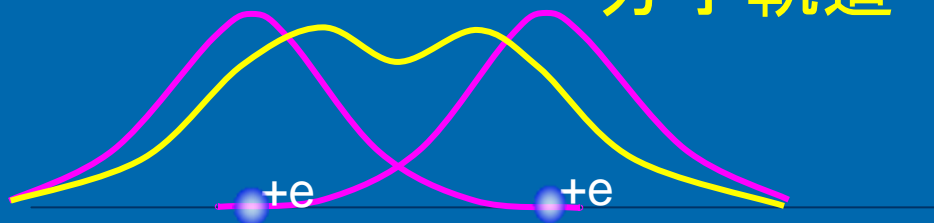
動き回る電子による負電荷の海に正電荷のイオンが埋め込まれている

# 共有結合

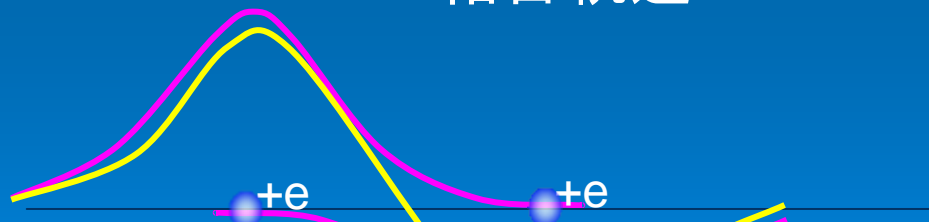
水素分子:  $H_2$



分子軌道

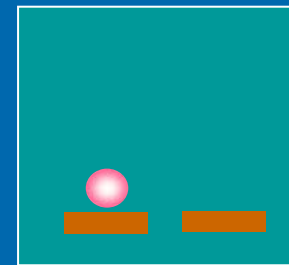
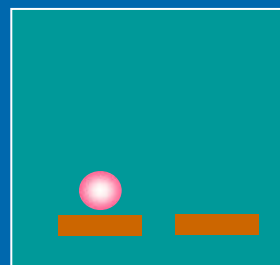


結合軌道

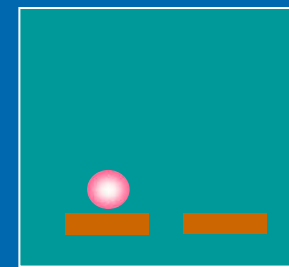
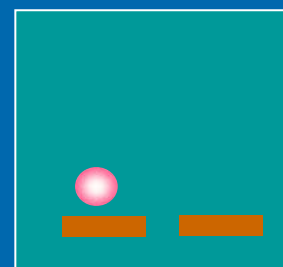


反結合軌道

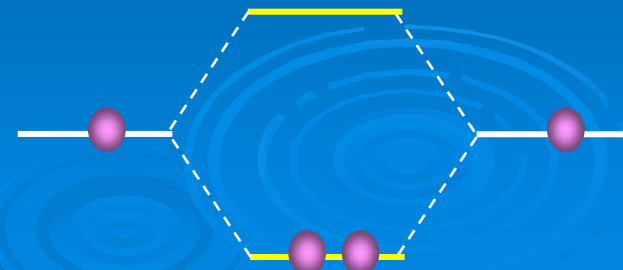
ツインベッドの部屋2つ  
子供が1人ずつ



隣に遊びに行く

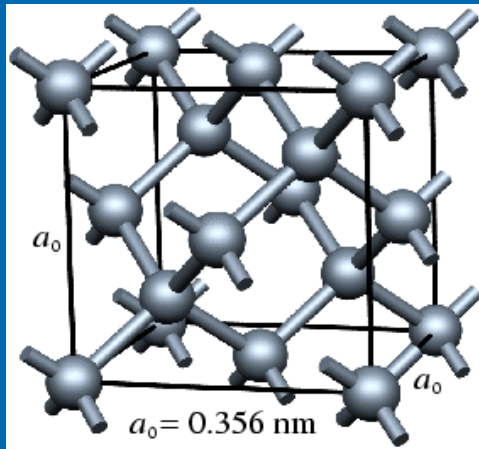


行動範囲が広がることによりエネルギーが下がる



# 共有結合

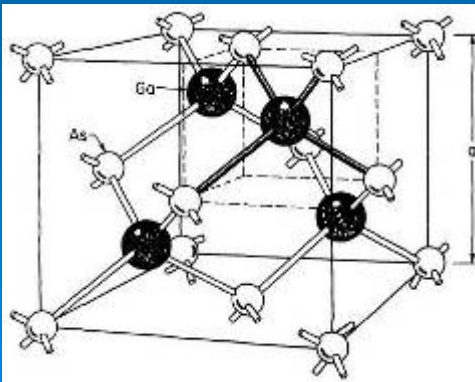
C, Si, Ge



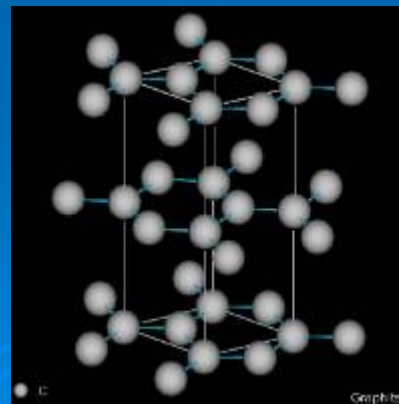
ダイヤモンド構造

|    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H  |    |    |    |    |    |    | He |
| Li | Be | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |
| Na | Mg | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| K  | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |

GaAs, InP



閃亜鉛鉱構造



グラファイト(黒鉛)

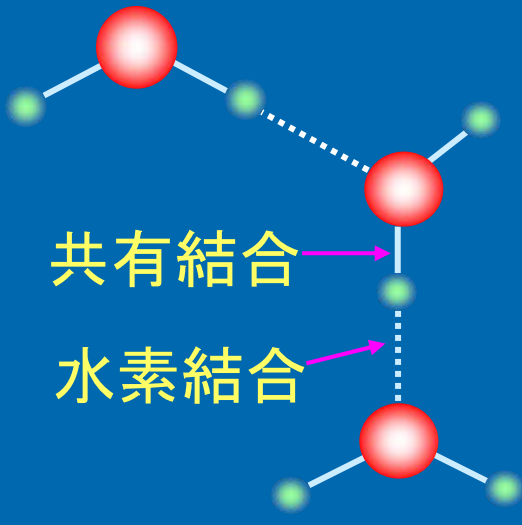
層状結晶

層内は強固な共有結合, 層間は弱いファンデアワールス結合

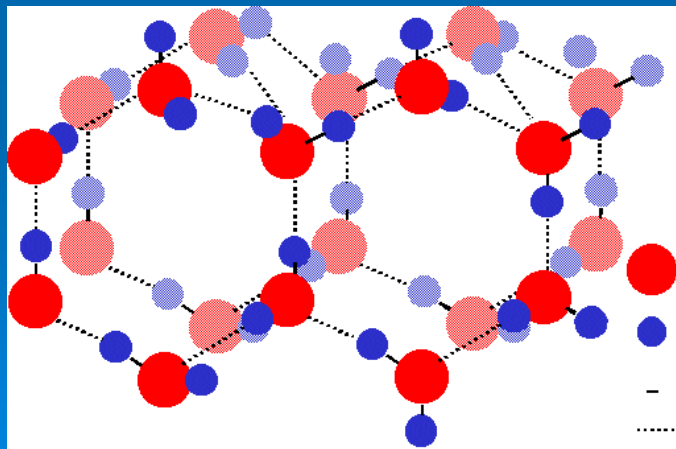
⇒ へき開しやすい

# 水素結合

水分子



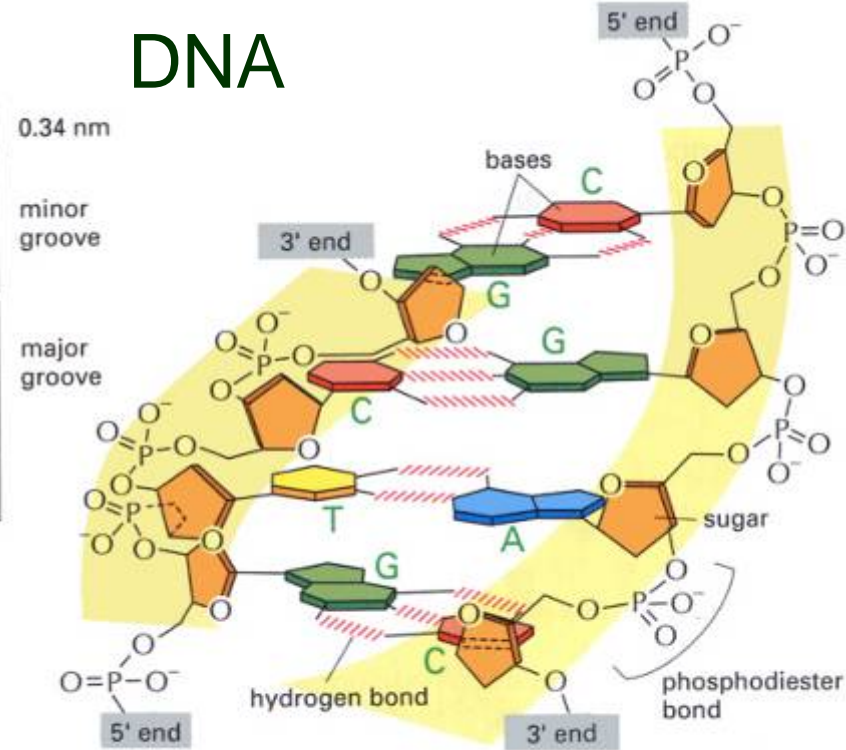
水素結合は生体分子において重要な役割を果たす



氷の結晶



(A)



(B)

# 固体の中の電子状態 (バンド構造)

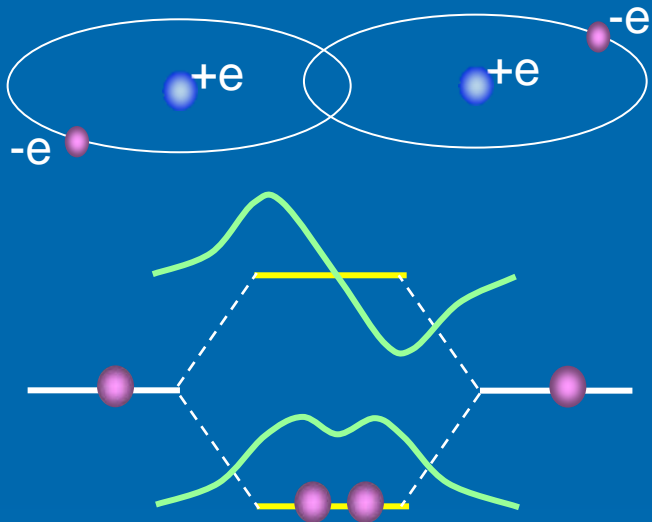


# 固体の中の電子状態

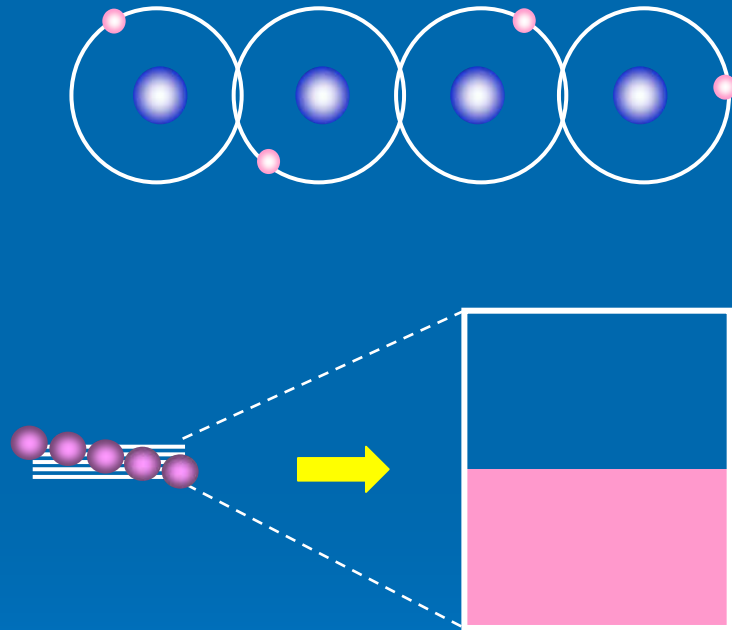
- 周期的に並んだ原子がつくるポテンシャルの中の電子の運動を量子力学で扱う
- 2つの考え方
  - 原子をならべて行く ⇒ 強束縛電子模型  
(tight-binding model)
  - 自由空間から出発して、周期ポテンシャルを導入する ⇒ 準自由電子模型  
(nearly free electron model)

# 原子をならべる

水素分子:  $H_2$

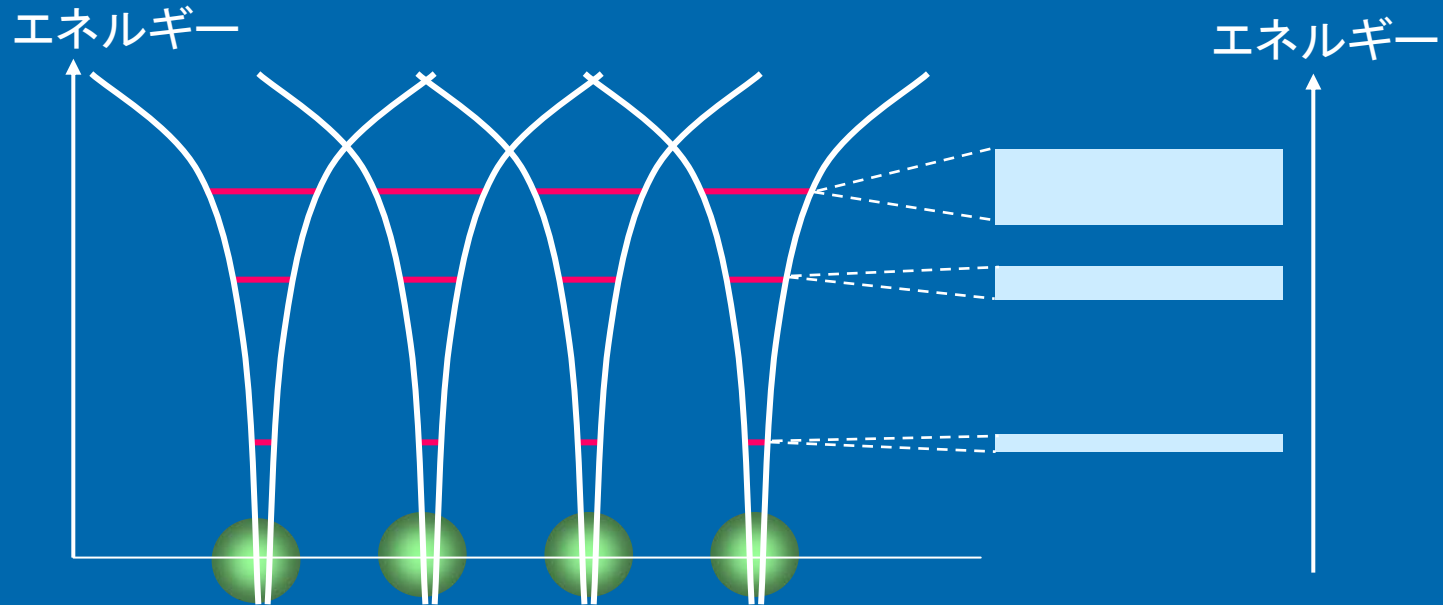


水素原子を周期的に並べる



隣接原子の電子雲の重なり合いによって電子の跳び移りが起こり、電子は結晶全体を動き回る

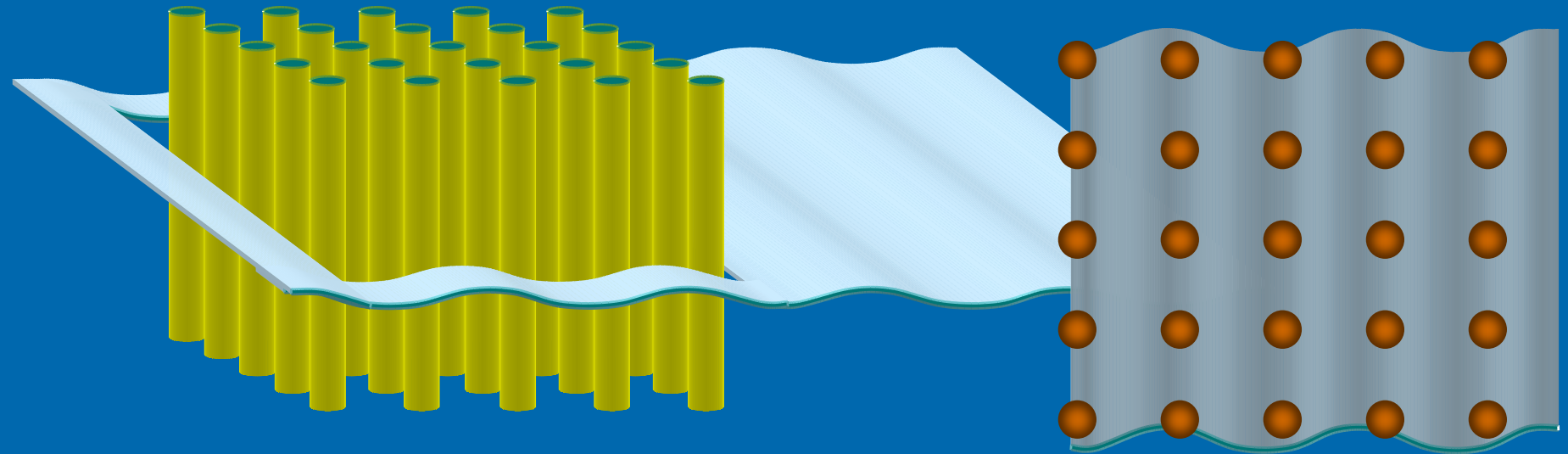
# 跳び移りによるエネルギー幅の広がり



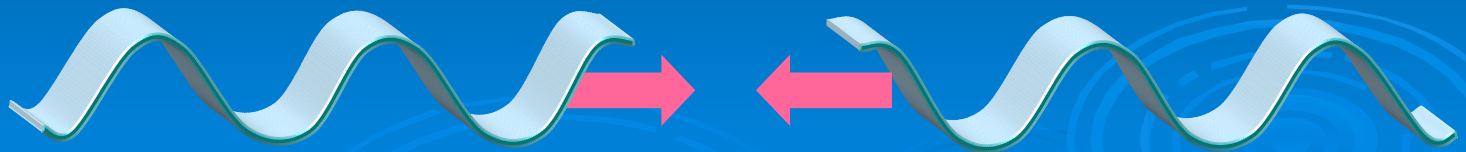
原子の電子エネルギー準位が、電子の跳び移りによって、それぞれ広がってバンドを形成する

# 周期構造による波の散乱

池に立てられた杭の列に打ち寄せる波

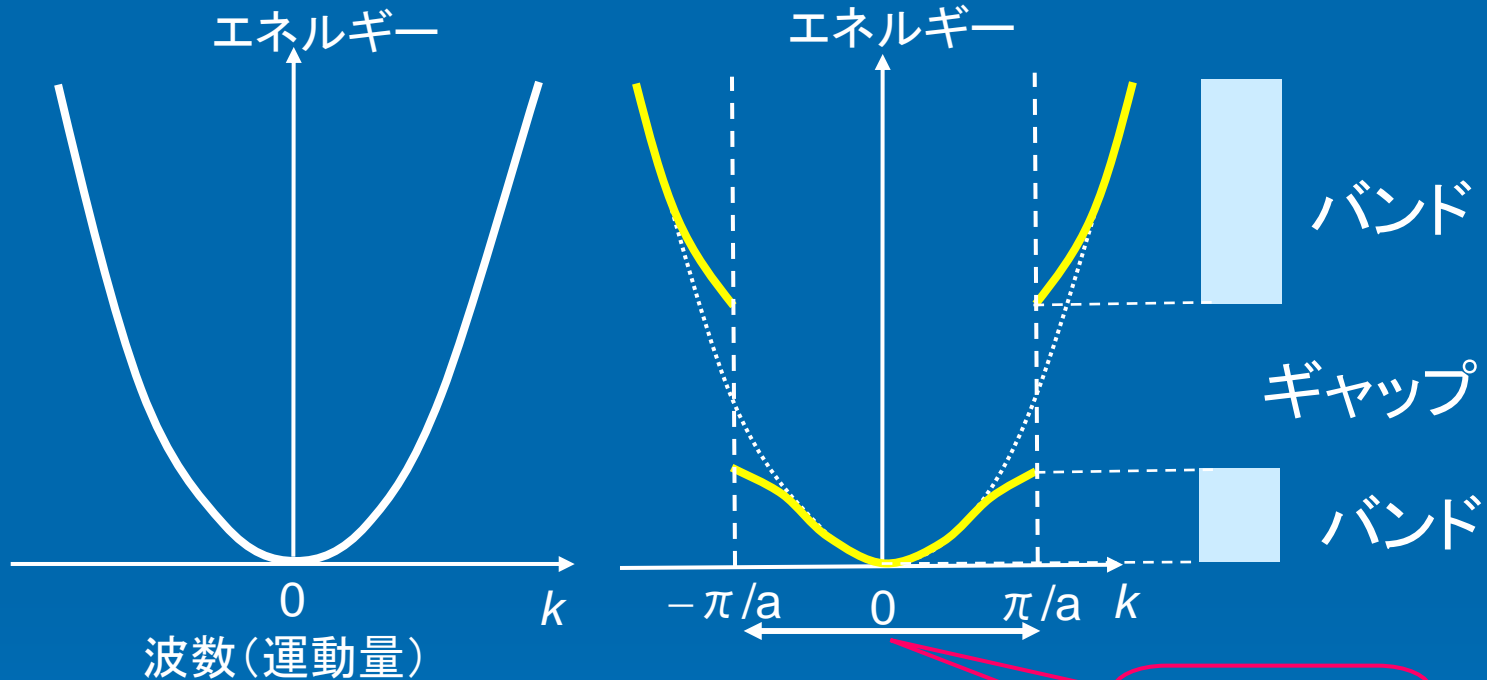


波長が散乱体の配列周期の整数倍である波は強く反射（ブラッグ反射）され，入射波と反射波の干渉によって定在波ができる ⇒ 特定の波長では進行波ができない



$$e^{i(kx-\omega t)} + e^{i(-kx-\omega t)} = 2e^{-i\omega t} \cos(kx)$$

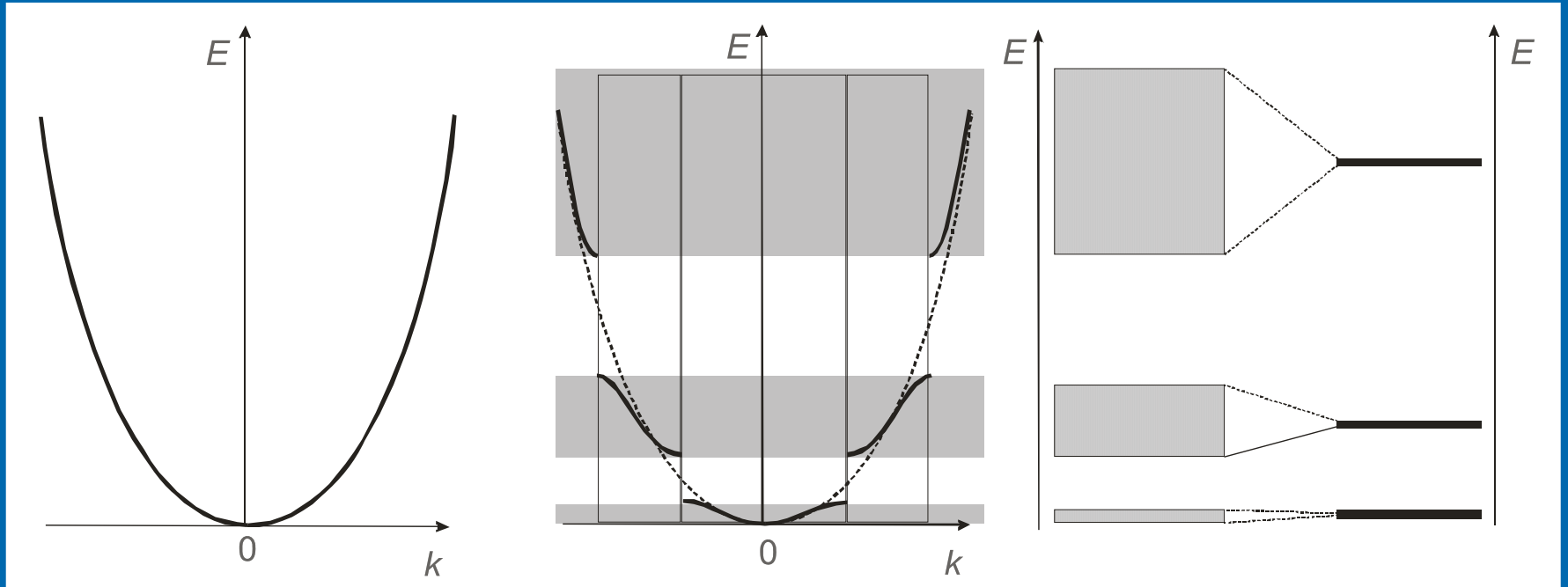
# ブラッグ反射による バンドとギャップの形成



電子がとり得るエネルギー範囲(バンド)と、  
とり得ないエネルギー範囲(ギャップ)ができる

周期ポテンシャルの役割 ⇒ 電子のエネルギーと運動量の関係(分散関係)を変える(ブロッホ電子)

# 電子バンド構造



自由電子



結晶中の電子  
(ブロッホ電子)



孤立原子

準自由電子モデル

強束縛モデル

遍歴電子

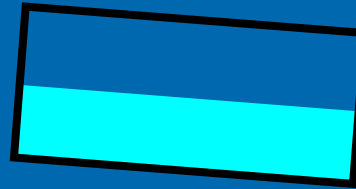
局在電子

金属，絶縁体，半導体



# 金属と絶縁体

途中まで詰まったバンド

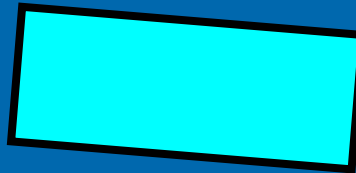


電流が流れる

完全に詰まったバンド

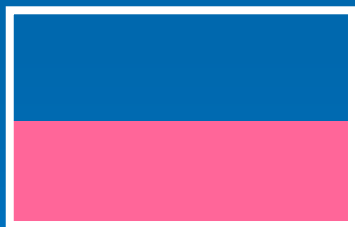


電場をかける



電流が流れない

エネルギー ↑



金属

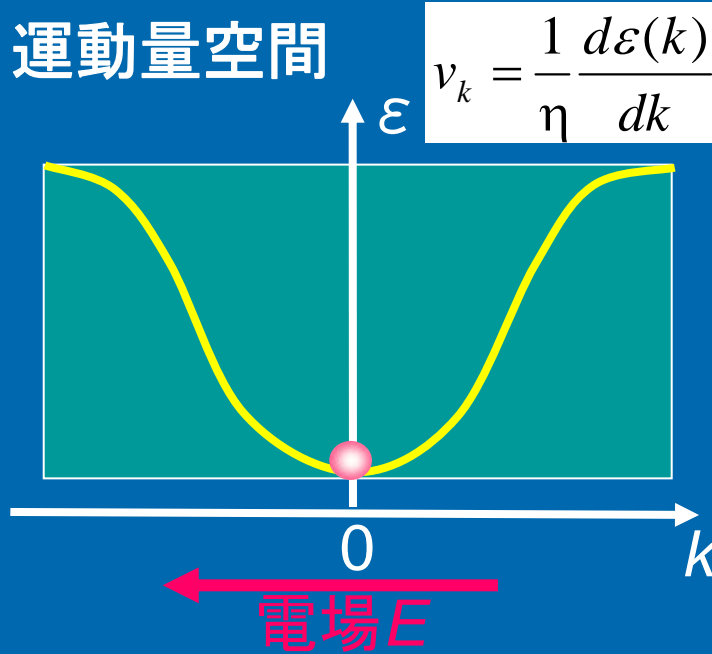


絶縁体  
(バンド絶縁体)



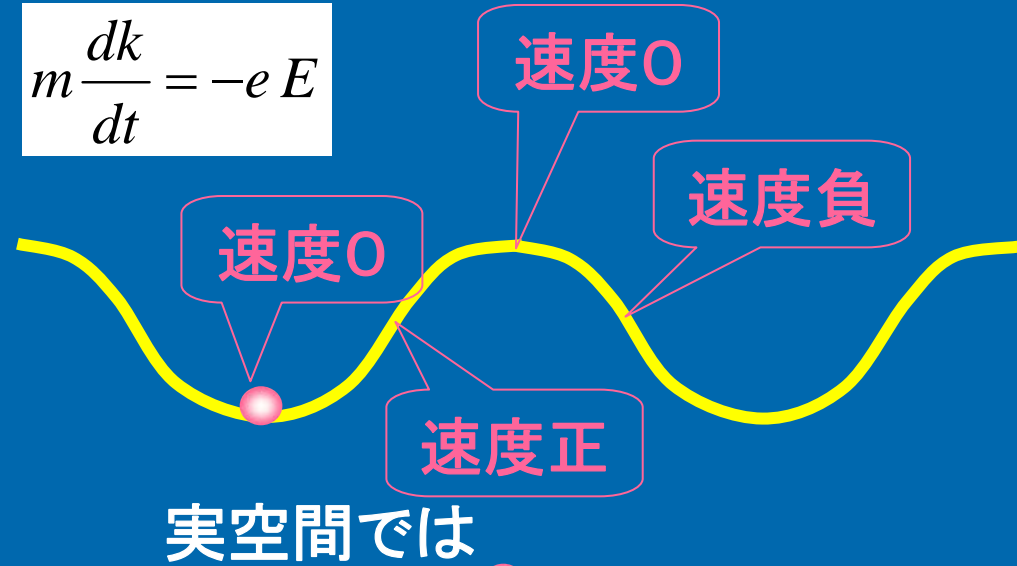
# ブロッホ電子の運動

運動量空間

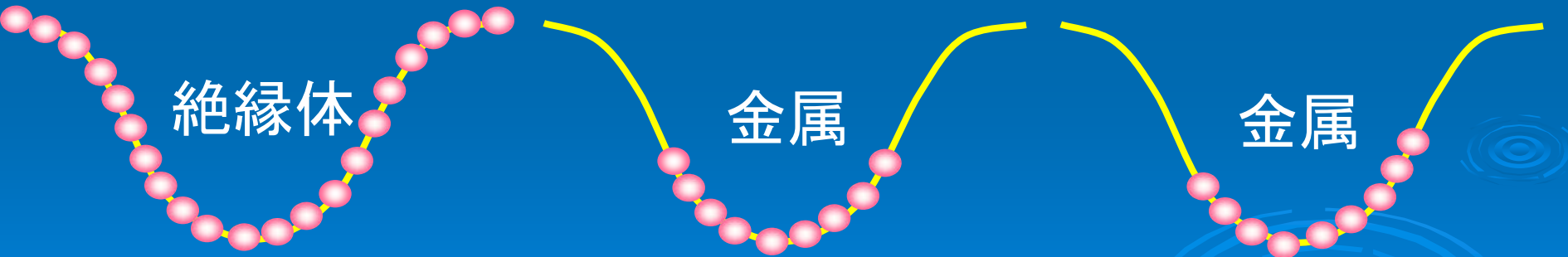


$$v_k = \frac{1}{\hbar} \frac{d\epsilon(k)}{dk}$$

$$m \frac{dk}{dt} = -e E$$



実空間では

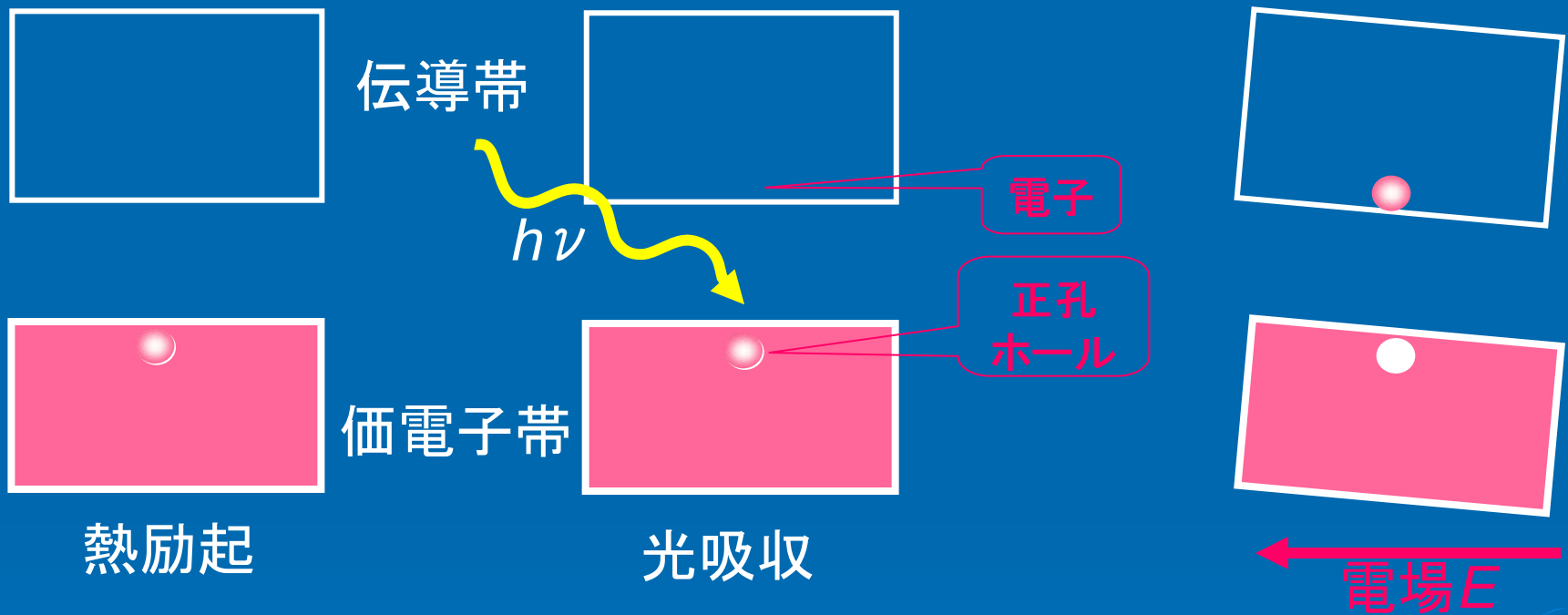


電場がかかっても電子の詰まり方は変わらない

散乱が全くなければ電子は往復するだけ？

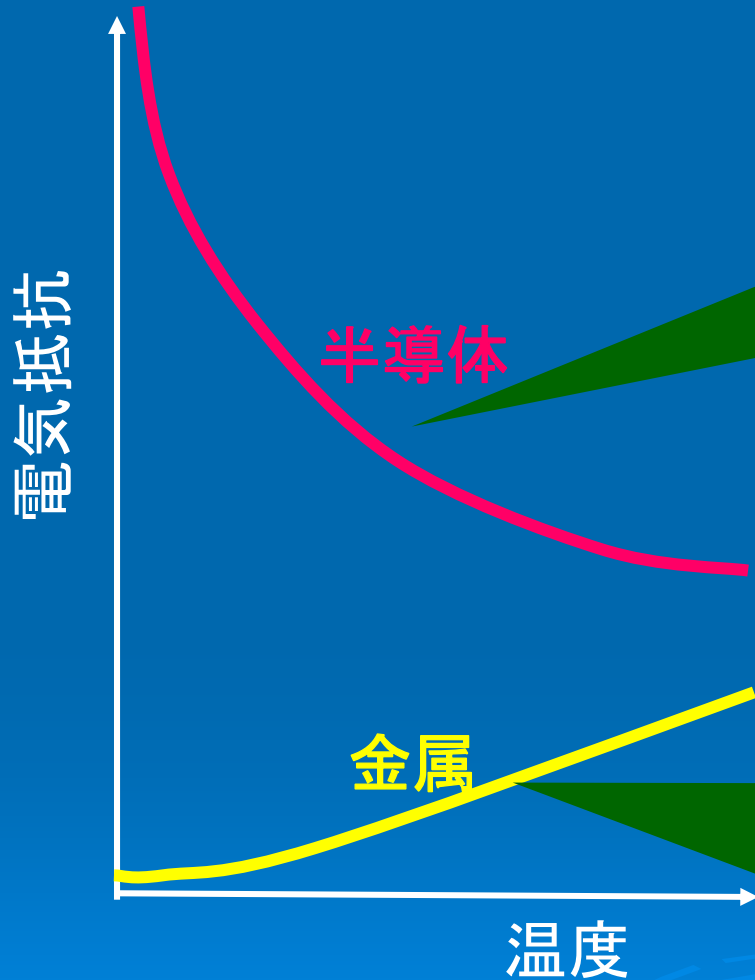
実際の物質では散乱のために電子の分布が少しずつれた状態が定常となる

# 半導体の電子と正孔(ホール)



半導体では熱励起または光吸収によって生成される少数のキャリアー(伝導帯の電子, 価電子帯の正孔)が電気伝導を担う

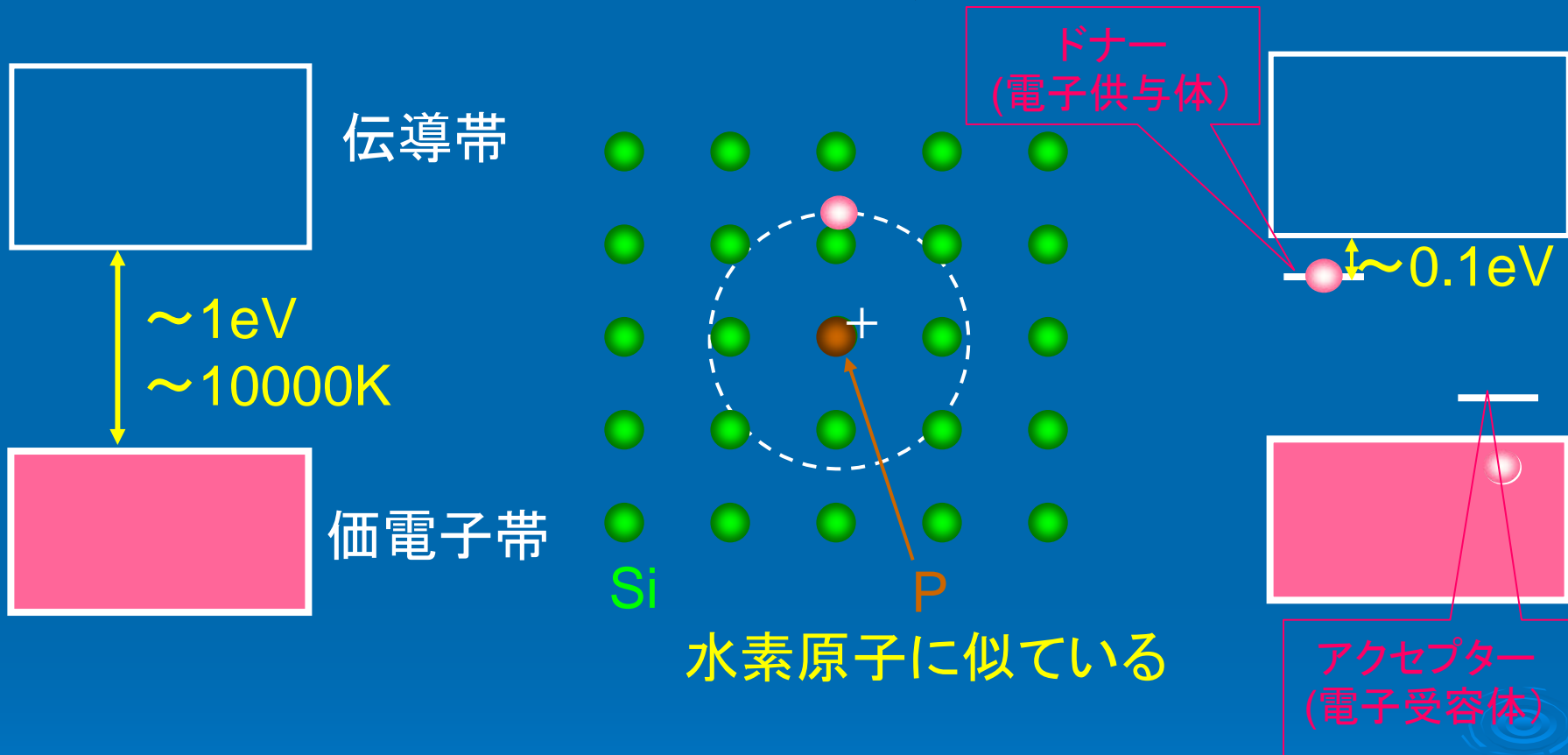
# 電気抵抗の温度変化



半導体(絶縁体)では、温度が高いほど熱励起によって(キャリアー)電子や正孔が数多く生成されるため、電気抵抗が低くなる。

金属では、電子の数は温度によって変化しない。高温では格子振動が電子に対する散乱するとして働く。低温極限での電子散乱は不純物や欠陥などによって決まる。

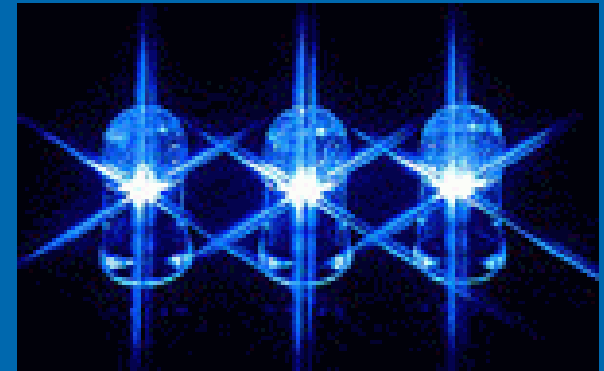
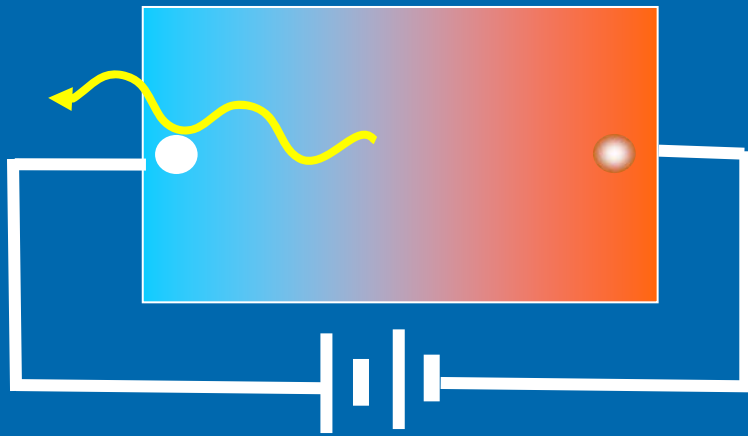
# ドーピング



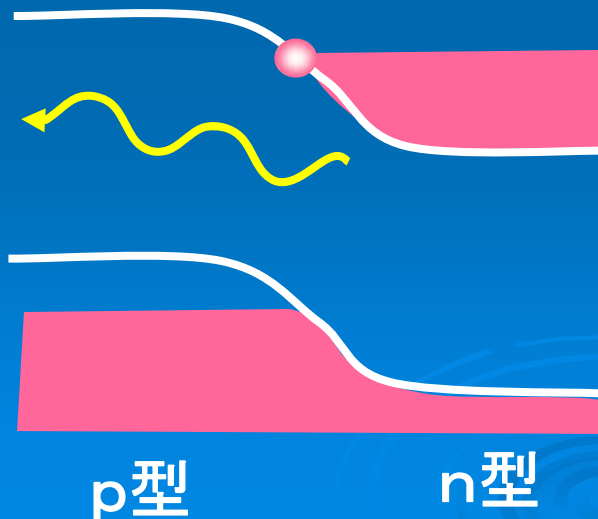
ドナー(電子供与体)不純物を添加して、伝導帯に電子が供給されるようにしたものをn-型半導体、アクセプター(電子受容体)不純物を添加して、価電子帯に正孔ができるようにしたものをp-型半導体という

# 発光ダイオード

p-n接合



発光ダイオード

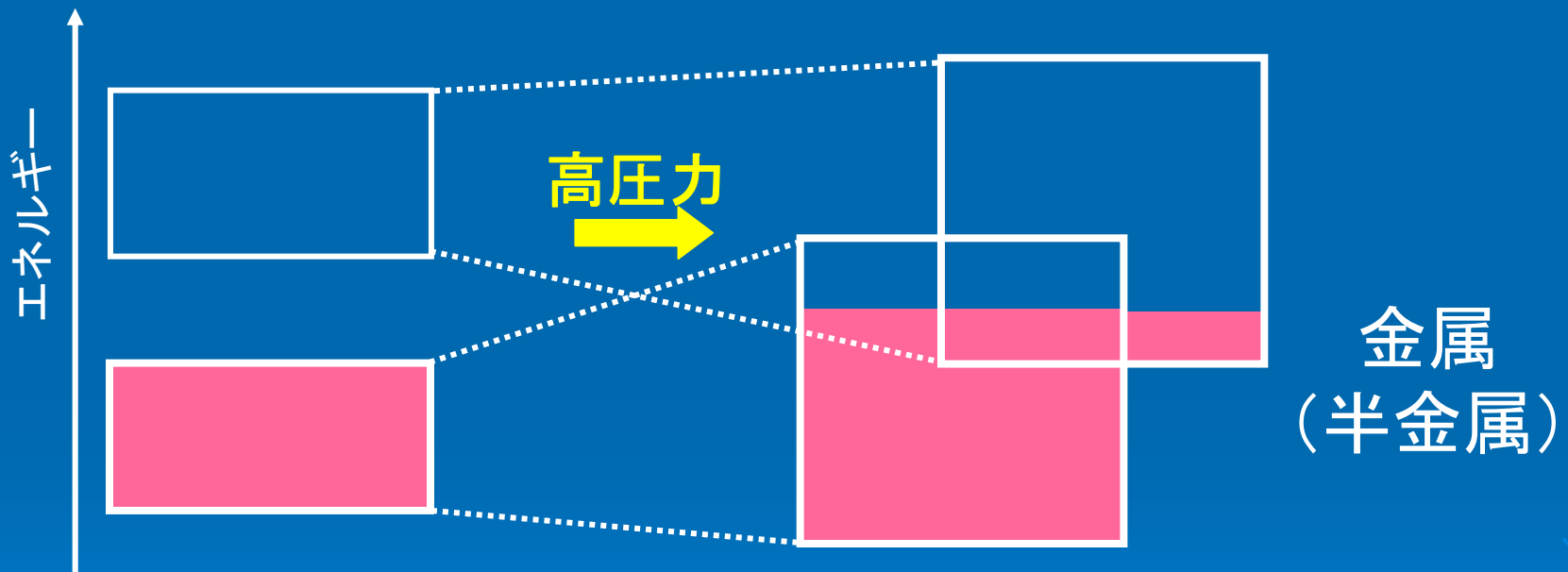
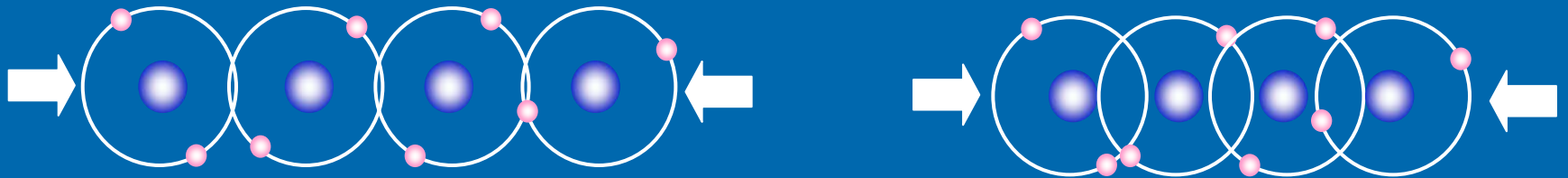


放出される光の色は  
半導体のバンドギャップ  
で決まる

1eV ~ 3eV

赤外 ~ 青色

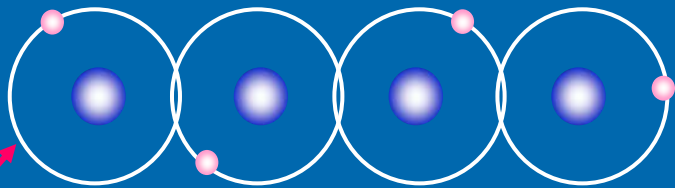
# (単純な) 金属絶縁体転移



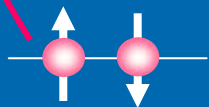
絶縁体  
(バンド絶縁体)

高い圧力をかけて格子を押し縮めること  
によってバンド幅が広がり、価電子帯  
と伝導帯に重なりが生じる  
(エネルギーギャップが閉じる)

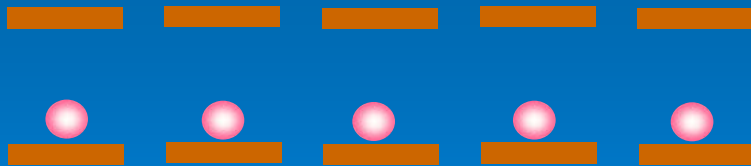
# モット絶縁体



同じ軌道に電子が2個入った状態は電子間クーロン斥力 $U$ の分だけエネルギーが高くなる



ベッドの数と子供の数がちょうど同じ場合  
⇒身動きがとれない

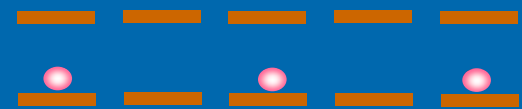


動くには隣のベッドの上段によじ登らなくてはならない

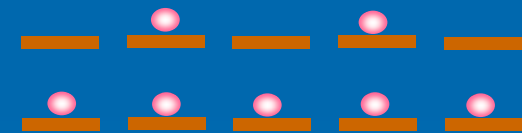
## 2段ベッドで遊ぶ子供たち

後から来た子供は2段ベッドの上に入らなければならない

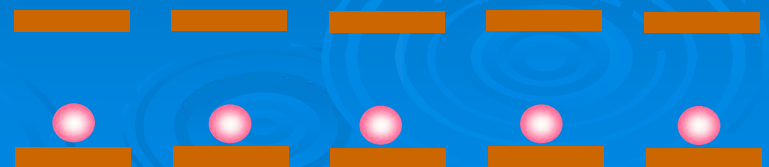
ベッドの数より子供の数が多い場合



ベッドの数より子供の数が多い場合



## モット絶縁体



# 強相関電子系

- モット絶縁体のように、電子間の強いクーロン相互作用が電子のふるまいを支配している系を「**強相関電子系**」という。
- **高温超伝導**や**超巨大磁気抵抗効果**など、数々のめざましい現象が強相関電子系を舞台として起こる。
- 強相関電子系のふるまいは**本質的に難しい多体問題**であり、その物理的本質の解明に現在多くの研究者が努力を傾倒している。

# 磁性



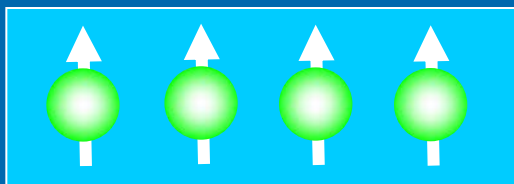
# 強磁性

ある物質が磁石(強磁性体)であるためには

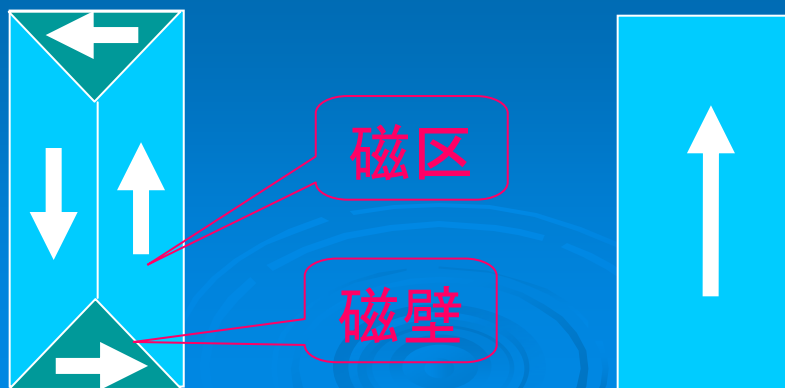
(1) 原子(あるいは分子)が磁気モーメント(ミクロの磁石)をもつ



(2) それらの磁気モーメントが同じ向きにそろおう



(3) マクロな試料が全体として磁化をもつ

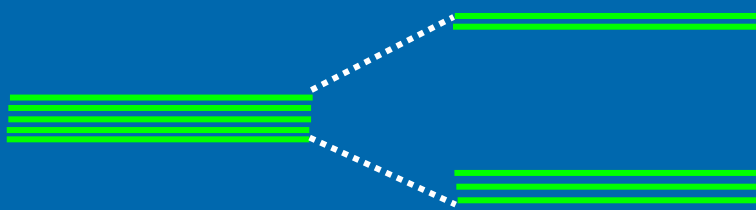




# 原子(イオン, 分子)の磁気モーメント

## 原子の d 軌道

↑スピン, ↓スピン  
に対してそれぞれ  
5つの席がある

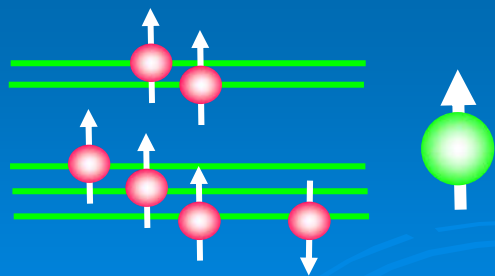


その原子が置かれた  
環境(結晶場)によっ  
て, 5つのエネルギー  
準位が分裂する

ここに電子をどう詰めるか?

電子間のクーロン反発をできるだけ避けるには,  
スピンの向きを同じにそろえるほうが得(フント則)

$\text{Fe}^{2+}$  (d電子が6個)の例



分裂が小さい場合



分裂が大きい場合

# 原子の磁気モーメントをそろえる

原子の磁気モーメントをそろえる力はなにか？



~~古典電磁気学の  
磁気双極子相互作用？~~

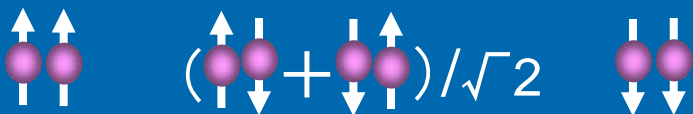
相互作用として弱すぎる  
(エネルギー < 1K)



量子力学的な効果  
交換相互作用

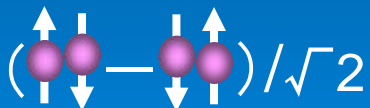
(スピンに向きによるクーロン相互作用の違い)

2つのスピンの平行 (スピン3重項)



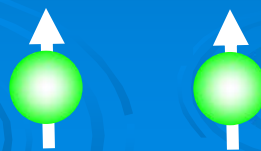
↑ ↓  
クーロン相互作用エネルギーに差  
(交換相互作用)

2つのスピンの反平行 (スピン1重項)

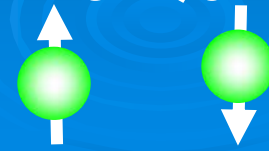


$$\text{エネルギー} = -J \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$$

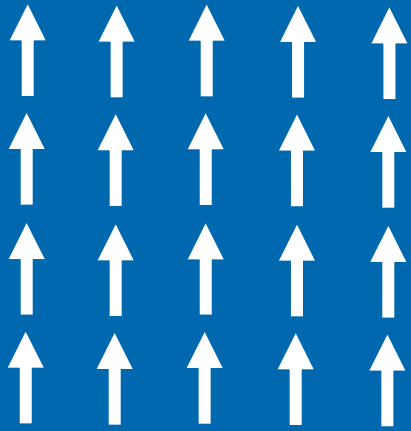
強磁性的  
 $J > 0$



反強磁性的  
 $J < 0$

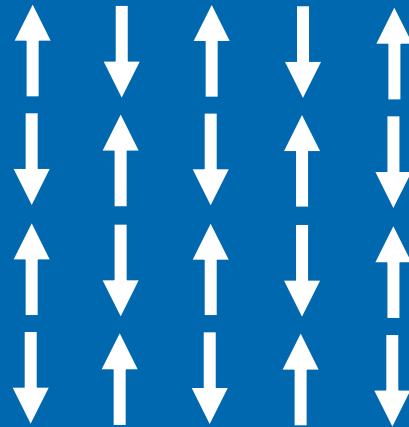


# 磁性体のいろいろ



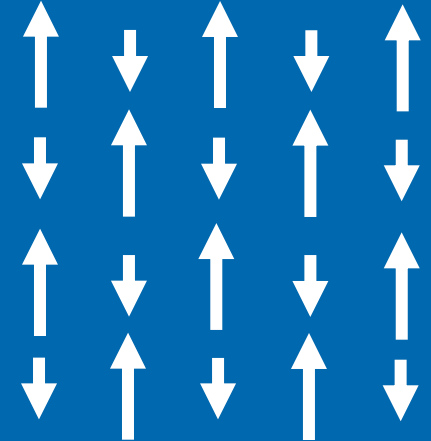
強磁性

(マクロな磁化あり)



反強磁性

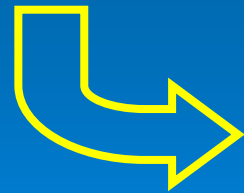
(マクロな磁化なし)



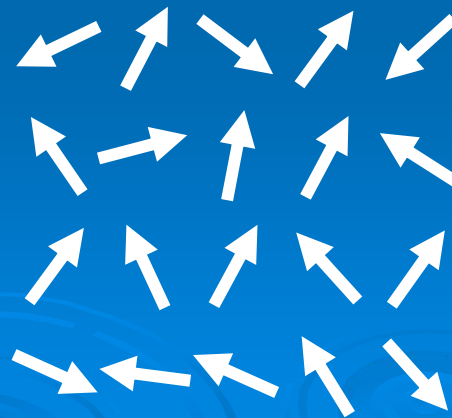
フェリ磁性

(マクロな磁化あり)

秩序状態



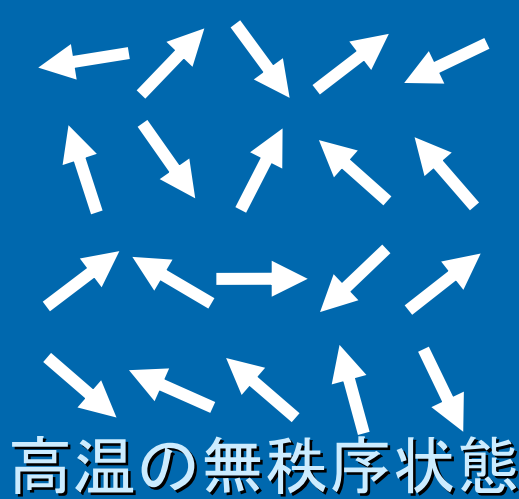
高温では



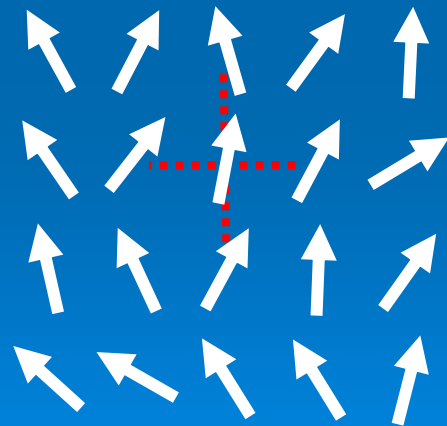
無秩序状態

常磁性 (マクロな磁化なし)

# 磁気秩序 (協力現象と相転移)

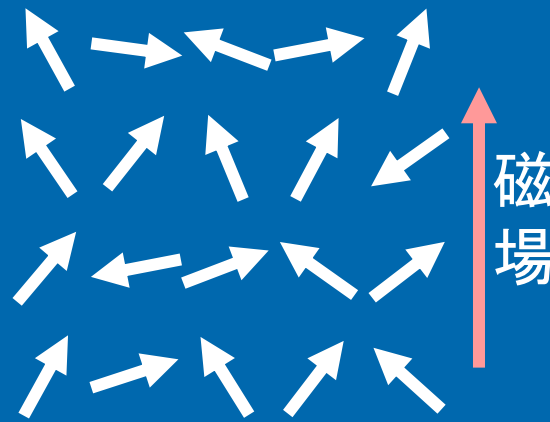


↓ 低温



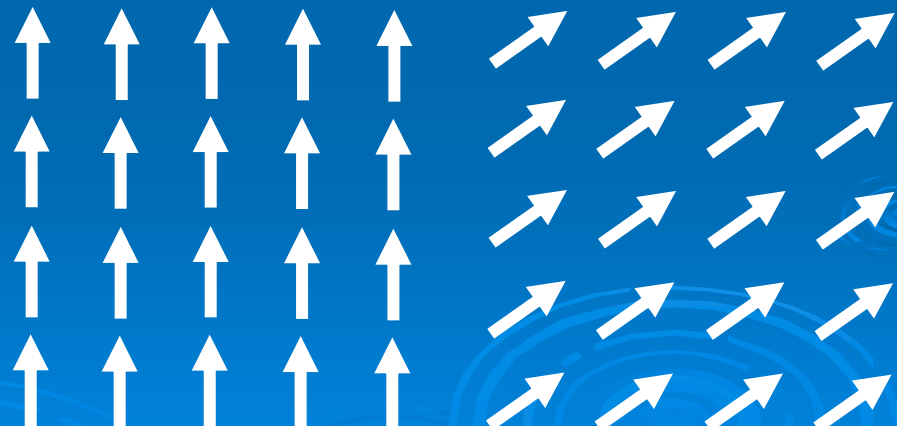
隣のスピンの平行になろうとする

→ 磁場をかける



交換相互作用によってスピンをそろえる力は磁場に換算すると数100テスラといった大きな値

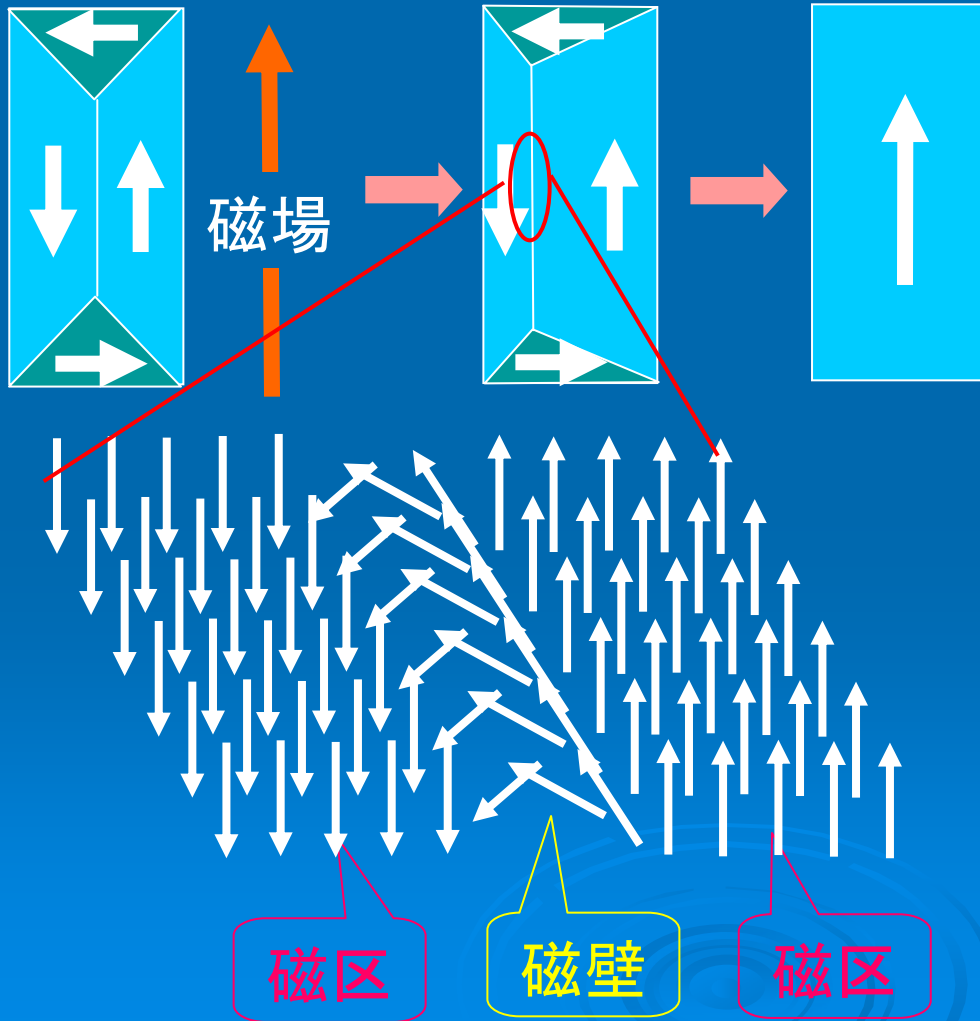
→ 相転移



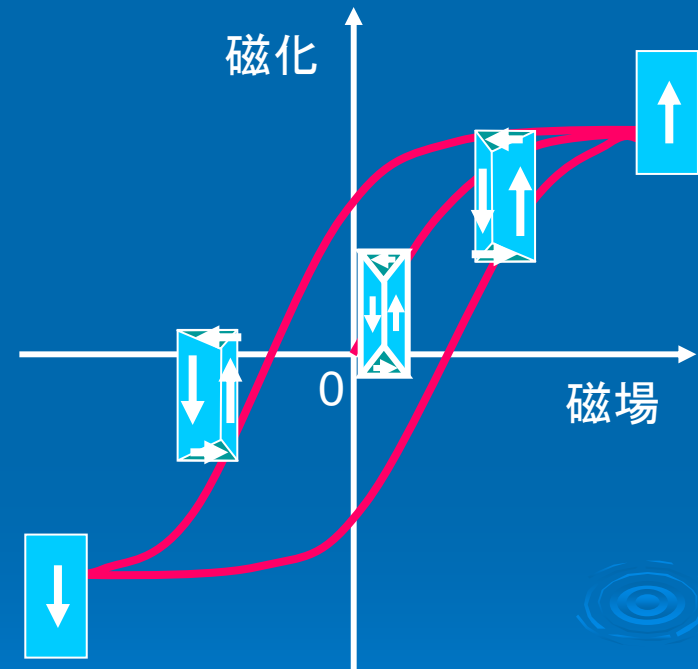
強磁性秩序状態

# 磁区と磁壁

強磁性体の磁化過程



磁気履歴曲線

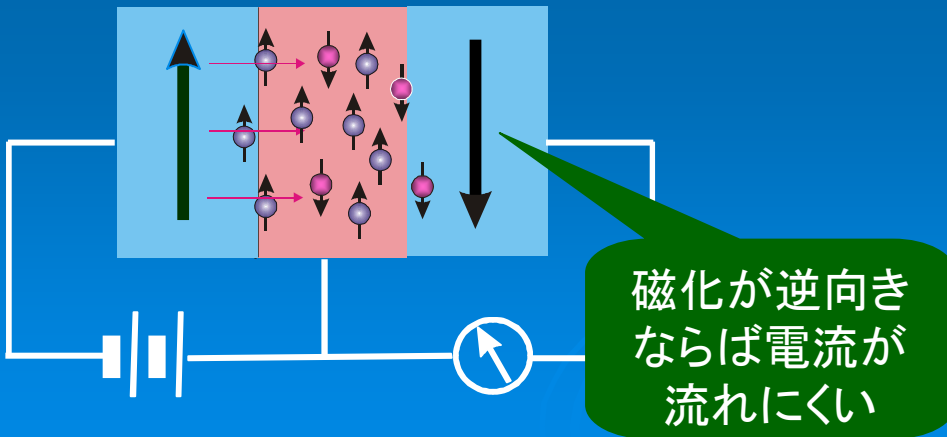
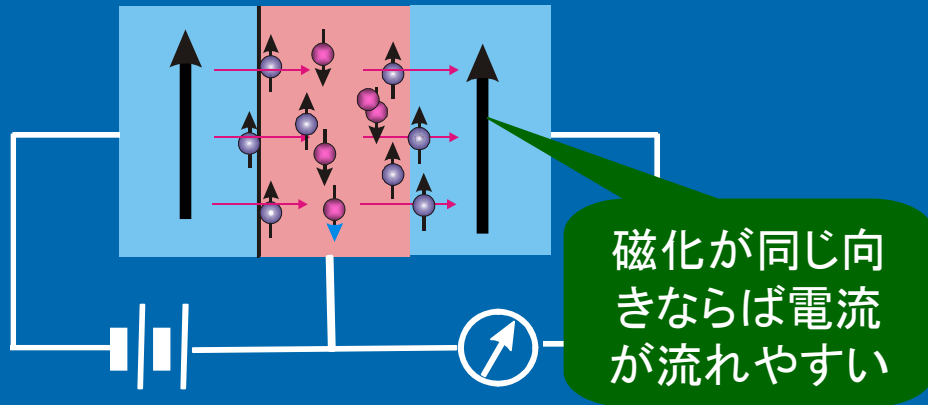


# スピントロニクス

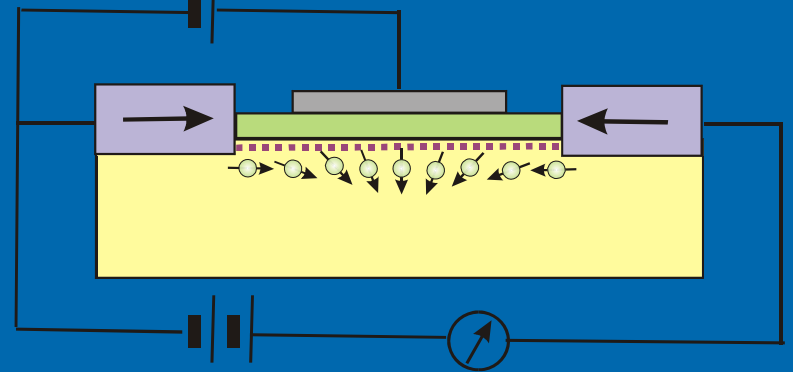
エレクトロニクス： 電子の電荷の自由度を利用

スピントロニクス： 電子の電荷およびスピンの自由度を利用

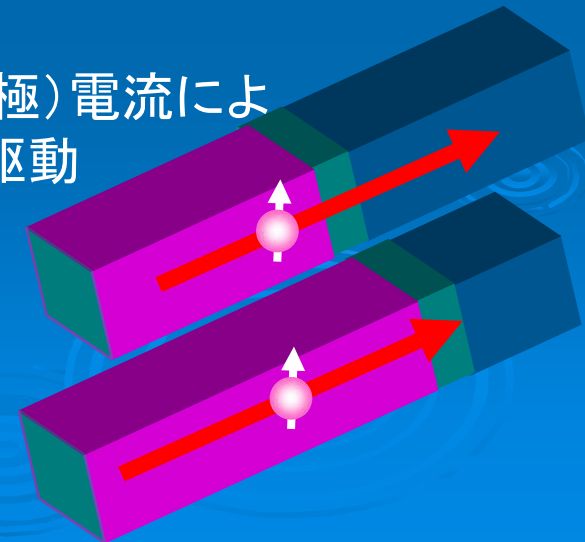
## スピンバルブ素子



## スピン・トランジスタ



(スピン偏極) 電流による磁壁の駆動



# 超伝導



# 元素の超伝導

## 元素の超伝導

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |
| Li | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |
| Na | Mg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| K  | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pr | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | Ru | Ha |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

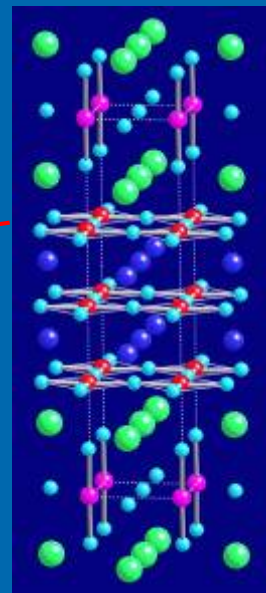
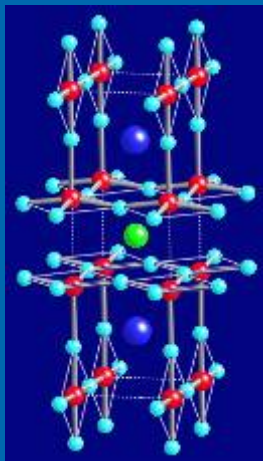
|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |

**Al** 通常の結晶形で超伝導になる物質

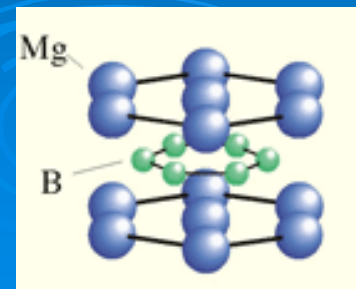
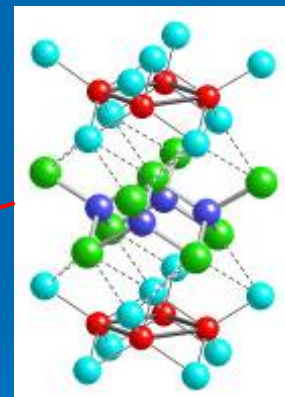
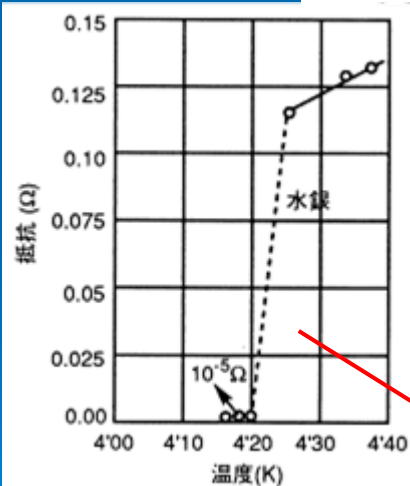
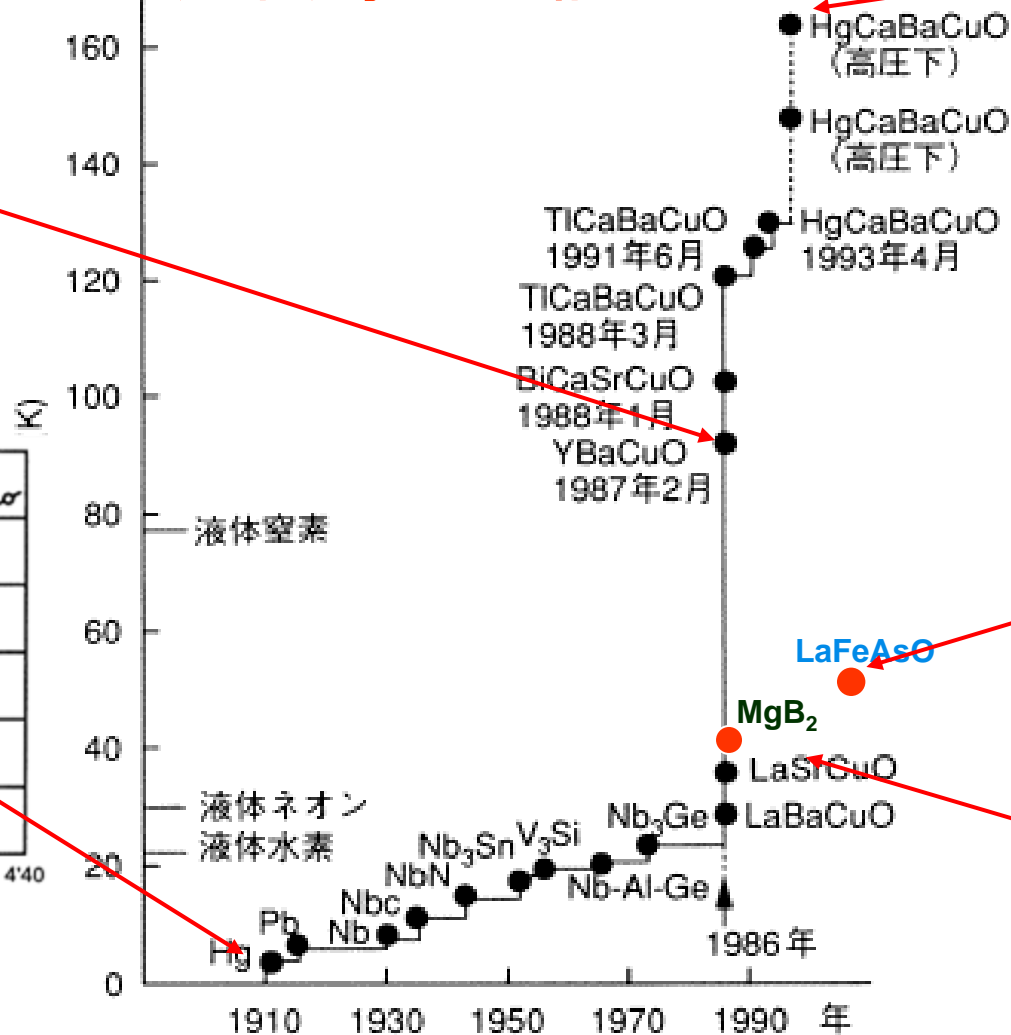
**Si** 高圧下やアモルファス状態など特殊な条件下でのみ超伝導になる物質

**Cu** 超伝導相が見つかっていない物質

# 超伝導転移温度の変遷

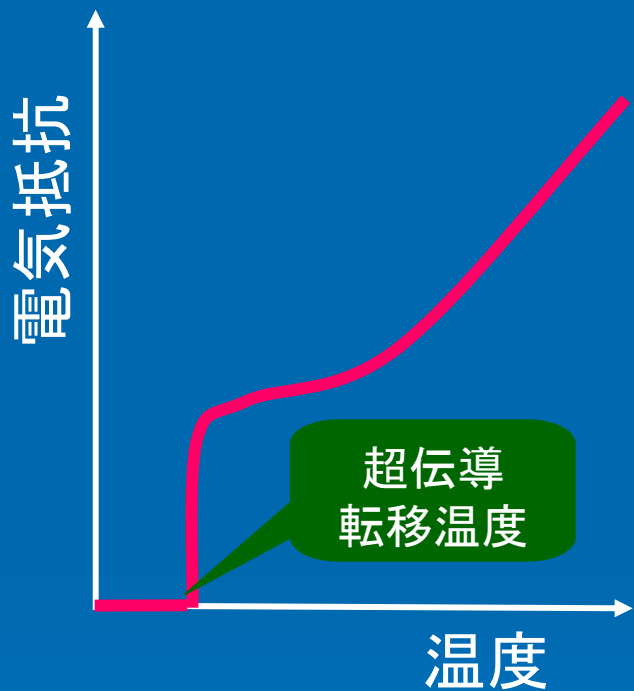


## 室温超伝導は可能か？



# 超伝導の基本的性質

完全導体(ゼロ抵抗)



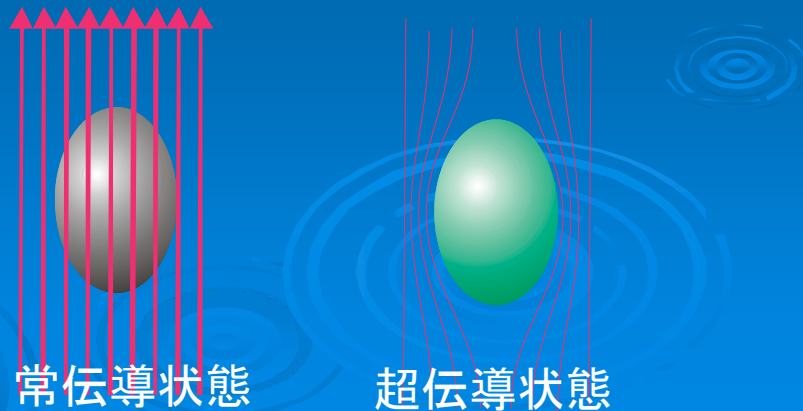
磁束の量子化

$$\phi = n \phi_0$$
$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$$

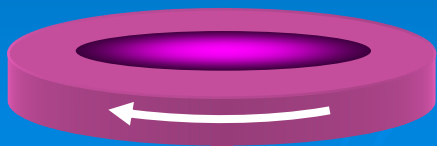
超流動における循環(渦)の量子化と同じ

The diagram shows a pink ring representing a superconducting loop with a vertical dashed line through its center. The equation  $\phi = n \phi_0$  indicates that the magnetic flux through the loop is quantized in units of  $\phi_0$ . The value of  $\phi_0$  is given as  $2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ . A note states that this is the same as the quantization of circulation in superfluids.

マイスナー効果(完全反磁性)



永久電流



# 超伝導体 ≠ 完全導体

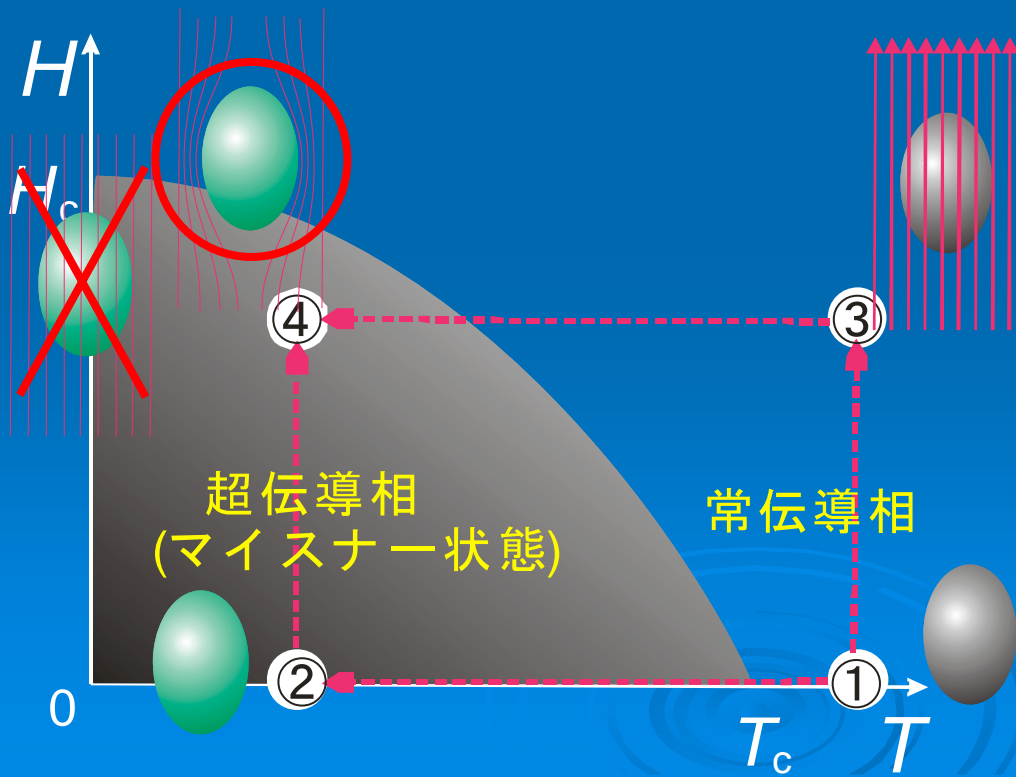
導体に磁場をかけると遮蔽電流が流れる(レンツの法則)が、抵抗のためにすぐに減衰する。



完全導体なら遮蔽電流が減衰せずに流れ続ける。



しかしその場合は、状態が磁場のかけ方に依ってしまう。

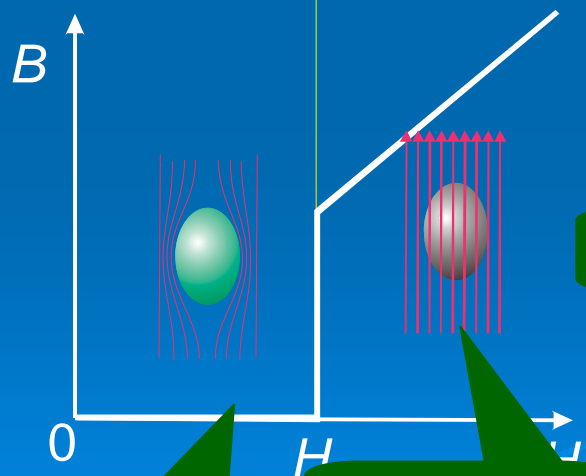
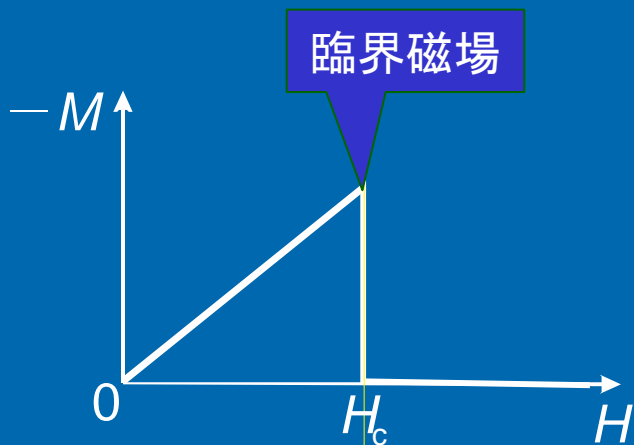


## マイスナー効果 (完全反磁性)

超伝導体では磁場が完全に排除される。  
超伝導遮蔽電流は熱平衡状態で流れている電流である

# 第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体

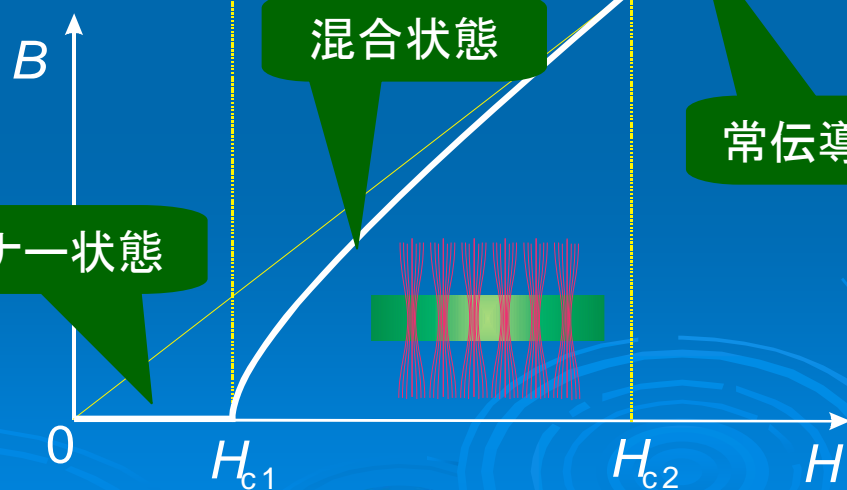
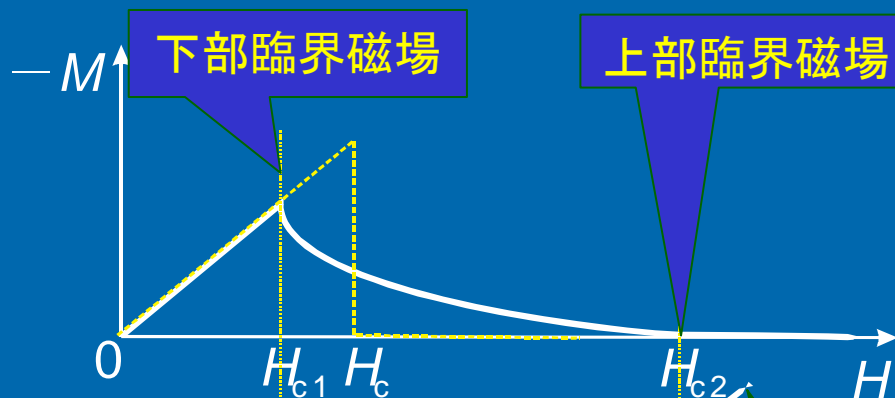
## 第 I 種超伝導体



マイスナー状態

常伝導状態

## 第 II 種超伝導体



混合状態

マイスナー状態

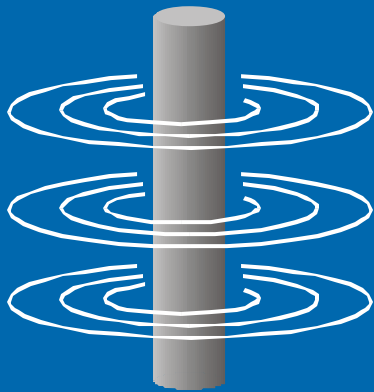
常伝導状態

実用材料として使われる超伝導物質は第 II 種超伝導体

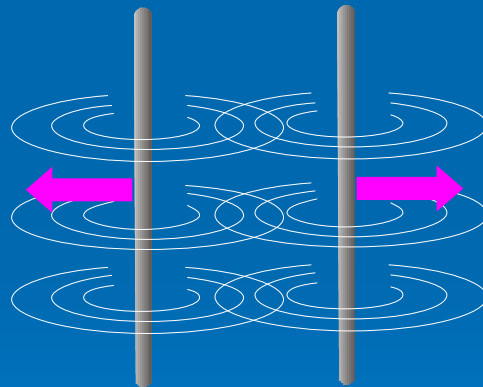
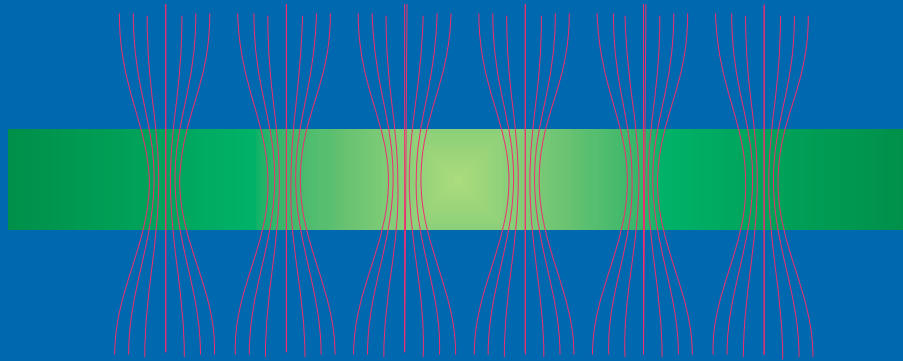
# 量子磁束(渦糸)

## 第Ⅱ種超伝導体の混合状態

量子磁束(渦糸)



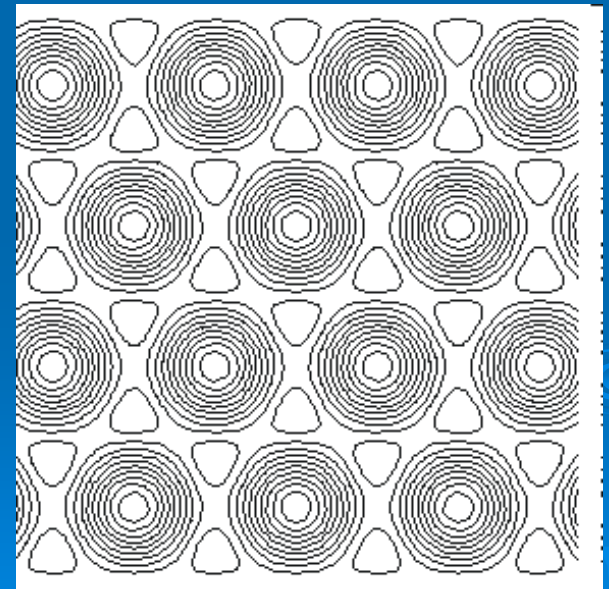
$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$$



渦糸間には斥力が働く

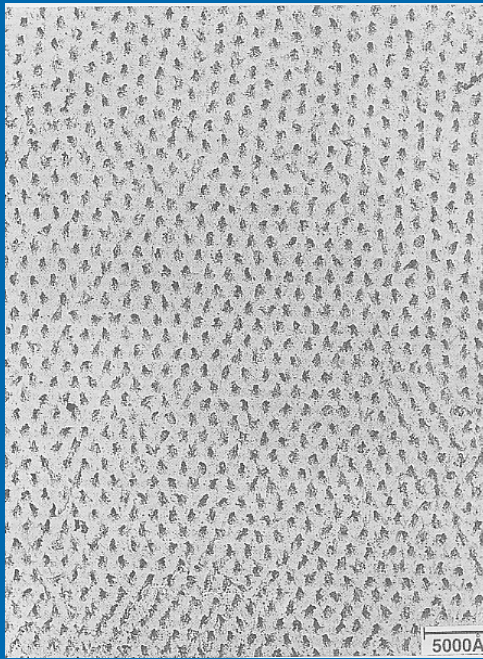


三角格子



磁束格子(アブリコソフ格子)

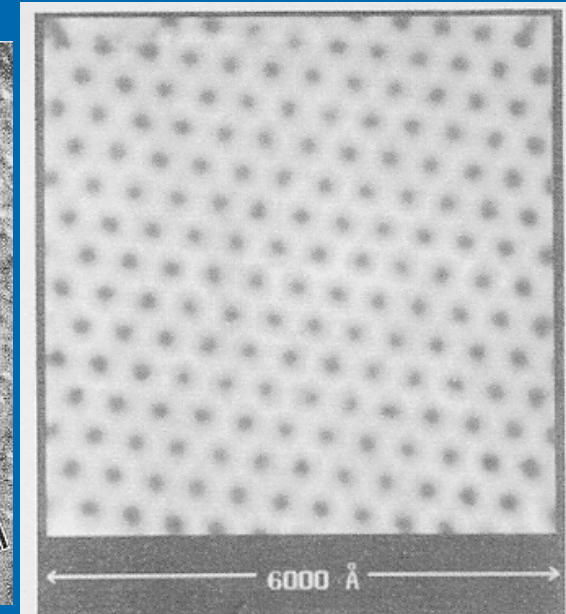
# 磁束格子の観察



ビッター法  
(Essmann & Traueble, 1968)

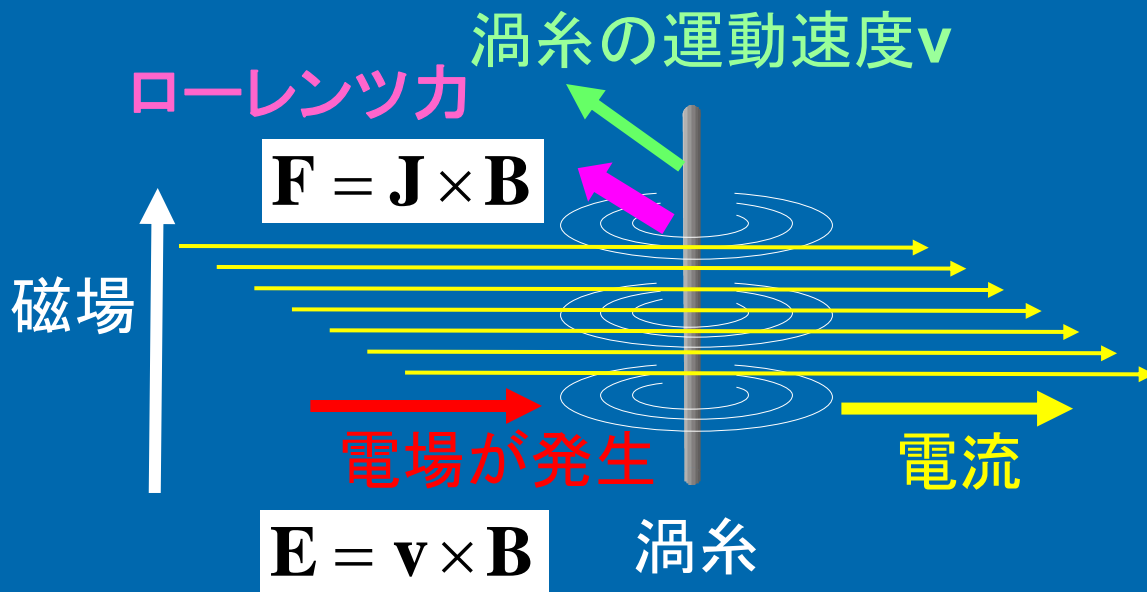


ローレンツ顕微鏡  
(外村 彰, 1992)

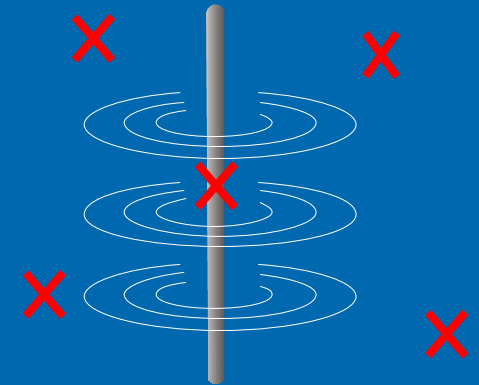


走査トンネル顕微鏡  
(Hess, 1989)

# 渦糸に対するローレンツ力とピン留め



## 渦糸のピン留め



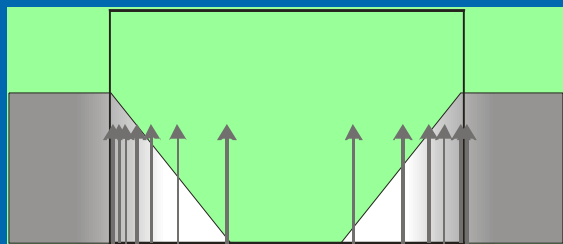
渦糸がピン留めされて動かなければエネルギー散逸は生じない

渦糸が動くと電場が発生する。  
電流の方向に電場が生ずるとことは、  
ゼロでない電気抵抗(エネルギー散逸)が  
発生するという事。

ローレンツ力 vs ピン留め  
渦糸が動き出す電流密度  
⇒ 臨界電流密度

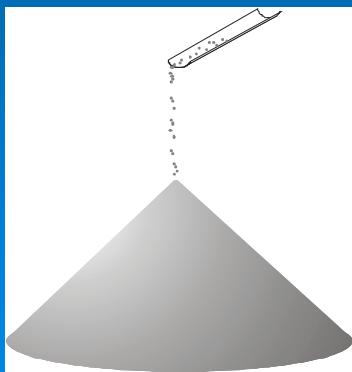
# “硬い”超伝導体

渦糸に対するピン留めの強い超伝導体の強い超伝導体

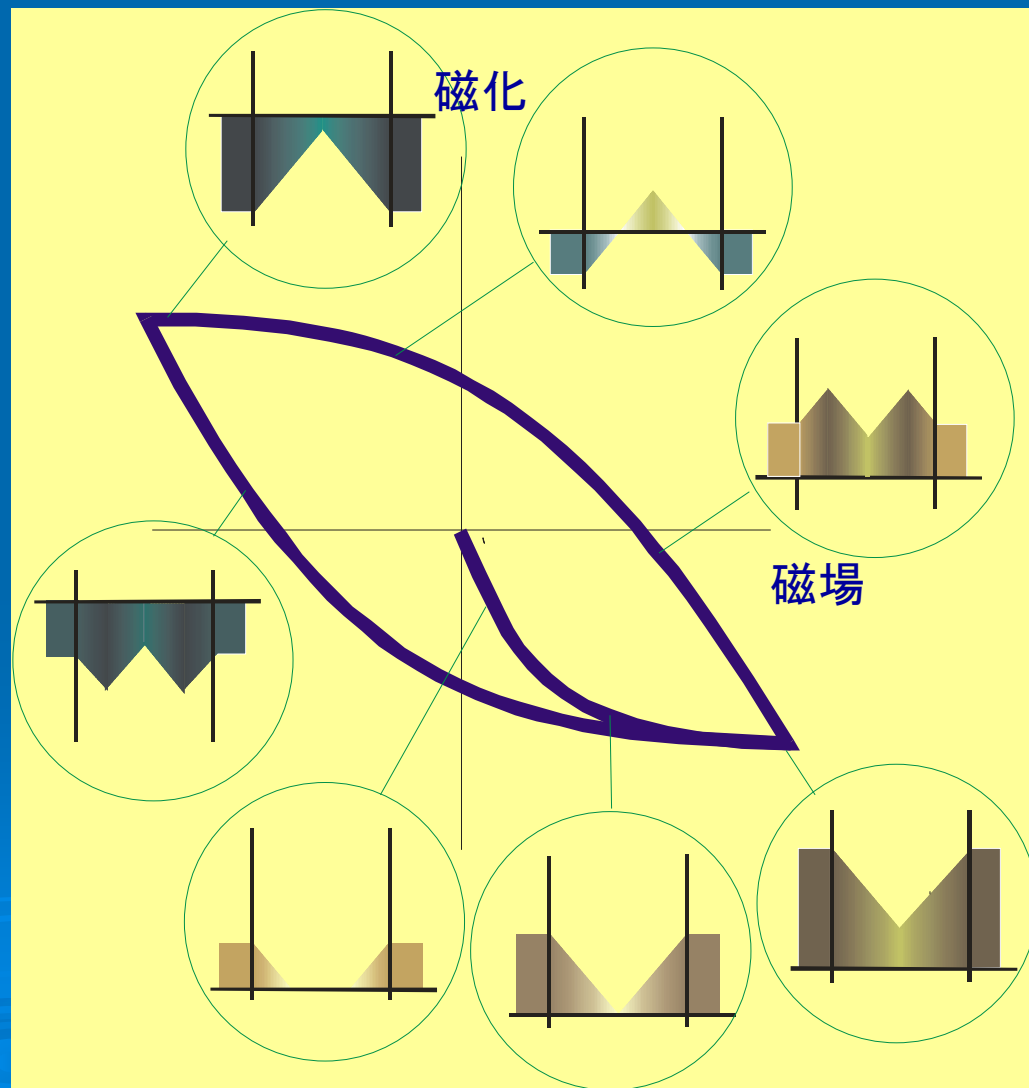


臨界電流まで遮蔽電流が流れる  
⇒ 磁束密度の勾配が決まる

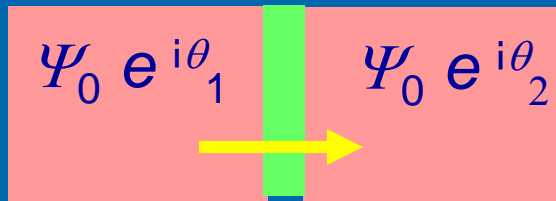
砂山の形成  
(自己組織化臨界状態)



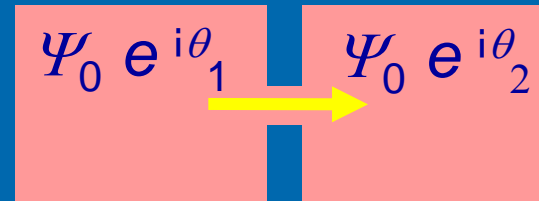
磁気履歴曲線



# ジョセフソン接合



トンネル接合

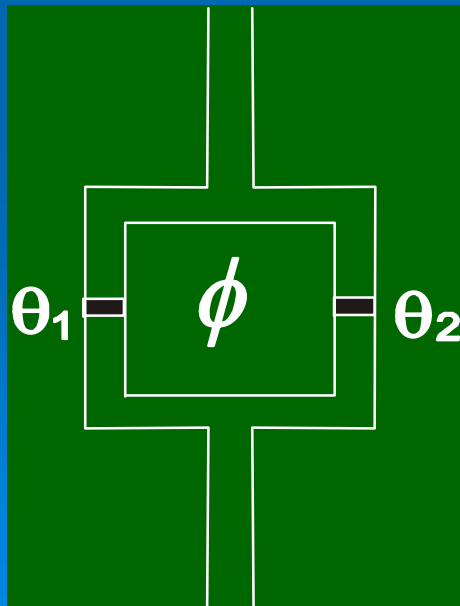


弱結合

ジョセフソン電流  
接合間の位相差による

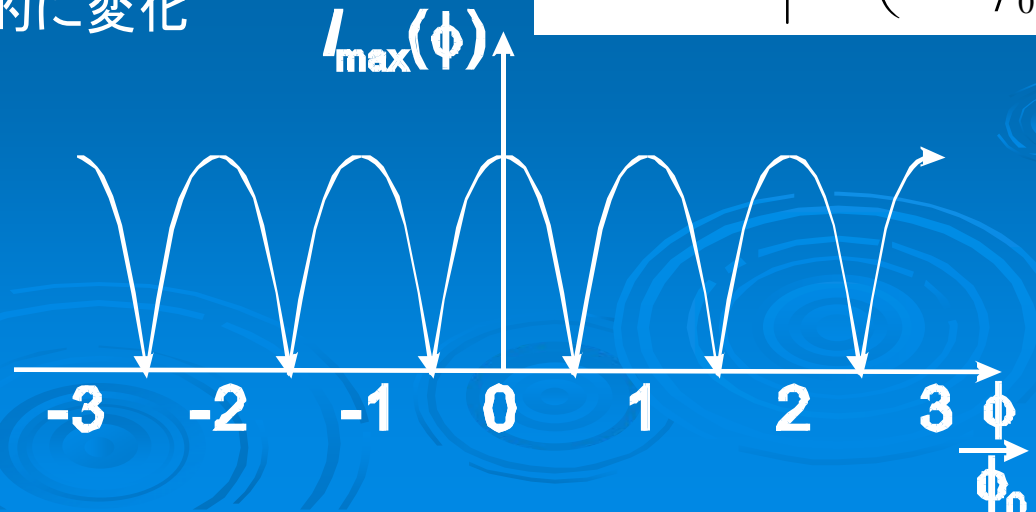
$$J = J_c \sin(\theta_1 - \theta_2)$$

## 超伝導量子干渉計(SQUID)



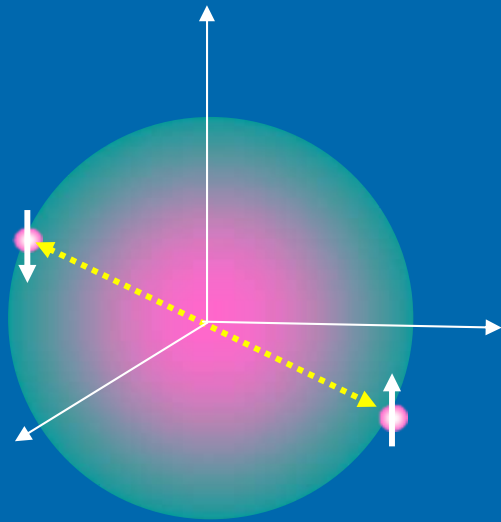
回路に流れる超伝導電流  
が磁束量子を単位として  
周期的に変化

$$I_{\max} = 2I_c \left| \cos \left( 2\pi \frac{\phi}{\phi_0} \right) \right|$$



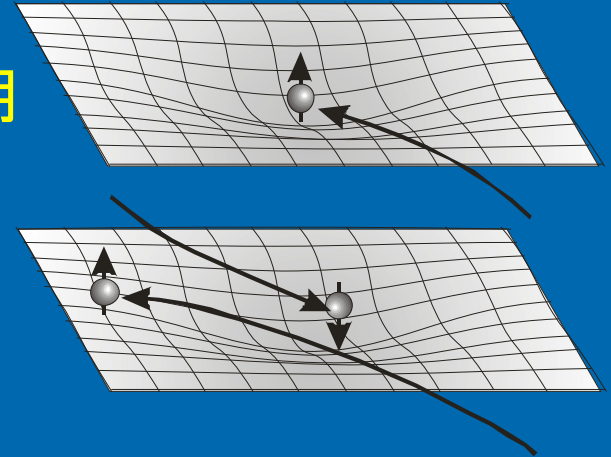
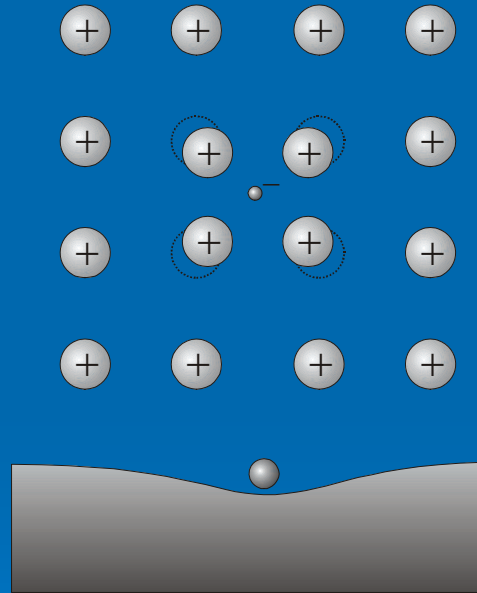
# 超伝導の機構

クーパー対の形成



フェルミ面上の2個の電子に引力が働くと束縛状態(クーパー対)が形成される.

引力の起源は?  
電子格子相互作用



電子格子相互作用を介した電子間引力が電子間のクーロン斥力に打ち勝って正味の引力が働けばよい

超伝導転移温度

$$T_c = 1.14\Theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right)$$

# バーディーン・クーパー・シュリーファー (BCS)機構

電子間クーロン斥力に  
打ち勝つ電子間引力

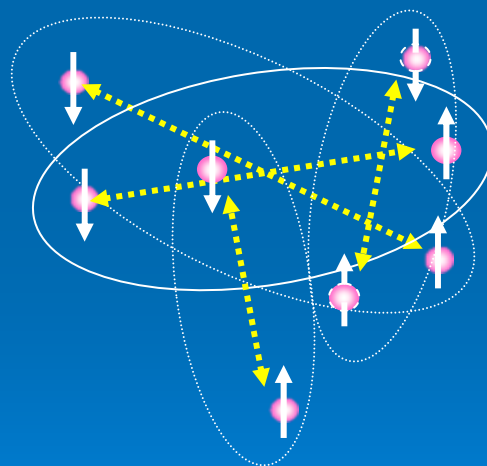
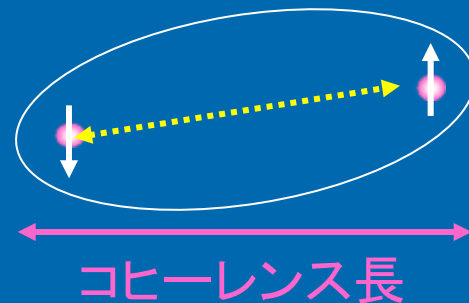


クーパー対の形成

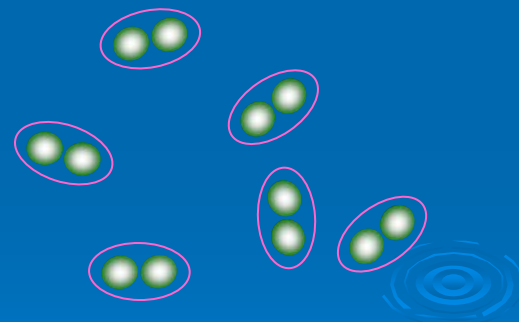


クーパー対のボース・  
アインシュタイン凝縮  
⇒ 超伝導状態

クーパー対の大きさ



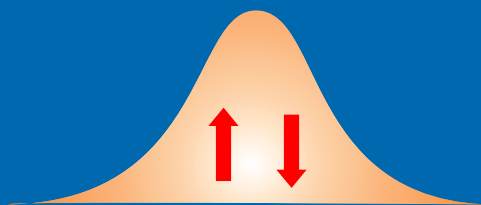
クーパー対は互いに  
重なり合っている



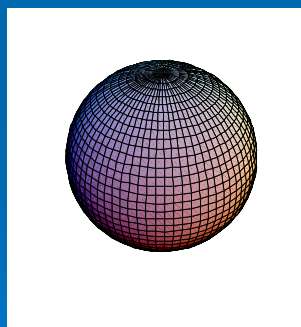
通常の分子の場合、  
分子の大きさは粒子  
間距離よりも小さい

# 異方的超伝導

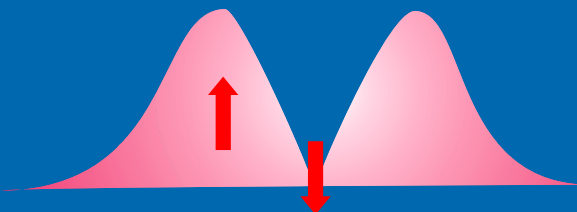
## クーパー対の対称性



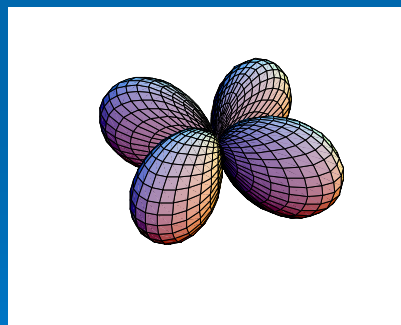
s波 ( $l=0$ )  
(スピン1重項)



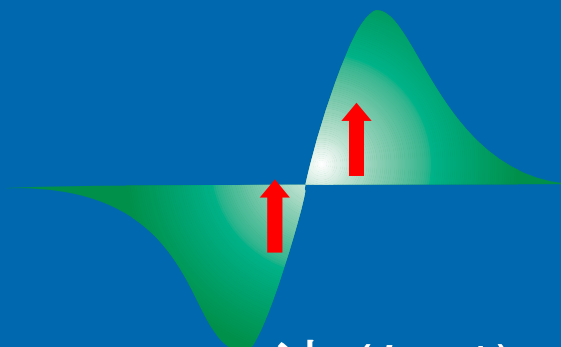
多くの物質の  
超伝導



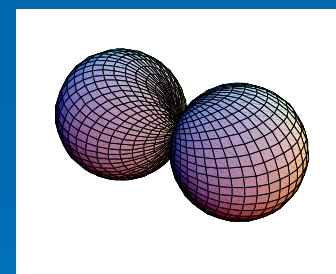
d波 ( $l=2$ )  
(スピン1重項)



銅酸化物高温  
超伝導物質など



p波 ( $l=1$ )  
(スピン3重項)

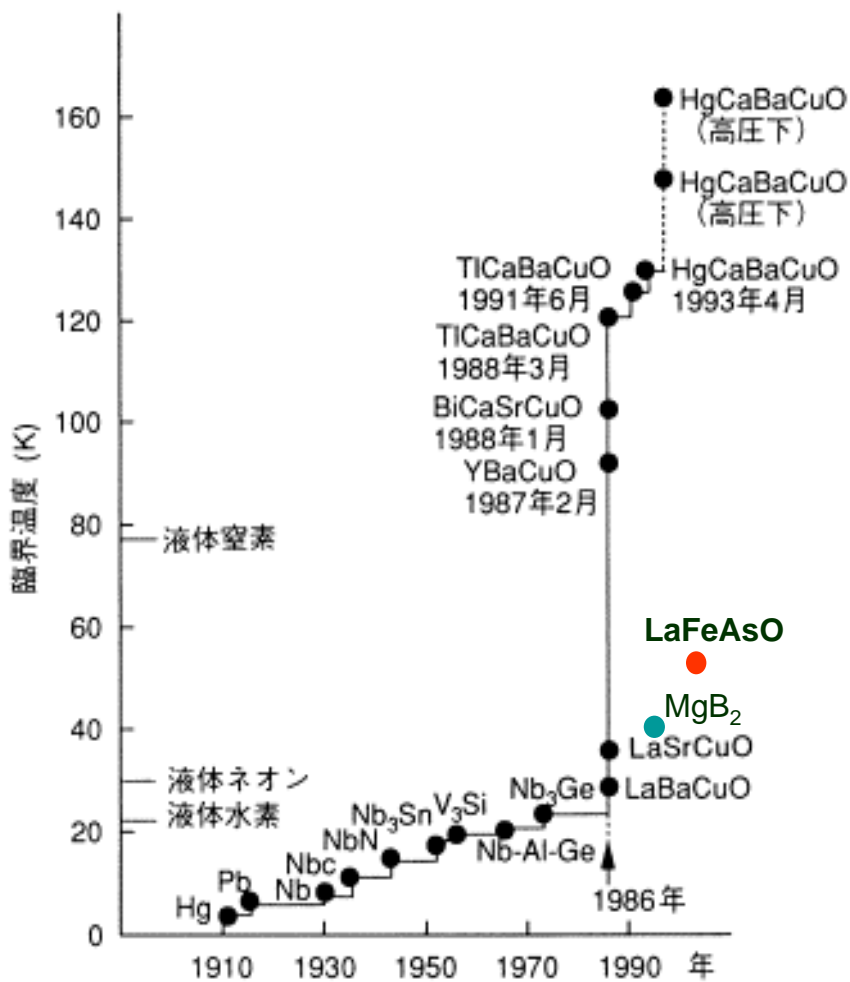


ルテニウム酸化物  
 $UPt_3$   
 $^3He$ の超流動

# エキゾチック超伝導

- 銅酸化物超伝導体 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ )
- $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$
- 重い電子系 ( $\text{UPt}_3$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ )
- 有機超伝導体  
( $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ,  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_4$ )
- $\text{MgB}_2$
- アルカリドーブ・フラーレン  $\text{K}_3\text{C}_{60}$
- 硼素ドーブ・ダイヤモンド
- $\text{LaOFeAs}$

# 室温超伝導は可能か？



## 超伝導転移温度

$$T_c = 1.14\Theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right)$$

格子振動の特征的  
エネルギースケール

電子格子相互  
作用の強さ

~30K程度が限界？

$$T_c \approx T^* \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right)$$

電子間引力を媒介する  
素励起の特征的エ  
ネルギースケール

相互作用の強さ

室温超伝導：不可能であるという理由はない

# まとめ

- 原子の凝集力と結晶構造
- 固体の中の電子状態（バンド構造）
  - バンドとギャップ
- 電気伝導
  - 金属, 絶縁体, 半導体
  - 金属絶縁体転移, モット絶縁体, 強相関電子系
- 磁性
  - 原子の磁気モーメント ⇒ 交換相互作用 ⇒ 磁区構造
  - スピントロニクス
- 超伝導
  - 超伝導の基本的性質（抵抗ゼロ, マイスナー効果）
  - BCS機構
  - 超伝導物質探索 ⇒ 室温超伝導？