

固体中で作られる新しいタイプの分子を発見 ～超伝導発現機構の解明に期待～

【本研究のポイント】

- ・リン化ルテニウム (RuP)^{注1)} という無機固体中で、ルテニウムが三つ直線に繋がった分子を作り電子を捉えることで、金属から絶縁体へスイッチすることを発見した。
- ・これまで固体中で見つかった分子のほとんどは水素分子のように二つの原子が二つの電子によって結合していたのに対して、三つの原子が四つの電子で繋がる新しいタイプの分子を発見した。
- ・分子の形成や乖離によって電気伝導を急激にスイッチできるので、固体中の多様な分子を利用したセンサーやスイッチングデバイスへの応用が期待される。

【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の平井 大悟郎 准教授、小島 慶太 博士後期課程学生、片山 尚幸 准教授、東京大学物性研究所の河村光晶助教、浜根 大輔 技術専門職員、廣井 善二 教授らの研究グループは、リン化ルテニウムという無機固体中でルテニウムが三つ直線状に繋がった分子が形成されることで金属から絶縁体へ変化することを新たに発見しました。この分子は従来とは異なるタイプで、固体中では多様な分子が形成されることが明らかになりました。

ある種の無機固体の中では、水素分子のように二つの電子を取り込んで二つの金属の間に強い化学結合が形成されることが知られています。また、もともと物質中で自由に動き回っていた電子が、結合を作るために分子に取り込まれるので、結合ができると同時に電気が流れなくなります。

本研究では、固体中での分子の形成や乖離は室温付近でも起こり、電気伝導や反射率を急激に変化させるため、固体中分子の性質を利用したセンサーやスイッチングデバイスへの応用が期待されます。

本研究成果は、2022年9月16日付アメリカ化学会の学術誌「Journal of the American Chemical Society」に掲載されました。

【研究背景】

水素は二つの水素原子が二つの電子を出し合い、強い化学結合を作ることで H_2 分子として安定に存在します（図1）。ある種の無機固体の中では、水素分子のように二つの電子を取り込んで二つの金属原子の間に強い化学結合が形成されることが知られています。例えば、図1のように二酸化バナジウム(VO_2)^{注2)}という無機固体の中では67度以下になると、規則正しく等間隔に並んでいた金属元素のバナジウムの間に強い化学結合が作られ、水素分子のようなペアが作られます。化学結合を作る時に、もともと物質中を自由に動き回っていた電子が分子に取り込まれるので、急に電気が流れなくなります。固体中で分子が形成されるということは古くから知られており、様々な物質で観測されてきましたが、そのほとんどが二つの原子が二つの電子によって化学結合を作る、水素分子に似たタイプのものでした。

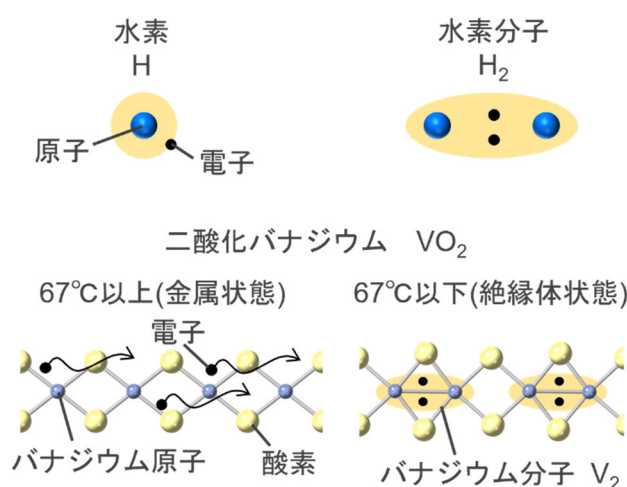


図1. 水素分子と二酸化バナジウムの中でできるバナジウム分子の比較。二つの水素原子が一つずつ電子を出し合い化学結合を作ることで水素分子が出来る。二酸化バナジウムの中でも二つの電子によって化学結合が作られ、水素分子のようなバナジウムのペアが出来る。この時、電子が分子の結合に使われてしまうので電気が流れなくなる。

【研究内容】

本研究では、リン化ルテニウム (RuP) という物質のなかで、三つの原子が四つの電子によって結合する、固体の中でこれまでに見つかったことのないタイプの分子を発見しました。リン化ルテニウムは電気を流す金属ですが、図2のように0度以下に冷やすと急に電気が流れない絶縁体に変化することが2011年に発見されました。また、化学置換をしてこの変化を起きにくくしてやると、ちょうど金属から絶縁体への変化が完全になくなる置換量で超伝導になることから、金属から絶縁体へ変化する原因に興味をもたれていました。これまでいくつかの提案がなされてきましたが、決定的な証拠がなく、未解決の問題でした。

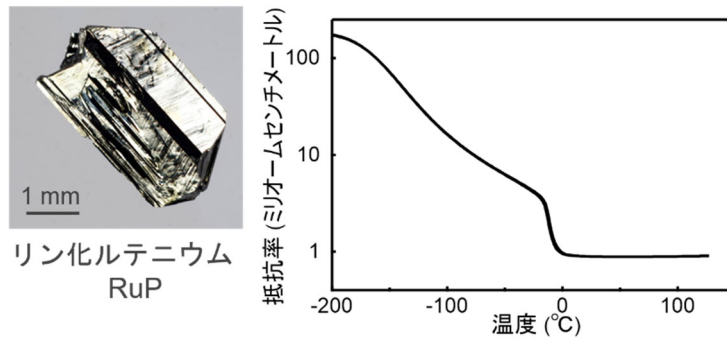


図 2. リン化ルテニウム (RuP) の結晶の写真と電気抵抗率の温度変化。写真のようにリン化ルテニウムは金属のような見た目をしており、室温ではよく電気を流す。一方、0 度以下になると急に電気抵抗率が大きくなり絶縁体になる。

本研究では、この原因を明らかにするために、非常に質の高い試料を合成し、放射光 X 線回折という手法によって結晶構造の変化を詳しく調べました。その結果、金属から絶縁体に変化する際に金属元素のルテニウムが直線状に三つつながった三つ子の分子を作ることを発見しました (図 3)。さらに、実験で決定した結晶の構造をもとにしてリン化ルテニウム中の電子の状態を計算したところ、三つ子の分子は四つの電子を取り込むことで化学結合を作る、新しいタイプの分子であることが分かりました。つまり、三つ子の分子を作るために電子が捉えられてしまった結果、0 度以下で急に電気が流れにくくなってしまふことが分かりました。

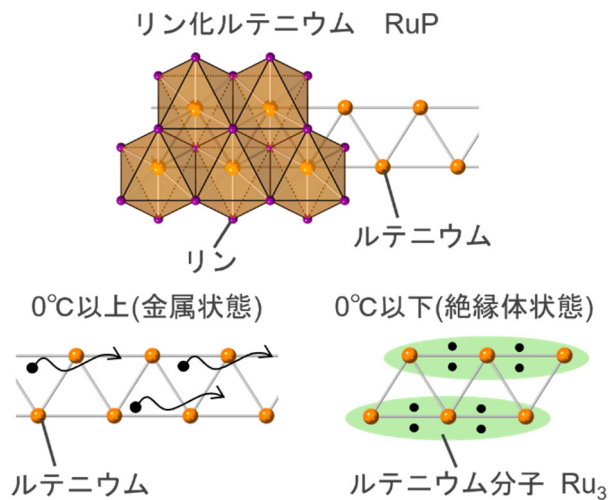


図 3. リン化ルテニウムの結晶構造と温度による変化。金属元素のルテニウムは六つのリンに囲まれており、ルテニウムだけを取り出すと三角形でできた梯子のように並んでいる。0 度以下では等間隔だったルテニウム原子が三つずつのペアになることが分かった。また一つの分子につき四つの電子がとらえられており、化学結合を作っている。

今回見つかった分子は固体の中では初めて見つかったタイプでしたが、ヨウ素デンブロン反応でおなじみのヨウ素イオン I_3^- ^{注3)} も、三つのヨウ素原子が四つの電子によって結合する、同じタイプの分子を形成します。私達の身の回りには複雑な化学結合を作るものが多数あり、固体中でも今後、多様な分子形成が見つかることが期待されます。

また、固体中での分子の形成や乖離は、今回のリン化ルテニウムや二酸化バナジウムのように室温付近で起こり、電気伝導や反射率の急激な変化を引き起こします。このため、固体中分子の性質を利用したセンサーやスイッチングデバイスへの応用研究もおこなわれています。様々なタイプの分子が発見されれば、より急激な物性変化や高速な応答、磁場・電場・応力など様々な外場を使った分子制御が可能になるかもしれません。

【成果の意義】

●固体中で作られる新しいタイプの分子を発見

固体中で三つ子の新しいタイプの分子が出来ることを発見しました。従来の水素のように二原子が二電子によって結合するものだけでなく、多様な分子が固体中でも存在することが明らかになりました。固体の電氣的、光学的な性質を劇的に変化させる固体中の分子形成はセンサーやスイッチングデバイスへの応用も期待されており、研究の幅を広げる成果です。

●リン化ルテニウムの金属から絶縁体への転移の機構を解明

リン化ルテニウムにおいて三つ子の分子が形成されることで金属から絶縁体へ変化することを明らかにしました。この変化は超伝導の発現にも関わっていると考えられており、超伝導発現機構の解明につながる成果です。

本研究は、日本学術振興会 科学研究費事業 (JP20H01858, JP22H01178)、新学術領域研究(研究領域提案型)「量子液晶の制御と機能」(JP22H04462)の支援のもとで行われたものです。

【用語説明】

注1) リン化ルテニウム (RuP) :

化学式 RuP で表される、窒素族元素のリンと遷移金属元素のルテニウムが1対1の比で反応してできる無機化合物。室温では金属光沢があり、よく電気を流す。

注2) 二酸化バナジウム (VO_2) :

遷移金属元素のバナジウムと酸素が1対2の比で反応してできる遷移金属酸化物。室温付近で電気伝導性が大きく変化する性質をもつことから、エレクトロニクス材料として期待されている。

注3) ヨウ素イオン I_3^- :

ハロゲン元素のヨウ素が三つ直線状に並んだイオンで、四つの電子によって結合している。ヨウ素の溶液が茶色い原因であり、デンプンの分子の中に入り込むと青紫色になる、ヨウ素デンプン反応でおなじみのイオン。

【論文情報】

雑誌名 : Journal of the American Chemical Society

論文タイトル : Linear Trimer Molecule Formation by Three-Center-Four-Electron Bonding in a Crystalline Solid RuP

著者 : 平井大悟郎, 小島慶太, 片山尚幸 (名古屋大工学部), 河村光晶, 浜根大輔, 廣井善二 (東京大物性研)

DOI : 10.1021/jacs.2c06173

URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.2c06173>