

CおよびSi フラーレン超伝導体の電子構造

東京工業大学理学部物理学科 齋藤 晋

フラーレンとは、5角形と6角形からなる多面体型クラスターの総称である。1985年、Krotoらは、サッカーボール型のC₆₀クラスター(図1(a))の提案の際に、同様なドーム状建築物を設計したバックミンスターフラー(Buckminster Fuller)にちなんで、C₆₀をバックミンスターフラーレン(Buckminsterfullerene)と命名した[1]。そして、1990年、KratschmerらによりC₆₀およびC₇₀(図1(b))が実際に大量合成・単離されたのに続き、C₇₆、C₈₄なども次々とその存在が確認された[3,4]。そして、それら種々の籠状クラスターをフラーレン(Fullerene)と呼ぶようになったのである。

フラーレン上の6角形の数、C₆₀では20、C₇₀では25と、フラーレンサイズに依存する。しかし、5角形の数12は常に一定である。よって、最小のフラーレンは、12の5角形のみからなる正12面体型のC₂₀ということになる。実は、この20原子からなるクラスター(図1(c))は、IV族元素のクラスターC₂₀、Si₂₀、Ge₂₀として以前、我々が提案したものであった[5]。

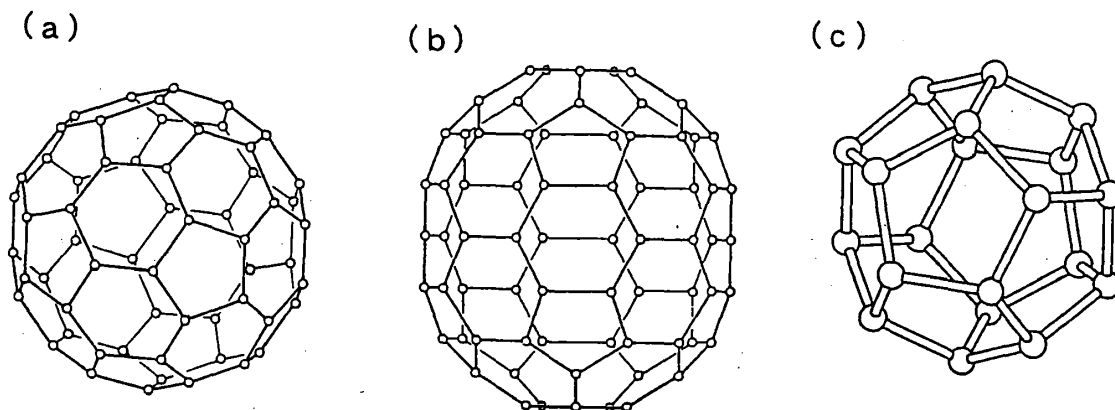


図1 (a) C₆₀、(b) C₇₀、(c) Si₂₀

フラーレンが固体物理学の分野で注目を集めたのは、1991年、アルカリ金属ドーブ固体C₆₀において、高い転移温度で超伝導現象が発見されてからである[6]。最近、C₆₀に続いて、ドーブされた固体S i 20においても超伝導現象が確認された⁷。当日は、これらC₆₀超伝導体・S i 20超伝導体の電子構造について、第一原理計算から得られる知見をもとに議論する。そして、今後、実験家がターゲットとすべき系についてもいくつか取り上げる。時間があれば、定量的電子構造計算の基礎理論である密度汎関数法について、また、標準的多体論における準粒子の概念とバンド理論との関連や、実際の物質での準粒子の計算方法についても解説したい。

C₆₀超伝導体

図2にT_c（超伝導転移温度）約31 K[8]のC s R b₂C₆₀の構造を示す。この系では、C₆₀は面心立方（fcc）格子を組んでいる。そして、格子点あたり二つある正四面体型格子間位置にR b、一つある正八面体型格子間位置にC s 原子が入っている。この系は、K_xC₆₀（T_c約18 K）[6]、R b_xC₆₀（T_c約29 K）[9]の発見後、より高いT_cを持つ系として我々が理論的に予言し、実験により確認されたものである。これは、発見間もない上記アルカリ金属ドーブC₆₀超伝導体A_xC₆₀の超伝導相がfcc型のA₃C₆₀であることをも正しく推定したうえでなされた予言であった。これらの基礎となったのは、いわゆるBCS理論で、フェルミレベルでの準粒子状態密度N(E_F)がT_cを決める重要な因子であることに基づいたものであった。

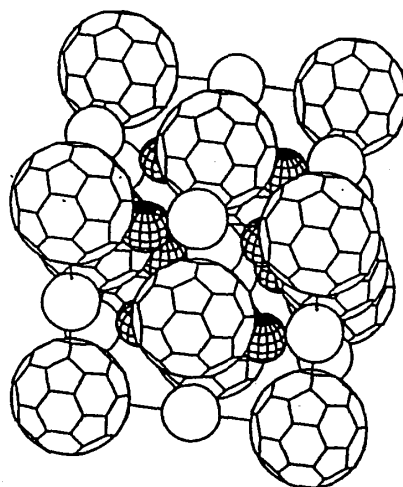


図2 C s R b₂C₆₀超伝導体

実際、圧力下での K_3C_{60} 、 Rb_3C_{60} の T_c の測定結果と、 $N(E_F)$ の計算値を比較すると、図3に示すように広い範囲で線形関係にあることが確かめられており[10]、フラーレン超伝導体において高い T_c を実現するのにフェルミレベル準粒子状態密度が非常に重要であったことが分かる。

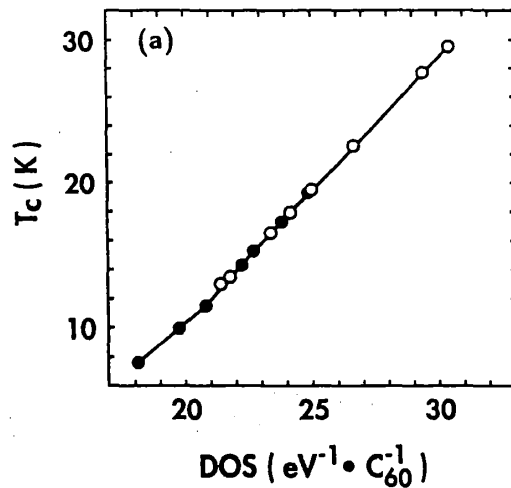


図3 K_3C_{60} 、 Rb_3C_{60} において格子定数を変化させたときのフェルミレベルにおける状態密度 (DOS) $N(E_F)$ の計算値と、対応する圧力下での T_c の測定値との関係 (●と○はそれぞれ K_3C_{60} と Rb_3C_{60} に対するもの。)

では、 $N(E_F)$ 以外の因子はどのように転移温度にかかわっているのでしょうか。通常の超伝導体では、次のMcMillan型の式で T_c が与えられるとされている。

$$T_c \sim \omega_D e^{-1 / (\lambda^* - \mu^*)}$$

$$\lambda^* = N(E_F) V$$

ここで、 ω_D は電子間の引力を媒介するボゾン (例えば格子振動=フォノン) の特徴的なエネルギー、 V はボゾンと電子系との相互作用の強さを表す定数、 μ^* は電子間のクーロン斥力を表すパラメータである。ボゾンとしてフォノンを考えた場合、

炭素原子が軽いことと原子間に強い共有結合が形成されることから ω_D が大きくなる。また、伝導電子に対する炭素イオン殻の散乱力 (V) は通常の金属元素のイオン殻と比較してはるかに大きい。ただし、伝導帯が比較的狭いことから、 μ^* は通常の金属に比べて大きいのではないかと考えられている。これらと高い $N(E_F)$ とを総合すると、やはり A_3C_{60} は、高い T_c を実現するのに条件が整った系といえよう。

Si₂₀超伝導体

図4に最近発見された超伝導体 $Na_2Ba_6Si_{46}$ の構造を示す。NaおよびBaは、それぞれ20個と24個のSi原子に囲まれている。すなわち、それぞれSi₂₀とSi₂₄フラレン構造の中心に位置している。しかし、Si₂₀とSi₂₄フラレンは、お互いに面、すなわち頂点のSi原子を共有しており、そのすべてを系の構成単位と見なすことはできない。このSi格子の最も自然な見方は、Si₂₀フラレンが体心立方(bcc)格子を組み、その格子間位置 (bcc格子点あたり6個) をSiとBaが半分ずつ占め、さらにSi₂₀フラレンの中心にNaが入ったもの、 $Ba_3Si_3Na@Si_{20}$ とする見方である[11]。ただし、格子間位置のSiとSi₂₀フラレンとが化学結合で結ばれるため、体心位置のSi₂₀は、頂点位置のSi₂₀に対して90°回転した向きを向く。この向きの違いも考慮すると単位胞は2倍となり、 $(Ba_3Si_3Na@Si_{20})_2 = Na_2Ba_6Si_{46}$ となるわけである。

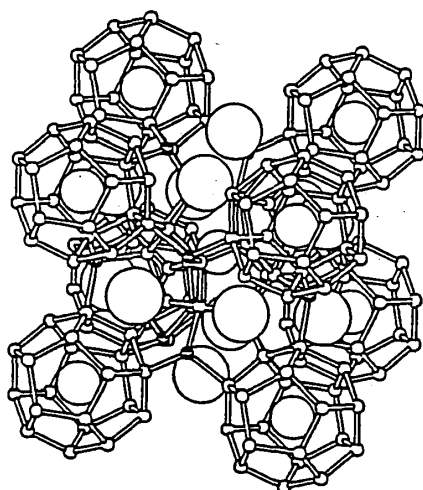


図4 超伝導体 $Na_2Ba_6Si_{46}$

図5にこの系の1電子状態密度を示す[11]。図からわかるように、 C_{60} 超伝導体同様、高い $N(E_F)$ を持つ系であることがわかる。この系では、様々な関連物質が考えられる。そして、 C_{60} 同様、原子がフラーレンを構成し、そしてフラーレンが固体結晶を組むという、階層構造物質であることが超伝導等の興味深い物性につながっているものと考えられる。

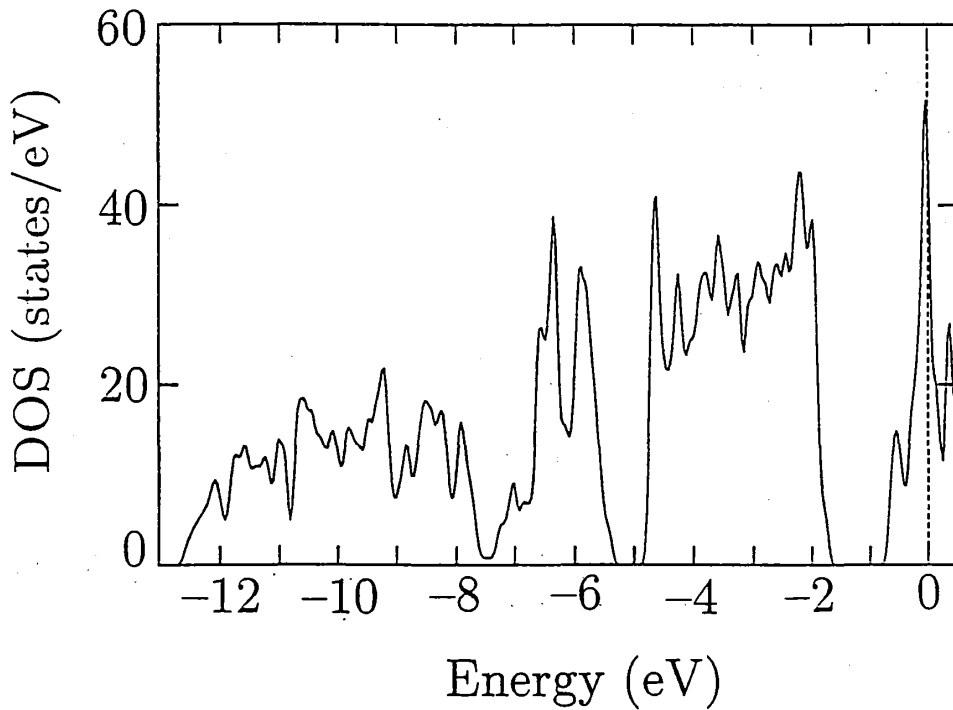


図5 超伝導体 $Na_2Ba_6Si_{46}$ の1電子状態密度

参考文献

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
2. W. Kratchmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* 347, 167 (1990).
3. F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, and A. Kock, *Science* 252, 548 (1991).
4. K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho, and Y. Achiba, *Nature* 357, 142 (1992).
5. S. Saito, S. Ohnishi, and S. Sugano, *Phys. Rev. B* 33, 7036 (1986).
6. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, *Nature* 350, 600 (1991).
7. H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka, and M. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1427 (1995).
8. K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, and S. Koroshima, *Nature* 352, 222 (1991).
9. M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak, and A. V. Makhija, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2830 (1991).
10. A. Oshiyama and S. Saito, *Solid State Commun.* 82, 41 (1992).
11. S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* 51, 2628 (1995).