人工原子 C60およびその関連物質

斎 藤 晋*

(受付1992年6月5日, 掲載決定1992年7月4日)

Artificial Atom C60 and its Related Materials

Susumu SAITO

(Fundamental Research Laboratories, NEC Corporation 34 Miyukigaoka, Tsukuba, Ibaraki 305)

(Received June 5, 1992, Accepted July 4, 1992)

1. はじめに

1985年に Nature 誌に掲載された Kroto らの論文¹⁾は、炭素クラスタービームの質量スペクトルに基づき切頭20面体構造を持つ C60 (図1) を提案した論文として歴史的なものとなっている。その同じ論文の中で、中空の籠状 C60の中に Fe などの他の原子を閉じこめる可能性についてもふれられている。その様な C60X (Xは中に閉じこめられた原子) を作製する実験は、同じグループ(米国テキサス州のライス大学の Smalley のグループで一連の実験は行われた)により試みられ、C60Fe の作製には失敗したものの、C60La の生成を質量スペクトルにより報告している²⁾。その後、C60K や C60Cs 等の生成についても同様に報告している³⁾。そして、クラスタービーム中の C60と C60X のレーザー光による分裂の様子の違いを発見し⁴⁾、その時点では提案にすぎなかった C60の中空の切頭20面体構造の傍証の一つとしていた。

この C60La は、その球形の構造からその後、「スーパーアトム (超原子)」の一例として Rosén らが興味を持ち、電子状態の計算結果を報告している⁵⁾。超原子とは、球形の半導体が別の半導体で取り囲まれた系に対して、通常の原子内にみられるような球対称電子系を持つのではないかという期待から付けられた名で、人工的にその性質をコントロールできる、物質設計の新しい単位と考えることができる。その後、C60K や C60Cl など

の電子状態を求め、それらを人工原子としての観点から議論した論文が筆者により報告されている⁶⁾。そして、Krätschmer 等により1990年に作り出された固体 C60⁷⁾や、翌年、ベル研により発見された K をドーブした固体 C60超伝導体⁸⁾は、C60がまさに疑似原子として結晶格子を作り上げている系とみなすことができる。

ここでは、C60およびより大きな籠状炭素クラスター(フラーレンと総称されている)の電子状態を概観し、それらに関してまさに球対称ポテンシャル中の電子系という第一近似が成立していることを示す。そして、超伝導体 K₃C60と Rb₃C60の電子状態について、超伝導と密接にかかわっているフェルミレベルでの1電子状態密度を中心に報告する。また、カルシウムをドーブした固体 C60の電子状態について、アルカリ金属ドーブの場合との違いについてまとめ、最近発見された Ca₃C60超伝導体の電子状態についても議論する。

2. フラーレンの電子状態

切頭20面体型の C60は、12の正5角形と20の正6角形からできており、サッカーボール模様として良く知られた形である。その球殻に近い領域に炭素の価電子は捕らえられている。C60の1電子状態の分布を局所密度近似により求めてみると図2(a)の様になる⁹⁾。最高被占状態は5重縮重の h_u 状態で、完全に占有され、その上の最低空状態 t_u との間に約1.9 eV のギャップが開いている。C60の幾何学的構造は点群としては正20面体群に属し、5重縮重までの高い縮重度の状態まで現れている。

* 日本電気基礎研究所 (〒305 茨城県つくば市御幸が丘34)

図1 (a)C60と(b)C70.

図2 (a)C60の1電子状態. 最高被占状態 (h_u) をエネルギーの原点としている. (b) π 状態だけを抜き出したもの. (文献9より.)

C60内の各炭素原子 (60個の原子はすべて同等であることに注意) は3本の結合を持ち、グラファイト中の炭素原子がとる sp^2 混成に近い電子配置をとっている。よって、C60の1電子状態も、 σ 状態と π 状態とに分類されることが分かっている。(もちろん、正確には σ に近い状態と π に近い状態であるが、便宜上ここでは σ 状態と π 状態と呼ぶことにする。) その中で、C60の光吸収に主な寄与をする状態や、固体C60の価電子帯と伝導帯をなすものはギャップ付近に存在する π 状態である。そこで、C60の π 状態だけを取り出して図2(b)に示す。最も深い π 状態は a_g 状態で、実は球対称系の場合の固有状態である球面調和関数 Y_{lm} の $l=0$ (s状態) の特徴を持つ、全対称な状態である。その上の t_{1u} 状態は $l=1$

のp状態、次の h_g 状態は $l=2$ のd状態に対応している。次の $l=3$ と4の状態はそれぞれ2つの状態に分裂しているが、その分裂は小さい。そして、最高被占状態は $l=5$ に属する状態であることが分かる。この様に、C60の物理的・化学的性質を決定している π 状態に関して球面上に束縛された電子系という見方が第一近似として良く成り立っており、C60が「超原子」としての性格を持つことを示している。

この様な対応は、C60よりも大きなフラーレンでも見ることができる。図3(a)に計算で得られたC70の1電子状態の離散分布を示す¹⁰⁾。これにガウス分布で幅を付け、状態密度としたものを図3(b)に示す。こうすることにより、状態の集中が一目で分かる。これをC70の光

図3 (a)C70の1電子状態. (b)ガウス分布で幅を付けて得られたC70の1電子状態密度(実線)と、光電子分光スペクトル・逆光電子分光スペクトル(破線). (文献10より. 光電子分光スペクトルは, M. B. Jost et al., Chem. Phys. Lett. **184**, 423 (1991) による.)

電子分光スペクトル・逆光電子分光スペクトルの実験結果と比較すると両者が良く一致していることが分かる. ここで特に興味深いのは, 占有状態の状態密度の最も高エネルギー側のピークが $l=4$ と $l=5$ に対応している π 状態であることである. この様な対応はC76でも見られる. 図4に, 被占状態に対してやはりガウス分布で幅を付けたC76の状態密度を示す¹¹⁾. この場合も光電子分光スペクトルとの一致は非常によい. そして, 最も高エネルギー側の小さなピークは $l=6$ に対応しており, その次のピークが $l=5$ に対応している. C70やC76は回転楕円体に近い形をしているが, 球からの変形があまり大きくないために, 球面調和関数との対応が残っているものと考えられる. 最近, 阿知波らにより100個以上のC原子からなる大きなフラレンまでも生成・単離されつつある¹²⁾. ここで見たような, 人工原子ともいえるべき球対称電子系との対応がどの程度大きなフラレンまで成り立つか興味深い.

これら大きなフラレンやC60ばかりではなく, その中に原子やクラスターを閉じこめた $X@C_N$ の生成も盛んに試みられている. ($X@C_N$ は, 最近 Smalley らが提唱している表記法で, X がフラレン C_N の中に入っている系に対して用いられている.) 空のフラレンと同様, アーク放電を用いて篠原や Johnson は, LaC_{82} や Sc_3C_{82} の大量生成を報告している¹³⁾. この場合, 黒鉛の電極に大量の La_2O_3 等を仕込んで放電させている. ただ, C60の中に原子・分子を閉じこめた $X@C_{60}$ の大

図4 ガウス分布で幅をつけて得られたC76の1電子状態密度(実線)と光電子分光スペクトル(破線). (文献11より. 光電子分光スペクトルは, S. Hino et al., Chem. Phys. Lett. (submitted) による.)

量合成についてはまだ確実と思われる結果は得られていない. しかし, レーザー加熱により作製したすずの中に $K@C_{60}$ や $Ca@C_{60}$ が存在すると Smalley らは主張している. これら $K@C_{60}$ と $Ca@C_{60}$ の電子状態をやはり局所密度近似により求めた結果, どちらの場合も金属原子の4s価電子がC60の最低空状態(t_{1u})に移動し, $C_{60}^-K^+$ および $C_{60}^{2-}Ca^{2+}$ となることが分かった^{6,14)}.

図5 C60Ca クラスターの1電子状態. Caの4s状態は, C60の最低空軌道 t_{1u} の少し上にくるため, C60の t_{1u} に2個の価電子とも移動する. (文献14より.)

図5にC60Ca クラスターの1電子状態を示す.

3. 固体C60とC60系超伝導体の電子状態

図6にC60クラスターが面心立方 (fcc) 格子を組んだときのエネルギーバンドを示す⁹⁾. 最高被占状態, 最低空状態ともに有限のバンド幅を持つようになるが, エネルギーギャップは有限に残り, 半導体となることが予想される. そして, 次の興味としては, この新しい半導体にキャリアをドーピングすることであり, C60のC60Kク

ラスターでの置換や, K原子の格子間位置へのドーピングを提案した⁹⁾. 事実, そのすぐあと, ベル研よりKや他のアルカリ金属元素のドーピングにより伝導度が増していくことが発表されている¹⁵⁾. そして, 同じグループより, Kドーピングの固体C60が超伝導体となることが発見された⁸⁾. その転移温度 T_c が18 Kと高かったため, 我国でも注目されるようになった.

筆者らは固体 $K_N C_{60}$ ($N=1-3$) について電子状態を計算し, fcc 格子を組んだC60結晶の格子間位置 (単位胞あたり正8面体型格子間位置が1個, 正4面体型格子間位置が2個ある) すべてにK原子が入った $K_3 C_{60}$ においてフェルミレベルが t_{1u} からなる伝導体の状態密度のピーク近くに来ることから, この相を超伝導相の有力候補と考えた¹⁶⁾. これは, フェルミレベルでの状態密度 $N(E_F)$ が高い場合, 超伝導転移などの相転移が起き易いためである. この考えは, イオン半径の大きいRbをドーピングした場合, T_c が29 Kと上昇するという報告¹⁷⁾ ともつじつまがあっていた. すなわち, 格子間位置のアルカリイオンが大きいとC60間距離が伸び, C60の t_{1u} 軌道間の重なりが減少し, バンド幅が狭くなる. その結果, $N(E_F)$ ひいては T_c が上昇することが期待されるわけである. しかし, Rbよりも大きなCsドーピングの場合, 超伝導にはならないといわれていた. そこで, 我々はfcc格子に2種の格子間位置があることに着目し, CsとRbの同時ドーピングを試みた結果, T_c を33 Kまで上げることに成功した¹⁸⁾.

我々の比較的単純な考え方は, 後にAndersonにより批判されているが¹⁹⁾, Kドーピング超伝導体の超伝導相が

図6 (a)C60クラスターの1電子状態 (左パネル) と固体C60のバンド構造 (右パネル). (b)ギャップ付近を拡大し, h_u 状態と t_{1u} 状態がそれぞれ分散を持ってきた価電子帯と伝導帯を示したもの. (文献9より.)

図7 フェルミレベルでの1電子状態密度の計算値と圧力下での超伝導転移温度との関係。きれいな線形関係が広い範囲にわたって成立していることがわかる。(文献23より.)

K₃C60であること²⁰⁾, また, K₃C60とRb₃C60に圧力をかけ, C60間の距離を縮めることによりT_cが単調に下がること²¹⁾など, それを支持する実験結果も相次いで明らかとなった. この圧力下のT_cの変化の実験値と格子定数を変えたときのN(E_F)の計算値とを比較することにより, 両者が広い範囲にわたって線形関係にあることが押山らにより明らかとなっている(図7)²²⁾. これもN(E_F)の重要性を端的に示しているものと考えられる.

ただ, T_cの公式として一般に用いられているBCSやMcMillanの式を用いてC60系超伝導体を解析することに定量的意味があるかどうかは注意が必要である. McMillanを含む, より一般的なEliashbergの公式では, バンド幅(伝導帯の底からフェルミエネルギーまで)が, 電子間引力をもたらすボゾンのエネルギーに比べて十分小さいという仮定が入っている. ところが, 図6に示したように, C60のt_{1u}バンドの幅は, 全体でも0.4 eV程度であり, フェルミエネルギーまでではより狭いことになる. これは, C60クラスター内の振動エネルギー(0.2 eV程度まで分布している)と比べて十分大きいとはいえない. よって, C60クラスター内の振動, 特にその高エネルギー側の振動を引力の起源と考える場合²³⁾, Eliashbergの公式に基づく解析にどの程度定量的信頼性があるか疑問となる. また, この様な系では, プラズモンが重要になるとの指摘もある²⁴⁾. 今後の理論面での研究の進展が待たれる.

最後に, アルカリ金属ではなく, アルカリ土類のCaを格子間位置にドーブした固体C60の電子状態について見てみよう¹⁴⁾. Ca₃C60では, Caの4s電子すべてがC60に移動し, t_{1u}バンドが完全に占有されることが分か

図8 固体Ca₃C60の1電子状態密度. 正8面体格子間位置においてCa原子がその中心にある場合(図(a))と, [111]方向に変位した場合(図(b)). Ca(O)とCa(T)は, それぞれ正8面体と正4面体格子間位置にあるCa原子の4s軌道が最も大きな成分を持つバンドの, Γ 点での位置を示したもの. (b)では, 中心からずれた位置にいる正8面体格子間位置のCa原子に近い方をCa(T1), 遠い方をCa(T2)としている.(文献14より.)

っている(図8(a)). このとき, 広い正8面体格子間位置にあるCaの4s状態は, C60のt_{1u}バンドのすぐ上に存在し, C60Caクラスターの場合と同様である. ところが, 狭い正4面体格子間位置にあるCaの4s状態は, C60の π 状態との相互作用がはるかに強く, 反結合状態としてずっと高い位置に存在することが分かった. さらに興味深いことに, 正8面体格子間位置のCa原子を[111]方向に移動させると, そのCaの4s状態もC60の π 状態との相互作用を強め, 結局t_{1u}の上のt_{1g}状態と混成したバンドが現れることが分かった(図8(b)). 実は, 最近発見されたCa₃C60という超伝導体

では、広い正 8 面体型格子間位置の中で 3 個の Ca 原子がそれぞれ中心から [111] 方向にずれた位置にいるものと考えられている²⁵⁾。よって、Ca₃C60 では、それら 3 個の Ca 原子の 4s 状態と、C60 の t_{1g} 状態の混成したバンドが伝導帯となっているものと考えられる。それを空間的にみれば、アルカリ金属ドープ超伝導体の伝導帯であった C60 の t_{1u} バンド以上に広がりを持つことになる。そういった意味で、Ca₃C60 は K₃C60 などのアルカリ金属ドープ超伝導体とはかなり違った電子構造を持つことになり、C60 の超伝導機構の解明に重要な役割を果たすものと期待される。

4. 終わりに

ここでは、C60 クラスターの電子状態の特徴として、球面調和関数 Y_{lm} との対応が良く成り立つことを指摘し、最近生成されつつある大きなフラーレン C_N や、他の原子・分子と閉じこめた C_NX とともに人工原子としてとらえることができることを述べた。そして、あたかも原子の p 軌道が固体のバンドを形成するように、固体 C60 は、C60 の“原子軌道” t_{1u} が伝導帯を形成するという、電子状態からみても階層構造を持つ、人工原子の凝集系と考えることができることも示した。ここで詳しくその電子状態を解説した C60 系超伝導体は、C60 が人工原子としての魅力的な振る舞いを示した一例であろう。さらに、強磁性体となる C60 化合物も発見されており²⁶⁾、今後もいろいろな面白い物性を示してくれるものと期待される。また、フラーレンは、様々なバンドギャップを持ちうる新しい半導体素材としても注目される。今後、この方面での研究の発展も期待したい。

〔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) J. R. Heath et al., *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7779 (1985).
- 3) F. D. Weiss, J. L. Elkind, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4464 (1988).
- 4) R. F. Curl and R. E. Smalley, *Science* **242**, 1017 (1988).
- 5) A. Rosén and B. Wastberg, *Z. Phys. D* **12**, 387 (1989).
- 6) S. Saito, in “Clusters and Cluster-Assembled Materials”, edited by R. S. Averback, D. L. Nelson, and J. Bernholc, *Proc of the 1990 Mat. Res. Soc. Fall Meeting, MRS Proc. Vol. 206*, P. 115 (Mat. Res. Soc. Pittsburgh, 1991).
- 7) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- 8) A. F. Hebard, et al., *Nature* **350**, 600 (1991).
- 9) S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).
- 10) S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B*, **44**, 11532 (1991).
- 11) S. Saito, S. Sawada, and N. Hamada, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) (in press).
- 12) 阿知波洋次, 私信.
- 13) H. Shinohara et al., *Nature* **357**, 52 (1992); C. S. Yannoni et al., *Science* **256**, 1191 (1992).
- 14) S. Saito and A. Oshiyama, *Solid State Commun.* **83**, 107 (1992).
- 15) R. C. Haddon et al., *Nature* **350**, 320 (1991).
- 16) S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B*, **44**, 11536 (1991).
- 17) M. J. Rosseinsky et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2830 (1991); K. Holczer et al., *Science* **252**, 1154 (1991).
- 18) K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, and S. Kuroshima, *Nature* **352**, 222 (1991).
- 19) P. W. Anderson, preprint.
- 20) P. W. Stephens et al., *Science* **251**, 632 (1991).
- 21) G. Sparr et al., *Science* **252**, 1829 (1991); G. Sparr et al., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1228 (1992).
- 22) A. Oshiyama and S. Saito, *Solid State Commun.* **82**, 41 (1992).
- 23) C. M. Varma et al., *Science* **254**, 989 (1991).
- 24) 高田康民, *日本物理学会誌* **47**, 388 (1992).
- 25) A. R. Kortan et al., *Nature* **355**, 529 (1992).
- 26) P.-M. Allemand et al., *Science* **253**, 301 (1991).