

階層構造を持つ共有結合ネットワーク固体の物性予測と 新物質設計

Physics and Material Design of hierarchical Covalent-Network Materials

代表者 齋藤 晋 (東京工業大学大学院理工学研究科教授)

共同研究者 押山 淳 (筑波大学物理学系教授)

Susumu Saito (Department of Physics, Tokyo Institute of Technology)

Atsushi Oshiyama (Institute of Physics, University of Tsukuba)

We have studied the geometries and the electronic structure of covalent-network materials mainly consisting of carbon. Especially, the fullerene cages, carbon nanotubes, and their complex materials (so-called peapods), i.e., the carbon nanotubes encapsulating C60 fullerenes, have been studied in detail. They are all found to possess very interesting new electronic properties showing multicarrier metallic behavior, semiconducting character with various band-gap values, etc. In addition, we have designed the new fullerene-based material having three-dimensionally polymerized network.

1. 研究目的

炭素をはじめとする共有結合性元素からなる材料研究では、これまで主にダイヤモンド格子・グラファイト格子を組む結晶相、あるいは、全く長距離秩序を持たないアモルファス相の研究が主になされてきた。しかるに、この10年間に、フラーレン、ナノチューブをはじめとする、新たな炭素材料が次々と発見され、しかも、高温超伝導、超高硬度物質、あるいは、ナノメートルサイズエレクトロニクス素材として、非常な注目を集めるようになった。

本研究では、炭素に加えてSi等も含めた共有結合ネットワーク物質からなる種々の興味深い新物質の電子構造と幾何構造の詳細を、密度汎関数法を用いた電子構造研究により解きあかし、さらには、今後の実験研究のターゲットとなる新たなネットワーク物質の理論的予言、すなわち、新物質設計をその目的としている。

2. 研究経過

本研究プロジェクトを開始した3年前は、フラーレンは、まだ固体物理学・あるいは種々の化学の

素材として、すなわちScienceの素材としての研究が主であった。しかるに、最近、21世紀の我が国の科学技術立国を目指すにあたっての最重要分野の一つにナノ材料が位置付けられたことから分かるように、プロジェクト後半の時期には、材料として、エンジニアリングの素材として大きな注目と期待とを集めるようになった。得に、カーボンナノチューブ系は、冷陰極電子源に代表されるように、その応用研究も、実用を見据えた段階に入ってきた。カーボンナノチューブの研究が多方面で非常に活発に展開されるにつれ、その基礎研究にも多くのことが求められるようになってきた。

このような状況下、本プロジェクトでも、カーボンナノチューブ系を素材とした研究展開が重要となった。アルカリ金属をドーブしたカーボンナノチューブ格子の電子構造研究、さらには、最近発見されたフラーレン列を内包したカーボンナノチューブ系のエネルギー的な安定性の予見、さらには、チューブとフラーレンの間の空間に広がる自由電子的電子状態の重要性等、後述の様に、ナノチューブを素材とした研究において様々な成果を挙げる事が可能となった。

3. 研究成果

3. 1 3次元C60ポリマー

フラーレンは、その発見当初から、分散力により凝集した分子性固体、また、アルカリ原子をドーブすることにより得られる金属相では金属的凝集力とイオン結合性を合わせ持つ新奇な固体結晶相を示す等、多様な凝集形態を示すことがその魅力の一つであった。しかるに、数年前に、C60同士が共有結合を結んでポリマー化する、ということが発見された。C60の多様性を示すこのポリマー相は、1次元ポリマー、2次元ポリマー（2種）が固体C60として存在が確認されているが、さらに異なるポリマー相もNaドーブ系等で見つかっている。このC60ポリマーでは、まだまだ多様な相の存在が期待されている。

ここでは、2次元ポリマーの一種であるTetragonal相を圧縮することにより、新たなポリマー相の探索を試みた。則ち、格子定数を変化させながら結晶の内部構造の最適化を行い、エネルギー論から、新安定構造の探索をすすめたわけである。その結果、図1に示すように、60個中、48個の原子がフラーレン間結合の構築に参加する3次元ポリマー相の存在が予見される結果を得ることができた[1]。

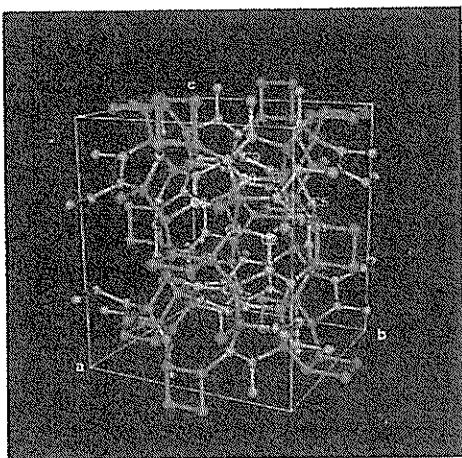


図1 3次元C60ポリマー相。2次元Tetragonal相からの圧縮により実現が可能と期待される。詳しくは文献1を参照のこと。

3. 2 高次フラーレンポリマー

フラーレンの素材・材料としての多様な魅力は、上記結合形態のみならず、そのサイズとトポロジーの多様性にもある。C60の大量合成直後から、C70, C76, C78, C84といった種々の高次フラーレンが合成され、C60とは異なる性質、例えば、金属の内包、あるいは、電子親和力のバリエーションなどで着目されてきた。本プロジェクトの研究により、各種高次フラーレンの中でもC74とC78がポリマー化しやすく、図2に示すように、それぞれ2次元と1次元ポリマーを安定に構成することが予見された[2]。

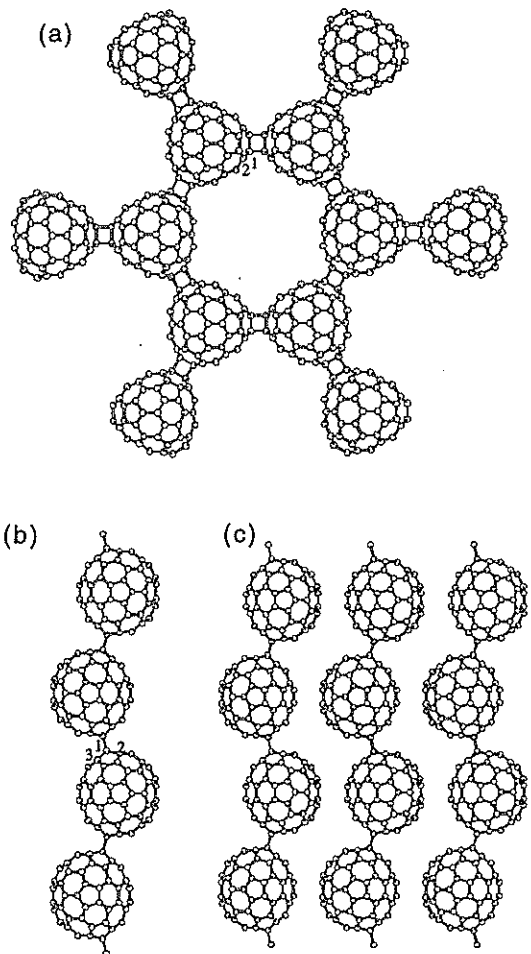


図2 (a) C74ポリマー、(b) 1次元C78ポリマー、(c) C78ポリマーの凝集相。

3. 3 Ba4C60超伝導体の電子構造解明

固体物理学分野でフラーレンが大きな注目を集めるようになったのは、アルカリドーブ系で見発見された超伝導がきっかけであった。この、超伝導転移温度が高いアルカリドーブC60超伝導体の研究は、国内外において、理論・実験両面から盛んに研究が展開された。その結果、まさにフラーレンという原子にとってかわる新たなナノスケール物質構築単位からなる固体であることが、フェルミ準位状態密度を高くし、ひいては超伝導を発現させることが判明している。

他方、アルカリドーブ系の後に報告されるようになった、アルカリ土類であるBaをドーブした各種C60超伝導体は、もう少し物理的・化学的振る舞いが複雑であることが報告され、その電子構造は不明な点が多かった。本プロジェクトでは、このBaドーブ各種C60超伝導体の電子構造を解明している[3,4]。

図3にBa4C60超伝導体を示す。C60の球面からの微妙な構造の凹凸が、C60自身の配向とBa原子の位置とを定めている。

密度汎関数法を用いて求められたこの系のバンド構造を、図4に示す。比較のため、このBa4C60格子からすべてのBa原子を抜き去った仮想的C60格子のバンド構造も示してある。超伝導キャリアが存在する伝導バンドは、いわゆるt1gバンドと呼ばれる、未ドーブ系の第2伝導バンドとなっている。ただ、Ba4C60においてはt1gバンドの幅は、1 eV程度まで広がっている。これは、未ドーブ系の約2倍である。Baの役割が、単なる電子供給ではなく、ももとのC60の電子状態と混成を引き起こしていることになる。

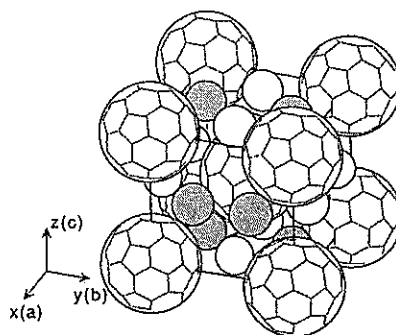


図3 Ba4C60超伝導体の構造

伝導バンド幅が狭いことは、fcc固体を組むアルカリドーブ超伝導体では超伝導発現に非常に有利に働いている。他方、より対称性の低い格子を組む系では、ある程度伝導バンドの幅がないと、金属、ひいては超伝導になりにくい傾向も見られている。これは、超伝導転移と他の相転移（磁性・非磁性転移、密度波転移等）との競合によることも考えられる。このことから、Ba4C60におけるBaとC60の電子状態の混成が伝導バンドの幅を広げていることは、超伝導転移発現に有利に働いていると考えられる。

このBa4C60系でもう一つ、興味深いことは、図3に示す構造が、いわゆるディスオーダーの入り込む余地のないきれいな格子である、ということである。単結晶の育成が待たれる。

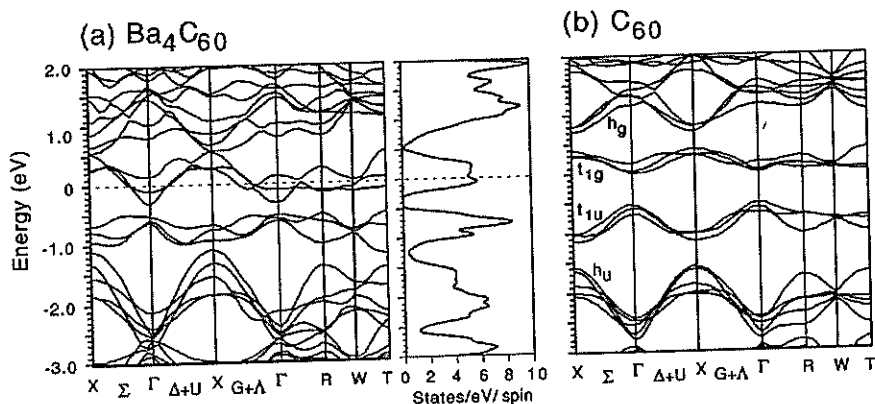


図4 (a) Ba4C60超伝導体のバンド構造と電子状態密度、(b) C60格子部分のバンド構造

3.4 C60内包カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ系は、1991年、Iijimaにより発見された1次元新炭素固体である。この次元性という観点から見ると、フラレン系は、0次元新炭素物質と言えよう。この両者からなる、異次元ネットワークを組み合わせた系として着目されるが、C60内包カーボンナノチューブ系である (peapod系)。その安定性・エネルギー論は、これまで良く分かっていなかったが、本プロジェクトにおける研究によって、それらを解明することができた。図5に、C60当たりのエネルギー利得をチューブ半径の関数として示す。C60の内包が起こるか否かは、半径が6 Åより太いかどうかで決まっていることが分かる。現在、大量合成可能なカーボンナノチューブの半径は、調度この図の範囲程度である。peapod系が選択的に各種フラレンを内包することが期待される結果である。

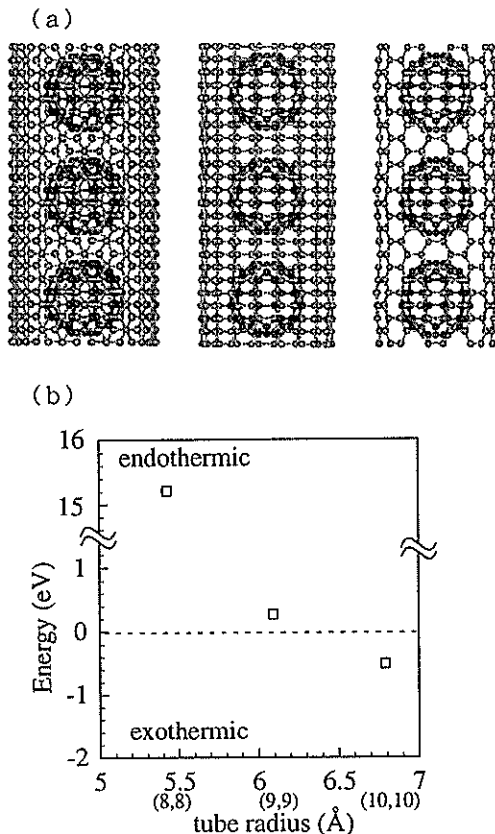


図5 (a) peapod系の安定構造 (b) C60内包系におけるエネルギー利得

4. 今後の課題と発展

今日、カーボンナノチューブ系は、ナノエレクトロニクスをはじめとするいわゆるナノテクノロジーの面から非常に注目されている。他方、フラレンは、科学的興味が先行している状況である。しかし、フラレン系は、そのサイズ及びトポロジーの様にそろった多種多様なサンプルが、既に合成され、蓄積されている。今後、ナノエレクトロニクスの素材として、非常に有望なものである。

このフラレン・カーボンナノチューブの分野では、その発見者あるいは提唱者が我が国の科学者であったこと、また、1990年代、ベル研、カリフォルニア大学、IBM研究所など、世界のトップレベルの研究グループを巻き込んだ熾烈な研究競争の中で、我が国の研究者が大きな成果を次々と挙げてきたことなど、非常に着目すべき点が多い。世界への文化的貢献の面からも、大変意義深いことであった。これらカーボン系は、今後、ナノテクノロジーの素材としての側面が益々注目されると考えられるが、上記の文化貢献の面、科学的側面も、非常に我が国にとって重要な分野であることも忘れてはならないであろう。

参考文献

- [1] S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **83**, 1986 (1999).
- [2] S. Okada and S. Saito, Chem. Phys. Lett. **321**, 156 (2000).
- [3] K. Umemoto, S. Saito, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **60**, 16186 (1999).
- [4] K. Umemoto and S. Saito, Phys. Rev. B **61**, 14204 (2000).
- [5] S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **86**, 3835 (2001).
- [6] S. Okada, A. Oshiyama, and S. Saito, Trans. Mat. Res. Soc. Japan **25**, 865 (2000).
- [7] S. Okada, A. Oshiyama, and S. Saito, Phys. Rev. B **62**, 7634 (2000).
- [8] S. Saito, Mat. Res. Soc. Proc. **593**, 161 (2000).
- [9] S. Saito, Proc. Tours Symposium on Nuclear Physics IV (American Inst. Phys. Proc. Vol.561, 2000) p.214.