

# フラーレンの超伝導

高田康民

高温超伝導の微視的機構解明のために、理論は今後どの方向に進まねばならないか、そのさい、アルカリ金属原子をドーブしたフラーレンで見られる超伝導はどのような役割を果たし得るかを議論した。

## はじめに

サッカーボール状の構造をもつ  $C_{60}$  分子(フラーレン)があたかも1つの原子のように結晶格子を組んでできる分子性固体がつくられるようになってからすでに3年がたった。もともと絶縁体であるこの新物質が当初から大きな注目を浴びたのは、そのエキゾチックな形態と共に、これにカリウムやルビジウムなどのアルカリ金属原子をドーブすると19Kや29Kなどというような予想外に高い転移温度  $T_c$  をもつ超伝導体になることがわかったからである。その後、他のアルカリ金属原子やカルシウム、バリウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属原子をドーブした一連のフラーレン超伝導体が多数つくられ、それらの常伝導相や超伝導相の性質について、実験・理論の両面から非常に多くの研究が世界中でなされた。ちなみに現在確認されている最高の  $T_c$  は  $RbCs_2C_{60}$  での33Kである。

さて、これらの物質群での超伝導機構として、当初は電子間のクーロン斥力にその起源を求める見方がいろいろあったものの、しだいにフォノン、それも  $C_{60}$  の分子内振動に起因する引力によってs波のクーパー対ができたものだとする見方が圧倒的になってきた。このような流れをつくった大きなきっかけは同位体効果の存在である。すなわち、 $^{12}C$  を同位体  $^{13}C$  に置き換えたフラーレンにおいては  $T_c$  が低下することが実験的に確認されたのである。そして、このような見方が定着してくるとともに、この物質群の超伝導に対する一般的関心が当初に比べればだんだん低下してきたように思えるのは

筆者だけではなかろう。

超伝導の観点だけから見ると、確かに銅酸化物高温超伝導体と比べて  $T_c$  はせいぜい4分の1程度であり、また、フォノンを媒介としたs波のクーパー対というのでは、超伝導に新しい展開を生み出す興味深い対象というよりは、従来のBCS理論、あるいはそれを一歩進めたエリアシュバーク理論などすでによく確立された理論の演習問題に過ぎないという見方ができなくもない。しかしながら、筆者はこの見方は正しくないと判断している。それどころか、このフラーレンの超伝導は、超伝導理論がさらに大きく発展するきっかけを与えるものではないかと考えるようになった。本稿ではそう考える理由、そして、その延長線上で高温超伝導の理論がいかにあるべきかという私見を明らかにしたい。

## 超伝導機構の解明とは?

ベドノルツ(Bednorz)とミュラー(Müller)が銅酸化物高温超伝導体を発見してから7年以上がたち、現在では  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_7$  で  $T_c$  が134Kまで到達している。その間、これらの超伝導体について、多数の解説記事が科学雑誌を賑わせているが、「高温超伝導の微視的機構については合意がない」というのが常套語になっている。確かにそのような合意がない。しかし、よく考えてみると、どのような状態になれば合意ができたということになるのかは自明ではない。また、たとえある種の“合意”ができ、それによる“標準理論”が構築されたとしても、その理論が今後出てくる新物質における  $T_c$  に対して、かなりよい精度で予言できるものでないかぎり、有用なものといえる

かどうか疑問である。

そもそも、超伝導の微視的機構解明の問題は、高温超伝導が現れる以前においても難しい問題であった。その難しさを煎じ詰めれば、たとえ理論的に何か新しい超伝導機構を提案したところで、それを直接確定できる実験がないということに帰着される。これについて、もう少し詳しく説明しよう。もし、電子対形成とその対のボーズ凝縮ということで満足できるのであれば、高温超伝導を含むこれまでのあらゆる超伝導の機構について、すでに合意ができています。それを記述する理論としては、その適用温度が  $T_c$  近傍にかぎられるものの、現象論である GL(ギンツブルク-ランダウ)理論でよい。さらに進んで、対形成をもう少し微視的に考えたいのならば、なんらかのモデル・ハミルトニアンから出発するとよい。BCS 理論はその典型である。これは常伝導相はいわゆるフェルミ液体と考え、自由電子に似た分散関係をもつ準粒子間にある種の引力が働いているというモデルに立脚している。この種のモデルのうち、一番簡単なものは s 波対を導くもので、それは準粒子スペクトルにおけるギャップの形成や  $T_c$  での比熱の跳び、NMR の縦緩和時間における特徴的なふるまいなど実験と簡単に比べられる予言を行なっている。もしこのレベルで満足できるのであれば、銅酸化物高温超伝導体や重フェルミオン超伝導体、有機物超伝導体などのいわゆるエキゾチックな超伝導体を除く多くの超伝導体では、その超伝導機構は基本的に解明されていると見てよい。しかし、この段階のモデル・ハミルトニアンに現れる引力の大きさについては何の予言もできない。したが

って、もしその引力の原因を問うことが微視的機構探求の真の意味だと考えると、何の解決にもならないわけである。

ところで、銅酸化物において現在主に議論されている 2 つのこと、すなわち、(1) クーパー対が s 波か d 波か、(2) 常伝導相がフェルミ流体か否か、という問題は、この観点からいうと BCS のモデル・ハミルトニアンをどのように変えるかということに帰着する。この立場での一番安易な解決法は、まず、s 波であれ、d 波であっても、それを導くような引力定数を適当に割り振り、(2) については常伝導状態の実験的ふるまいをできるだけうまく説明するようにモデルを設定することである。このような試みの 1 つがいわゆる t-J 模型である。確かにこのようなアプローチでも、もし、その模型がうまく解ければ、BCS 理論が果たしたのと同じような役割があり、真剣に追求されるべきである。しかし、その段階が達成されたとしても、フォノン機構の超伝導において BCS 理論の段階で満足できない人には、やはり、解決からほど遠いと感じられるのである。

## ■ モデルを越えて

さて、BCS 理論の段階を越えて超伝導機構を問題にする場合、なんらかの具体的な提案を行なっても、その適否を直接確かめることは難しくなる。たとえば、同位体効果の存在などでフォノン機構だとわかっている場合でも、いくつかあるフォノンのうち、どれが一番電子とよく結合するのか、どうしてその結合定数が強くなるのか、それをさらに大きくするにはどうすればよいのかということを考え始めると、これ

はたいへんな難問でそれらが本当によくわかり、確立されている例はあまりないのが実状である。また、いくつかのフォノンが同じように効く場合、現在ではそれらの効果の単純な和として考えることが多いが、これも疑問が多い。フォノンを交換して電子間に引力を得るといのは高度に量子力学的な作用であり、それゆえ、波動関数の位相が大事になる。いろいろなモードのフォノンを同時に交換するときは、この位相がうまくかみ合うとは思えない。このような複数のモードの絡みの問題が微視的立場からよく解明されているとはいえない。

このように考えると、モデル・ハミルトニアンを越えた段階での超伝導機構の微視的な同定という作業は特に銅酸化物高温超伝導体だから難しいとはいえず、けっきょくは超伝導の理解がここではまだ不十分であるという認識に帰着されそうである。それでは、この段階の議論を深化させるにはどうすればよいのだろうか。基本的にいって、このような微視的機構の議論は  $T_c$  に一番直接に反映される。したがって、なんらかの外部から制御できるパラメーターの関数として  $T_c$  を実験的に得て、それと理論の予測とを比べるのがたいへん有効である。そして、このようなパラメーターの数が増せば増すほど理論の精度が上がっていくことになる。それゆえ、この段階での一般性のある理論を発展させようと思えば、その物性がよくわかっており、しかも  $T_c$  を制御できる明確なパラメーターの数が多い系(物質群)の存在が重要だということになる。

## エリアシュバーク理論

ところで、従来のフォノン機構の場合、この段階での議論にはもっぱらエリアシュバーク理論が用いられてきた。これは固体中の多電子・多イオン系を第1原理の立場から一般的に考察するものであるが、そのさい、いわゆるミグダルの定理を援用する。すなわち、電子系を規定する代表的なエネルギーであるフェルミ・エネルギー  $\varepsilon_F$  がフォノンのエネルギー  $\omega_0$  よりも2桁以上大きいので、フォノンを媒介とする電子散乱過程の途中での電子とイオンとの相関による電子の波動関数の変形は小さいということを用いる。グリーン関数法の言葉では、電子の自己エネルギーの計算におけるバーテックス補正を無視した議論をするということである。このバーテックス補正の無視を正当化する条件

$$\varepsilon_F \gg \omega_0 \quad (1)$$

は、電子間のクーロン斥力の効果を取り扱うさいにも重要な役割を果たす。そもそも、条件(1)が成り立てば、フォノンによる影響を考える必要があるのは、フェルミ面近傍の電子だけとなる。ところで、そのような電子は、クーロン斥力だけが働いているときはフェルミ流体における擬粒子として取り扱え、適当にフェルミ面での状態密度  $N(0)$  などを定義し直せば、大部分のクーロン斥力の効果をすでに取り込んだ状態になっており、擬粒子間の残った直接のクーロン斥力  $\mu$  の効果はもはや弱いものと考えられる。しかも、(1)の条件を反映して、クーロン散乱とフォノンを媒介とする散乱の反応時間の差は大きく、そのため、イオン分極による引力を考えるさいには、 $\mu$  はさ

らに

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln(\varepsilon_F / \omega_0)} \quad (2)$$

のように弱められる。この  $\mu^*$  を擬クーロン・ポテンシャルとよぶ。

こうして導かれた積分方程式は、その後、マクミラン(McMillan)やアレン・ダインス(Allen-Dynes)によって、いろいろな超伝導物質との対応の中で数値的に解かれ、その結果、 $T_c$  に対して現在よく知られている次の公式が得られた。

$$T_c = \frac{\langle \omega_0 \rangle}{1.20} \times \exp \left[ - \frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (3)$$

ここで、 $\lambda$  は電子とイオンとの結合の強さを表現する無次元の定数であり、いわゆる  $\alpha^2 F(\Omega)$  関数を導入して

$$\lambda = \int_0^\infty d\Omega \frac{2}{\Omega} \alpha^2 F(\Omega) \quad (4)$$

で定義される。また、 $\langle \omega_0 \rangle$  もこの関数  $\alpha^2 F(\Omega)$  を用いて、フォノンのエネルギーを適当に平均化したものである。したがって、この理論では  $T_c$  はもっぱらこの  $\alpha^2 F(\Omega)$  だけで決まることになり、超伝導機構の議論はこの関数の議論に還元される。

## エリアシュバーク理論の限界

ところで、与えられた超伝導体について、そのフォノン機構を確認するためによく用いられる方法は、まずフォノンのスペクトル関数  $F(\Omega)$  を中性子散乱実験などで測り、次に  $\alpha^2 F(\Omega)$  全体は適当に計算された電子フォノン相互作用定数を用いてフェルミ面において平均化したり、ラマン散乱や遠赤外吸収のスペクトルの幅から推測したり、あるいは、トンネル分光から決める。そして、式(3)によって得られる  $T_c$

が実験値を再現するかどうかを確かめている。しかし、このような方法では新物質に対して  $T_c$  の予言ができない。そのため、この関数  $\alpha^2 F(\Omega)$  を第1原理から直接計算するための努力が続けられている。なお、バンド計算から得られる状態密度  $N(0)$  だけでこの関数や  $T_c$  を議論することが往々にしてあるが、これはあまりに単純化しすぎた取扱いである。

しかしながら、このような努力を続けても、式(3)で規定された  $T_c$  では高温超伝導を導くのに無理があると思える。フォノンのかわりにスピンのゆらぎなどの他のボゾンの交換を考えても、それによる  $\alpha^2 F(\Omega)$  を考え直せば同じであろう。したがって、高温超伝導を従来の超伝導体に対する理論の自然な拡張の形で導くには、式(3)に代わるべき  $T_c$  の表現がありうるかということになる。

ところで、エリアシュバーク理論の範囲内で正しく扱えば、少なくとも  $\lambda$  が非常識なほどに大きくならないかぎりは式(3)がそれほど誤ってはいないことがわかっているので、違う  $T_c$  の表現があるとすれば、この理論の前提を問題にする以外にない。すなわち、式(1)が成り立たないときの  $T_c$  がどうかということ焦点の問題である。実際、エキゾチックな超伝導体といわれるものはだいたい  $\varepsilon_F$  にあたる量が小さく、式(1)の成立が危うくなっている。これは以下に述べるようにフラレンでも同様である。

## フラレン

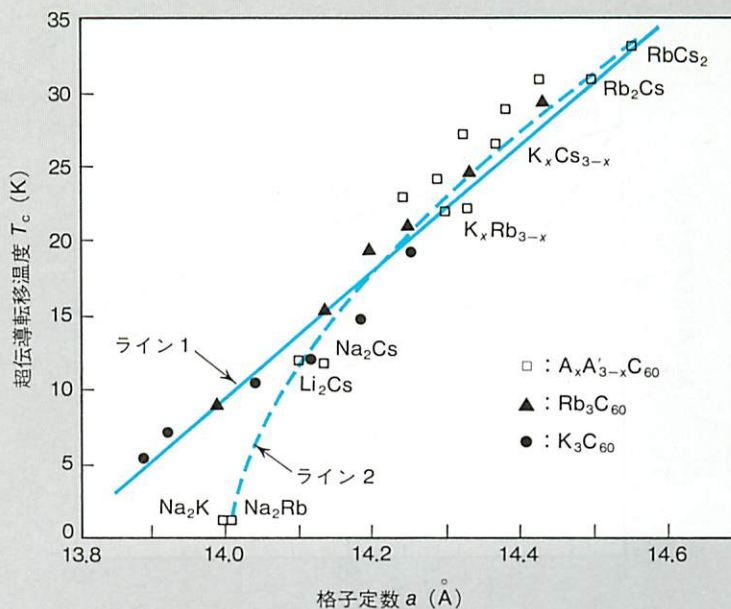
フラレン一般については、すでに多くの解説や評論が発表された<sup>1)</sup>。また、超伝導についてもヘバード(Hebard)

のたいへん優れたレビューがある<sup>2)</sup>。もう少し専門的に詳しく、かつ、非常に多くの引用文献があるものも近く刊行される<sup>3),4)</sup>ので、ここで詳しく繰り返す必要はないと考える。以下では、ごく手短かに要点についてまとめておく。このさい、本来はきちんと引用文献を挙げてその仕事を明示すべきであったが、ほとんどの場合、スペースの関係からそうしなかったことをあらかじめお断りするとともに関係者にはお許しを願いたい。

アルカリ金属原子をドープしたフラーレンの固体のうち、超伝導体は化学式  $A_3C_{60}$ 、あるいは、 $A_xA'_{3-x}C_{60}$  で表されるものである。ここで、 $A$  や  $A'$  はアルカリ金属原子を表し、これは  $C_{60}$  でできた fcc 結晶のすべての格子間位置を占めている。そして、その価電子はすべて  $C_{60}$  に移動している。ところで、 $C_{60}$  の方は、たとえ固体になったとしても、もとの分子の性質をよく保持しており、電子のエネルギーバンドは  $C_{60}$  分子の軌道で特徴づけられる。たとえば、アルカリ金属原子から移動してきた電子が入るのは、分子の軌道角運動量  $l=5$  のうちの 3 重縮重した  $t_{1u}$  状態に由来するバンドである。なお、もともと隣り合う  $C_{60}$  分子の間隔が共有結合距離よりもずっと広がっているうえに、 $l=5$  のようなノードの多い波動関数のため、跳び移りの重なり積分は小さくなり、このバンドの幅は計算からは  $0.4\sim 0.6\text{eV}$  と見積もられ、これは光電子分光からも確かめられている。これ以外の物理量を考えても、この物質では局所密度近似によるバンド計算の結果が定量的にもよく実験と合うといわれている。いずれにしても、 $A_3C_{60}$  では、このように狭い  $t_{1u}$  バンドをちょう

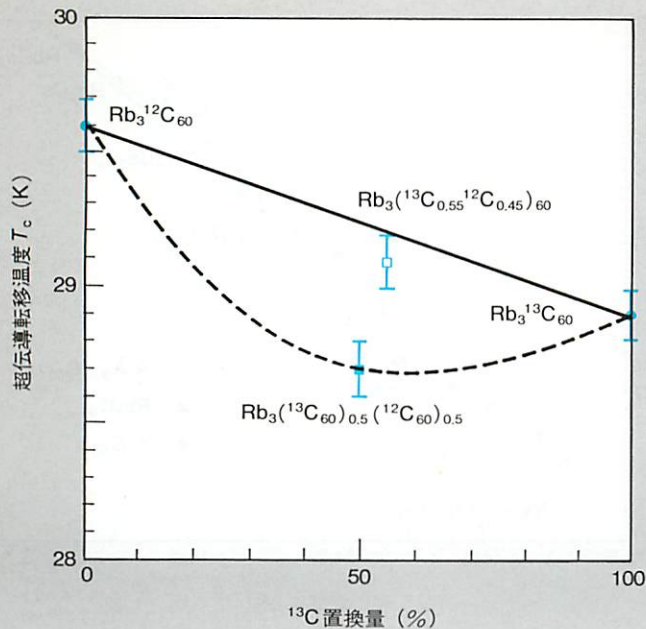
ど半分満たしていることになり、 $\varepsilon_F \sim 0.2\text{eV}$  である。

ところで、 $A$  をいろいろと置き換えると、そのイオン半径が増すにつれて、fcc 結晶の格子定数  $a$  が増加していく。また、 $a$  自体は結晶に圧力をかけることによってもある程度制御できる。そのようにして得られた  $a$  の関数として超伝導の  $T_c$  をプロットしたのが〈図1〉である。さて、当初は  $A$  が  $K$  や  $Rb$ ,  $Cs$  のときだけが超伝導体になるとされていた。そのとき、図のライン1で表したような  $T_c$  と  $a$  とのみごとな線形関係があることがわかり、おおいに話題になった。しかもこの関係は  $A$  の種類によらないので、 $A$  は電子をドープする以外、超伝導にはなんらの役割もはたしていないことが推測された。またバンド計算でも  $N(0)$  が  $a$  のこの範囲でほぼ線形に  $a$  と共に増加することが得られたので、 $T_c$  は  $N(0)$  の1次関数ということになり、超伝導の微視的機構に対して大きなヒントを与えるものとして期待された。なお、 $N(0)$  が  $a$  と共に増加することは、重なり積分の減少に伴う  $t_{1u}$  バンド幅の減少ということで理解できる。しかし、 $A$  が  $Li$  や  $Na$  を含むものでも超伝導になることがわかり、それらの  $T_c$  は〈図1〉のライン1には乗らず、むしろ、



〈図1〉 fcc (面心立方格子) 結晶  $A_xA'_{3-x}C_{60}$  の格子定数  $a$  の関数としての超伝導転移温度  $T_c$ 。

ここで、 $A$  と  $A'$  はアルカリ金属原子を指す。 $K_3C_{60}$  (黒丸) と  $Rb_3C_{60}$  (黒の三角) については、圧力をかけて  $a$  を小さくした結果も示してある。それらは共通の直線(ライン1)上にほぼ乗る。一方、 $Na$  や  $Li$  を含むものでは、ライン2のように少し違ったふるまいをする。



〈図2〉  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ における  $T_c$ の同位体効果

横軸は $^{13}\text{C}$ の置換量をパーセントで表す。 $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ とを混合してから $\text{C}_{60}$ 分子をつくった場合はほぼ式(5)の関係を満たし、 $\alpha=0.30\pm 0.05$ となる。一方、 $^{12}\text{C}$ だけの $\text{C}_{60}$ 分子を $^{13}\text{C}$ だけの $\text{C}_{60}$ 分子と1:1の比で混ぜた場合の $T_c$ (黒の四角)は、100% $^{13}\text{C}$ の場合の $T_c$ よりも低くなる。

ライン2の上に乗ることが谷垣らによって観測された。

電気伝導性をみると、 $T_c$ 以上での抵抗の値はせいぜい $1\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度と通常の金属よりもかなり大きな値であるが、温度依存性などは通常の金属的ふるまいであるとの合意がある。ただ、平均自由行程は $\text{C}_{60}$ 分子間距離(10 オングストローム程度)よりも短いと推定され、その合理的な説明はないが、分子の方向の不規則性による散乱のためという考えも出されている。この分子の方向の不規則性は電気伝導にかぎらず、いろいろな物理量に重要な影響をもつのではないかとされている。一方、 $T_c$ 以下での臨界磁場の測定からは、磁場侵入長(3000 オングストローム程度)に比べ、コヒーレンス長(30 オングストローム程度)はかなり短い極端な第2種超伝導体であることがわかっている。また、トンネル分光の実験から得られた低温での超伝導ギャップと $T_c$ との比 $2\Delta_0/kT_c$ は、 $\text{K}_3\text{C}_{60}$ でも $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ でもだいたい5ぐらいである。一方、遠赤外吸収スペクトル、NMRでの核スピン緩和時間 $T_1$ 、ナイト・シフト、 $\mu\text{SR}$ などからは、この比は3.5かそれよりも小さいと報告されている。いずれにしても、 $1/T_1$ にヘーベル・シュリッター・ピークは見られないもの

の、s波対の超伝導だとする見方がほとんどである。

## 同位体効果

この超伝導におけるフォノンの役割を調べる目的のために炭素原子の同位体効果が調べられた。その結果、 $M$ を $\text{C}_{60}$ 分子の質量として

$$T_c \propto M^{-\alpha} \quad (5)$$

と書いたとき、 $\text{K}_3\text{C}_{60}$ では $\alpha=0.30\pm 0.06$ 、 $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ では $\alpha=0.37\pm 0.05$ 、あるいは $1.4\pm 0.5$ という値が得られた。この $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ における結果があまりにも測定グループによって違っていることが問題になった。この違いは基本的にはまだ解明されていないが、これを説明することを目的とした次のようなチェン(Chen)とリーバー(Lieber)の実験が、それ自体としてフラーレン特有の面白さがある<sup>5)</sup>。すなわち、100% $^{12}\text{C}$ や $^{13}\text{C}$ でフラーレンをつくって $T_c$ を測定する以外に、約50%ずつ $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ を混ぜたものをつくる。このとき、 $\text{C}_{60}$ 分子をつくる前に混ぜた場合とそれぞれ純粋な分子をつくってから混ぜた場合とで $T_c$ がどう変わるかが測定された。実験結果は〈図2〉の通りであり、驚いたことに2種類の分子が混在するときの $T_c$ の下がりとは100%の $^{13}\text{C}$ でのそれよりも大きくなった。

この同位体効果の存在を素直に考えれば、フォノンが重要であるということになる。そこで、ラマン散乱、遠赤外吸収、中性子散乱などを用いてフォノンのスペクトル、とりわけ、ドープによって大きくそのエネルギーがシフトしたり、幅が広がるモードが探された。このシフトや幅の広がりとは電子と強く結合していることの証拠だからである。その結果、分子内振動モード、

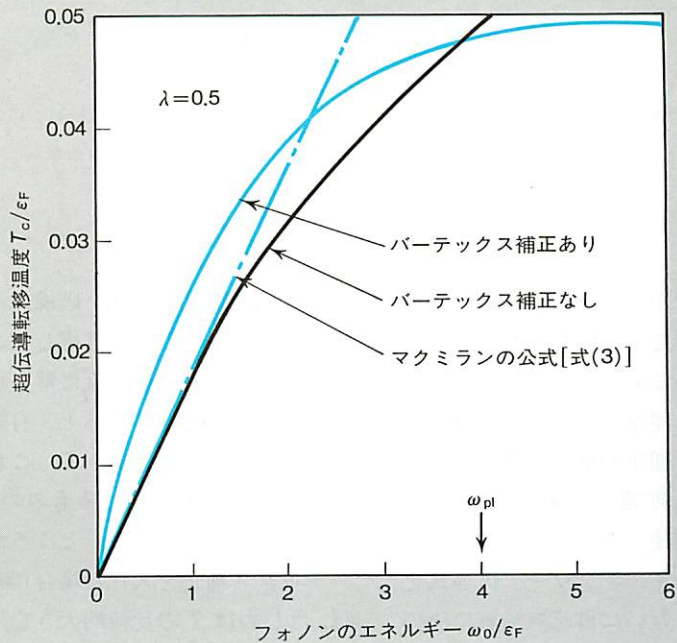
なかでも  $C_{60}$  分子の動的ヤーン-テラー変形に対応するいくつかの  $H_g$  モード、とりわけ、 $C_{60}$  表面の面内振動に対応する高いエネルギー (0.1~0.2eV 程度) のフォノンが有効であるとわかってきた。バンド計算の手法や量子化学的計算法からも同じような議論がなされている。そして、式(4)の  $\lambda$  は  $K_3C_{60}$  で 0.6 程度と報告されている。なお、平面的なグラファイトでは  $\sigma$  電子と  $\pi$  電子が完全に分離しているのに比べ、 $C_{60}$  表面のように曲率をもつとこれらが完全には分離せず、強い結合エネルギーをもつ  $\sigma$  電子の成分が伝導電子である  $\pi$  電子に寄与するため、グラファイトよりも強い電子フォノン相互作用  $V$  が得られたと考えられている。このように分子内の事情で  $V$  が大きくなったことはまったく独立に、 $N(0)$  自身はそれとは違う分子間の重なり積分で決まり、これも大きい。すなわち、 $V$  と  $N(0)$  とはそれぞれの量をスケールするエネルギーの大きさが分離しており、このためおおまかには  $V$  と  $N(0)$  の積である  $\lambda$  がグラファイトでのそれよりもずっと大きくなったわけである。

さて、こうして得られた  $\lambda$  や  $\omega_0$  を式(3)に代入して、 $\mu^*$  を 0.1 程度に選ぶと  $T_c$  が 20~30K 程度になる。しかも、その時、同位体効果の係数  $\alpha$  も 0.3 程度になり、すべてがうまくいくように思える。実際、シュルター (Schlüter) らやバルマ (Varma) らはそのような議論を行なっている。しかし、そもそも、 $\epsilon_F \sim \omega_0$  なので、式(3)を使う正当性がない。また、いまの場合、式(2)による  $\mu^*$  の減少効果はなく、 $\mu^*$  を 0.1 とすることは許されない。実際、グナーソン (Gunnarson) らによる少し詳しい計

算によれば、それは 0.4 程度であり、そのため、実験で得られているような  $T_c$  にはならない。したがって、事態はそれほど簡単ではない。

### バーテックス補正の効果

以上のように、多くの研究に支えられて、フラーレンはその正常相も超伝導相も比較的良好にその性質が明らかにされた系である。したがって、式(1)の条件が満たされない場合の  $T_c$  の研究を進めるためにたいへん有利なものと考えられる。さて、式(1)が満たされないとすると、フェルミ面近傍ではなく、フェルミ球全体にわたる対形成を考慮することになる。そして、フェルミ球全体で対を組めば、コヒーレンス長  $\xi$  はフェルミ波数の逆数のオーダーになるはずである。実際、フラーレンでの  $\xi$  は短い。それゆえ、2つの電子はかなり強く結び付けられていて、これはスモールバイポーラロンの問題 (すなわち、BCS 理論のような逆格子空間での対形成というよりも、むしろ、実空間での対形成と見なせるような問題) に近づくことになる。もちろん、バーテックス補正を正しく取り入れて、この強い束縛状態形成を正確に取り扱うのは一般にたいへん難しいものである。し



〈図3〉 バーテックス補正の  $T_c$  への影響

横軸は、アインシュタイン・モデルでのフォノンのエネルギー  $\omega_0$  であり、電子フォノン相互作用定数  $\lambda$  は一定値 0.5 とした。なお、すべてのエネルギーはフェルミ・エネルギー  $\epsilon_F$  でスケールされており、電子は幅  $2\epsilon_F$  の矩形の状態密度をもつバンドを半分満たしているとした。また、プラズモン・エネルギー  $\omega_{pl}$  は  $4\epsilon_F$  とした。図中、一点鎖線は式(3)による  $T_c$  であり、点線は有限のバンド幅を考慮に入れてエリヤシュバグ方程式を解いて得た結果を表す。後者の値はちょうどバーテックス補正を考えなかったときの  $T_c$  に対応し、その補正が入った結果 (実線) と比較されている。

かし、それだからこそ、なんらかの具体的な物質群での実例を参考にして理論研究を進める必要があるのである。

この問題に関連して、最近、筆者はバーテックス補正が重要な強結合超伝導体に対する理論を展開した<sup>6)</sup>。それは計算機を駆使してバーテックス補正と自己エネルギーとをワード恒等式を満たす形でお互いに自己無撞着に決めるというものであり、近似的にはあるが考えられうる補正を無限次まですべて取り入れている。フラレンの超伝導に関して、数個のバーテックス補正を考慮することはピエトロネロ (Pietronero) らが行なっているが、バーテックス補正が問題になるところでは、摂動の初めの数個を取るというのではあまり意味がない。そもそも、これでは集団モードのバーテックス補正への寄与がまったく入らない。

さて、筆者の理論の簡単な応用として、バーテックス補正を考えた場合とそうでない場合の  $T_c$  の計算結果の違いを〈図3〉に示した。ここでは、たいへん簡単なモデル系を考えていて、フォノンについてはアインシュタイン・モデルを取り、結合定数  $\lambda$  は 0.5 に固定したままで、そのエネルギー  $\omega_0$  をしだいに大きくした場合の  $T_c$  の変化をプロットしたものである。なお、電子系の方はフラレンの  $t_{1u}$  バンドを想定して、幅が  $2\varepsilon_F$  の矩形の状態密度をもつバンドに半分だけ電子が詰まったものとした。また、ここでは、フォノンの効果だけを見るために、クーロン斥力の効果はたいへん小さい ( $\mu^*=0.0734$  と取った) とした。さて、〈図3〉の結果はバーテックス補正の役割について定性的に重要なことを示している。まず、一点鎖線で示したのは式(3)によ

る  $T_c$  の値であり、一方、破線はバンド幅が有限であることを考慮してエリアシュバーク方程式を正直に解いた結果である。 $\omega_0$  が大きくなると、有限のバンド幅の効果が効いてきて、これら両者で  $T_c$  の値が違ってくるものの、基本的には増加関数である。ところが、バーテックス補正を入れた場合(実線)には、はじめは  $T_c$  の比較的大きな増大が見られるが、そのうち飽和してしまい、最後にはゆっくりと減少しはじめる。

この結果は次のように解釈される。前にも触れたように、ここでいうバーテックス補正というのは、フォノンを交換する電子散乱にさいして電子とイオンとの相関を考えることである。ところで、もともと電子とイオンの間には引力が働くので、その相関の効果は、電子がイオンの位置により長く滞在するようにその波動関数が変形することに反映される。すると、電子フォノン相互作用は有効的に強められる。それゆえ、 $\omega_0$  が小さいとき、 $T_c$  はバーテックス補正の導入と共に増大した。

しかし、 $\omega_0$  がプラズマエネルギー (この場合、 $\omega_{p1}=4\varepsilon_F$  ととった) のオーダーになると、別の効果が効いてくる。すなわち、南部-ゴールドストーン・モードとしてのプラズモン発生の効果である。そもそも超伝導というのはゲージ対称性の破れに対応した2次の相転移現象であるが、その対称性を回復しようというのが南部-ゴールドストーン・モードである。ゲージ対称性というのは電荷保存則に結びついており、したがって、電荷がある場所に局所的に溜まると、それをならすように電荷の移動を促すのが集団モードとしての南部-ゴールドストーン・モードの役割である。すなわち、もし、波動関数の

変形で電子があるイオンの位置に溜まりすぎると、集団モードが発生してそれを緩和してしまう役割である。これは電子フォノン相互作用を有効的に弱める効果であり、それゆえ、 $\omega_0 > \omega_{p1}$  になると  $T_c$  は減少しはじめたのである。

## フラレンでの問題点

上で説明したような理論の枠組みを用い、フォノンについてはあらゆる  $H_g$  モードを取り入れ、 $K_3C_{60}$  では  $\lambda=0.6$  となるように結合定数を決め、 $Rb_3C_{60}$  のような他の場合には  $N(0)$  でスケールされる  $\lambda$  を採用した。また、バンド構造については、矩形の状態密度というような簡単な模型を採用し、これで一応どれ位のことかといえるのかを調べた。すると、〈図1〉の  $T_c$  と  $a$  との関係については、主に高いエネルギーをもつ  $H_g$  モードの効果で定量的にもうまく再現できることがわかった。ただ、動的なクーロン力の効果(プラズモン機構)も無視できない。実際、グナーソンのような大きな  $\mu^*$  は、このプラズモン機構の効果でほぼ打ち消され、全体としてクーロン斥力の効果はほとんど考えなくてよいということになった。ただ、そうはいっても、その効果が完全に消えたわけでもない。たとえば、ライン1と2との違いについては、静的なクーロン斥力  $\mu$  の違いということで説明できた。すなわち、軽いアルカリ原子で  $a$  が小さい場合は通常の金属的な遮蔽効果で  $\mu$  を考えればよいが、重い原子で  $a$  が大きくなったときは、静的遮蔽がほとんど働いていない  $\mu$  を考えればよいことがわかった。

さて、 $T_c$  と  $a$  の関係を再現するモデルで同位体効果の係数  $\alpha$  を計算して

みたが、だいたい0.2程度の数で実験との一致は完全というわけではない。また、 $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ との混合状態で(図2)に対応する計算をしてみたが、確かにフォノンの各モードのスペクトルが2つに分裂する<sup>5)</sup>ため、別々に分子をつくってから混合する方がそうでない場合よりも $T_c$ は下がるのがわかり、定性的には実験を説明しているが、定量的にはまるで合わない。 $t_{1u}$ バンドの電子について、矩形の状態密度というのではなく、もっと真面目に考えないといけないのかもしれない。同位体効果については、これ以外にもいろいろな理論的試みがあるが、どれも成功していない。たとえば、チャクラバティー(Chakravarty)らは純粋に電子間のクーロン斥力だけで超伝導の対形成を議論している。この場合でも、 $\text{C}_{60}$ 分子内の炭素原子間の $\pi$ 電子の重なり積分がゼロ点振動の振幅の違いによって同位体効果をもち、ひいては $T_c$ の同位体効果を生み出すという説をたてている。しかし、 $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ の混合状態での $T_c$ のつくり方依存性はこれでも説明できない<sup>7)</sup>。

この他、フラーレン固有の問題としては、むしろ、超伝導になっていないものの方が難問と考えられる。たとえば、 $\text{A}_3\text{C}_{60}$ で $\text{C}_{60}$ を $\text{C}_{70}$ に代えると超伝導が消えることが知られているが、これは説明がついていない。確かに $\text{C}_{70}$ になると面の曲率が小さくなるので、電子フォノン相互作用が小さくなるのが予想されるが、それでもまったく超伝導にならないほどまで違うとは考えられない。なにが別の理由があるはずである。ある意味で、 $\text{C}_{70}$ ではすでにヤーン-テラー的な歪みが起こっている、それがいけないのだろうか。

また、 $\text{K}_4\text{C}_{60}$ はギャップエネルギーが0.2eV程度の絶縁体であることも理解できない。その絶縁体が発生する理由がヤーン-テラー的な歪みによるのか、あるいは、電子間のクーロン斥力によるのかもわかっていない。おそらく、これらのこともこの物質群での超伝導の微視的機構を確定するさいに重要になろう。なお、アルカリ土類金属原子をドーピングした場合については、単に $t_{1u}$ バンドの役割を $t_{1g}$ バンドに置き換えて考えればよいという意見が強い。

## まとめ

本稿では、この30年間、 $T_c$ の第1原理からの計算で指導的役割を果たしてきたエリアシュバーク理論を越える必要性を説き、そのような難事業、すなわち、バーテックス補正を正しく考慮した強結合超伝導理論建設に対しては、まずフラーレンを対象とした方がよいと主張した。そして、ある程度、理論が洗練されてから、銅酸化物高温超伝導体のような、より難問に立ち向かうべきであろうと述べた。もちろん、あまり難問ではないといっても、フラーレン固有のいろいろな難しさは厳然としてある。また、実験結果が確定していない物理量もいくつかある。それらが一朝一夕に解決されるわけでもない。しかし、銅酸化物に比べれば、障害はずっと少ないように思える。いずれにしても、高温超伝導というとても険しい山頂を目指すには、この方向が比較的楽なのではないかと考えているわけである。

なお、ここでは主にフォノンによるバーテックス補正のs波クーパー対への効果を議論したが、同じような枠組みで電子間の直接のクーロン力に起源

をもつ対形成機構に対するバーテックス補正の効果も議論できる。基本的には、クーロン斥力に起因する電子相関では、電子の波動関数はお互いに避ける方向に変形し、そのため、電荷のゆらぎに対する有効相互作用を弱める。その結果、バーテックス補正を考えない場合に比べて、s波クーパー対の $T_c$ は下がる。しかし、p波やd波についてはどうなるのか不明であり、今後の重要問題の1つである。

## 参考文献

- 1) 例えば、別冊化学：“ $\text{C}_{60}$ ・フラーレンの化学”，化学同人，1993年4月。
- 2) A. F. ヘバード(斎藤晋訳)：パリティ8, No.5, p. 5, 1993年 [Physics Today 45, 11, 26 (1992)]。
- 3) W. E. Pickett : in *Solid State Physics*, ed. by H. Ehrenreich and F. Spaepen, Academic Press, New York (1994)。
- 4) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito : in *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*, ed. by D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore, Chap. 2 (1994)。
- 5) C.-C. Chen and C. M. Lieber : *Science* 259, 655 (1993)。  
この論文では、50%ずつ $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ を混ぜる場合の2つのつくり方の違いによって $T_c$ が異なるという実験結果は、この超伝導機構において、分子内というよりも分子間の相互作用が重要であることを示すものというような議論がなされている。しかし、これは必ずしも正しくない。たとえば、フォノンの分子内振動モードを考えると、 $\text{C}_{60}$ 分子をつくる前に $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ を混ぜると、各振動モードのスペクトルは1つのピークをもつが、分子をそれぞれの同位体でつくってから混ぜると、対応するスペクトルは2つのピークに分裂する。これは基本的に分子内の問題だが、つくり方によってフォノンのスペクトルは違ってくる。そして、それによる $T_c$ への影響も十分考えられる。
- 6) Y. Takada : to appear in *J. Phys. Chem. Solids*(1994)。
- 7) P. E. Lammert and D. S. Rokhsar : *Phys. Rev. B* 48, 1310 (1993)。