

正 20 面体クラスター・ホウ化物の構造と物性

東京大学 大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻

木村 薫

1. ボロン系正 20 面体クラスター固体

正 20 面体対称性は周期性と共存できない対称性なので、ボロンの正 20 面体クラスターを構造単位とした結晶は、単位胞中に 12 個から 1608 個の原子を含む巨大単位胞結晶である。

2. α 菱面体晶ボロンの奇妙な結合

ボロンは価電子を 3 個しか持たないので、通常の共有結合だけでは電子不足となり、電子を節約した 3 中心結合を作る。軌道放射光を用いた高精度の粉末 X 線回折測定データから、最大エントロピー法を用いて、電子密度分布を求めた。クラスター内 3 中心結合はプロペラ状の形状を持ち、クラスター間 3 中心結合は 3 つのダングリグ・ボンドが向き合っているような形状を持っている。クラスター間 2 中心結合は、正 20 面体クラスターが結合の手を出す 5 回軸方向と菱面体の軸角がずれているため、曲がった結合となっていた。

3. β 菱面体晶ボロンへの金属ドーピングと超伝導の探索

グラファイト・インターカレーションに比べて、正 20 面体対称性を持つカーボン 60 にアルカリ金属をドーピングした固体の超伝導転移温度は、はるかに大きい。最近、発見された新超伝導体 MgB_2 は、グラファイト・インターカレーションと同じような構造を持っており、ボロンの正 20 面体クラスター固体に金属をドーピングした場合にも超伝導が期待できる。 β 菱面体晶には、単位胞に 8 個まで Li のドーピングが可能だが、ドーピングされた電子は内因性アクセプター準位を占めて行くため、伝導率はドーピング量と共に増加した後減少し、金属転移すらしない。遷移金属ドーピングの場合は、A サイトの占有率が高いほど伝導率は増加し金属転移するが、超伝導は見つかっていない。電子状態の計算から超伝導が予測されている α 菱面体晶への Li ドーピングの場合、試料の一部のみでしかドーピングされていないが、金属転移していると思われる。

4. 正 20 面体クラスター固体における金属結合—共有結合転換

金属—絶縁体転移は、フェルミ準位の電子状態のみで決まり固体全体としての現象だが、金属結合—共有結合転換は、価電子全体の問題だが局所的な現象である。III 族の正 20 面体クラスターは、中心の有無等の僅かな構造変化で、金属結合—共有結合転換する。 β 菱面体晶ボロンの A サイトに遷移金属が占有すると、クラスター構造がアルミ系正 20 面体クラスター固体に近づき、金属結合転換すると考えられる。アモルファス・ボロン中にも似たサイトがあり、アモルファス・シリコンでは、多くの場合 10at.% 以上で起こる結合転換に伴う金属転移が、1 at.% 程度の V ドーピングで起こる。

5. 正 20 面体クラスター固体の熱電材料としての可能性

ボロン系およびアルミ系の正 20 面体クラスター固体は、金属と半導体の中間的物質群と考えられるので、高い熱電性能が期待できる。