炭化水素の新しい超伝導体が発見された

Hydrocarbon superconductors

MATTHEW J. ROSSEINSKY AND KOSMAS PRASSIDES

2010年3月4日号 Vol. 464 (39-41)

有機物質としては10年ぶりに、新しい高温超伝導体を岡山大学の久保園芳博教授のグループ（筆頭著者：三橋了爾）が発見した。これはピセンという炭化水素（芳香族の5環式縮合環炭化水素）で、特に珍しい物質ではない。今回の予想外の発見は、新たな超伝導研究の展開を予感させる。

炭化水素は日常生活で不可欠の物質だ。例えば飽和炭化水素アルカン (C_nH_{2n+2}) はガソリンなどの燃料の主成分である。しかし、電気材料という面では、炭化水素はそれほど注目されてこなかった。したがって、今回のピセンとよばれる炭化水素系超伝導体の発見は、ある意味で予想外だった。三橋ら¹による *Nature* 3月4日号 76 ページの報告は、超伝導研究に新たな道を切り開いたといえる。

アルカン中の炭素原子と水素原子は、単結合 (σ 結合) でつながっている。こうした単結合では、電子がきつく束縛されているため、電気を流すことはできない。一方、不飽和炭化水素では、炭素原子間に二重結合または三重結合が含まれる。これらの多重結合は、 σ 結合と1つまたは2つの π 結合から構成されていて、この π 結合では、電子が σ 結合ほどきつく束縛されていない。そのため、 π 電子は電気伝導や光学的過程に関与でき、有機エレクトロニクスの基礎となつて、ディスプレイや照明、太陽電池などへの応用が期待されている²。

分子超伝導体とは、分子が、固体構造の基本構成単位となっている超伝導物質のことだ（金属や合金では基本単位は原子であり、セラミックスではイオン）。最初に見つかった分子超伝導体の主成分は、拡張 π 結合系をもつ分子だった。ただし、その中で電荷キャリアと

なっていたのは、炭素原子からではなく、主としてイオウやセレン原子に由来する電子だった³。また単純な有機分子固体単独でも、高い圧力をかけると超伝導体になりうる⁴が、その場合も、炭素以外のほかの元素（ヨウ素や酸素）が含まれていた。

純粋に炭素原子からの π 電子に基づく超伝導は、グラファイト KC_8 で初めて観測された。これは、カリウム原子を平面状炭素原子層の間に挿入（インターカレート）したものである。 KC_8 が超伝導体になる転移温度 (T_c) は 0.125 K だが、カリウム原子の代わりにカルシウム原子が入った CaC_6 では、転移温度が 11 K まで上昇した⁵。さらに、固体のバックミンスターフラーレン (C_{60} : フラーレン) にアルカリ金属をインターカレートすることによって、グラファイト化合物より高い T_c ($C_8S_3C_{60}$ で最高 38 K) が得られている⁶。これらの物質は、 C_{60} が球形なので対称性の高い三次元構造をとる。

三橋ら¹は、今回、アルカリ金属が炭化水素ピセンの結晶格子にインターカレートして、最高 18 K という T_c 値をもつ超伝導体が形成されることを報告した。これは、有機成分が炭素原子と水素原子のみからなる分子超伝導体としては、初めての例である。ピセン ($C_{22}H_{14}$; 図1) は、辺を共有して縮合した5つのベンゼン環からなる平面状分子だ。した

がって、三次元の C_{60} 分子とは異なり、グラファイトシート1枚が断片になったような物質である。ピセン分子は平面なので、複数の π 電子が分子全体にわたって重なり合っている。

三橋ら¹は、アルカリ金属蒸気と固体ピセンを反応させて、超伝導体を作製した。ピセン結晶中の分子間相互作用は弱いため、アルカリ金属原子が分子間の間隔を広げて格子に入り込める。ピセンには、低い非占有 π 電子状態が存在する。そのため、アルカリ金属から電子を受け取ることができ、超伝導に必要な電荷キャリアが生じるわけだ。この機構は、金属ドーブグラファイトや C_{60} 化合物におけるキャリア発生と同じ仕組みである。

では、ピセン系物質は、ほかの π 電子系超伝導体と比べてどこが違うのか。これを理解するには、電子を受け入れる軌道の性質を検討する必要がある。 C_{60} は対称性が高いので、電子受容軌道が三重縮退し、同じエネルギーの軌道が3つ存在する (図1)。しかしピセンは、分子の対称性が低すぎるため縮退不可能である。ところが、三橋らの計算によって興味深い事実が明らかになった。ピセンの2つの最低エネルギー軌道がほぼ同じエネルギーをもち、偶然に縮退が起こるため、 C_{60} 系の電子構造と関連性があると考えられるのである。

次に、この金属ドーピングしたピセンの超伝導相の、分子構造と組成はどうなっているのかを検討した。炭化水素に供与される電子の数は、ピセン1分子当たりの金属原子数によって決まる。そして、最低エネルギー軌道を満たして電荷キャリアの候補になる電子が、何個になるかも決まる。ピセンの電子構造を考えると、最高で4個までの電子がピセン分子の擬縮退最低エネルギー空軌道に入るようである(図1)。もし2個の電子を受け入れたとすれば、3個の電子を受け入れて半分満たされた状態の超伝導 C_{60} (C_{60} の3つの縮退軌道は、6個の電子を受け入れられる)とよく似た状態が得られるであろう。

三橋らの超伝導体では、ピセン分子の充填状態によって、電荷を担う電子がとる道、特に、どれほど強く局在化するかが決まる(局在化は電子の移動度を低下させる)。概して、ピセン分子間の相互作用は弱いため、電子伝導帯がむしろ狭くなり、超伝導状態と競合する絶縁状態(電荷密度波、スピン密度波、モット-ハバード状態など)を安定化させる可能性があると思われる。しかし、この超伝導相の構造に関する情報は、現時点ではまだ不十分である。例えば、この相が結晶なのかアモルファスなのか明らかではない。また、異なるピセン分子上の不對電子どうしが対になって炭素-炭素結合を形成し、分子どうしがつながってしまい、小さなオリゴマーユニットやポリマーユニットを形成することもありうる。こうした過程は、ある C_{60} 化合物で観測されたことがある⁷。

新種の超伝導体が発見されると、電子のクーパ対(超伝導電流の電荷キャリア)が形成される機構に、常に大きな関心が寄せられる。つまり、どのような仕組みで負電荷をもつ電子どうしの反発力を克服しているかだ。さらに、ほとんどの超伝導理論では、 T_c を敏感に左右するのは、フェルミ準位(金属では占有電子状態の最高エネルギー)における電子状態密度である。ピセン分子

図1. π 電子を含む系の電子構造。アルカリ金属(A)原子を固体のバックミンスターフラーレン(C_{60} : フラーレン)にドーピングすると、超伝導物質 A_3C_{60} が得られる。三橋ら¹の報告によると、炭化水素ピセン($C_{22}H_{14}$)にアルカリ金属をドーピングしても超伝導体になる。ピセンとフラーレンの「フロンティア分子軌道」、すなわち最高被占分子軌道(HOMO)と最低空分子軌道(LUMO)の比較から、両者の類似点が明らかになっている。(a) フラーレンのLUMOは、三重縮退しており、エネルギーの等しい3つの軌道からなる。ドーピングされたアルカリ金属原子は、フラーレン分子のLUMOに電子を供与し、金属伝導に必要な電荷キャリアを発生させる。LUMOが半分満たされると、超伝導物質が得られる。赤い丸は電子を表しており、LUMO+1は2番目に低い空分子軌道である。(b) ピセンでは、LUMOとLUMO+1がエネルギー的にほぼ等価であり、偶然に二重縮退が起こる。ピセンにおいても、これらの軌道が化合物中にドーピングされたアルカリ金属から電子を受け取ったときに、超伝導電荷キャリアが発生する。フラーレンとピセンにおける電子受容軌道の縮退(あるいは擬縮退)は、フェルミ準位での高密度電子状態の発生に不可欠であり、超伝導転移温度を上昇させる。

の外殻軌道の間で予想される弱い重なりは、フェルミ準位での高い電子状態密度につながると思われ、このことが、観測された T_c 値が比較的高い¹理由の1つかもしれない。

銅酸化物⁸ ($T_c \leq 155$ K) や鉄ヒ素酸化物⁹ ($T_c \leq 55$ K) などでは、一部、超伝導相付近で磁気秩序状態が発生することが知られており、磁化またはそれにつながる電子-電子反発相互作用が、クーパ対形成機構において中心的役割を果たしていることを示唆する。最近の研究¹⁰では、そうした磁気秩序がフラーレン超伝導体 Cs_3C_{60} の超伝導状態付近でも起こることが示されており、ピセン系¹における磁化の役割も慎重に調べるべきであろう。しかし、この研究は、超伝導相の構造と組成を特定する複雑な作業が完了した後の話だ。

三橋ら¹は、今回、化学組成が意外と単純に思える予想外の分子超伝導体について発表した。これは、超伝導研究者にとってまさにエキサイティングなニュー

スであり、これを契機として、ほかのアセン(ピセンが属する芳香族化合物群)の電子特性について、幅広い研究が展開されるはずである。そうした化合物では、分子軌道エネルギーと充填パターンをピセンとは異なるように系統的に調節できる。したがって、化学ドーピングによってほかのアセンにも超伝導を誘発できれば、既存の π 電子系超伝導体と同じくらい興味深い特性をもった、さまざまな超伝導体が作られていくはずだ。

(翻訳: 藤野正美)

Matthew J. Rosseinsky, リバプール大学(英国)
Kosmas Prassides, ダラム大学(英国)

1. Mitsuhashi, R. et al. *Nature* **464**, 76-79 (2010).
2. Peet, J., Heeger, A. J. & Bazan, G. C. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1700-1708 (2009).
3. Saito, G. & Yoshida, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **80**, 1-137 (2007).
4. Iwasaki, E. et al. *Synth. Metals* **120**, 1003-1004 (2001).
5. Weller, T. E. et al. *Nature Phys.* **1**, 39-41 (2005).
6. Ganin, A. Y. et al. *Nature Mater.* **7**, 367-371 (2008).
7. Bendele, G. M. et al. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 736-739 (1998).
8. Lee, P. A., Nagaosa, N. & Wen, X.-G. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 17-85 (2006).
9. Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M. & Hosono, H. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296-3297 (2008).
10. Takabayashi, Y. et al. *Science* **323**, 1585-1590 (2009).