

芳香族分子ピセンで、 超伝導現象を発見

亀の甲のベンゼン環が5個つながった芳香族分子のピセン ($C_{22}H_{14}$) に、カリウムをドーピング（注入）することによって、絶対温度 18K（マイナス 255 度）で超伝導状態が起こることが明らかになった¹。2008 年に東京工業大学の細野秀雄教授らが見つけた「鉄系高温超伝導体」に続く、日本発の新たな超伝導体として期待が集まる。



くぼの よしひろ
久保園 芳博

予想外の発見

—— Nature ダイジェスト：いわゆる“普通の有機物”が超伝導体になるとは驚きです。発見の経緯を教えてください。

久保園：有機物の超伝導が発見されたのは 1980 年で、無機物（金属）の超伝導物質が最初に見つかったのが 1911 年ですから、比較的最近のことといえます。その後 1991 年に、ベル研究所（米国ニュージャージー州マレーヒル）のグループが、フラーレン C_{60} （炭素原子がサッカーボール状に 60 個連なった分子）に金属をドーピングすると、18K で電気抵抗がゼロになることを発見しました。同じ年、今度は NEC 基礎研究所が、 C_{60} にルビジウムとセシウムを注入した $RbCs_2C_{60}$ で転移温度が常温で 33K まで高められることを確認²しています。

岡山大学大学院自然科学研究科の神戸高志准教授と私たちの研究チームは、 C_{60} とセシウムの有機化合物の超伝導体が、ほかの有機物伝導体とは異なり、圧力をかけると転移温度が上昇することに注目しました。そして、その仕組みの解明を進めるとともに、新たな有機超伝導体を模索してきました。その中で出てきたの

が、ベンゼン環が 5 つ連なった構造で、化学合成が簡単なピセン ($C_{22}H_{14}$) でした。

この物質は絶縁性が高いので、最初は有機トランジスタになるのではないかと研究を進め、実際、高性能の電界効果トランジスタの作製に成功³しました。それが超伝導体に向かったのは、ある学会で、エネルギーのバンドギャップが大きいダイヤモンドにホウ素をドーピングすると、超伝導体になる可能性がある聞いたからです。バンドギャップが 3.3 eV と比較的大きいピセンにも超伝導の可能性があると思い、カリウムをドーピングして電子を与えたところ、超伝導現象がみられることがわかったのです。

この発見自体は、論文を発表する 1 年半ほど前の 2008 年 8 月ごろです。普通の芳香族分子としては世界で初めての超伝導体で、まさにセレンディピティーでした。そして、カリウムのドーピングをどのくらいにすれば、超伝導が起こりやすいのか、研究を本格化させたのです。

—— どのような手法で研究を進めたのですか？

ピセンは当初、岡山大学の岡本秀毅准教

授らが合成したものを利用しました。昇華精製して純度を高め、それをアルゴンガスの入ったチューブの中にカリウムと一緒に閉じ込めます。そして、電気炉に入れて反応させるわけです。ピセン 1 モルに対し、カリウム濃度を 1～6 モルの間でいろいろ変えた試料 (K_x picene) を作り、超伝導現象がみられるか丹念に調べていきました。超伝導現象は、電気抵抗がゼロになるだけではだめで、物質内部の磁力線が排除されていることを確認する必要があります。この現象を確認するため、SQUID（磁気測定装置）を使用しました。

試料は数百本以上作りましたが、カリウムを 3 モル前後注入したピセン (K_3 picene) が、最も超伝導状態になりやすいことがわかりました。特におもしろいのは、超伝導現象が起こる転移温度に、7K と 18K の 2 つの相があったことです。

2 つの顔をもった物質

—— おもしろい現象ですね。どうしてそんなことが起こるのですか？

本当のところはまだよくわかっていません。要するに、カリウムのほんのさじ加



ピセン



ピセン結晶



カリウムをドーピングしたピセン

左はピセンの構造式で、5 つのベンゼン環が並んでいる。中央は、カリウムをドーピングすることで、超伝導現象が世界で初めて確認された有機芳香族ピセンの結晶（白色）。ガラス管に封入されている。右は、カリウムをドーピングした K_x picene 結晶（黒色）。

減で、こういう現象が起きているようなのです。現在のところ、7Kと18Kの超伝導体は、共存したり、相互に転移したりすることはないようにみえます。研究が進み、試料の中で7K超伝導をみせる体積の割合は徐々に上がり、現在では15パーセントを超えています。しかし18Kで超伝導現象をみせる試料はまだ低く、1.2パーセント程度です。

超伝導現象に関係する電子の状態密度をみるため、電子スピン共鳴 (ESR) で磁化を測定しています。それによると、7K超伝導相と18K超伝導相では、電子の状態密度が明らかに異なっています。この状態密度の差が、転移温度 T_c の違いをもたらしているのではないかと私たちは考えています。

ピセン結晶の中で電子がどのような軌道をとるか、測定はできていません。ただ、東京大学の青木秀夫教授らの理論計算では、^{あおきひでお} 杉綾文様^{すぎあやもんよう} (ハリンボン) 構造になっているピセン結晶の1つの分子から、カリウム原子を介して、隣接する分子に電子雲が広がっていることがわかってきました。有機物は無機物と違った電子状態をとるので、有機超伝導体の仕組みを解明することは、とても大事な課題です。

私たちはピセンのより簡便な合成法も確認しており、今後、実験はよりやりやすくなっていくと思っています。

—— 今後、研究はどう発展していきますか。

現在、私たちはピセンにカリウムのほかに、ルビジウムをドーピングしたときに超伝導現象がみられることを確認しています。こうしたアルカリ金属原子のほかに、カルシウムなどのアルカリ土類金属をドーピングして超伝導体ができるのかどうか、研究に着手しています。さらに、ピセンとは異なる構造、例えばベンゼン環が7つ、9つある有機芳香族を使った研究を進めています。その1つが、ベンゼン環5つが立体的につながるピセンです。ベンゼン環が平面状につながるピセンと異なり、ピセンは立体構造

をしているので、電子状態が異なる可能性があります。ピセンは、既に電子デバイスとして広く調べられていますが、ピセンとは違った興味深い超伝導現象がみられるのではないかと期待しています。

将来性有望な芳香族金属

—— 芳香族超伝導体の将来性は？

超伝導研究の始まりは、1911年にオランダの物理学者カメリン・オンネスが、水銀を約4K (マイナス269度) まで冷やし、電気抵抗がゼロになることを発見したときです。いわゆる金属系物質です。銅酸化物系は1986年で、ドイツのベドノルツとミュラーが、ランタン、バリウムを含む銅酸化物系のセラミックスで30Kで超伝導状態になると報告したのが最初でした。転移温度が高く、高温超伝導研究ブームの火付け役となったのは知られるところです。そして、2008年、東京工業大学の細野教授らが、磁性体は超伝導体にならないという常識を覆し、鉄を含む化合物 (LaFePO = オキシニクタイト) が超伝導物質になることを発表しました⁴。この鉄酸化物超伝導体の登場は、手づまり感があつた高温超伝導に新たな風を送り込みました。

こうした物質と比べて、私たちが開拓した有機超伝導体は、至るところに材料があるという「ユビキタス性」が強みです。ほかに軽量性、低毒性などのメリットもあります。将来的に、超低損失送電、省エネ機器などに利用する場合、電子デバイスと相性のよい有機系は有利といえるでしょう。今回の超伝導体は、有機金

属の一種ともいえます。有機金属といえ
ば、ノーベル賞受賞者の^{しろがわひでき}白川英樹先生が作り出した「ポリアセチレンによる導電性プラスチック」が有名ですが、私たちの有機金属物質も、人類の発展に貢献できると考えています。

超伝導体の研究は、日本が極めて強い材料科学の一分野です。芳香族の高温超伝導体が、今後、日本から次々に発見される可能性があり、ワクワクしています。

—— 若手研究者へのメッセージを。

研究室の学生には、常識にとらわれず、自由にとことんやれといっています。その際、あらゆることに目を通したうえで、解釈は間違ってもいいが、結果は正しく出すことが大事だと強調しています。私たちが成果を出せたのは、物理と化学の垣根が低いというユニークな環境もあります。私自身も元は化学系出身ですが、異分野と交流することで思わぬ発展がありました。若い人には、異分野との交流だけでなく、トップクラスの研究者と議論する機会を多くもって欲しいと思っています。そのためにも、人脈が大切です。いろいろな研究所にいたことが今、生きています。

—— ありがとうございました。 ■

聞き手 長谷川聖治 (読売新聞科学部記者)。

1. Mitsuhashi R. et al. *Nature* **464**, 76-79(2010).
 2. Tanigaki K. et al. *Nature* **352**, 222-223(1991).
 3. Okamoto H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10470-10471(2008).
 4. Kamihara Y. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296-3297(2008).
- ※ 本研究内容については、*Nature* ダイジェスト2010年6月号のNews&Viewsで取り上げています。

AUTHOR PROFILE

久保園 芳博

岡山大学理学部附属界面科学研究施設・粉体物性学研究分野教授。1985年、九州大学理学部化学科卒業、1991年、同大学院理学研究科で理学博士を取得。学術振興会特別研究員、岡山大学理学部助手、岡崎国立共同研究機構分子科学研究所の極端紫外光科学研究系・界面分子科学(流動)部門助手などを経て、2003年、岡山大学理学部化学科助教授。この間、「ナノクラスターの配列・配向制御による新しいデバイスと量子状態の創出」(JST CREST)のメンバー、筑波大学先端学際領域研究(TARA)センター客員研究員(併任)などを歴任した。2007年から現職。スイス連邦工科大学(ETHチューリッヒ)物理学教室でも在外研究。専門は、有機エレクトロニクス、有機超伝導、ナノサイエンス。