

炭化水素分子における電子-フォノン相互作用に関する理論的研究

(京大院工・長崎総科大) ○加藤貴・山邊時雄

【序】近年、ポリアセン系分子のモノアニオンが低温で超伝導性を示すことが報告された。これらの超伝導性の実験的再現性については十分に示されていないが、これらの分子を始め、これまで超伝導性が示されていない分子における超伝導性発現の可能性について探ることは大変興味深く、学術上、意義があるものと考えられる。そこで、これらの超伝導性は分子内振動と LUMO との間の振電相互作用によって引き起こされるという仮説に基づき、電子・フォノン結合定数を計算し、さらにさまざまなナノサイズ分子の超伝導臨界温度を予測し高温超伝導性を示すための条件を提案した。具体的にはポリフェナントレン、ポリアセン、コロネン、コラニュレン、キュバン(CH)₈などの炭化水素分子における電子・フォノン結合定数を計算し、電子・フォノン相互作用の強さおよび電子・フォノン相互作用に重要な働きをする振動モードの振動数が、分子のサイズ、幾何学的構造とどのような関係にあるかを考察した。¹

【方法】まず、各々の分子の最安定化構造を求め、その最安定化構造において振動解析を行った。次に、各々の振動モードの方向に沿って、分子を変形させて、その都度エネルギーの一点計算を行った。一電子近似の基で、例えば、アントラセンモノアニオンにおける振電相互作用結合定数は次のように定義できる。

$$g_{\text{bLUMO}}(\square_m) = \frac{1}{\hbar \square_m} \left\langle \text{bLUMO} \left\| \begin{array}{c} \square \partial h_{A_g^m} \square \\ \square \partial q_{A_g^m} \square_0 \end{array} \right\| \text{bLUMO} \right\rangle \quad (1)$$

さらに、分子性結晶における電子・フォノン結合定数は次のように定義できる。

$$I_{\text{bLUMO}}(\square_m) = g_{\text{bLUMO}}^2(\square_m) \hbar \square_m \quad (2)$$

なお計算は B3LYP 法、基底関数は 6-31G*を用いた。GAUSSIAN98 プログラムを用いた。

【結果と考察】一連の分子性物質における計算結果を図 1 に示す。この図により、分子性化合物が高温超伝導性を示す条件として「(1) 分子サイズが小さい(2) 分子が高い対称性をもつ(3) 高振動数振動モードが超伝導性発現に重要な働きをする(4)HOMO-LUMO ギャップが大きい」ということが提案できる。なお、ペンタセン、テトラセン、アントラセンのモノカチオン^{1a}において、われわれの計算によって予言された振電相互作用の本質的特徴は、最近の光電子スペクトルの実験結果²に非常に良く一致し、われわれの計算結果とそこから導き出された振電相互作用に関する考察が正しいことが実証されている。

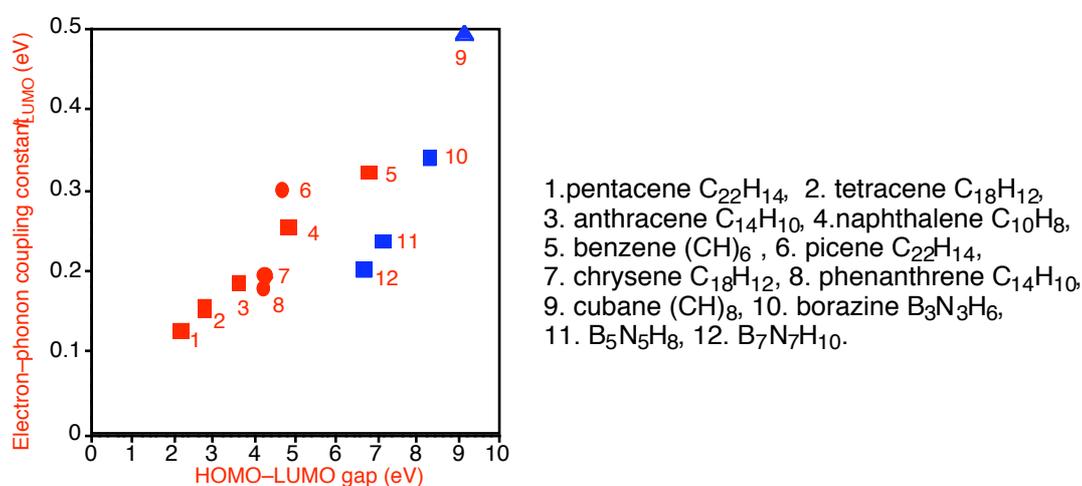


図 1. 電子・フォノン結合定数と HOMO-LUMO gap

【参考文献】

¹ (a) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. **115**, 8592 (2001); (b) T. Kato, K. Yoshizawa, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **116**, 3420 (2002); (c) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. **117**, 2324 (2002); (d) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. **118**, 3300 (2003); (e) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. **118**, 3804 (2003); (f) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. **118**, 10073 (2003); (g) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. September 15 (2003) Issue; (h) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. in press.

² Coropceanu et al. Phys. Rev. Lett. **89**, 275503 (2002).