

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008 年度～2009 年度

課題番号：20740244

研究課題名 (和文)

芳香族炭化水素における反磁性環電流発現機構の解明と室温超伝導体の開発への応用

研究課題名 (英文)

The theoretical study of the mechanism of the diamagnetic ring currents in aromatic molecules: towards room temperature superconductivity

研究代表者 加藤 貴 (Kato Takashi)

長崎総合科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10399214

研究成果の概要 (和文)： π 共役系炭化水素分子において、外部磁場を付加すると反磁性環電流が誘起されることは、100 年近く前から知られているが、なぜ反磁性環電流が誘起されるのかその理由は解明されていない。このことを踏まえ、様々な π 共役系炭化水素分子において反磁性電流が誘起されるメカニズムを理論的に提案した。また、マイクロサイズにおける反磁性環電流とマクロサイズにおける超伝導電流の類似性、相違点に着目し、両方の現象を統一的に解釈できる従来の超伝導理論である BCS 理論より、普遍的な理論の構築を行なった。

研究成果の概要 (英文)：We suggest more general theory than the BCS theory in order to elucidate the relationships between the intramolecular diamagnetic supercurrents at 298 K in microscopic sized π -conjugated hydrocarbons such as benzene and polyacenes and the conventional superconductivity at low temperatures in bulk systems [1], which have not been elucidated for about 100 years. According to our calculations, intramolecular diamagnetic supercurrents in microscopic sized π -conjugated hydrocarbons are induced by electron pairing as a consequence of Coulomb interactions (electron-phonon interactions can be neglected).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：理論物理学、理論化学

科研費の分科・細目：生物物理・化学物理

キーワード：反磁性環電流、 π 共役系炭化水素分子、振電相互作用、picene アニオンの超伝導性、超伝導統一理論

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初の背景を、本科研費の 2 年間の助成の基で、実際に遂行した研究をテーマ毎に述べると以下ようになる。いずれの

項目も大変重要であるのにも関わらず長年解明されておらず、独自性のあるチャレンジングな研究テーマである。

(1) 反磁性環電流発現機構の解明に関する研

究

π 共役系炭化水素分子において、外部磁場を付加すると反磁性環電流が誘起されることは、100年近く前から知られているが、なぜ反磁性環電流が誘起されるのかその理由は解明されていなかった。この問題の重要性については、見過ごされてきた側面があり、J. A. Pople (1998年ノーベル化学賞受賞)といった世界第一線の化学者でさえ反磁性環電流の現象論的研究を行ったのみで、固体物理学の観点からの反磁性環電流発現機構の研究には取り組まなかった。

(2) ミクロとマクロ物質における超伝導統一理論構築に関する研究

(1) に関連して「ミクロなレベルでの高温超伝導」とも言える分子内反磁性環電流と「マクロなレベルでの低温超伝導」と言える通常の超伝導との関連性についても不明であった。特に1957年に提唱され1972年のノーベル物理学賞の対象になったBCS理論でも「ミクロなレベルでの高温超伝導」とも言える分子内反磁性環電流を説明できない。

(3) 電子-フォノン相互作用の解析による分子性超伝導に関する理論的研究

室温超伝導実現を目指した研究は世界中の研究者によって取り込まれてきたが未だに室温超伝導発現は実現されていない。特に炭化水素分子性結晶性固体における超伝導性は本研究開始当初は発見されていなかった。世界中のほとんど全ての研究者は、ある物質が超伝導性を発現するという報告があると、その物質について詳細に各論的に研究を行っている。一方で、超伝導性を発現していない物質において電子-フォノン相互作用を詳細に解析し、超伝導性発現の可能性について幅広く系統立てて行なう研究を我々は2000年頃から行ってきたが、世界中を見てもこのような理論先行の研究手法で行なっている研究者はほとんど皆無であった。

(4) 低次元電子系におけるオームの法則に従わない電気伝導現象の理論的解明

1970年代にA. Heeger et al.によって発見されて以来、そのメカニズムが完全には解明されていない「TTF-TCNQ等、低次元電子系におけるオームの法則に従わない電気伝導現象」に関する理論的研究を行なった。本問題は、インコメンシユレートな電荷密度波(ICDW)の滑り運動によって説明できると、J. Bardeenらが説明して以来、その理論が定説となっていたが、この理論では解決できない様々な矛盾も存在していた。

(5) 電子-フォノン相互作用結合定数を見積もる新たな精度の良い計算法の開発

電子-フォノン相互作用は、分光学、電荷移動、電気伝導性、超伝導性といった幅広い研究分野において不可欠な概念である。我々はこれまで、ナノサイズ分子性結晶固体にお

ける電子-フォノン結合定数を見積もることにより、特異な諸物性の理論的説明、予測を幅広く行なってきた。電子-フォノン結合定数を正確に見積もるのは実験的にはもちろん理論的にも非常に困難であるが、我々がその手法(MOVC法)を独自に開発してきており、その計算精度が非常に高いことが実験的に証明されている。世界中を見ても我々の他、J. L. Bredasのグループ(アメリカ、ジョージア工科大)等、限られたグループしかこれらの物理量を見積もる方法を有していない。このような背景により様々な物質の諸物性における電子-フォノン相互作用を考慮した議論はこれまでに本格的になされていなかった。特に我々は、単位分子当たり整数の電荷を持つ系に関しては、非常に精度の良い計算法を有していたが、単位分子当たり分数電荷を持つ系に関しては計算する経験がなかった。

2. 研究の目的

研究開始当初の背景に基づき、以下の目的で研究を行った。いずれも基本は「室温超伝導実現のための理論設計を行なう」ことであった。

(1) 反磁性環電流発現機構の解明に関する研究

π 共役系炭化水素分子における「反磁性環電流発現機構の解明」を目的とする研究を行なった。反磁性環電流は「ミクロなレベルでの高温超伝導」つまり「直接的に役には立たない高温超伝導」と見なされる現象であり、一分子内では、室温をはるかに超えた高温の領域で起こっていると考えられる。従って、ミクロな物質における反磁性環電流発現機構が解明できれば、これをどのようにしてマクロな固体においても実現でき、応用できるのか、すなわち「マクロなレベルでの高温超伝導」あるいは「マクロなレベルで直接役に立つ高温超伝導」を実現するための指針を得ることが出来る。このことを目的に本研究テーマに取り組んだ。

(2) ミクロとマクロ物質における超伝導統一理論構築に関する研究

(1)に関連してBCS理論で説明できない反磁性環電流発現機構の解明の研究を行い、さらには「ミクロなレベルでの高温超伝導」とも言える反磁性環電流と「マクロなレベルでの低温超伝導」通常の超伝導との関連性について考察し、両者を統一的に解釈でき、BCS理論よりも普遍的な「ミクロとマクロ物質における超伝導統一理論」を構築することを目的とする研究を行なった。このような統一理論が確立できればどのような物質が「マクロなレベルでの高温超伝導」を示すかを設計することができ、このことを目的に本研究を行なった。

(3) 電子-フォノン相互作用の解析による分

分子性超伝導に関する理論的研究

電子-フォノン相互作用を詳細に解析するという従来からのオーソドックスな研究手法により室温超伝導実現を目指した理論設計指針を構築することが本研究テーマの目的であった。特に超伝導性を発現していない物質においても電子-フォノン相互作用を詳細に解析し、超伝導性発現の可能性について幅広く系統立てて行ない法則性を探っていくという目的で取り組んだ。

(4) 低次元電子系におけるオームの法則に従わない電気伝導現象の理論的解明

1970年代に発見された「低次元電子系におけるオームの法則に従わない電気伝導現象」のメカニズムの解明を目的とした理論的研究を行なった。具体的には、「低次元電子系におけるオームの法則に従わない電気伝導現象」における電圧-電流特性曲線が「超伝導体-絶縁体-超伝導体トンネル素子」における電圧-電流特性曲線に酷似している。このことに着目することにより、本現象のメカニズムを解明するのみならず、「Peierls 転移とは何か?」という問いかけに関するより適切な新たな解釈を提案することを目的として本研究課題に取り組んだ。

(5) 電子-フォノン相互作用結合定数を見積もる新たな精度の良い計算法の開発

我々は、単位分子当たり整数の電荷を持つ系に関しては、非常に精度の良い計算手法を有していたが、単位分子当たり分数電荷を持つ系に関しては計算する経験がなかった。しかし、実際の分子性結晶固体においては、単位分子当たり分数電荷を持つ系が多い。例えば研究課題(4)に関わる TTF-TCNQ の系では、 $\text{TTF}^{0.59+}$ と $\text{TCNQ}^{0.59-}$ を考える必要がある。このような単位分子当たり分数電荷を持つ系に対して正確な電子-フォノン相互作用結合定数を見積もる計算手法、理論を確立することが本研究テーマの目的であった。

3. 研究の方法

(1) 反磁性環電流発現機構の解明に関する研究

超伝導現象発現な電子対(クーパー対)生成には、ミクロな物質の系では、電子-フォノン相互作用ではなく、クーロン力によって電子間引力が働き電子対が生成されるという我々の仮説の基に、詳細なクーロン力の計算を行なった。その際に、我々が独自で作成したクーロン力計算のプログラムを用いるとともに Gaussian03 プログラムを用いた。

(2) ミクロとマクロ物質における超伝導統一理論構築に関する研究

BCS 理論よりも普遍的な「ミクロとマクロ物質における超伝導統一理論」を構築することを目的とする研究を行なった。その際、電子-フォノン相互作用についてのこれまでの研究結果を徹底的に思索し、さらには多数の

文献を調べるという方法で、理論研究を行なった。

(3) 電子-フォノン相互作用の解析による分子性超伝導に関する理論的研究

ナノサイズ分子性結晶固体における電子-フォノン結合定数を見積もることにより、特異な諸物性の理論的説明、予測を幅広く行った。我々が独自に開発し、精度が非常に高いことが実験的に証明されている MOVIC 法を用いて電子-フォノン相互作用の解析を行なった。その際、電子状態計算には Gaussian03 プログラムを用いた。

(4) 低次元電子系におけるオームの法則に従わない電気伝導現象の理論的解明

「低次元電子系におけるオームの法則に従わない電気伝導現象は、Peierls 転移による局在化によって得られた各ユニット内の局所的な反磁性環電流が、しきい電圧以上の電圧を付加するとユニット間に抵抗無しのトンネル電流が流れる」という我々独自の仮説の基に本研究を行なった。我々の仮説が実験事実を説明できることを証明する為に Peierls 転移の基になる電子-フォノン相互作用結合定数を計算した。その際に、Gaussian03 プログラムと MOVIC 法を用いた。またさらに、トンネル電流の大きさを見積もるプログラムを開発し計算した。

(5) 電子-フォノン相互作用結合定数を見積もる新たな精度の良い計算法の開発

実際の分子性結晶固体に多い、単位分子当たり分数電荷を持つ系において正確な電子-フォノン相互作用結合定数を見積もることが出来る計算方法及び理論を確立するために以下の研究手法で研究を行なった。単位分子当たり分数電荷を持つ系に対する計算手法を開発し、その方法に基づいて計算を行ない、実験結果と比較することにより計算精度、理論の妥当性を検討した。

4. 研究成果

(1) 反磁性環電流発現機構の解明に関する研究

π 共役系炭化水素分子における「反磁性環電流発現機構の解明」を目的とする研究を行なった。研究の方法で述べたことを遂行することにより、超伝導現象発現な電子対(クーパー対)生成には、ミクロな物質の系では、電子-フォノン相互作用ではなく、クーロン力によって電子間引力が働き電子対が生成されるということを提唱した。

反対の運動量やスピンを持つ 2 電子間に引力が働き、この 2 電子が 1 つのボース粒子のように振る舞うようになれば、超伝導的な性質を持ち反磁性環電流が誘起されることが説明できる。ただし、このような系においては、電子-フォノン相互作用の大きさはゼロであるため、電子-フォノン相互作用は電子対生成には有効ではない。本研究では、電

子閉殻系において、原子核と電子間のクーロンエネルギーが負になることから、電子対が生成されていることを示した。またこのような電子対さらには反磁性環電流状態を壊すための臨界温度を見積もったが、これは、共鳴エネルギーやHOMO-LUMOギャップに関連があるものと考えられ、およそ 10^4 K のオーダーをもつことが理論的に予測される。

なお、このような反磁性電流は、閉殻電子系を持ち、電子被占有軌道と電子空軌道のエネルギー差が非常に大きく、電子-フォノン相互作用がゼロである物質に広く現れる事実と合致することを説明した。また、このようなメカニズムで現れる反磁性電流は、ベンゼン等の分子内のみならず、He 原子等、閉殻電子系を持ち、電子被占有軌道と電子空軌道のエネルギー差が非常に大きい原子系でも広く観測されることから理解できる。

(2) ミクロとマクロ物質における超伝導統一理論構築に関する研究

(1) に関連してBCS理論で説明できない反磁性環電流発現機構の解明の研究を行い、さらには「ミクロなレベルでの高温超伝導」とも言える反磁性環電流と「マクロなレベルでの低温超伝導」と言える通常の超伝導との関連性について考察し、両者を統一的に解釈でき、BCS理論よりも普遍的な「ミクロとマクロ物質における超伝導統一理論」を構築した。

前述したように、ミクロな物質の系では、超伝導現象発現な電子対(クーパー対)生成には、電子-フォノン相互作用ではなく、クーロン力によって電子間引力が働き電子対が生成されるということを提唱した。

一方で、通常のマクロ物質における超伝導性においては、「電子-フォノン相互作用によって電子間引力が働き電子対(クーパー対)が生成される」というBCS理論によって長年理解されてきている。それに対し、むしろ「静電力によって形成される電子対が電子-フォノン相互作用によって壊されるが、その同じ電子-フォノン相互作用によって電子被占有軌道と電子空軌道の間にエネルギーギャップが形成され、安定な電子対が再構築されて低温において超伝導性が発現する」と考えた方がより自然に超伝導性を理解できることを我々は提唱した。

(3) 電子-フォノン相互作用の解析による分子性超伝導に関する理論的研究

電子-フォノン相互作用を詳細に解析するという従来からのオーソドックスな研究手法により室温超伝導実現を目指した理論設計指針を構築した。超伝導性を発現していない物質においても電子-フォノン相互作用を詳細に解析し、超伝導性発現の可能性について幅広く系統立てて行ない法則性を探った。

その中で昨年、発見されたpiceneアニオ

ンの超伝導性(超伝導転移温度7 Kおよび18 K)について理論的研究を行った。我々は2002年の段階でpiceneアニオンにおける超伝導転移温度はおよそ10 K程度であることを予測し、アメリカ物理学会誌(T. Kato et al., J. Chem. Phys. 116 (2002) 3420)で発表している。超伝導発現の前に超伝導転移温度の理論予測をし、実際に実現した例は我々の知るところこれまでほとんど皆無である。このことから我々の理論先行型の研究手法が大変有効な方法であることを示すことができた。さらに、高温超伝導を起こし得る物質を系統的に検討してきた。我々の理論研究の今後の実験的検証が期待される。今回の超伝導は、ドーブされたK原子が完全にイオン化したpicene トリアニオンで発現された可能性が強いが、超伝導転移温度、電子-フォノン相互作用結合定数やラマンスペクトルの結果、モノアニオンの可能性を完全には否定できない。これらの発見を踏まえ、発見者と共同研究(理論研究を担当)を行ない、現在picene がどの程度アニオン化しているかを検討している。

(4) 低次元電子系におけるオームの法則に従わない電気伝導現象の理論的解明

1970年代に発見された「低次元電子系におけるオームの法則に従わない電気伝導現象」における電圧-電流特性曲線が「超伝導体-絶縁体-超伝導体トンネル素子」における電圧-電流特性曲線に酷似している。このことから、「低次元電子系におけるオームの法則に従わない電気伝導現象は、Peierls転移による局在化によって得られた各ユニット内の局所的な反磁性環電流が、しきい電圧以上の電圧を付加するとユニット間に抵抗無しのトンネル電流が流れるために観測される現象である」ということを提唱した。我々の仮説を検証する為にPeierls転移の基になる電子-フォノン相互作用結合定数を計算して理論的に検証した。またさらに、我々の仮説に基づいてトンネル電流の大きさを計算し、実験結果と比較したが、その結果は我々の仮説を指示する結果になった。一方で、J. Bardeen が提唱した定説である「インコメンシュレートな電荷密度波(ICDW)の滑り運動」の理論ではトンネル電流の大きさの実験結果を説明できず、理論の予測と実験結果の間には 10^3 - 10^4 のオーダーの誤差が生じることを示した。

(5) 電子-フォノン相互作用結合定数を見積もる新たな精度の良い計算法の開発

我々は、単位分子当たり整数の電荷を持つ系に関しては、非常に精度の良い計算手法を有していたが、単位分子当たり分数電荷を持つ系に関しては計算する経験がなかった。このことを踏まえ、単位分子当たり分数電荷を持つ系に対する計算手法を開発し、その方

法に基づいて計算を行ない、実験結果と比較することにより計算精度、理論の妥当性を示すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

1. T. Kato “The essential role of vibronic interactions in electron pairing in the micro- and macroscopic sized materials” Chem. Phys. in press. (査読有).

2. T. Kato and T. Yamabe, “Electron-phonon interactions in the negatively and positively charged annulenes: Fundamental aspects” Vibronic and electron-phonon interactions and their role in modern chemistry and physics (Transworld Research Network, Kerala, 2010, in press) edited by T. Kato (査読無、依頼執筆).

3. T. Kato, “Electron-phonon coupling constants in the negatively and positively charged annulenes” Vibronic and electron-phonon interactions and their role in modern chemistry and physics (Transworld Research Network, Kerala, 2010, in press) edited by T. Kato (査読無、依頼執筆).

4. T. Kato, “The role of electron-phonon interactions in the intra- and inter-molecular charge mobility in the negatively and positively charged annulenes” Vibronic and electron-phonon interactions and their role in modern chemistry and physics (Transworld Research Network, Kerala, 2010, in press) edited by T. Kato (査読無、依頼執筆).

5. T. Kato, “Electron-phonon interactions and their role in the occurrence of hypothetical superconductivity in the negatively and positively charged annulenes” Vibronic and electron-phonon interactions and their role in modern chemistry and physics (Transworld Research Network, Kerala, 2010, in press) edited by T. Kato (査読無、依頼執筆).

6. T. Kato, “Electronic properties in $(4n+2)\pi$ aromatic molecules, annulenes” Vibronic and electron-phonon interactions and their role in modern chemistry and physics (Transworld Research Network, Kerala, 2009, in press) edited by T. Kato (査読無、依頼執筆).

7. T. Kato “Tunneling Effects of the Nondissipative Diamagnetic Currents in the Negatively Charged One-Dimensional

Tetracyanoquinodimethanide (TCNQ) Molecular Crystals” J. Phys. Chem. C, **113**, 19645–19657 (2009) (査読有).

8. T. Kato, “The Mechanism of the Intramolecular Diamagnetic Supercurrents and Its Application to the Realization of Room Temperature Superconductivity” 8th International Symposium on Crystalline Organic metals, Superconductors and Ferromagnets, Niseko, Japan (2009) (査読有).

9. T. Kato “Intramolecular Diamagnetic Currents in the Microscopic Sized Neutral Polyacetylenes” J. Phys. Chem. C **113**, 402–414 (2009) (査読有).

10. T. Kato, “The Essential Role of Vibronic Interactions in the Decision of Electronic Properties in Molecular Systems; Towards Room Temperature Superconductivity” XIX International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Heidelberg, Germany, p. 41 (2008) (査読有).

11. T. Kato, “The Relationships between the Vibronic Interactions and Material Sizes” 18th Iketani Conference (Interactional Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers) Hyogo, Japan, p. 187 (2008) (査読有).

12. T. Kato, “The Relationships between the Vibronic Interactions and Material Sizes; The mechanism of the occurrence of diamagnetic currents in closed-shell electronic structures” Interactional Workshop on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers) Hyogo, Japan (2008) (査読有).

13. T. Kato, “Nondissipative Diamagnetic Ring Current in π -Conjugated Hydrocarbons and Its Applications to Room Temperature Superconductivity” ELEC MOL’ 08, Grenoble, France, p. 210 (2008) (査読有).

14. T. Kato, “Diamagnetic currents in the closed-shell electronic structures in sp^3 -type hydrocarbons” Chem. Phys. **345**, 1–13 (2008) (査読有).

[学会発表] (計 10 件)

1. T. Kato “The Essential Role of Vibronic Interactions in the Decision of Electronic Properties in Molecular Systems; Towards Room Temperature Superconductivity” XIX International Symposium on the Jahn-Teller Effect (Heidelberg, Germany)

- August, 2008 (invited).
2. T. Kato “The Relationships between the Vibronic Interactions and Material Sizes” 18th Iketani Conference (International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers) (Hyogo, Japan) October, 2008.
 3. T. Kato “The Relationships between the Vibronic Interactions and Material Sizes; The mechanism of the occurrence of diamagnetic currents in closed-shell electronic structures” International Workshop on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers) (Hyogo, Japan) October, 2008.
 4. T. Kato “Nondissipative Diamagnetic Ring Current in pi-Conjugated Hydrocarbons and Its Applications to Room Temperature Superconductivity” ELEC MOL’ 08 (Grenoble, France) December, 2008).
 5. T. Kato “The Mechanism of the Intramolecular Diamagnetic Supercurrents and Its Application to Room Temperature Superconductivity” 8th International Symposium on Crystalline Organic metals, Superconductors and Ferromagnets, Niseko, Japan.
 6. 加藤貴、2008年6月、“特異な電子・光物性を有する共役系ポリマーにおける振電相互作用の理論的解析” 特定領域研究「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」第7回全体会議、公開シンポジウム、伝国の杜(米沢)。
 7. 加藤貴、2008年6月、“反磁性環電流発現機構の考察” 特定領域研究「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」A01班, A03班合同班会議、伝国の杜(米沢)。
 8. 加藤貴、2009年1月、“特異な電子・光物性を有する共役系ポリマーにおける振電相互作用の理論的解析” 特定領域研究「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」第8回全体会議、公開シンポジウム、上智大学(東京)。
 9. 加藤貴、2009年3月、“芳香族炭化水素分子における分子内反磁性環電流発現” 2009日本化学会第89春期年会、日本大学(船橋)。
 10. 加藤貴、2009年11月、“芳香族炭化水素分子における反磁性環電流発現機構の解明” 2009日本化学会西日本大会 2009、愛媛大学(松山)。
- [図書] (計2件)
1. T. Kato “Electron-Phonon Interactions and their Applications to Novel

Nanoelectronics” (Nova Science Publishers, New York, 2010).

2. 加藤貴、“第7章 反磁性環電流発現機構の考察：室温超伝導実現に向けて” 2009年1月、「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」シーエムシー出版社、東京。

[産業財産権]
○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者
加藤貴 (Takashi Kato)
長崎総合科学大学・工学研究科・准教授
研究者番号：10399214

(2) 研究分担者 ()

研究者番号：
(3) 連携研究者 ()

研究者番号：