ナノサイズ分子系物質における強電子-フォノン相互作用の条件 (長崎総科大院新創研) 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充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。一方、電荷移動、超伝導性をはじめとする、ナノサイズ分子性結晶の物性について研究する際、振電相互作用、電子-フォノン相互作用の考察は非常に重要である。そこで、どのようなナノサイズ分子系が強い電子-フォノン相互作用を示すかその条件について考察した。特に電子-フォノン相互作用の強さが分子のサイズ、幾何学的構造とどのような関係にあるか、また重水素置換、フッ素置換などの元素置換によって電子-フォノン相互作用の強さがどのように変わるかについて議論した。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。

$$g_{\text{bLUMO}}(\omega_m) = \frac{1}{\hbar \omega_m} \left\langle \text{bLUMO} \left(\frac{\partial h_{A_g m}}{\partial q_{A_g m}} \right)_0 \right| \text{bLUMO} \right\rangle$$
 (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。

$$l_{\text{bLUMO}}(\omega_m) = g_{\text{bLUMO}}^2(\omega_m) \hbar \omega_m \tag{2}$$

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電子-フォノン結合定数の値を求めた。その結果、ベンゼン C_6H_6 (0.322 eV)、ナフタレン $C_{10}H_8$ (0.254 eV)、アントラセン $C_{14}H_{10}$ (0.186 eV)、テトラセン $C_{18}H_{12}$ (0.154 eV)、ペンタセン $C_{22}H_{14}$ (0.127 eV)であり、分子サイズが小さいほど大きな電子-フォノン結合定数をもつことがわかった。またフェナントレン $C_{14}H_{10}$ (0.300 eV) 、クリセン $C_{18}H_{12}$ (0.194 eV)、ピセン $C_{22}H_{14}$ (0.179 eV)であり、フェナントレン系分子はアセン系分子より大きな電子-フォノン結合定数の値をもつことがわかった。また、アセン系分子の水素を重水素置換した分子においては重水素アントラセン $C_{14}D_{10}$ (0.196 eV)、重水素テトラセン $C_{18}D_{12}$ (0.157 eV)、重水素ペンタセン $C_{22}D_{14}$ (0.127 eV)となる。つまり、アセン系分子の水素を重水素置換すると電子-フォノン結合定数の値が大きくなることがわかった。さらにアセン系分子の水素をフッ素置換した分子においては、フルオロベンゼン C_6F_6 (0.475 eV)、フルオロナフタレン $C_{10}F_8$ (0.473 eV)、フルオロアントラセン $C_{14}F_{10}$ (0.350 eV)、フルオロテトラセン $C_{18}F_{12}$ (0.273 eV)、フルオロペンタセン $C_{22}F_{14}$ (0.215 eV) となった。つまり、フッ素置換効果は重水素置換効果よりも著しく重要であることがわかった。

【参考文献】

1 (a) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. 118, 3300 (2003); (b) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. 118, 3804 (2003); (c) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. 118, 10073 (2003); (d) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. 119, 5680 (2003); (e) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. 119, 11318 (2003); (f) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. 120, 1006 (2004); (g) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. 120, 3311 (2004); (h) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. 120, 7659 (2004); (i) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. 121, 501 (2004); (j) T. Kato and T. Yamabe, J. Chem. Phys. in press. (2004); (k) T. Kato and T. Yamabe, Recent Research Developments in Quantum Chemistry, Transworld Research Developments in Physical Chemistry, Transworld Research Network, Kerala, 2004.