

【序】ナノサイズ分子性結晶固体あるいは単一分子レベルにおける、電気伝導性や超伝導性発現の可能性など、特異な電子物性を考察していく上で、分子振動-電子相互作用(振電相互作用)や電子-フォノン相互作用を解析することは、非常に重要である。本研究では、以下で定義される電子-フォノン相互作用結合定数を計算し解析することにより、どのような分子サイズや分子構造さらには電子状態をもつ分子が大きな電子-フォノン相互作用結合定数をもつかについて考察した¹⁾。

【方法】本研究の解析で重要な物理量である振電相互作用結合定数 $g_{\text{LUMO}}(\omega_m)$ および電子-フォノン相互作用結合定数 $L_{\text{LUMO}}(\omega_m)$ は以下のように定義される。ここでは例として D_{2h} 対称性の構造をもつポリアセンモノアニオンの場合について示す。

$$L_{\text{LUMO}} = \sum_m L_{\text{LUMO}}(\omega_m) = \sum_m g_{\text{LUMO}}^2(\omega_m) \hbar \omega_m \quad (1)$$

$$g_{\text{LUMO}}(\omega_m) = \frac{1}{\hbar \omega_m} \left\langle \text{LUMO} \left| \left(\frac{\partial \hat{h}}{\partial q_{A_g m}} \right)_0 \right| \text{LUMO} \right\rangle \quad (2)$$

【結果と考察】

(i) 分子サイズと電子-フォノン相互作用の性質との相関

まずポリアセンモノアニオンの場合について L_{LUMO} の値を計算したが、benzene (**1a**)、naphthalene (**2a**)、anthracene (**3a**)、tetracene (**4a**)、pentacene (**5a**) ではそれぞれ 0.322、0.254、0.186、0.154、0.127 eV となり、分子サイズが大きくなるにつれて L_{LUMO} の値は減少していくことがわかった。このことより単位原子当たりのキャリア密度が大きい分子ほど大きな L_{LUMO} の値を持つと期待される。なお、これらの電子-フォノン相互作用においては 1500 cm^{-1} 付近の C-C 伸縮振動モードが最も重要な働きをするが分子サイズが大きくなるにつれて低振動数の振動モードも重要な働きをするようになる。

(ii) 光励起による一電子励起状態における電子-フォノン相互作用

次に、ドーピングを行なう代わりに、中性分子で光励起を行なうことにより、HOMO から LUMO への一電子励起状態を実現した場合の電子-フォノン相互作用、および光励起超伝導性発現の可能性について考察した。例としてポリアセン系分子 **2a**、**3a**、**4a**、**5a** について考察したが、前述したように I_{LUMO} の値はそれぞれ 0.254、0.186、0.154、0.127 eV となり、またモノカチオンの I_{HOMO} の値はそれぞれ 0.173、0.130、0.107、0.094 eV である。ところが一電子励起状態における電子-フォノン相互作用結合定数 $I_{HOMO-LUMO}$ の値はそれぞれ 0.795、0.554、0.446、0.362 eV と見積もられる。つまり $I_{HOMO-LUMO}$ の値は I_{LUMO} や I_{HOMO} の値よりはるかに大きくドーピングより光励起の方が大きな電子-フォノン相互作用結合定数を得る上で有効な方法であると考えられる。このことはポリアセン系分子の HOMO と LUMO の位相を考慮すると理解できる。ポリアセン系分子における LUMO の位相様式は HOMO の位相様式と正反対である。つまり HOMO において結合的な(反結合的な)軌道相互作用が存在する隣接炭素原子間では、LUMO においては反結合的な(結合的な)軌道相互作用が存在する。したがって最も重要な働きをする 1500 cm^{-1} 付近の C-C 伸縮振動モードに沿って原子核を変位させていくと HOMO が安定化(不安定化)する時、LUMO は不安定化(安定化)する。一方で、光励起を行なうことにより HOMO から LUMO への一電子励起状態を実現することは HOMO から電子を奪い、LUMO に電子を与えるということに相当する。 1500 cm^{-1} 付近の C-C 伸縮振動モードに沿って原子核を変位させていく結果、安定化(不安定化)する HOMO から電子 1 個が奪われ、不安定化(安定化)する LUMO に電子 1 個が加えられ、このような一電子励起状態は大きく不安定化(安定化)する。つまり、この場合、一電子励起状態における電子-フォノン相互作用においては以下のように HOMO と LUMO の効果が加算的に影響する。

$$I_{HOMO-LUMO}(\omega_m) = g_{HOMO-LUMO}^2(\omega_m) \hbar \omega_m = \{g_{LUMO}(\omega_m) + g_{HOMO}(\omega_m)\}^2 \hbar \omega_m \quad (3)$$

このことが $I_{HOMO-LUMO}$ の値が I_{LUMO} や I_{HOMO} の値よりはるかに大きい理由である。

【参考文献】

- [1] (a) T. Kato and T. Yamabe, (Transworld Research Network, Kerala) Photochemistry and Photobiology; Photochemistry towards novel electronics, edited by Takashi Kato, in press. (b) T. Kato and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4804 (2005). (c) T. Kato and T. Yamabe, *J. Chem. Phys.*, **123**, 024301 (2005).