

氏名 坪 富 幸

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第120号

学位授与の日付 平成7年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 放射光科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 C<sub>60</sub>及びC<sub>70</sub>の励起子効果と光吸収スペクトルの研究

論文審査委員 主査教授 宮原恒豊

教授 那須奎一郎

助教授 田中健一郎

教授 下村理

助教授 柳下明

1985年にKrotoとSmalley等が $C_{60}$ と $C_{70}$ 分子の存在を発見して以来、この物質に関して、実に多くの実験的、理論的研究がなされてきた。しかし、基本的な視点に立ち返り、この物質の炭素の $\pi$ 電子系が如何なる電子状態を実現しているのかと突き詰めていくと、現在でも、多くの点が不明である。このような理由から、本研究では、何も注入していない $C_{60}$ と $C_{70}$ の光吸収スペクトルの問題を中心にして、この物質中で $\pi$ 電子系が実現している電子状態に関して考察する。

光学的性質に関しては、通常の光吸収測定の外に、光電子分光、反光電子分光、電子エネルギー損失分光等々、いろいろな実験がなされてきた。これらの実験結果を総合すると、 $C_{60}$ の光吸収スペクトルには大まかに言って、3つの大きなピークがある。これらは全て3eVよりも高エネルギー側にあり、分子と結晶とでほぼ共通である。他方、3eVよりも低エネルギー側では、2.5~2.8eVのところ、分子にはない新しい構造が結晶の場合のみ現れる。

本研究の目的の1つは、このスペクトルの相違を理論的に解明し、その電子状態を明らかにする事にある。光学的な性質を調べるには、当然、励起子効果は無視できない。従って、この励起子効果に関する考察が本研究の中心となる。

$C_{60}$ 分子に関する理論研究には、以下の2つの際立ったモデルが用いられてきた。ひとつは、ポリアセチレンに関するSu-Schrieffer-Heeger(SSH)モデルを $C_{60}$ 分子へそのまま適用するものである。このモデルは電子の遍歴性だけを考慮し、クーロン斥力を完全に無視している。もう一方は、強結合モデルであり、斥力を最も重要な効果とみなしている。これらのモデルによる計算結果と実験結果を比較してみると、低エネルギー領域に観測される分子の吸収スペクトルの主たる構造は、SSHモデルによって、少なくとも定性的にはよく再現される。従って、SSHモデルの方が強結合モデルよりも優勢である。

しかし、ポリアセチレンのような $C_{60}$ 以外の $\pi$ 電子系では、遍歴性と同程度にクーロン斥力が重要な役割を果たすことは、既によく知られている。又、最近、オージェ分光による考察から、 $C_{60}$ 分子では斥力が重要であると主張している実験グループもある。そこで、本研究では、第2の目的として、 $C_{60}$ と $C_{70}$ 分子での光吸収へのこの斥力の効果を明らかにする。

以上の理由から、本研究では、 $\pi$ 電子に関する拡張ハバード・モデルを採用する。このモデルは、隣接する2つの $\pi$ 軌道間での電子の共鳴輸送エネルギー、同一軌道内と隣接軌道間での電子間クーロン斥力エネルギーを考慮したものである。

分子の吸収スペクトルの具体的な計算手順は以下の通りである。まず最初にハートリー・フォック(HF)近似を用いて、その近似内での固有値と固有状態を求める。次に揺らぎの一次の効果を付け加えてHF近似を補強する事により、励起子効果を含む固有値と固有状態を求める。そして最後に相対的な振動子強度を計算する。

上述の計算によって得られた $C_{60}$ 分子の吸収スペクトルは、実験的に得られた吸収スペクトルの特徴を良く再現する。しかし、その吸収スペクトルは、

励起子効果によってあまり変化しない事が解った。電子間クーロン斥力の強さについては、 $\pi$ 電子の共鳴輸送エネルギーと同程度の所謂中間結合の場合を仮定した。

そこで、クーロン斥力が与える励起子の波動関数への影響を調べる為、最低励起状態を例として選び、正孔から見た励起電子の分布を計算した。これによると、斥力が大きくなるに従い、励起電子が正孔の周りにより強く引き付けられていくという励起子効果がはっきりと確認できた。

つまり、励起状態そのものは斥力と共に大きく変化しているにも拘わらず、斥力エネルギーが共鳴輸送エネルギーと同程度の大きさの場合には、 $C_{60}$ 分子の吸収スペクトルの定性的な特徴は、励起子効果によってあまり変化しない。

結局、SSHモデルによって計算されたスペクトルが実験とよく合うという”事実”から電子間クーロン斥力が $C_{60}$ 分子で重要ではないと結論するわけにはいかない事が解る。

一方、クーロン斥力の重要性を明確に示唆する、プラズマ振動と強磁性に関する実験報告があるので、結局、クーロン斥力を考慮しなくてはならないという結論になる。

更に詳しい電子状態を見るため、 $C_{60}$ 分子のシュタルク効果についても計算を行い、いくつかの新しい吸収ピークを見出した。又、この結果は実験データとも良い一致を示した。

$C_{70}$ 分子の吸収スペクトルについても同様に計算した。それによると、光の入射方向に関係した異方性があることが明らかになった。又、 $C_{60}$ 分子と同様に、励起子による吸収スペクトルへの影響は小さい。

$C_{60}$ 結晶の吸収スペクトルの場合も分子と同様に取り扱い、揺らぎの一次の効果として励起子効果を取り入れる。 $C_{60}$ は分子性結晶なので、分子固有の性質がかなり良く保存されていると考えられる。そこで、結晶全体の基底状態は各分子の積で近似する。この基底状態を使い、1つの電子と1つの正孔をもつ励起状態を用意する。電子と正孔の運動は相対運動と重心運動に分離できる。相対運動の波動関数については、同一分子上と隣接しあった2つの分子上にある時だけ0でないと仮定する。又、重心運動の波動関数は全運動量 $K$ の波数を持つ平面波だが、光吸収スペクトルを問題にしているので、 $K=0$ の状態だけ考えれば充分である。

$C_{60}$ 結晶での励起子効果のない吸収スペクトルの構造は、分子のものと非常に似ている。従って、3eV以下のところに結晶のみ現れる吸収帯を説明できない。ところが、励起子効果を含む吸収スペクトルでは、2.5eV付近に分子では見られなかった新たな強い吸収帯が現れた。

一般に分子性結晶の励起子には、分子内(フレンケル)励起子と、分子間電荷移動型励起子の二種類がある。励起電子と正孔がクーロン引力で強く束縛しあい、常に両者が同じ分子内にいるものがフレンケル励起子である。一方、両者が相異なる分子にいながらも、クーロン引力の長距離性により束縛しあっているのが電荷移動型(CT)励起子である。 $C_{60}$ 結晶の場合は二つのうちの何かを明らかにするため、2.5eV付近に新たに現れた吸収帯の波動関数を解析したとこ

ろ、この新しい吸収帯は分子間CT励起子であることが解った。結局、実験で得られた2.5~2.8eVにある吸収構造は、このCT励起子によるものであると結論できる。

このようなCT励起子の格子緩和過程と光誘起重合との関連について推論してみる。結晶に光を照射すると、結晶の一部分で構造が変化し、分子が相互に強い分子間 $\sigma$ 結合を形成して、密に凝縮した部分ができる事が報告されている。CT励起子を出発点にして考えてみる。この励起子では、励起電子と正孔とが2つの分子に隣り合わせにいたので、当然、2つの分子同志をクーロン引力で相互に強く引き付けようとする。結局、励起子と分子間振動は強く結合することになる。従って、この電子格子相互作用を通して、格子緩和が起こった後、この励起子は分子間の $\sigma$ 結合を縮める事により2~3分子に跨った自己束縛状態を形成するであろう。これは、光誘起重合の初期過程に他ならない。

## 博士論文審査結果の要旨

C<sub>60</sub>及びC<sub>70</sub>に関しては、超伝導、強磁性等の華やかな点が様々に話題にされている。然し、孤立分子の電子状態の性質、結晶と孤立分子とでの電子状態の相違等々、電子状態の基本的な性質が現段階では、ほとんど解明されていない。 $\pi$ 電子間のクーロン斥力が、その遍歴性に比較して、如何程重要かという電子相関の有無に関しても、ポリアセチレンにかんするスー・シュリーファー・ヒーガー(SSH)理論のようにまったく電子相関が重要でないとする説と、カイベルソンの共鳴価電結合(RVB)理論のように電子相関が大変重要であるとする二つの極端に異なる説があり、結論が出ていない。実験結果との比較から見ると、C<sub>60</sub>分子一個の光吸収スペクトルの形状は、SSHモデルの結果と定性的には一致するので、RVB理論よりはSSHモデルが優勢である。然し、プラズモンの存在、オージェ分光、強磁性の発現等に実験結果は、RVBの様々な極論は除外するとしても、 $\pi$ 電子間のクーロン斥力が遍歴性に比較して同程度に重要であることを示唆している。一方、光吸収スペクトル測定の実験に表われた結晶と孤立分子との相違に関していえば、吸収スペクトルで3 eVより高エネルギー側にある励起状態はエネルギー側では、結晶でのみ強い光学的遷移が観測されるので、吸収帯の起源を解明することが、最近の光物性の一つの重要課題になっている。

これらの点を理論的に解明するために、坪君は $\pi$ 電子のみに着目した拡張ハバード・モクトルの形状の理論計算を行った。この結果によれば、孤立したC<sub>60</sub>分子の場合、電子正孔相関の有無に関係なく、結果として得られる光吸収スペクトルの大要は測定結果と良く似た形となる。つまり、SSHモデルと実験結果とが一致するという客観的事実は、決してC<sub>60</sub>分子で相関効果が重要でないことを意味しない。光吸収スペクトル形状は電子相関が働いても働かなくともほぼ類似の形になり、それはC<sub>60</sub>分子の特殊性である。結局、孤立したC<sub>60</sub>分子の場合、光電子相関の有無は、スペクトル形状からは判断できず、プラズマの存在、強磁性の発現等のこともあわせ判断すれば電子相関が重要であるという結論になる。さらに、坪君はC<sub>60</sub>結晶の計算も行い、2.5 eV付近にはC<sub>60</sub>分子一個の光吸収スペクトルには存在しない強い光吸収帯が現われることを理論的に立証した。そして、この吸収帯の起源は、隣接した二個のC<sub>60</sub>分子に電子と正孔とが分かれて存在する分子間電荷移動型励起子であることを理論的に解明した。この電荷移動励起子は、最近世界的に注目されている光誘起ポリメリゼーションとともに密接に関連して、極めて重要な意味を持っている。これらの研究成果の他に、坪君は、C<sub>60</sub>分子における光学的禁止遷移の存在、C<sub>70</sub>分子における光学的異方性の存在を理論計算で立証した。

以上の結論は、坪君によってはじめて世界にさきがけて得られたものであり、最近の光物性の一つの重要課題に明解な結論を与えるものである。従って、坪君の論文は、学位論文として十分な内容を持つものと判断する。