

博士論文

フラーレンのラジカルイオンの
分光学的研究

総合研究大学院大学
数物科学研究科
機能分子科学専攻

兒玉 健

目次

	ページ
はじめに	1
第1章 共鳴多光子電子脱離法によるフラーレンのラジカルイオンの研究	
1-1. 序	8
1-2. 実験方法	10
1-3. 実験結果および考察	11
1-3-1. C_{60}^- について	12
1-3-2. C_{70} からフラグメンテーションにより生成した C_{60}^- について	13
1-3-3. C_{70}^- について	14
1-4. まとめ	16
図	18
第2章 C_{60}^- を含んだ塩の単結晶についての分光学的研究	
2-1. 序	26
2-2. 実験方法	28
2-2-1. 結晶の作成方法	28
2-2-2. X線回折実験	28
2-2-3. 吸収測定実験	29
2-2-4. 蛍光測定実験	29
2-2-5. ESR測定実験	30
2-3. 実験結果および解析方法	31
2-3-1. X線構造解析の結果	31
2-3-2. 吸収測定の結果	32

2-3-3. 蛍光測定の結果	34
2-3-4. ESR測定の結果	35
2-3-5. g因子テンソルの解析方法	37
2-3-5-1. 二つのピークの変離方法	37
2-3-5-2. g因子テンソルの主値および主軸方向の決定方法	38
2-4. 考察	42
2-5. まとめ	48
図	50
表	72
参照文献	81
付録1. C_{60}^- のヤーン・テラー歪み構造として有り得るもの	84
付録2. 等価なヤーン・テラー歪み構造の数	88
付録3. g因子テンソルの主値に関する定性的な考察	92
謝辞	97

はじめに

C_{60} は、1985年にサセックス大学のKroto、ライス大学のSmalleyらによって発見された [1]。レーザー蒸発法による炭素クラスター生成実験の最中に C_{60} に相当する質量スペクトルのピークが特別に大きいことに気が付いた結果であった。彼らは、この炭素クラスターの安定性がどこから来るのかということに思いを巡らせ、サッカーボール構造を思いついた。しかしながら、 C_{60} のサッカーボール構造の実証は、Krätschmer、Huffmanらによるアーク放電法を用いた C_{60} の大量合成法の発見 [2] を待たねばならなかった。この方法の発見により、 C_{60} は単離され、グラム単位で手にすることができるようになった。マクロな量で得られるようになった C_{60} に対して、さまざまな研究が行われるようになり、 ^{13}C -NMR [3] やIR [4] の実験からは C_{60} のサッカーボール構造を支持する結果が得られた。最終的にはHawkinsらによるX線構造解析により C_{60} のサッカーボール構造が決定された [5]。一方で C_{60} に関する研究は物性研究の方面にも広がりを見せた。1991年にはアルカリ金属をドーブした C_{60} が超伝導を示すことをベル研のグループが報告し [6]、この方面での C_{60} の研究に拍車をかけた。フラーレンの研究は、その後、金属内包フラーレン、巨大フラーレン、ナノチューブなどへと発展を続けているところである。

サッカーボール構造である C_{60} の属する点群は、 I_h 点群である。これは、正二十面体の属する点群でもあり、非常に対称性が高い。 C_{60} の示す性質は、この高い対称性を反映して独特である。例えば、 ^{13}C -NMRで得られるピークがたったの1本であるとか、IRスペクトルが4本、ラマンスペクトルが10本であるといったことが挙げられる。高い対称性は分子軌道にも反映しており、例えば、HOMOは5重 (h_u 軌道) に、LUMOは3重 (t_{1u} 軌道) に縮退している。3重以上に縮退した軌道を持つ分子は非常にまれな存在であり、3重に縮退したLUMOがアルカリ金属をドーブした C_{60} の超伝導性の原因の一つになっていると考えられている。超伝導を示す組成はアルカリ

金属3に対して C_{60} が1であり、非常に粗い描像ではあるが、アルカリ金属から3個の電子が C_{60} のLUMOに飛び移っていると考えられる。そして、LUMOが3重に縮退しているために生じるヤーン・テラー効果を考慮することが、超伝導性を理解するうえで重要であると考えられている [7]。

我々は、 C_{60} のラジカルアニオンの電子状態をヤーン・テラー効果との関連において理解する事は、 C_{60} の物性を理解する上でも非常に重要であるとの認識を持ち、 C_{60} の1価のラジカルアニオン (C_{60}^-) の分子構造・電子状態を明らかにすることを目的とした。発表論文リスト番号2～4は、修士課程の時に行った研究である。博士課程における研究の位置付けをはっきりとさせるために、以下にその要約を示し研究の流れを追うことにする。

(発表論文リスト番号2)

我々は、大量合成法の報告後間もない1991年に、 C_{60} と C_{70} の1価のラジカルアニオンとラジカルカチオンを低温マトリックス γ 線照射法により生成し、その吸収スペクトルを測定することに世界で初めて成功し報告を行った。この時、それぞれのラジカルについて、CNDO/S計算を行い、吸収スペクトルの帰属を行った。 C_{60}^- は近赤外領域に振動構造を伴った強い吸収を持つ。1076 nmに0-0バンドを持つこの強い吸収は、電子基底状態の $^2T_{1u}$ 状態から1光子遷移許容な最低電子励起状態である $^2T_{1g}$ 状態への遷移に対応すると帰属された。

(発表論文リスト番号3)

我々は、吸収スペクトルの報告の後、今度は電気還元法により C_{60}^- を生成し、そのESRスペクトルを測定し報告した。ESRスペクトルは室温では観測されず、液体窒素で77 Kに冷却して初めて観測された。また、77 KにおけるESRスペクトルの平均のg因子は、1.9982であり、炭素原子のみからなるラジカルアニオンのものと

してはかなり小さい値であった。以上二つの実験結果を、次に述べるように、ヤーン・テラー効果と軌道角運動量の死滅ということをキーワードとして説明した。 C_{60}^- では余分の電子1個がLUMOである t_{1u} 軌道に入るので、電子基底状態は $^2T_{1u}$ 状態となる。この状態は3重に縮退しているのでヤーン・テラー効果を受けることになり、分子全体の構造が歪み、電子状態の縮退が解ける。非縮退の電子状態に対して軌道角運動量は死滅するので、g因子は2次の摂動論によって計算される。その結果、g因子の値は自由電子スピンの値2.0023からそう大きくは変わらないことになる。一方、もしヤーン・テラー効果が無視できる程度に小さく、電子状態の縮退がほとんど解けていないとすると、軌道角運動量は死滅しないことになる。この時はスピン軌道相互作用のために、g因子の値は実験値よりもずっと小さな値(粗い近似計算の結果は1よりも小さな値)しか与えない。したがって、g因子の値から考えるとヤーン・テラー効果は無視できるほど小さくはないと言えた。もう一つの実験結果である室温でシグナルが得られない理由は、スピンの励起状態の寿命が室温において非常に短くなり、その結果ESRスペクトルの線幅が非常に広がってしまったためと考えられた。ヤーン・テラー効果が効いているとはいっても、電子状態の縮退は完全には解けず、そのために軌道角運動量の死滅も完全ではない。その結果スピン軌道相互作用を通じてスピンの励起状態が格子のほうへ緩和する過程が存在することになる。高温ではこの過程が助長された結果、線幅の増大が起こったものと推定された。このように、 C_{60}^- においては、ヤーン・テラー効果と軌道角運動量の死滅ということが重要なポイントであることが示された。

(発表論文リスト番号4)

我々の最初の C_{60}^- の吸収測定の後、多くのグループが他の方法で生成した C_{60}^- の吸収測定を報告したが、得られた結果は本質的に我々が報告したものと同じであった[8-13]。Heathらは、SCF-X α -SW計算を行い、我々のバンドの帰属と同じ結果を報告している[9]。一方、NegriらはPPP-CI計算を行い1076nmのバンドは $^2T_{1u}$ 状態から1光子遷移許容な第2電子励起状態である 2H_g 状態への遷移に

対応しており、 ${}^2T_{1g}$ 状態への遷移に対応する吸収はもっと低エネルギーのIR領域に現われるはずであると主張した[14]。しかしながら、我々の行った C_{60}^- の蛍光測定で1076 nmの吸収バンドに対して鏡像関係にある蛍光スペクトルが得られたことから、我々の最初に行った帰属の方が正しいと確認できた。というのも、一般に溶液における蛍光は1光子遷移許容な最低電子励起状態からのものであるというKasha則[15]があるからである。もし、Negriらの言うように1076 nmのバンドが第2電子励起状態への遷移に対応しているのであれば、蛍光は1076 nmのバンドに対して鏡像関係にあるものではなく、もっとエネルギーの低い領域に出てこなければならない。よって、蛍光の測定結果からは、我々の帰属の方が正しいであろうことが示された。

2. 2 Kから77 Kの温度範囲におけるESR測定の結果、2. 2 Kでは非等方的な線形をしていたスペクトルが、だいたい50 Kを境に温度が高くなるにつれて異方性が平均化され、77 Kにおいては完全に等方的なスペクトルになった。平均化の機構としては、まず、分子全体の回転による平均化が考えられる。これについては、都立大の真庭らの C_{60} の分子性結晶に対するNMR実験で、77 Kにおける分子全体の回転速度は10 kHz程度であるという報告がある[16]。分子性結晶における結果と剛性溶媒中の結果とを単純に比べることはできないが、粗い近似とすることはできる。g因子の異方性は10 MHz程度であり、これは分子全体の回転の1000倍の速さに対応する。したがって、分子全体の回転が平均化の機構になっているということは考え難い。我々は、ヤーン・テラー効果によって歪んで生じた構造間のジャンピングを考えることによって平均化の機構を次のように説明した。 C_{60}^- は、ヤーン・テラー効果により I_h 構造から、 D_{5d} 、 D_{3d} 、 D_{2h} 構造に歪むであろうことが群論的な考察により示される(参照：付録1)。この各々の構造に対して、古賀らは*ab-initio*計算を行い、その結果、三つの構造はどれも I_h 構造よりも安定であり、かつ、安定化の度合もほとんど同じであるということを報告している[17]。また、 D_{5d} 構造は I_h 構造の C_5 軸方向、 D_{3d} 構造は C_3 軸方向、また、 D_{2h} 構造は C_2 軸方向にそれぞれ引き伸ばされた格好をしていることも示された。 C_{60} の I_h 構造には、 C_5 軸は6本、 C_3 軸は10本、

C_2 軸は15本存在するので、 D_{5d} 構造について等価なものが6個、 D_{3d} 構造については10個、 D_{2h} 構造については15個存在することになる。(この等価な構造の数に関しては、付録2でより詳しく述べる。)これと*ab-initio*計算のエネルギーに関する結果を合わせて考えると、 C_{60}^- の安定な構造として全部で6+10+15の計31個の構造が考えられ、これら31個の構造のエネルギーはほぼ等しい。古賀らの計算によると、ヤーン・テラー効果により I_h 構造から、 D_{5d} 構造、 D_{3d} 構造、 D_{2h} 構造へ歪むことによる安定化エネルギーは2.06 kcal/molである。このエネルギーは温度で表わすと約1000 Kに相当し、この障壁を超えて異なる構造間を行き来することは100 Kよりも低温では難しい。が、 C_{60}^- の場合、構造変化のための自由度はかなり大きく、途中に I_h 構造を経由することなく異なる構造間を行き来することはかなり容易に起こるのではないかと予想される。実験結果から考えると、50 Kを超えて温度が上がるに連れてジャンピングが容易に起こるようになりスペクトルの異方性が平均化されるという定性的な説明をすることができる。

以上これまでの研究の要約を述べてきた。大まかにまとめると、 C_{60}^- においてその高い対称性からくるヤーン・テラー効果は非常に重要であり、また、軌道角運動量の不完全な死滅からくるスピン軌道相互作用も非常に重要であるということが示された。

C_{60}^- におけるヤーン・テラー効果を研究する際にどうしても問題になるのは溶媒の存在である。これまでの実験では、 γ 線照射法にせよ、電気還元法にせよ、 C_{60}^- の周囲には必ず溶媒分子が存在した。その場合、 C_{60}^- における歪みが内在的な力(ヤーン・テラー効果)からきたものか、それとも、周りの溶媒の影響を強く受けたものなのかが判然としなかった。これを明らかにするためにはどうしても気相における実験をすることが不可欠である。そこで、我々は C_{60}^- の気相における吸収スペクトルを測定することと試みた。それが第1章の『共鳴多光子電子脱離法によるフラレンのラジカルイオンの研究』である。この章では、まず、共鳴多光子電子脱離法とはどのような実験方法で

あるかを説明し、 C_{60}^- の気相における吸収スペクトル測定の方法を示す。また、実験の結果、どこまで明らかにすることができたのか、さらに今後どう改善され得るのかということ述べる。一方で、この共鳴多光子電子脱離の方法が気相中のアニオン種に対する分光方法として有効な手段であることを C_{70} からフラグメンテーションにより生成した質量数720のアニオン（実験式 C_{60}^- ）や、さらには C_{70}^- について応用すること示す。

気相実験の対極として結晶場が完全に規定された状態での C_{60}^- の分光を行うことを目的とし、 C_{60}^- を含んだ塩の単結晶 $[(C_6H_5)_4P]_2 [C_{60}] [X]_x$ ($X = Cl, Br, I$) を作成し、分光測定を行った。それが第2章の『 C_{60}^- を含んだ塩の単結晶についての分光学的研究』である。単結晶中では C_{60}^- はある決まった方向に配向している。溶媒中で無秩序に配向した C_{60}^- とは異なり、このようにはっきりした結晶場中におかれた C_{60}^- については異方性を持ったテンソル量を精度良く測定することができる。我々は、磁場中で結晶を回転させていろいろな角度についてESRスペクトルの測定を行い、 g 因子テンソルの主値・主軸方向の決定を行った。得られた g 因子テンソルとX線構造解析の結果得られた結晶構造との関係を明らかにした。一方、 g 因子テンソルの主値に関する定性的な議論から C_{60}^- の歪み構造を推定した。また、吸収スペクトル、および、蛍光スペクトルの測定から得られた振動構造をもとに、 C_{60}^- の歪み構造についての考察を行い、ESRスペクトルから得られた結論との比較をした。

第1章 共鳴多光子電子脱離法による
フラーレンのラジカルイオン
の研究

1-1. 序

フラーレンの大量合成法の報告後間もない1991年に、我々は低温マトリックスγ線照射法により C_{60}^- を生成し、その電子吸収スペクトルの測定に世界で初めて成功した〔発表論文リスト番号2〕。得られた電子吸収スペクトルは、振動構造を伴った強いバンドを近赤外領域に有する。（0-0バンドは1076 nm；約 9300 cm^{-1} 。）このバンドは、電子基底状態から1光子遷移許容な第1電子励起状態への遷移に対応するものであるとCNDO/S計算および蛍光測定の結果から帰属した〔発表論文リスト番号2、4〕。一方、 C_{60} の電子親和力は $2.650 \pm 0.050\text{ eV}$ （約 21400 cm^{-1} ）であるとSmalleyらにより報告されている〔18〕。今述べたエネルギー関係を図1-1に示した。図1-1からも分かるように、この電子親和力の値は C_{60}^- の電子基底状態から第1電子励起状態への励起エネルギーの2倍よりも大きい。よって、近赤外領域のレーザー光により C_{60}^- を励起すると3光子を吸収することにより電子が脱離する過程が起こると考えられる。また、励起光のエネルギーが第1電子励起状態への励起エネルギーに適合すれば、共鳴効果により電子脱離の効率が增大することが予想される。ここで共鳴中間状態からの電子脱離の効率が励起波長によらないという仮定を置けば、電子が脱離する3光子過程の効率を支配するのは第1段目の第1電子励起状態への共鳴過程であり、したがって電子の脱離した中性の C_{60} をモニターすることにより得られる3光子過程の効率は、結果として C_{60}^- の第1電子励起状態への吸収の効率を見ていることとなる。実験上の問題点として、近赤外領域の波長可変レーザーで取り扱いの容易なものがこれまでは存在しなかったためこのような測定は難しかったのだが、最近になって光パラメトリック発振を利用した波長可変近赤外光レーザーが商業的に生産されるようになってきたため、上に考えたような実験が可能になった。我々は、この実験方法に共鳴多光子電子脱離（Resonance Enhanced Multi Photon Electron Detachment；REMPED）法と名前を付けた。

これまでのフラグメントイオン種の研究は飛行時間質量分析法を用いて行われてきた。質量数のみにより特徴付けられたフラグメントイオンは、分光学的情報の欠如のためその分子構造を特定することは困難であった。REMPED法は上述のように気相のアニオン種の吸収スペクトルを得るための手法として有効であると考えられる。ここでは、 C_{70} のフラグメンテーションにより生成した質量数720のアニオン種を題材として取り上げる。質量数720は炭素原子60個に相当し、このアニオンの実験式は C_{60}^- となる。では、このアニオンの構造はどうなっているのであろうか。 C_{70} から5回の C_2 脱離によって生成すると考えられる構造はサッカーボール構造のように閉じたものではなくて、網目の破れた構造になっていると予想される。が、果たして実際はどうなっているのだろうか。得られたREMPEDスペクトルを用いてその構造について論じる。

C_{70}^- は1400 nmの近赤外領域に吸収バンドを持つことがいくつかのグループにより報告されてきた[19-21]。このバンドの帰属については二つの説が提出されている。Lawsonらは D_{5h} 構造の中性の C_{70} に対するHückel分子軌道計算の結果をもとに C_{70}^- の電子基底状態が 2A_1 であると仮定した。もし C_{70}^- が D_{5h} 構造を取っており電子基底状態が 2A_1 であるとすると近赤外領域に許容な電子遷移は存在しない。そのため、彼らは C_{70}^- は D_{5h} から C_{5v} へと歪むと仮定したがその歪みを起こす力については明らかにしなかった[19]。この場合、 C_{70}^- 自体に内在的に歪みを起こさせる機構は無いと考えられるので、この歪みはもしあるとすれば周りの溶媒によるものとしか考えられない。一方、 C_{70} の*ab-initio*計算に基づいて、 C_{70}^- の電子基底状態は 2E_1 であるとする説明をFularaらは提出した[20]。この場合、近赤外領域に許容な遷移が存在する。どちらの説が妥当であるかを判定するためには、溶媒効果の無い気相における C_{70}^- の吸収スペクトルを測定することが望まれるので、REMPED法を C_{70}^- に適用した。得られたスペクトルに基づいて近赤外領域のバンドの帰属について議論する。

1-2. 実験方法

C_{60} と C_{70} はKrätschmerらの方法[2]に基づいて生成した。REMPEDの実験装置の模式図を図1-2に示す。 C_{60}^- あるいは C_{70}^- のビームは、銅の棒に真空蒸着した C_{60} あるいは C_{70} のレーザー脱離により生成した。レーザーはNd:YAGの2倍波を集光しない穏やかな状態で用いた。質量数720のフラグメントアニオンは C_{70} のレーザー蒸発により生成した。レーザーはNd:YAGの3倍波を集光して用いた。どの場合も冷却ガスにはヘリウムを用いた。アニオンはスキマーを通過した後、加速領域に入り1keVのエネルギーをビームの進行方向に対して与えられる。飛行時間をモニターし、マスゲートをかけることにより目的のアニオンだけを選びだし、それに近赤外レーザー光を照射し電子を脱離させた。近赤外レーザー光は、Qスイッチを備えたNd:YAGレーザーで励起したSpectra PhysicsのMOPPOにより発生させた。MOPPOの近赤外光の線幅は約 20 cm^{-1} であった。近赤外光の波長はフォトダイオードを検出器に用いた分散型分光器によりモニターした。電子が脱離することにより生成した中性の分子はリフレクトロンを通り抜けた後、チャンネルトロンにより検出された。電子が脱離しなかったアニオンはリフレクトロンの追い返し電位により跳ね返されてMCPにより検出された。近赤外光のパワーはフォトダイオードによりモニターした。

1-3. 実験結果および考察

得られたREMPEDスペクトルを図1-3・図1-5・図1-6に示す。横軸は近赤外レーザー光の波数を表わす。縦軸はアニオンからの電子脱離の相対的な効率を表わす。この効率は電子脱離により生成した中性の分子の強度を親アニオンの強度と電子脱離に用いたレーザーの強度により規格化している。第1近似として共鳴励起状態からの電子脱離の効率が近赤外レーザー光を掃引した領域でほぼ一定であると仮定する。この仮定に基づけば、REMPEDスペクトルは気相中におけるアニオン種の吸収スペクトルとみなすことができる。後で個別に述べることになるが、 C_{60}^- あるいは C_{70}^- のREMPEDスペクトルが、凝縮相中におけるそれぞれの吸収スペクトルと類似していることから、この仮定は妥当であると考えられる。得られたREMPEDスペクトルはノイズが多いように見える。これには二つの理由があると考えられる。一つは、親アニオンの強度のふらつきである。これは、蒸発用レーザーの強度、ヘリウムガスの流量、銅の棒に蒸着した C_{60} あるいは C_{70} の厚さの変動に由来すると考えられる。もう一つは、電子脱離用のレーザーのパワーのふらつきによると考えられる。

1-3-1. C_{60}^- について

図1-3に C_{60}^- のREMPEDスペクトルを示す。比較のために電気還元法により生成した C_{60}^- の溶液中での吸収スペクトル [発表論文リスト番号3] も併せて示す。期待されたように、 C_{60}^- のREMPEDスペクトルは溶液中の吸収スペクトルとほぼ同じ位置に吸収の立ち上がりを持つ。したがって、このバンドは C_{60}^- の気相中における1光子遷移許容な第1電子励起状態への遷移に対応すると帰属した。しかしながら、気相実験に対して期待される線幅に対して得られた線幅は非常に広い。また、凝縮相中の実験において溶媒の相互作用が多原子分子から希ガスへと小さくなっていくにしたがって吸収の立ち上がりの位置が高エネルギー側へシフトしていく傾向があったため [発表論文リスト番号2, 12, 13]、気相ではより高エネルギー側へ吸収の立ち上がりシフトするであろうと予測していた。しかし、結果は立ち上がりの位置は低エネルギー側にシフトしている。これらの二つの特徴は、実験に用いられた C_{60}^- のビームの温度が大変に高かったと考えることにより説明することができる。バンド幅が広いのは回転が冷えていないためであり、また、立ち上がりの位置が低エネルギー側にあるのは振動のホットバンドが見えているためであると考えた。

C_{60} の電子親和力を考慮すると2光子過程と3光子過程の境目が 10484 cm^{-1} と 10887 cm^{-1} の間に存在すると考えられる。2光子過程のほうが3光子過程に比べて効率はかなり良くなると考えられるが、得られたスペクトルにはそのような効率の増大を示す境目が見つからない。これもまた、 C_{60}^- の温度が高いために線幅が広がり、境目を覆い隠してしまったものとして解釈することができる。

1-3-2. C_{70} からフラグメンテーションにより生成した

C_{60}^- について

C_{70} のフラグメンテーションにより生成したフラグメントアニオンのパターンを図1-4に示す。炭素の数が2個ずつ小さくなっていく C_2 脱離のパターンが見られる。質量数720のアニオン種だけが通るようにマスゲートをかけ、通過してきたアニオンに近赤外光を照射してREMPEDスペクトルの測定を行った。得られたREMPEDスペクトルを図1-5に示す。比較のために先に得られた C_{60}^- のREMPEDスペクトルを併せて示す。フラグメントアニオンのREMPEDスペクトルのほうの立ち上がりが低エネルギー側にシフトしていることを除けば、二つのスペクトルはほぼ同じものとみなせる。立ち上がりの違いは後述するようにアニオンビームの温度の違いであると考えられる。したがって、 C_{70} のフラグメンテーションによって生成した質量数720のアニオンは、 I_h 構造をした C_{60}^- であると推定される。つまり、5回の C_2 脱離により生成した質量数720のアニオンは、初めは網目の破れた構造をしているけれども、飛行しているうちに安定構造である I_h 構造へ変化するらしいということである。

REMPEDスペクトルの立ち上がりの違いについて考える。REMPEDスペクトルの立ち上がりの位置がアニオンビームの条件により容易に変化することは、 C_{60}^- についての何回かの実験の結果分かった。 C_{60}^- のビームの条件は、ヘリウムの圧力やノズルとスキマーの間の距離などの変動により各測定で微妙に変化する。結果として、各測定ごとに C_{60}^- のビームの温度が異なり、ホットバンドの強度が変化するために立ち上がりの位置が少しずつ異なると考えられる。 C_{70} のフラグメンテーションによって生成したアニオンはレーザー脱離により生成した C_{60}^- よりも高い温度を持っているであろうことは容易に想像できる。このために図1-5に見られるような低エネルギー側への立ち上がりのシフトがフラグメントアニオンのREMPEDスペクトルにおいて生じたと考えられる。

1-3-3. C_{70}^- について

C_{70}^- のREMPEDスペクトルを図1-6に示す。 7700 cm^{-1} (1300 nm)付近にピークを持つ幅広いバンドを持っていることが分かる。 7200 cm^{-1} 近辺にあるピークは脱離用近赤外光レーザーの強度が急に弱くなる場所で補正がうまくいかないために生じたものであり、 C_{70}^- の吸収によるものではない。いくつかのグループが、 1400 nm 付近に C_{70}^- が吸収を持つことをマトリックスの実験や溶液の実験で報告している[19-21]。今回得られたREMPEDスペクトルもほぼ同じ領域にバンドを持つ。このことから、得られたスペクトルは気相中における C_{70}^- の吸収スペクトルに相当すると考えられる。

中性の C_{70} に対するHückel分子軌道計算[22]からは、 C_{70}^- の電子基底状態は、 2A_1 と考えられる。一方、ダブル ζ 分極基底関数を用いたSCF-HF計算[23]からは、電子基底状態は 2E_1 と考えられる。小林と永瀬は、電子基底状態がAM1計算では 2A_1 、HF-STO3-21G計算では 2E_1 となることを示した[24]。これらの結果から、どちらの対称性を持つ電子状態が電子基底状態になるのかは、用いた計算方法により容易に変わってしまうということが分かる。したがって、 C_{70}^- の近赤外領域のバンドの帰属は、どちらの対称性の電子状態が電子基底状態になるかによって、次の二つがそれぞれ考えられる。模式図を図1-7に示す。 2E_1 が電子基底状態であるとする場合、Fularaらも指摘しているとおりの[20]、近赤外領域に 2E_1 から $^2E_1'$ への許容遷移が存在する(図1-7右側)。さらには、電子基底状態が縮退しているためヤーン・テラー効果を受け C_{70}^- の構造は D_{5h} 構造から C_{2v} または C_s 構造へ歪むことになる。この対称性の低下は許容遷移の数を増加させる方向へ働くので近赤外領域のバンドが存在すること自体に影響は与えない。一方、電子基底状態が 2A_1 の場合は近赤外領域に許容な遷移は存在しない(図1-7左側)。したがって、この場合はIntensity Borrowing機構により説明するほかない。一般にIntensity Borrowing機構による吸収の強度は大きくない。報告されているモル吸収係数 $4000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ [19]か

ら判断して、この吸収は許容遷移に由来するものと考えられる。Lawsonらは、 C_{70}^- の構造が、 D_{5h} 構造から C_{5v} 構造へ歪むと考えることにより、このバンドの由来を説明しようとしたが、REMPED測定は、気相におけるものであるためにそのような歪みをもたらす可能性のある機構は存在しない。よって、分子全体の構造が歪むことにより許容になって出現しているバンドではないと考えられる。したがって電子基底状態が 2E_1 ”であるとする説明のほうがこのバンドの説明としては適当と考えられる。

1-4. まとめ

共鳴多光子電子脱離 (REMPED) の手法を用いて気相中のアニオン種の吸収スペクトルを測定することが可能であることを C_{60}^- において示した。 C_{60}^- においてこのような測定が可能であった理由の第一は、電子親和力が C_{60}^- の電子基底状態から第1電子励起状態へのエネルギーよりも大きな値を持っていたということである。このようなエネルギー関係を持ったアニオン種にはREMPED法を適用することができ、気相中の吸収スペクトルを測定することができると思われる。

今回の測定では、 C_{60}^- のビームの温度が高かったために線幅が広がってしまい、 C_{60}^- におけるヤーン・テラー効果を明らかにするという目的を達成することはできなかった。今後まずしなければいけないことは、ビームの温度を下げることである。ビームの温度を下げることができたならば、次は2光子過程と3光子過程を区別するために励起用のレーザーを2色にすることなども考えられる。そのような工夫を行うことにより、気相における C_{60}^- の線幅の狭い吸収スペクトルを測定することができたならば、振動構造などをもとに C_{60}^- におけるヤーン・テラー効果を議論することができるようになるであろう。

これまでに質量数以外の情報が得られてこなかったフラグメントイオンに対して、その構造に関する情報をREMPEDの手法を用いて得ることができるということを示すことができた。 C_{60}^- のREMPEDスペクトルとフラグメントアニオンのREMPEDスペクトルがほぼ同じとみなせることから、質量数720のアニオンが閉じたサッカーボール構造 (I_h 構造) を持っているとして推定した。60個の炭素原子からなるネットワークにとって、 I_h 構造は非常に安定な構造であり、フラグメンテーションによって破れていたネットワークが組み替えを起こして I_h 構造に落ち着くらしいことが示された。しかしながら、今後、分解能の高いREMPEDスペクトルの測定が可能になれば、この構造決定の結果は再検討されなければならないかもしれない。

C_{70}^- の近赤外領域の吸収バンドの帰属については、これまでの凝縮相中での吸収スペクトルの結果だけからだと、 C_{70}^- の電子基底状態が ${}^2A_1'$ と ${}^2E_1'$ のどちらの対称性のものであっても、それなりに解釈がつけられてはっきりとしていなかった。今回、REMPED法を用いて気相中の C_{70}^- の吸収スペクトルを測定し、気相においてもやはりこのバンドが現われることを確認した。このことから、溶媒効果などにより許容になった吸収ではないことが確かめられたので、 C_{70}^- の電子基底状態を ${}^2E_1'$ とする説明のほうが妥当であるという結論を得た。

图 1-1.

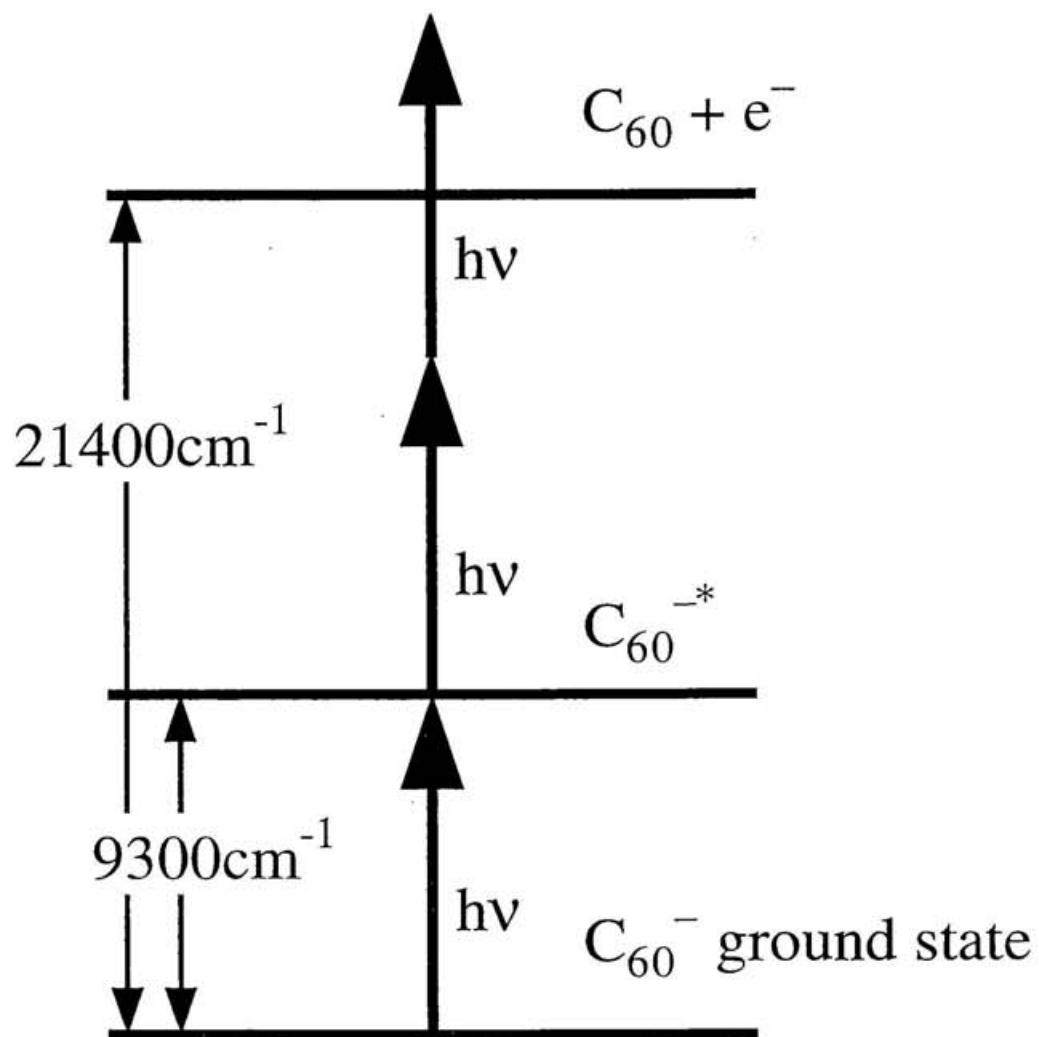


図 1 - 2 .

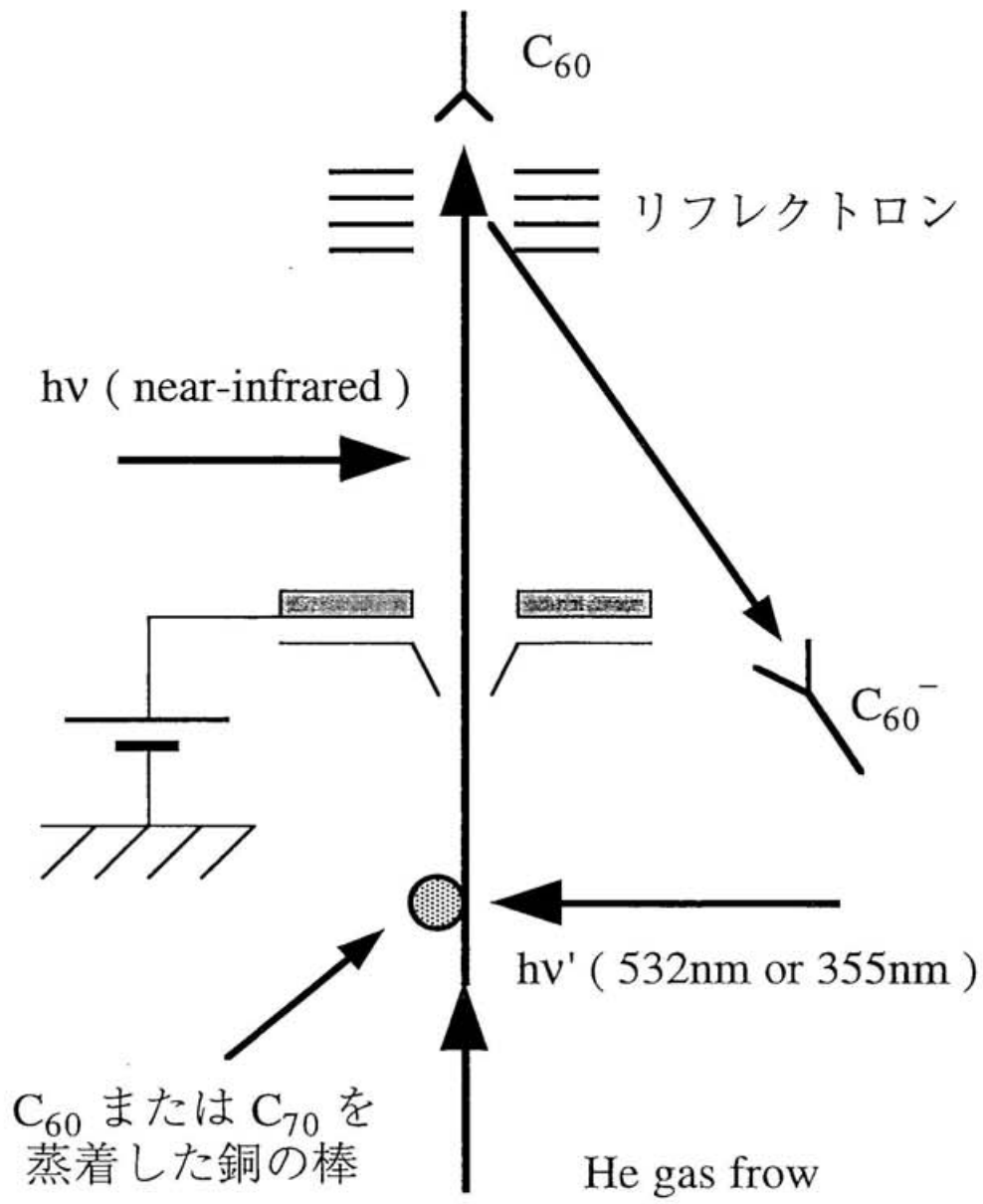


図1-3.

- C_{60}^- のREMPEDスペクトル
- 電気還元法により生成した C_{60}^- の吸収スペクトル

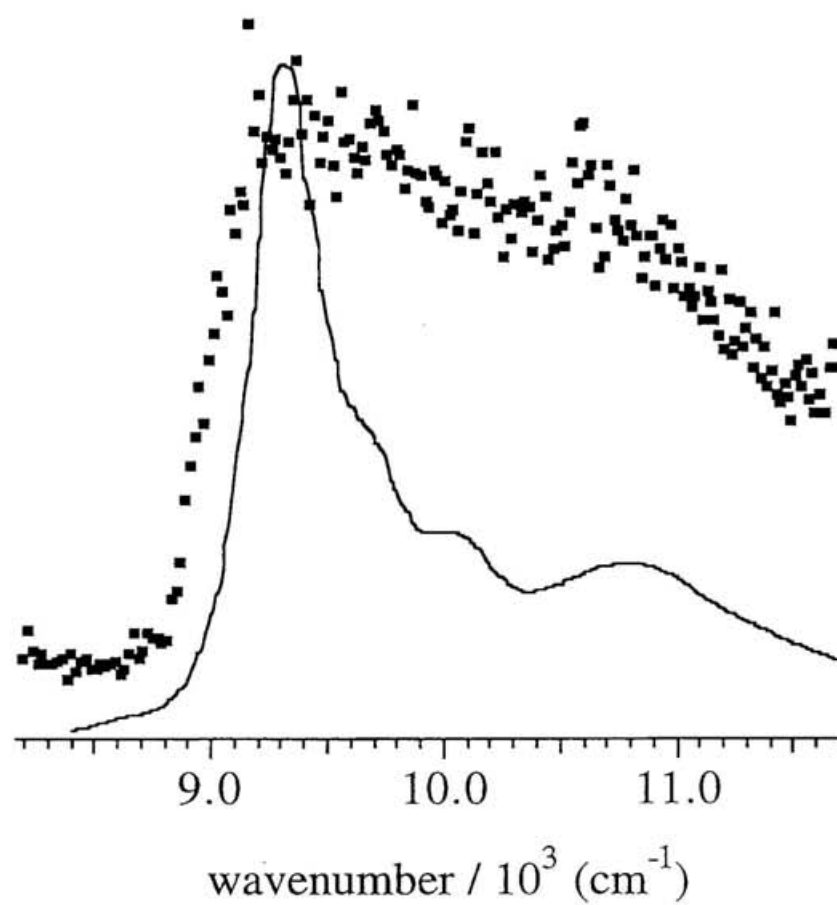


図 1 - 4 .

C_{70} のフラグメンテーションパターン

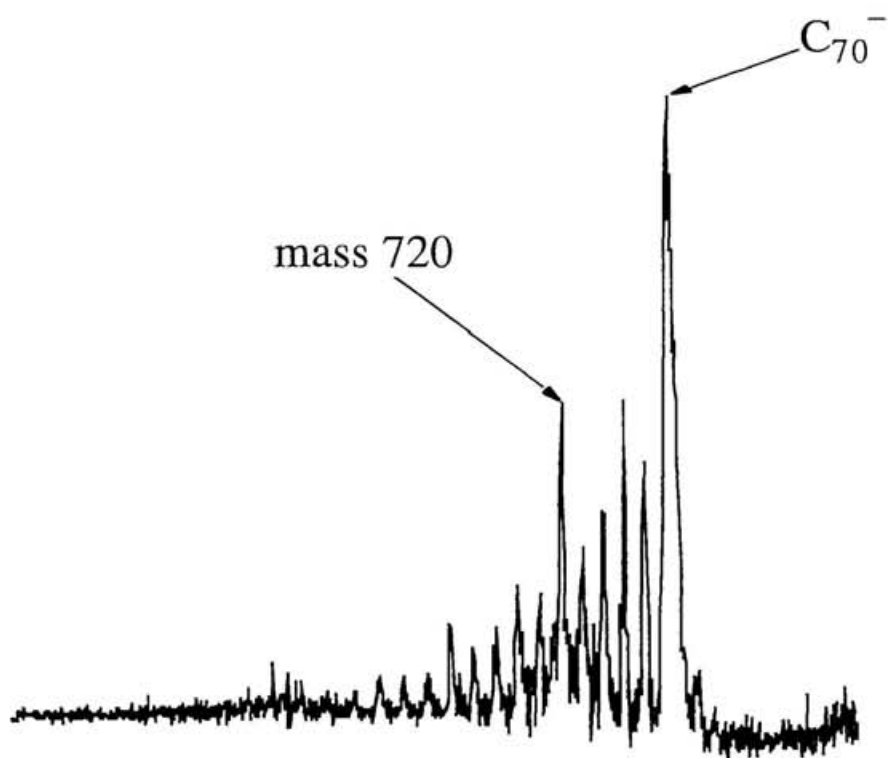


図 1 - 5 .

- 質量数 720 のフラグメントアニオンの REMPED スペクトル
- C_{60}^- の REMPED スペクトル

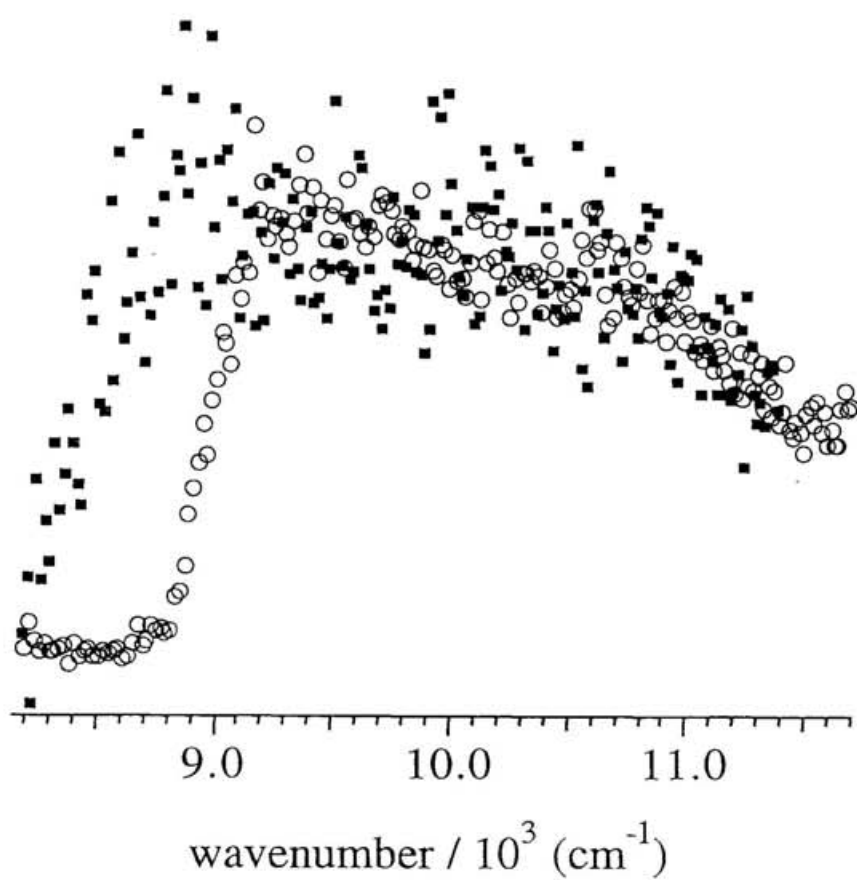


図 1-6.

C₇₀⁻のREMPEDスペクトル

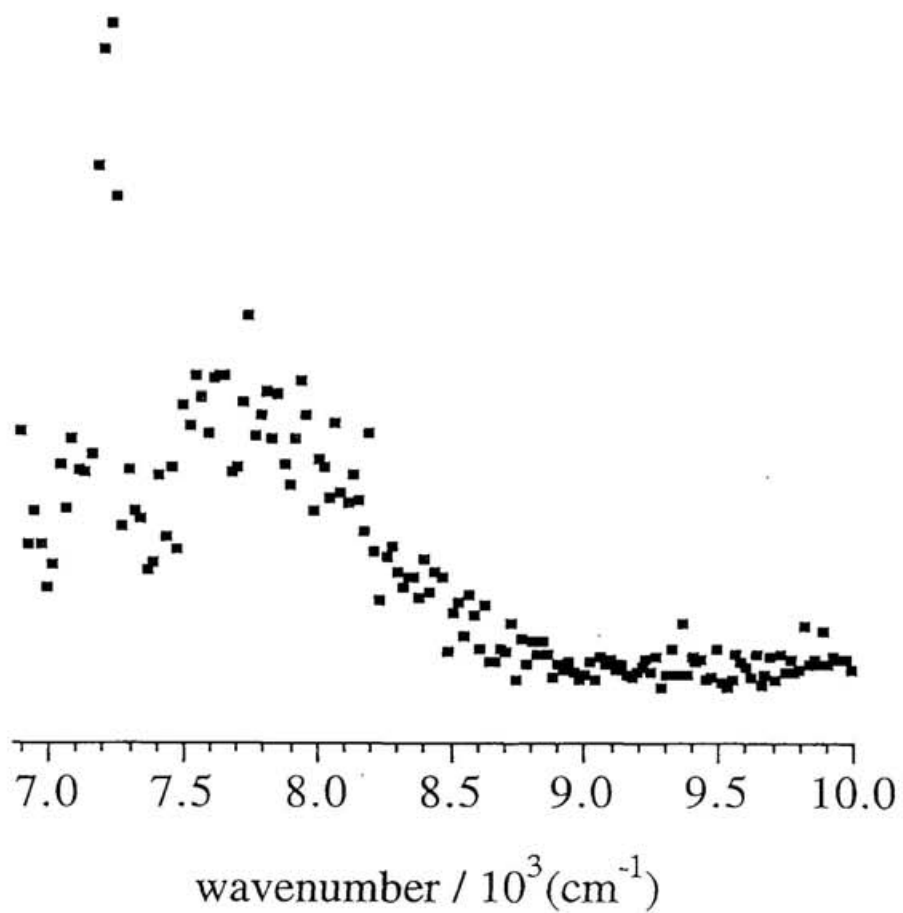
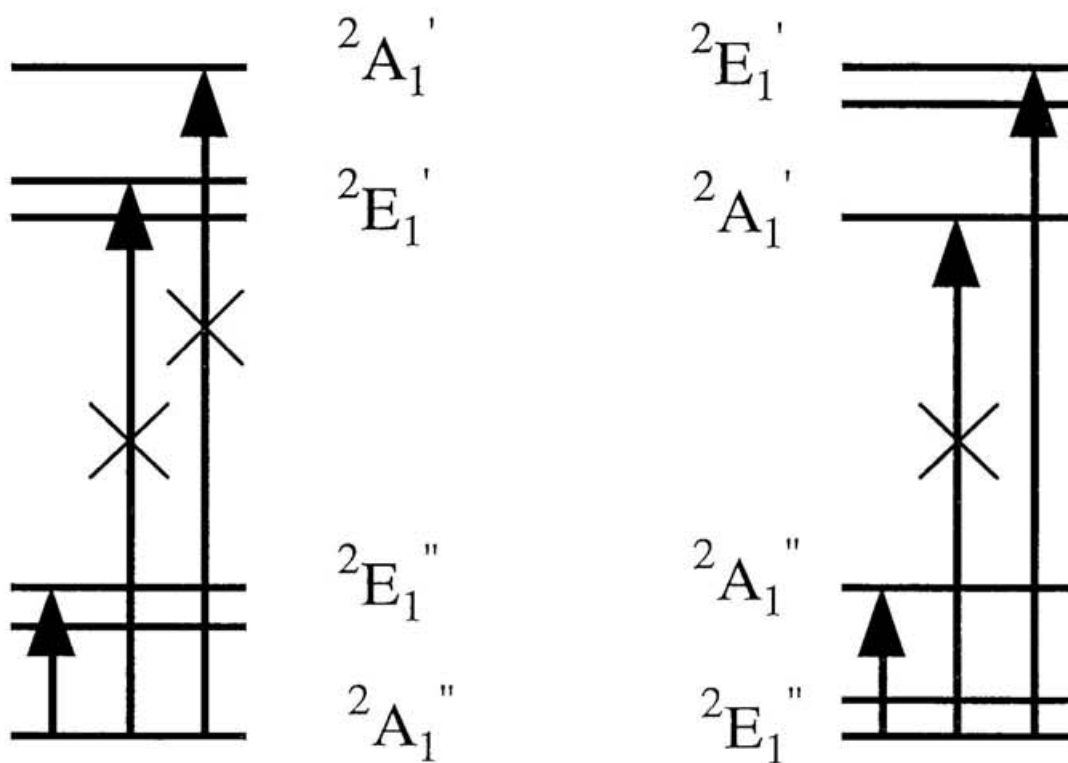


図 1 - 7.

C_{70}^- の電子状態



第2章 C_{60}^- を含んだ塩の単結晶
についての分光学的研究

2-1. 序

これまでに我々は、マトリックス中に生成した C_{60}^- [発表論文リスト番号 2] や電気還元法により生成した C_{60}^- [発表論文リスト番号 3・4] について分光測定を行い、 C_{60}^- におけるヤーン・テラー効果について研究を行ってきた。しかし、これまでに研究してきた系では、 C_{60}^- はランダムに配向しているので、例えばESRスペクトルにおける g 因子テンソルといったテンソル量の異方性はならされてしまう。(もちろん、ランダム配向を仮定して線形の解析を行うことにより主値を求めたりすることはできる。) 異方性を持った物理量を精度良く求めるためには、 C_{60}^- の配向がそろっている単結晶についての測定が望まれる。最近、Pénicaudらのグループにより $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}] [I]_x$ という組成の単結晶の合成が報告された [25]。彼らは吸収スペクトルやESRスペクトルを測定し、単結晶中において C_{60} は1電子還元されて C_{60}^- になっていることを確認した。ハロゲン元素をIからClに変えた $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}] [Cl]_x$ という組成の単結晶も作成できることがBilowとJansenによって報告されている [26]。Gotschらは、ハロゲン元素がIである単結晶を作成し、その結晶について3.5 Kから300 Kの温度範囲において9.7 GHz (X-バンド) と34 GHz (Q-バンド) の測定周波数でESR測定を行った。そして、ESRスペクトルの温度変化から、 C_{60}^- のヤーン・テラー歪み構造間の温度に依存するジャンピングに基づいた動的過程が存在することを指摘した [27]。

我々は、 $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}] [X]_x$ ($X=Cl, Br, I$) という3種類のハロゲン元素をそれぞれ含んだ単結晶を作成した。得られた単結晶に対して、まず、X線構造解析を行い、結晶構造を決定した。その結果、結晶中における C_{60}^- の配向にはPénicaudらも報告していたとおり [25]、二つの配向が存在することを確認した。次に、ESR測定を行い、極低温(約4 K)において、2種類の g 因子テンソルに由来すると考えられる二つのピークが存在することを確認した。単結晶であることの利点を生かして、磁場に対して結晶の角度を様々に変えてESR測定を行い、2種類の g 因子

テンソルのそれぞれについて主値と主軸の決定を行った。その結果、2種類のg因子テンソルは主値が同じで長軸同士が直交する二つのg因子テンソルであることがわかった。結晶中における C_{60}^- の二つの配向と二つのg因子テンソルの間の関係についてESRスペクトルの温度変化を考慮しつつ議論した。また、g因子テンソルの主値の大きさについての定性的な議論から C_{60}^- の歪み構造を推定した。一方、結晶をKBr中に分散した状態で吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した。蛍光スペクトルでは、予想した位置に0-0バンドが存在することを初めて確認することができた。振動構造解析の結果をもとに、 C_{60}^- の歪み構造について議論した。

2-2. 実験方法

2-2-1. 結晶の作成方法

結晶はPénicaudらの方法 [25] にしたがって定電流電解法で作成した。詳細は以下のとおりである。 C_{60} はKrätschmerらの方法 [2] にしたがって作成した。溶媒はトルエン ($C_6H_5CH_3$) とジクロロメタン (CH_2Cl_2) の混合溶媒を用いた。トルエンはナトリウムにより脱水したものを、ジクロロメタンは水素化カルシウム (CaH_2) で脱水後、蒸留したものを、支持電解質 $(C_6H_5)_4PX$ ($X=Cl, Br, I$) はすべて東京化成から購入した。 $(C_6H_5)_4PI$ は再結晶を行った後使用した。

$(C_6H_5)_4PCl$ 、および、 $(C_6H_5)_4PBr$ は購入したものをそのまま使用した。H型セルのそれぞれの側に電解質を約12 mg、トルエンを4 ml、ジクロロメタンを5 mlづつ入れ、陰極側だけに C_{60} を2 mg入れて溶解させた。温度43℃、電流0.4 μA に保ち、定電流電解を約3日間行った。電極は白金電極を用いた。陰極側に黒色の結晶が析出した。

2-2-2. X線回折実験

X線回折実験には理学AFC7R回折計を使用した。回転対陰極X線発生装置 (18 kW) で発生させグラファイト結晶で単色化したモリブデン (Mo) の $K\alpha$ 線 (波長0.71073 Å) を回折実験用X線として用いた。格子定数の最小二乗法による精密化は表1に示した 2θ の範囲で測定した25個の反射を用いて行った。データの収集には $\omega-2\theta$ 走査法を用いた。測定温度、走査速度、走査幅、データ収集を行った 2θ の最大値、および、測定した反射の数を表1に示した。得られたデータの強度補正にはローレンツ因子・偏光因子・吸収因子・2次の消衰効果を取り入れた。結晶の構造解析には直接法を用いた。水素原子には等方的熱振動を、水素以外の原子には異方的熱振動を考慮した。完全行列最小二乗法に用いた反射の数、パラメータの数、および、最小二乗法における重みを表1に示した。また、R値・ R_w 値も併せて示した。

2-2-3. 吸収測定実験

すべての吸収測定はKBr法により行った。室温における吸収スペクトルは、日立U-3400自記分光光度計（分散型）において参照側にKBr板を置きダブルビーム法で測定した。日本分光のFT/IR-VM7（フーリエ変換型）と温度制御装置としてオックスフォードのCF1104を併せて使用し、7Kから室温にいたる温度領域の温度変化吸収スペクトルをシングルビーム法により測定した。

2-2-4. 蛍光測定実験

吸収測定と同じKBrに分散した状態で結晶の蛍光測定を行った。測定には二通りの方法を用いた。一つは、BOMEMのDA3.36FT分光器のラマンモードを利用した測定である。励起光はcw-Nd:YAGレーザーの基本波（1064nm）。フィンガー型のデュワー瓶に液体窒素を満たした中に試料を完全に漬けた状態で測定を行った。レーリー散乱光を除去するための干渉フィルターによって、測定対象のC₆₀⁻の蛍光の0-0バンドが完全に除去されてしまうので、0-0バンドの位置を確認するために励起光を短波長側へシフトさせることのできるシステムにより二つめの測定を行った。そのときの実験装置の配置図を図2-1に示す。B. M. I. のNd:YAG501-D. NS710（繰り返し10Hz）からの3倍波（355nm）で励起したB. M. I. のパラメトリック発振レーザーOP-901. 355からの光を励起光として使用した。分光器はCVIのダブルモノクロメーター（Digikrom242）を用いた。検出器には浜松ホトニクス近赤外用光電子増倍管（R5509-71）を使用した。パラメトリック発振レーザーのアイドラー光には、Nd:YAGレーザーから漏れてきた基本波（1064nm）が、完全には除去されずに混じってしまうので、励起光中の1064nm光を取り除く場合はN1の位置に1064nm光用のスーパーノッチフィルターを置いた。サンプルからの1064nm光を除く場合は、N2の位置に置いた。

2-2-5. ESR測定実験

すべてのESR測定はブルッカーのESR300E分光器により行った。マイクロ波の周波数はヒューレットパッカートの5352Bマイクロ波周波数カウンターにより測定し、磁場の値はブルッカーのNMRガウスメーターER035Mにより測定した。

4 Kから室温にいたる温度変化測定には液体ヘリウムを冷媒とするオックスフォードのESR900を用いて行った。ESR900では100 Kよりも高温側での温度制御が難しかったため、その領域ではブルッカーの液体窒素を冷媒とする温度変化装置も用いた。

単結晶中の C_{60}^- のg因子テンソルの主値および主軸を決定するために磁場中で結晶を回転させて、ESRスペクトルの測定を行った。単結晶を磁場中で回転させるためのセルは自作した。図2-2に概略を示す。セルからのESRシグナルを無くすために京セラから購入したサファイアのロッドを材料として用いた。長い方の円柱の長軸方向に対して垂直に丸い穴を開け、そこにそれ自身にも穴を開けた小さな円柱をはめ込んだ。小さいほうの円柱の表面には溝を切り、それを手がかりにして小さな円柱を回転させられるようにした。サンプルは小さな円柱の穴の中にグリースで固定した。長い円柱は15度刻みで180度回転させ、小さな円柱は45度刻みで90度、または、135度回転させた。

2-3. 実験結果および解析方法

2-3-1. X線構造解析の結果

X線構造解析の結果得られた結晶データを測定パラメータおよび解析パラメータとともに表1に示す。R値および R_w 値がともに0.1を切っていることから、得られた結果の信頼性は高いと判断できる。既に報告されているIおよびClを含む塩の結晶データを比較のために表2に示す[25, 26]。我々の得た結果と良い一致を示していることがわかる。Brを含む塩についての報告はこれが最初のものである。塩に含まれるハロゲン元素の種類によって生じる結晶構造の違いは、格子定数およびハロゲン元素の割合に現われている。格子定数の方の違いはそれほど大きいものではなく、3種類ではほぼ同じといってもいいぐらいである。ハロゲン元素の割合は、ハロゲン元素の原子番号が大きくなっていくにしたがって減少していつている。これはイオン半径が大きくなるにしたがって結晶構造をこわさないようにハロゲン元素の割合を減らしているとして解釈することができる。一方、結晶の属する空間群は3種類の塩すべてについて $I4/m$ であった。結晶構造の図をI元素を含む結晶のものを代表として図2-3に示す。上の図は $a-c$ 平面を b 軸方向から眺めたときの図であり、下の図は $a-b$ 平面を c 軸方向から眺めたときの図である。 C_{60}^- はこの結晶構造において $4/m$ の対称性を持つ位置にある。その様子は下の $a-b$ 平面を見たときの図からよく分かる。ところで、 $4/m$ には4回対称軸が存在するが、 C_{60}^- の属する I_h 点群にはそもそも4回対称軸は存在しない。では、X線回折の実験から得られた結果はどう解釈すればいいのであろうか。X線構造解析にあたっては、結晶中において C_{60}^- には以下に述べるような配向の乱れがあると仮定した。まず、 C_{60}^- の持つ C_2 軸の一つを結晶の c 軸と一致させる。つぎにその C_2 軸を軸として90度回転させることにより重ね合せることのできる二つの配向を考える。この二つの配向を図2-4に模式的に示した。 c 軸方向から $a-b$ 平面を眺めた場合の図であり、 C_{60}^- の構造の一部を抜き出してきて示してある。黒丸は c 軸方向を向いた C_2 軸を表わしている。この2つの配向に C_{60}^- が等しい確率でランダムに分布

しているとしてX線のデータを解析したところ、先に示したようにR値およびR_w値が良好な値を示したので、この仮定が正しいと判断した。(PénicaudらやJansenらも同様の結論を結晶構造に対して得ている[25, 26]。)図2-3のc軸方向からa-b平面を見たときの図をよく見るとC₆₀について二つの配向がちょうど重なったような絵になっていることが見て取れる。

2-3-2. 吸収測定の結果

3種類の塩結晶を分散させたKBr板のそれぞれについて分散型分光器で測定した室温での吸収スペクトルを図2-5に示す。見やすくするために3つのスペクトルは縦軸方向に適当に平行移動してある。塩結晶中のC₆₀の電荷については、ハロゲン元素の割合がBrの結晶やIの結晶については1よりも小さいので[(C₆H₅)₄P]が+1の電荷を持つとすると電荷のバランスをとるためにC₆₀の中に2価のアニオンになっているものがあるのではないかと考えられた。このことを吸収スペクトルから判断するために、電気還元法により生成したC₆₀⁻とC₆₀²⁻の室温における吸収スペクトル(図2-6)との比較を行った。(C₆₀²⁻の吸収スペクトルは、実験の詳細は述べないが我々が測定したものである。もちろん他にも測定例はいくつかあり同様の結果を示している[9, 11]。)塩結晶について得られた9100 cm⁻¹近辺に吸収極大を持つ吸収スペクトルが、C₆₀⁻の吸収スペクトルに対応していることがわかる。10500 cm⁻¹付近にブロードな吸収があるが、これはC₆₀⁻に由来するものであり、C₆₀²⁻に由来するものであるとは考え難い。結果としてC₆₀²⁻に対応するような吸収スペクトルは確認することができなかった。よって、得られた塩結晶中においてC₆₀は電子を一つ受け取りC₆₀⁻になっていると考えられる。では、どのぐらいの割合のC₆₀がC₆₀⁻になっているのかということが問題となるが、それを吸光度から見積もった。電解法で生成したC₆₀⁻の1073 nmでのモル吸光係数の値1.55 × 10⁴ mol⁻¹ cm⁻¹ [発表論文リスト番号4]を用いて結晶中のC₆₀⁻の濃度を概算したところ、結晶中のC₆₀は

ほぼ100パーセント近い割合で C_{60}^- になっていることが確認できた。これは、われわれが観測しているものが、ほんのわずかに不純物的に生成した C_{60}^- を見ているのではないということを保証する。

図2-7~9はフーリエ変換型分光器で測定した吸収スペクトルである。図2-7はKBr中に分散した状態での3種類の結晶それぞれの7Kにおける吸収スペクトルである。見やすいように縦軸方向に適当に平行移動してある。8500 cm^{-1} の部分に吸収があるように見えるが、これは割り算の結果生じた人為的なものであり、試料による吸収ではない。3つのスペクトルがほとんど同じ位置にピークを持つことがわかる。図2-7の下図は上の図を縦軸方向に拡大したものである。この図から10500 cm^{-1} 付近の弱い吸収バンドの形も3つで似通っていることが分かる。3つの結晶の吸収スペクトルのピーク位置のデータを表3に示す。数値的にも3つの吸収スペクトルが似ていることが確認できる。Clを含む結晶のデータ中に横棒の印の入っているところがあるが、これはIやBrを含んだ結晶については確認できるがClを含んだ結晶においてははっきりとしないバンドであることを示す。0-0バンドからの各吸収ピークまでの差を Δ として並記した。 Δ の3つの結晶での平均も示した。他のグループによって行われた振動に関する実験結果と比較する際はこの平均の値を代表として用いる。

Iを含んだ結晶の7Kにおける吸収スペクトルを図2-8に示す。ネオンマトリックス中に生成した C_{60}^- の10Kにおける吸収スペクトル[13]を比較のために同図中に示す。 C_{60}^- の周りの環境の違い(溶媒効果あるいは結晶場効果)のために、0-0バンドの位置がシフトしてはいるが、平行移動することにより、この二つのスペクトルは良い一致を示すことがわかる。気になる相違点は、結晶において見られる64 cm^{-1} のシフトを持つピークである。このピークはネオンマトリックス中の C_{60}^- については、全く見られない。このピークが何に由来するのかについては、考察のところで考えることとする。

図2-9に各結晶の吸収スペクトルの温度変化の様子を示す。縦軸は温度ごとに適当にスケールしてある。どの場合についても温度が上がるにしたがって線幅が広がって

いく様子が分かる。さらに0-0バンドの位置も低エネルギー側へシフトしていくように見える。はっきりとは分からないが、この0-0バンドのシフトの理由はホットバンドのためと思われる。

2-3-3. 蛍光測定の結果

図2-10にフーリエ変換型分光器で測定した、KBr中に分散させた3種類の塩結晶の蛍光スペクトルを示す。KBrあるいはフィンガー型デュワー瓶から来る光を区別するためにKBr板だけを試料部に置いて測定した結果も併せて示した。レーリー光を除去するための干渉フィルターの影響は、ハロゲンランプのスペクトルを測定し、得られたスペクトル強度で蛍光スペクトルのスペクトル強度を割ることにより補正した。測定における分解は 20 cm^{-1} であった。図2-10から3種類の塩結晶の蛍光はほとんど同じであることが分かる。

図2-11にI元素を含んだ塩結晶の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。吸収スペクトルは7Kにおけるものであり、蛍光スペクトルは77Kにおけるものである。蛍光スペクトルは干渉フィルターの影響で、約 8800 cm^{-1} よりも低エネルギー側でしか信頼性がない。縦軸は適当に合わせてある。

蛍光の0-0バンドの位置を確認するために分散型のシステムで測定した蛍光スペクトルを吸収スペクトルと合わせて図2-12に示した。分散型システムでの測定はシグナル強度が非常に小さく、スリットを1mm近く開けて測定を行った。したがって、分解能は非常に悪い。が、0-0バンドが吸収の0-0バンドとほぼ同じ位置に存在することは確認することができた。

蛍光の励起スペクトルの測定を 8440 cm^{-1} の蛍光をモニターして行った。得られたスペクトルを図2-13に示す。強度の補正は実測の値を励起光のパワーで割ることにより行った。励起光のパワーは光スペクトルアナライザーで測定した値を用いた。約 9420 cm^{-1} に存在するスパイクは強度の補正がうまくいかなかったために現われた

ものであり、無視して差し支えない。実線で吸収スペクトルを示した。蛍光の励起スペクトルと良い一致を示していることが読み取れる。このことから、我々が測定することのできた蛍光が C_{60}^- に由来するものであることが確認された。

フーリエ変換型分光器で測定したスペクトルのピーク位置と蛍光の0-0バンドを吸収の0-0バンドと一致するとして計算した振動数を表4に示す。吸収の0-0バンドのエネルギーとしては3種の塩結晶の値の平均値を用いた。

2-3-4. ESR測定の結果

図2-14に示すように室温においては対称的な線形を持った一つのピークが得られた。線幅は約46 Gaussで平均のg因子の値は1.9981であった。電解法により生成した C_{60}^- のESR測定の結果得られたg因子の値1.9982 [発表論文リスト4] や他のグループによる異なる実験方法で生成された C_{60}^- のESR測定の結果得られたg因子の値 [8, 10, 28] と比べることにより、このスペクトルを与えているのは C_{60}^- であると結論した。

290 Kから110 KにかけてのESRの線形の変化を図2-15に示す。温度を下げていくにしたがい、線幅の減少、および、スペクトル全体の高磁場側へのシフト即ちg因子の値の減少が見られる。さらに低温側100 Kから4 KにかけてのESRの線形の変化を図2-16に示す。温度が下がるに従い、さらに線幅が減少している。80 Kにおける線幅は約6 Gaussである。さらに温度を下げると1本であったラインが二つに割れ始める。最終的には4 Kの温度で図2-16に示すような2本の鋭いラインが得られた。

Gotschyらは、X-バンドとQ-バンドのESR測定を行い、その実験結果を比較することにより、このスペクトルの分裂は超微細結合によるものではなくg因子テンソルの異方性によるものであると結論した [27]。この結論は、塩結晶中には、ここに示されたような2本線を生じるような核スピンの配置が有りえないということからも支持

される。彼等の結果に基づいて、我々は、4 Kにおいて得られた二つの鋭いラインは2種類のg因子テンソルによるものであると考えた。この2種類のg因子テンソルの主値と主軸を決定するために、実験方法のところでも述べたように磁場中で結晶を回転させE S Rスペクトルを測定する実験を行った。実際に結晶を回転させて得られたE S Rスペクトルを図2-17に示す。ここに示した角度は、セルを長い棒の長軸周りに回転させたときの角度である。このスペクトルを後述する方法を用いて解析した。その結果、得られた主値と主軸方向の関係を表5に示す。二組のg因子テンソルを区別するのにダッシュの有無を用いた。 $g_a > g_b > g_c$ の順に主値の大きさが並ぶようにa、b、cの名前付けを行った。a a' というのは、a軸とa'軸の間の角度を表わす。他も同様である。まず、主値の大きさに注目する。Brを含む結晶についての2回の実験から得られた主値の間の違いと一つの結晶について得られる二組のg因子テンソルの主値の間の違いと異なるハロゲン元素を含む結晶についての実験から得られた主値の間の違いがほぼ同じぐらいであることから、実験誤差の範囲内で二組のg因子テンソルは主値が同じであり、含まれるハロゲン元素の種類によらないといえることができる。次に主軸の方向について考える。二組のg因子テンソルの主軸の間の角度について見ると、a軸とa'軸の間の角度が、どのハロゲン元素を含む結晶についてもほぼ90度であることを除けば、他の角度については強い相関が見られない。これは、g因子テンソルがa軸（あるいはa'軸）を長軸とし、残りのb軸とc軸（あるいはb'軸とc'軸）が等価な短軸となる回転楕円体（つまり、 $g_b = g_c$ 、 $g_{b'} = g_{c'}$ ）であるとする説明することができる。つまり、b軸とc軸（あるいはb'軸とc'軸）が等価なために、b軸とc軸の作る平面内でどの方向にb軸とc軸をとるかということに（b軸とc軸が90度をなすということを除き）任意性が残るのである。実験では、さまざまな実験誤差要因により完全にb軸とc軸が等価な回転楕円体を再現できず、そのため g_b と g_c に差ができてしまい、ある方向に軸方向が定まってしまう。しかしながら、もとはといえばどの方向にあってもいいものであるために、実験誤差が異なるような場合、たとえばBrを含む結晶についての2回の測定から得られる主軸方向の関係においてa軸とa'軸の関係以外

には相関がない。

まとめると、

- (1) 約 4 Kにおいて得られる二つのピークは異なる二つの g 因子テンソルから生じていることがわかった。
- (2) この二つの g 因子テンソルは、どちらも一つの長軸と二つの等価な短軸を持つ回転楕円体であることがわかった。
- (3) 二つの g 因子テンソルの長軸はお互いに直交していることもわかった。
- (4) 異なるハロゲン元素を含む結晶間において g 因子テンソルの主値、および、主軸方向の相互関係について大きな違いは見られなかった。
- (5) 得られた主値の値は、長軸方向が 1.9995 ± 0.0003 であり、短軸方向が 1.9968 ± 0.0003 であった。この値は Pénicaud らの得た値（長軸方向 1.9998 ；短軸方向 1.9970 [29]）と良く一致している。

2-3-5. g 因子テンソルの解析方法

2-3-5-1. 二つのピークの分離方法

それぞれのピークがローレンツ型の吸収であるとしてカーブフィットを行った。ローレンツ型の吸収線形は次の式によって与えられる。

$$g(\omega) = \frac{4\Delta\omega g'(\omega_-)}{3} \left\{ 1 + \frac{4}{3(\Delta\omega)^2} (\omega - \omega_0)^2 \right\}^{-1}$$

実際の ESR スペクトルは、吸収の 1 次微分形で得られるので次の関数で表わされる。

$$g'(\omega) = -\frac{32g'(\omega_-)}{9\Delta\omega} (\omega - \omega_0) \left\{ 1 + \frac{4}{3(\Delta\omega)^2} (\omega - \omega_0)^2 \right\}^{-2}$$

上に示した 2 式の中に出てくるパラメータは、実際の ESR スペクトルから読み取ることのできる値をカーブフィッティングの初期推定値として使えるように選んである。具

体的には図2-18に示したとおりである。

この関数を二つ使い、さらにベースラインの値もフィッティングパラメータとして、次の関数によって実際のESRスペクトル中の2つのピークをフィッティングした。

$$g'(\omega) = -\frac{32g'(\omega_{a-})}{9\Delta\omega_a}(\omega - \omega_{a0}) \left\{ 1 + \frac{4}{3(\Delta\omega_a)^2}(\omega - \omega_{a0})^2 \right\}^{-2}$$

$$-\frac{32g'(\omega_{b-})}{9\Delta\omega_b}(\omega - \omega_{b0}) \left\{ 1 + \frac{4}{3(\Delta\omega_b)^2}(\omega - \omega_{b0})^2 \right\}^{-2} + g'_{\text{base}}$$

実際にフィッティングを行った例を図2-19に示す。このフィッティングで得られた各ピークの ω_0 から、 g 因子の値を計算した。以上、磁場に対してある方向に結晶を固定したときに得られるESRスペクトルから、2つの異なる g 因子テンソルに由来するピークの g 因子の値を分離する方法について述べた。

2-3-5-2. g 因子テンソルの主値および主軸方向の決定方法

C_{60}^- は2重項であり、また、 ^{13}C による超微細構造が今の分解能では見えていないので実験結果を解析するためのスピンハミルトニアンは g 因子だけを考慮すれば足りる。よってスピンハミルトニアンは次の形に書ける。

$$\hat{H} = \beta^t \mathbf{H} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

ここで、 \mathbf{H} は磁場ベクトルを、 $\tilde{\mathbf{g}}$ は g 因子テンソルを、 $\hat{\mathbf{S}}$ はスピン演算子を表わす。

磁場方向の単位ベクトルを \mathbf{Z} 、 $|\mathbf{H}| = H$ とすると、

$$\hat{H} = \beta H^t \mathbf{Z} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

$\mathbf{g}_z = \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{Z}$ とすると、

$$\hat{H} = \beta H^t \mathbf{g}_z \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

\mathbf{g}_z 方向の単位ベクトルを \mathbf{u} 、 $|\mathbf{g}_z| = g_z$ とすると、

$$\hat{H} = g_z \beta H^t \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{S}} = g_z \beta H \hat{S}_u$$

スピンの量子化される方向は、 \mathbf{u} ベクトルの方向ということになる。 $S = 1/2$ の系を扱っているので、 \hat{S}_u の固有値は $\pm 1/2$ となる。よって、共鳴の式は次式で与えられる。

$$\Delta E = h\nu = g_z \beta H$$

$$\therefore g_z = \frac{h\nu}{\beta H}$$

この g_z は結晶に対して磁場が \mathbf{Z} 方向を向いているときに実験から得られる g 因子の値ということになる。 g_z はベクトル量 \mathbf{g}_z の大きさをとったものである。大きさをとるという操作を回避するために次のような式変形を行う。

$$g_z^2 = |\tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{Z}|^2 = {}^t(\tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{Z}) \cdot (\tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{Z}) = {}^t\mathbf{Z} \cdot {}^t\tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{Z}$$

ここで、 ${}^t\tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{g}} = \tilde{\mathbf{G}}$ を定義すると

$$g_z^2 = {}^t\mathbf{Z} \cdot \tilde{\mathbf{G}} \cdot \mathbf{Z} = G_{zz}$$

この値も実験値から求められる。ここで現われる $\tilde{\mathbf{G}}$ テンソルおよび磁場方向の単位ベクトル \mathbf{Z} を、棒状のセルにはめ込む小さな方のセルに固定した座標系（すなわち、結晶に固定した座標系）で表現する。セル固定座標系 $x y z$ での $\tilde{\mathbf{G}}$ テンソルを次のように表わす。

$$\tilde{\mathbf{G}} = \begin{pmatrix} G_{xx} & G_{xy} & G_{xz} \\ G_{yx} & G_{yy} & G_{yz} \\ G_{zx} & G_{zy} & G_{zz} \end{pmatrix}$$

ベクトル \mathbf{Z} は、外部から制御される角度を用いてセル固定座標系で表現できる。これを示すために、まず実験装置の配置図を図2-20に示す。説明の簡略化のために棒状のセルの方をセルA、これにはめ込む小さなセルの方をセルBと呼ぶことにする。セル固定座標系（セルBに固定した座標系）の z 軸と \mathbf{Z} ベクトルの作る平面に対してセルAの回転軸は垂直になる。したがって、角度 θ はセルAの回転角度と一致する。このとき、角度 θ の原点はセル固定座標系の z 軸とベクトル \mathbf{Z} が一致する所にとる。 \mathbf{Z} は、 \mathbf{Z} をセル固定座標系の $x y$ 平面に射影した成分である。角度 φ はセルBの回転角度と一致する。

角度 φ の原点はセル固定座標系の x 軸がセル A の回転軸に垂直な平面上にきた所にとる。

以上のように角度を定義すれば、磁場の方向を表わす単位ベクトル \mathbf{Z} は、セル固定座標系で次のように表現される。

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

この時、

$$g_z^2 = G_{zz} = (\sin \theta \cos \varphi \quad \sin \theta \sin \varphi \quad \cos \theta) \begin{pmatrix} G_{xx} & G_{xy} & G_{xz} \\ G_{yx} & G_{yy} & G_{yz} \\ G_{zx} & G_{zy} & G_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

$$= G_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + G_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + G_{zz} \cos^2 \theta$$

$$+ 2G_{xy} \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi + 2G_{yz} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi + 2G_{zx} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \cdots (1)$$

上式によって、実際の実験で得られた g 因子の値が結晶の磁場に対する角度と関係づけられたことになる。

実際の ESR 測定からは、結晶の磁場に対する各角度方向に対して、先に述べたカーブフィットにより二つのピークに対応した g 因子の値が得られる。つまり、 θ と φ の二つの角度をパラメーターに持つ g 因子の値の組が二組得られることになる。それを、つぎのように表わそう。

$$g_{z1}(\theta, \varphi) = g_1(\theta, \varphi)$$

$$g_{z2}(\theta, \varphi) = g_2(\theta, \varphi)$$

この二つから、 $G_1(\theta, \varphi) = G_{1zz}(\theta, \varphi) = \{g_1(\theta, \varphi)\}^2$ と $G_2(\theta, \varphi) = G_{2zz}(\theta, \varphi) = \{g_2(\theta, \varphi)\}^2$ を計算する。得られた $G_1(\theta, \varphi)$ と $G_2(\theta, \varphi)$ に対して、(1) 式を適用し、 \bar{G} テンソルの各成分を求める。実際には \bar{G} テンソルの各成分をパラメータとし、得られたデータ全部を対象にして最小二乗法によりフィッティングを行うことによって \bar{G} テンソルの各成分を求める。得られた \bar{G} テンソルの対角化を行って \bar{G} テンソルの主値と主軸を求める。 \bar{G} テンソルの主値の正の平方根をとることにより g 因子テンソルの主値を求めることができる。また、

\tilde{G} テンソルの主軸方向と g 因子テンソルの主軸方向は一致する。

以上の方法により、 g 因子テンソルの主値と主軸方向を二つのピークのそれぞれに対して決定することができた。

2-4. 考察

E S R測定の結果得られた二つの g 因子テンソルの由来について、X線構造解析の結果を踏まえつつ議論する。X線構造解析の結果、塩結晶中において C_{60}^- には二つの配向があることが明らかにされた。二つの配向は、 C_{60}^- の一つの C_2 軸が結晶の c 軸に平行であり、かつ、その C_2 軸を軸として 90° 度回転することによりお互いに重ね合わせることができるものであった(図2-4参照)。一方、二つの g 因子テンソルは、主値が同じであり、また、長軸同士が直交する回転楕円体であった。

X線構造解析とE S R測定の結果を矛盾なく説明するためには、二つの g 因子テンソルが二つの配向のそれぞれに対応していると考えればよいように思える。しかしながら、このモデルではE S Rスペクトルの温度変化を説明することができない。そのことを以下に示していく。図2-16を見ると分かるように、極低温では二つに分裂していたE S Rスペクトルが約 80 K で一つに融合している。この融合が、二つのピークがその中心を変化させずに各々の線幅を増加させた結果によるものなのか、それとも、二つのピークを与えていた g 因子テンソルの間の交換による平均化によって二つのピークの中心が徐々に近づいていった結果なのか、図2-16からは判断できない。結局、我々のXバンドの測定ではこれを明らかにすることができなかつたので、Gotschらの実験結果を利用する。図2-21にGotschらの行ったQバンド測定の結果得られた二つのピークから読み取れる g 因子の値の温度変化を示す[27]。約 100 K で平均化が始まっていることが分かる。つまり、温度が上がるにつれ、何らかのメカニズムによって二つの g 因子テンソルの交換が起こってスペクトルが平均化されていっていることになる。二つの g 因子テンソルが二つの配向のそれぞれに対応しているとするモデルでは、この平均化は C_{60}^- 全体が結晶中において回転することにより二つの配向の間を行ったり来たりすることで生じるということになる。 g 因子の値から見積もって、二つのピークの平均化を起こすための回転の周波数は 10 MHz のオーダーであることが要求される。実際の C_{60}^- の回転周波数をGotschらの ^{13}C -NMRの測定結果[30]から評価する。

それによると約100 Kにおける回転の周波数は100 kHzのオーダーであり、二つのピークの平均化を起こすにはあまりにも遅い。したがって、二つのg因子テンソルが、二つの配向にそれぞれ対応しているというモデルは誤りであると結論される。

代わりに考えられるのは、一つの配向をとっている C_{60}^- について二つの歪み構造があり、そのそれぞれにg因子テンソルが対応しているというモデルである。このモデルにおけるESRスペクトルの平均化のメカニズムは、一つの配向について存在する二つの歪み構造間のジャンピングである。この過程は、 C_{60}^- 全体の回転をとまわず振動的に起こるので、二つのピークを平均化するに足る速さを持ち得ると考えられる。この論法は、電気還元法により生成した C_{60}^- のESRスペクトルの温度変化を説明するのに用いた論法 [発表論文リスト番号4] と同じである。

では、ここでいう歪み構造とはいったいどういう構造であり、その構造とg因子テンソルの間の関係はどうなっているのだろうか。まず、二つの歪み構造の備えるべき要件というものを考えてみよう。二つのg因子テンソルが、同じ主値を持ち、また、その長軸が直交していることから、それに対応すべき二つの歪み構造はc軸方向の C_2 軸について90度回転することによりお互いに重ね合わすことができるようなものでなければならないと考えられる。そのような歪み構造としては、a-b平面内に存在する2本の直交している C_2 軸方向にそれぞれ歪んだような構造（例えば、 C_2 軸方向に引き伸ばした、あるいは、縮めたような構造）が挙げられる。 C_2 軸方向でない方向に歪んだ構造は、結晶の属する空間群 $I4/m$ の対称性から、等価な構造が二つよりも多くなってしまふので除外される。 C_{60}^- の一つの配向について上に述べたような二つの歪み構造が存在するとしたら、当然もう一つの配向についても同様な二つの歪み構造が存在する。よって全部で四つの歪み構造が存在することになるが、二つの配向は元々結晶のc軸方向を向いた C_2 軸について90度回転させることにより重ね合わせることもできたので、今考えている全部で四つの歪み構造は二組に分けることができる。これを図2-22に模式的に表現する。図2-22はc軸方向からa-b平面を見たときのものである。黒丸がc軸方向を向いた C_2 軸を表わしている。配向を示すのに C_{60} の骨格の一部を抜き

出してきて表現した。左上と左下が同じ配向のものであり、右上と右下がその配向と90度の回転で重なるもう一つの配向である。歪み構造を表現するのに楕円を利用した。左上と左下が一つの配向において直交する $a-b$ 平面内の C_2 軸方向に歪んだ構造を表わす。右上と右下はもう一つの配向について同様の歪み構造を表わす。図から分かるように結晶全体として見たときに歪み構造としては左上と右下から成る組と左下と右上から成る組の二組に分かれる。この二組の歪み構造に付随した g 因子テンソルが ESR スペクトルにおいて二つのピークとして捉えられていると考えられる。スペクトルの平均化は一つの配向にある C_{60}^- に関して生じる。つまり、図 2-22 の左側の二つの構造の間、あるいは、右側の二つの構造の間でジャンピングが起こり平均化が起こるといふわけである。

以上の議論で大まかなところは正しいのであるが、実は細かく見ていくと問題があることが分かる。図 2-22 に示したように歪み構造で長く伸びたほうに Z 軸をとったとする。左上の構造で X 軸・ Y 軸を図のようにとったとすると、左下の構造では X 軸が紙面手前を向く。つまり、左上と左下の歪み構造は90度回転することによって完全には一致しない事になるのである。したがって、厳密には四つの歪み構造は四つとも異なるものになってしまう。左上と右上の構造が向きが90度異なるだけで完全に同じであり、また、同様に左下と右下の構造が向きが90度異なるだけで完全に同じとなる。問題は実験の精度との兼ね合いになる。左上と右下、あるいは、左下と右上の構造に対応する g 因子テンソルが、実験精度において区別がつくのかどうかということになる。実験結果から言えば、ESR スペクトルには二つのピークしか観測することができなかったのも、この二つは区別がつかないということになる。より高精度（すなわちマイクロ波の周波数のより大きな ESR 測定）の実験を行うことができれば、もしかすると、いままで一つに見えていたピークが二つに見えるようになり、四つの g 因子テンソルを分離して決定することができるようになるかもしれない。

これまでは、歪み構造が実際にどのようなものであるかについてはっきりと示してこなかった。今度は、 g 因子テンソルの主値を手がかりとして C_{60}^- の構造についてどの

ようなことが言えるかを考えていく。さて、まず第1に構造を歪ませる原因として結晶場を考えてみよう。X線構造解析の結果、単結晶中で C_{60}^- は、 $4/m$ の対称性を持つ位置にいたことが分かった。 C_{60} の持つ対称性 I_h と合わせて考えると C_{60}^- の結晶場は C_{2h} 群に属する。この場合、 C_{2h} 群を構成する C_2 軸は結晶の c 軸方向を向いており、また、鏡面は $a-b$ 平面となる。もしも、この結晶場が非常に強くて C_{60}^- の歪み構造を決定しているとする、対称性から考えて結晶の c 軸方向を長軸が向き $a-b$ 平面内に短軸が二つとも存在するような g 因子テンソルが一つ存在するだけになってしまい、 g 因子テンソルが二つ存在することを説明できなくなる。したがって、結晶場は第1番目に考慮する必要はなさそうである。では、ヤーン・テラー効果はどうであろうか。次は、ヤーン・テラー歪みについて考えていこう。 C_{60}^- が歪む可能性のある構造としては、 D_{5d} 、 D_{3d} 、 D_{2h} 、 S_6 、 C_{2h} 、 C_i の六つが挙げられる。(付録1を参照。)

この六つの中でいったいどの構造に歪んでいるのかを g 因子テンソルの主値についての考察から導き出す。 g 因子テンソルの主値は長軸方向が1.9995であり、短軸方向が1.9968であった。これらは、自由電子スピンの g 因子の値2.0023よりも小さい値である。詳細は付録3にゆずるが、 g 因子テンソルの主値が全部自由電子スピンの g 因子の値と異なる値をとりうるかどうかについては、対称性の議論だけから判定することができる。ヤーン・テラー効果による歪み構造六つについて調べた結果、 C_{2h} 構造で電子基底状態が B_u 表現に属する場合か、または、 C_i 構造の場合の二通りの場合についてのみ、 g 因子テンソルの主値が全部自由電子スピンの g 因子の値と異なる値をとる可能性があることが分かった。しかしながら、付録2に示したように、等価な構造が C_{2h} 構造には30個、 C_i 構造には60個存在する。よって、 C_{2h} 構造あるいは C_i 構造のどちらをとるにしてもヤーン・テラー効果だけでは、 g 因子テンソルが2個(それより多くもなく、また、少なくもない。)存在することを説明することができない。等価な構造の中から2個だけが選ばれるためには、やはり、結晶場が作用していることが必要になってくる。また、 C_{2h} 構造、あるいは、 C_i 構造をとれば g 因子テンソルの主値が自由電子スピンの g 因子の値と異なる値をとり得ることが示せたわけであるが、

これらの構造よりも高い対称性を持った構造において対称性から0であった行列要素がこれらの構造に対称性が低下することによって急に大きな値を持つということは考え難い。にもかかわらず、g因子テンソルの主値の値が2を切るような値を持ち得ているのは、スピン軌道相互作用の影響があるものと考えられる。このように、この結晶中におけるg因子テンソルを考えるにあたっては、ヤーン・テラー効果とスピン軌道相互作用と結晶場の三つの効果を取り入れることが必要であり、定量的な議論をすることは非常に難しい。

つぎに、振動構造から見たときの C_{60}^- の構造について議論する。表6に塩結晶の吸収スペクトルから求めた振動エネルギーの平均値と蛍光スペクトルから求めた振動エネルギーの平均値を示した。また、各種の実験や計算で得られた振動数も併せて示している。ネオンおよびアルゴン中において生成した C_{60}^- の振動数は吸収スペクトルから見積もられたものである[12, 13]。TDAEと C_{60} の錯体中の C_{60}^- の振動数はNd:YAGの基本波(1064 nm)を励起光として用いたラマン測定の結果得られたものである[31]。さらに比較のために中性の C_{60} の薄膜のラマン測定の結果得られた振動数も示した[32]。振動の対称性の帰属も併せて示した。さらに中性の C_{60} に対する基準振動解析の計算結果も示す[33]。括弧中に示したのはこの計算においてなされた対称性の帰属である。蛍光スペクトルから求めた振動数は、蛍光スペクトルの0-0バンドの位置が精度良く求められていないため、大体の目安にしかない。電子基底状態での振動数を比較する意味で、蛍光スペクトルの結果とTDAE錯体のラマンと C_{60} の薄膜のラマンの結果を比較すると、いくつか対応する振動が存在しない場合もあるものの良く一致しているといえる。吸収スペクトルから求められた振動数は、他のマトリックス中に生成した C_{60}^- の吸収スペクトルから求められた振動数と良い一致を示している。では、これらのことから、 C_{60}^- の歪み構造について何が言えるのだろうか。一般に吸収スペクトルにおいては全対称表現に属する振動のプロGRESSIONが強く観測される。 C_{60}^- が歪む可能性のある各構造について全対称表現に属する振動の数は表7のようになる。よって、何本の全対称モードが存在するかを調べることによ

り、歪み構造の対称性について情報が得られると考えられる。が、話はそう簡単ではない。たとえ群論から遷移が許容になったとしても、その強度が大きくなるかどうかは全くわからない。したがって、吸収の振動モードの数を数えることにより予想される構造は、少なくともこの構造よりは対称性の高い構造ではないという一つの上限を与えるものとなる。我々が扱っている結晶中の C_{60}^- に関して言うと、ほぼ10本の振動モードが数えられるということで、歪み構造の対称性は少なくとも D_{5d} と同等、あるいは、それよりも低い対称に歪んでいると考えられる。ESRスペクトルのg因子テンソルの解析の結果と、これは矛盾しない。今の場合、ESRスペクトルの結果のほうが歪み構造についてより詳しい情報を与えていると考えられる。

最後に吸収スペクトルに見られた約 60 cm^{-1} の0-0バンドの分裂について考える。この分裂の原因について、まず、第1に考えられるのは、結晶中の C_{60}^- について、エネルギーの異なるサイトが二つ存在するのではないかとということである。この考え方でいくと振動のプログレッションが、2系列存在してもいいように思える。実際、得られた吸収スペクトルで2系列を考えてもよさそうであるが、はっきりした系列を見つけるためには、より低温の測定を行い、狭い線幅の吸収スペクトルを得ることが必要であると思う。もしも、分裂がサイトの違いに由来するとするならば、そのサイトとX線構造解析の結果分かった結晶中での C_{60}^- の二つの配向との関係はどうなっているのかということが問題になる。さらにそれは、g因子テンソルとの関係にもつながっていくことになる。現段階ではこの問いに答えられるだけのデータはない。もう一つの可能性としてスピン軌道相互作用の影響が考えられる。この場合も、ESR測定の結果との整合性をどうつけるかという問題がある。この吸収スペクトルの0-0バンドの分裂の帰属は今後の課題の一つである。

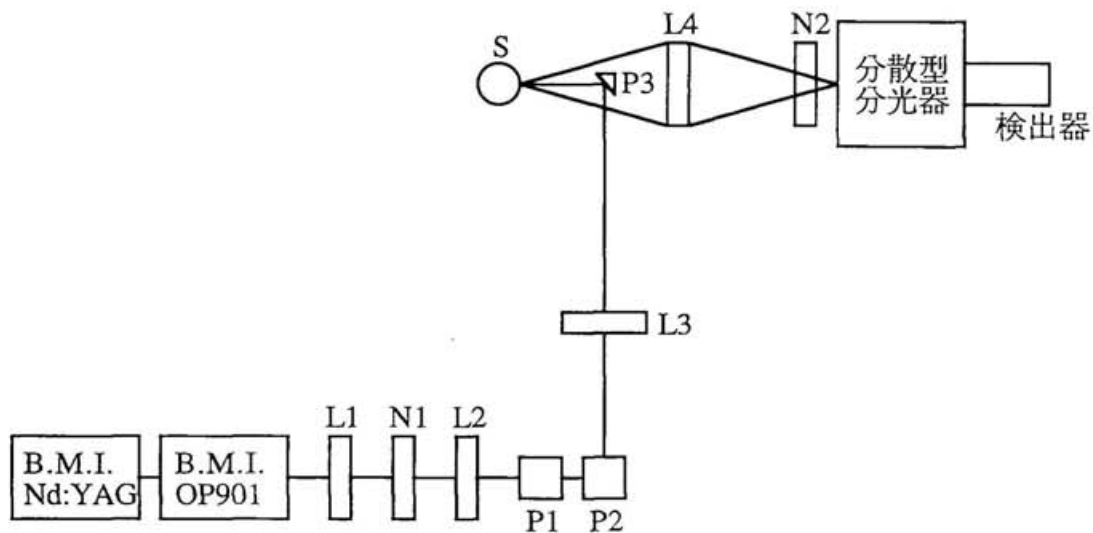
2-5. まとめ

定電流電解法で C_{60}^- を含んだ塩の単結晶 $[(C_6H_5)_4P]_2 [C_{60}] [X]_x$ ($X=Cl, Br, I$) を作成した。吸収スペクトルの測定結果から、結晶中において C_{60} は、ほとんど C_{60}^- になっていることが確認された。X線構造解析の結果、結晶構造は3種類の結晶のどれもほぼおなじであり、属する空間群は $I4/m$ であった。 C_{60}^- は、 $4/m$ の対称性を持つ場所に位置しており、結晶中において C_{60}^- には二つの配向があることが分かった。二つの配向は C_{60} の持つ C_2 軸の一つを結晶の c 軸と一致させ、次にその C_2 軸を軸として90度回転させることにより重ね合わせることでできるものであった。一方、ESR測定の結果、極低温では二つのピークがあって、それぞれが異なる g 因子テンソルに由来していることが分かった。それぞれの g 因子テンソルの主値と主軸方向を決定するために、磁場に対して結晶の角度を変化させてESR測定を行った。その結果、二つの g 因子テンソルは、1本の長軸と2本の同じ大きさの短軸を持つ回転楕円体で主値が同じであり、主軸のうち長軸同士が直交するようなものであることが分かった。この二つの g 因子テンソルと C_{60}^- の結晶中での二つの配向との関係を考察した結果、一つの配向について二つ存在する歪み構造に g 因子テンソルがそれぞれ対応しており、温度が上がるに従い、この二つの歪み構造の間にジャンピングが起こり、そのために二つの g 因子テンソルの交換が生じた結果ESRスペクトルの平均化が起こると考えられた。 g 因子テンソルの主値についての定性的な考察の結果、この結晶中において、 C_{60}^- は C_{2h} 構造あるいは C_i 構造に歪んでいるであろうことが示された。吸収スペクトルと蛍光スペクトルの振動構造解析からは、 C_{60}^- が、 D_{5d} 構造か、あるいは、それよりも対称性の低い構造に歪んでいるであろうことが示された。この結果は、ESR測定の結果と矛盾しないものである。

以上が、 C_{60}^- を含む単結晶について行った分光測定の結果分かったことである。 C_{60}^- のヤーン・テラー効果を解明するために、結晶場を規定した実験を行うことができたわけだが、結局、 C_{60}^- においては、ヤーン・テラー効果とスピン軌道相互作用と

(凝縮相中であれば) 結晶場を考慮することが大事であり、それを定量的に行うのは大変難しいということを再確認することになった。今後の研究の方向としては、一つは今回用いた結晶中においては C_{60}^- には二つの配向があって、問題を複雑にしてしまった点があったので、この様な配向の”乱れ”のないような単結晶を用いて同様の実験を行ってみることが挙げられる。もう一つは、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルのより高い分解能の測定を行うことである。それによって、 C_{60}^- の構造についてより詳しいことが言えるようになるのではないだろうか。

図 2 - 1 . 蛍光測定装置模式図 (分散型)



- | | | | |
|------------|------------|-----|---|
| L 1 : 凸レンズ | ビーム径しぼり | S | : 試料 |
| L 2 : 凹レンズ | ビーム径しぼり | N 1 | : 励起光中の1064nm成分をカットする
為のスーパーノッチフィルター |
| L 3 : 凸レンズ | 励起光集光 | N 2 | : 蛍光中の1064nm成分をカットする
為のスーパーノッチフィルター |
| L 4 : 凸レンズ | 蛍光集光 | | |
| P 1 : プリズム | ビームの高さ合わせ用 | | |
| P 2 : プリズム | ビームの高さ合わせ用 | | |
| P 3 : プリズム | 試料照射用 | | |

図 2 - 2 . 角度変化 E S R スペクトル測定用セル

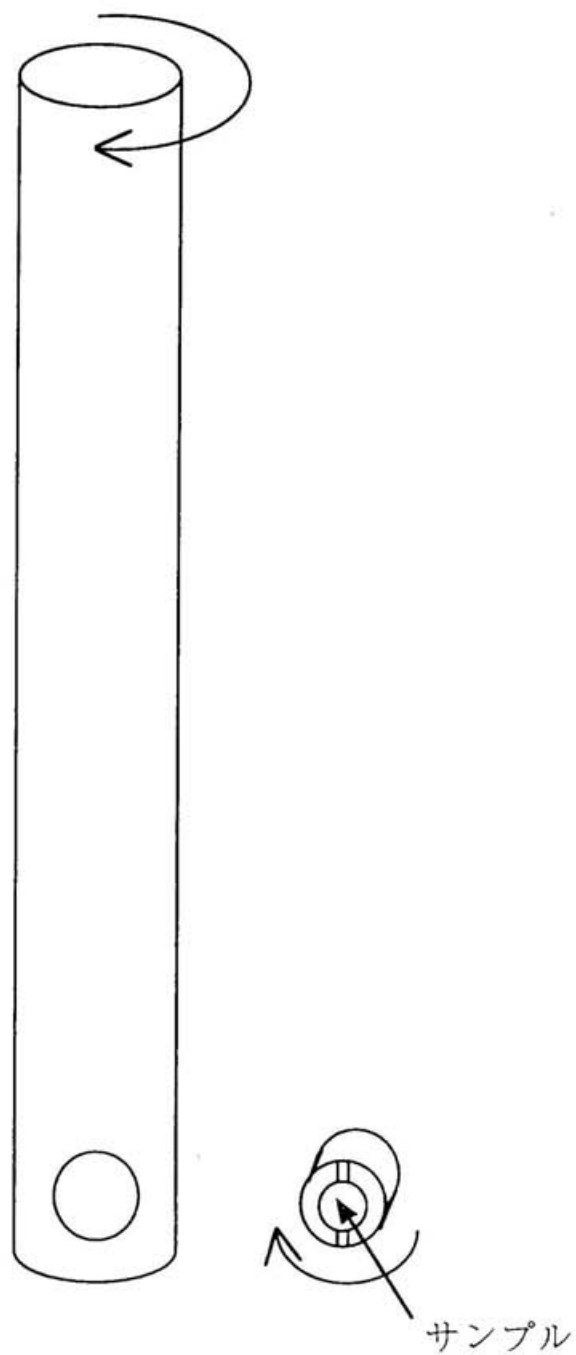
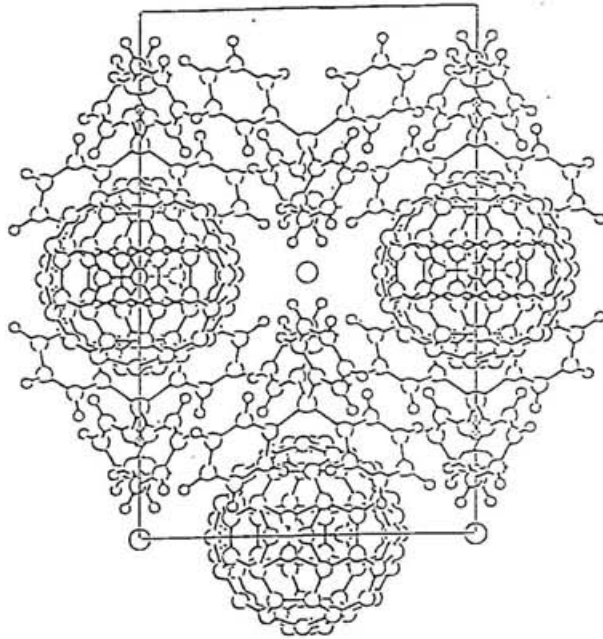


図 2 - 3 . 結晶構造

a - c 平面を b 軸方向から眺めたときの図



a - b 平面を c 軸方向から眺めたときの図

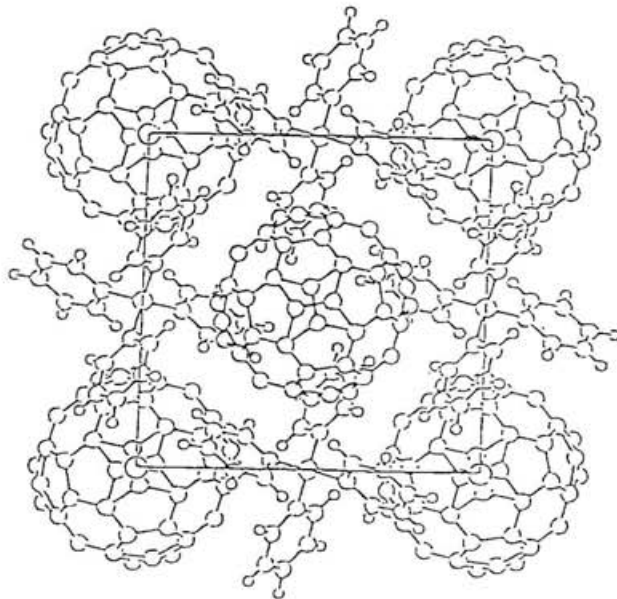


図 2 - 4 . 結晶中の C_{60}^- の二つの配向の模式図

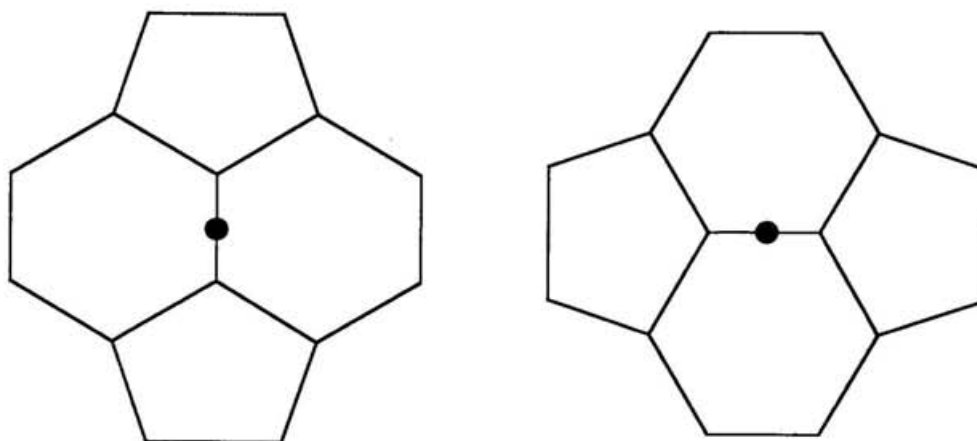


図 2 - 5 . $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][X]_x$ ($X=Cl, Br, I$) の室温における
吸収スペクトル

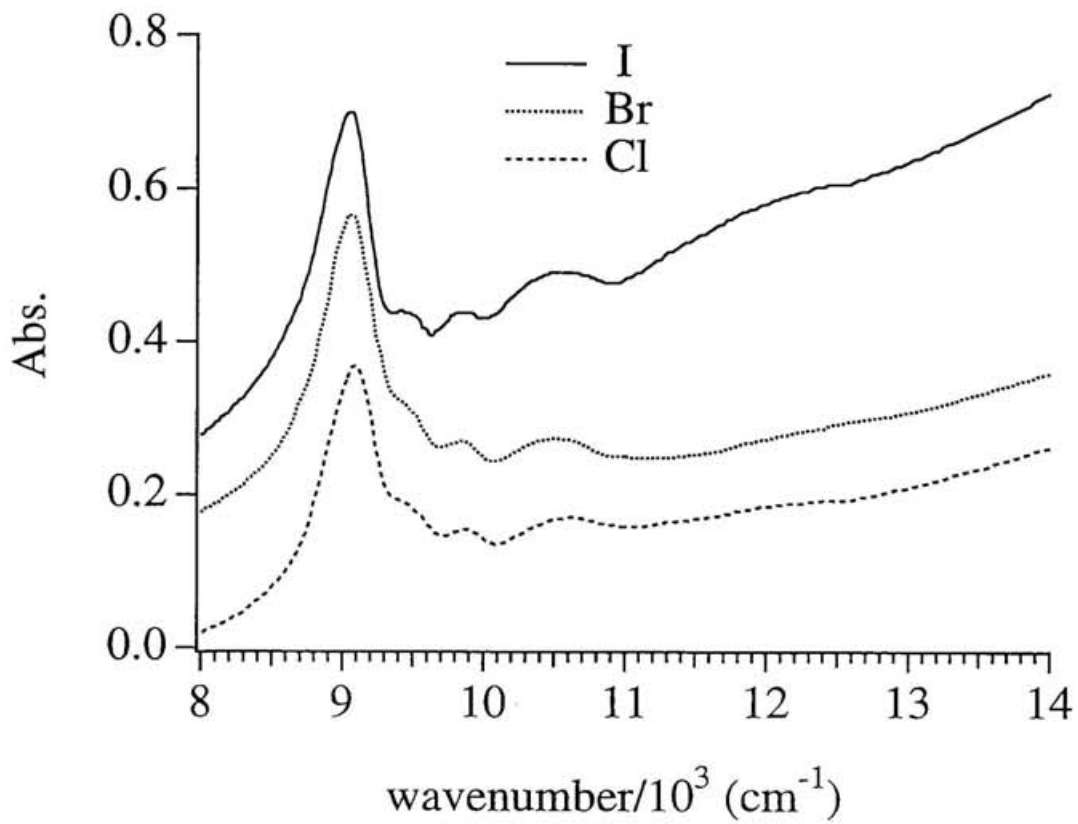


図2-6. 電気還元法で生成した C_{60}^- と C_{60}^{2-} の溶液中における吸収スペクトル

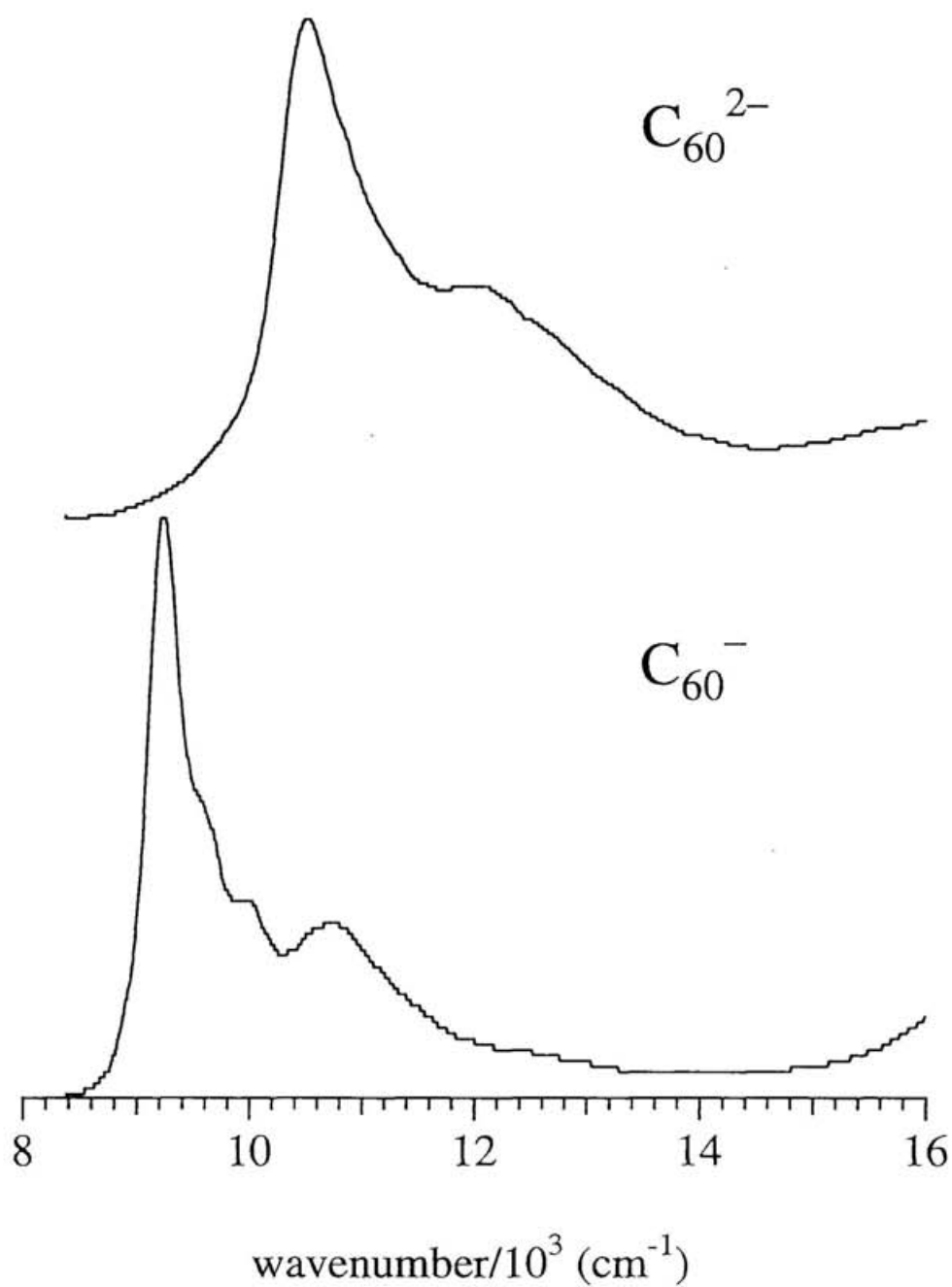


図 2 - 7. $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][X]_x$ ($X=Cl, Br, I$) の 7 K における
吸収スペクトル

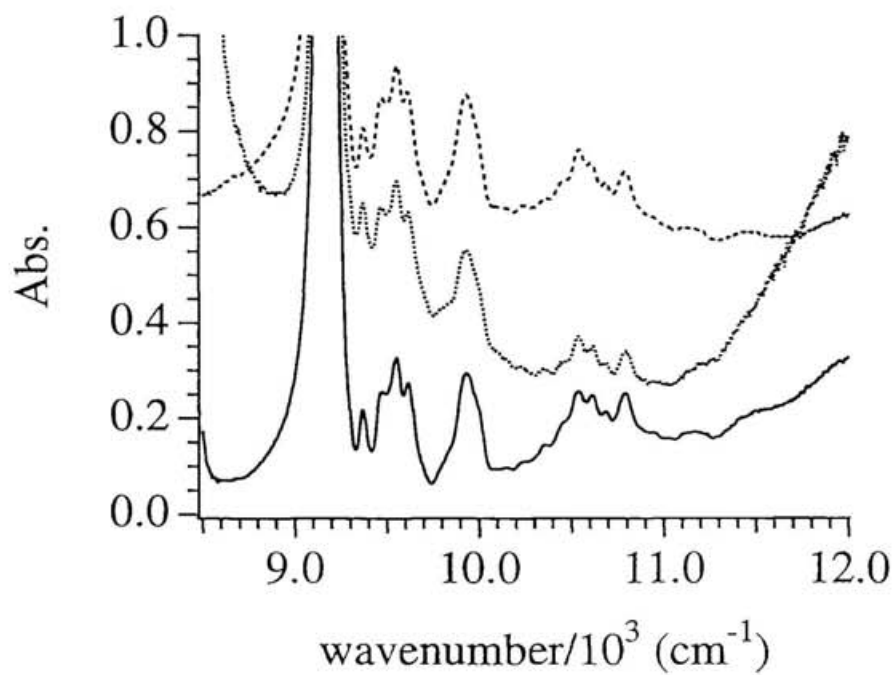
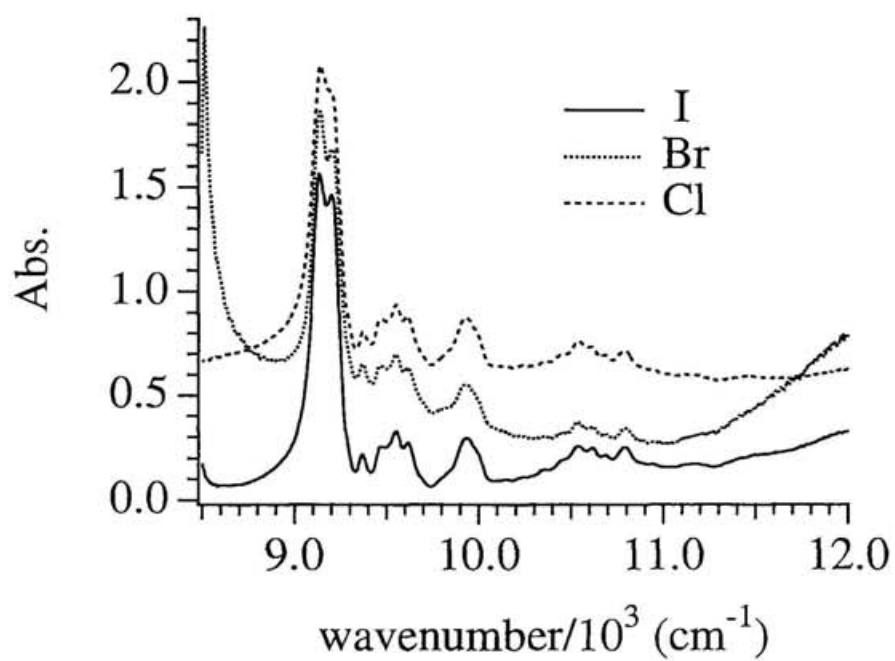


図 2-8. $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][I]_x$ の吸収スペクトルと
ネオンマトリックス中に生成した C_{60}^-
の吸収スペクトル

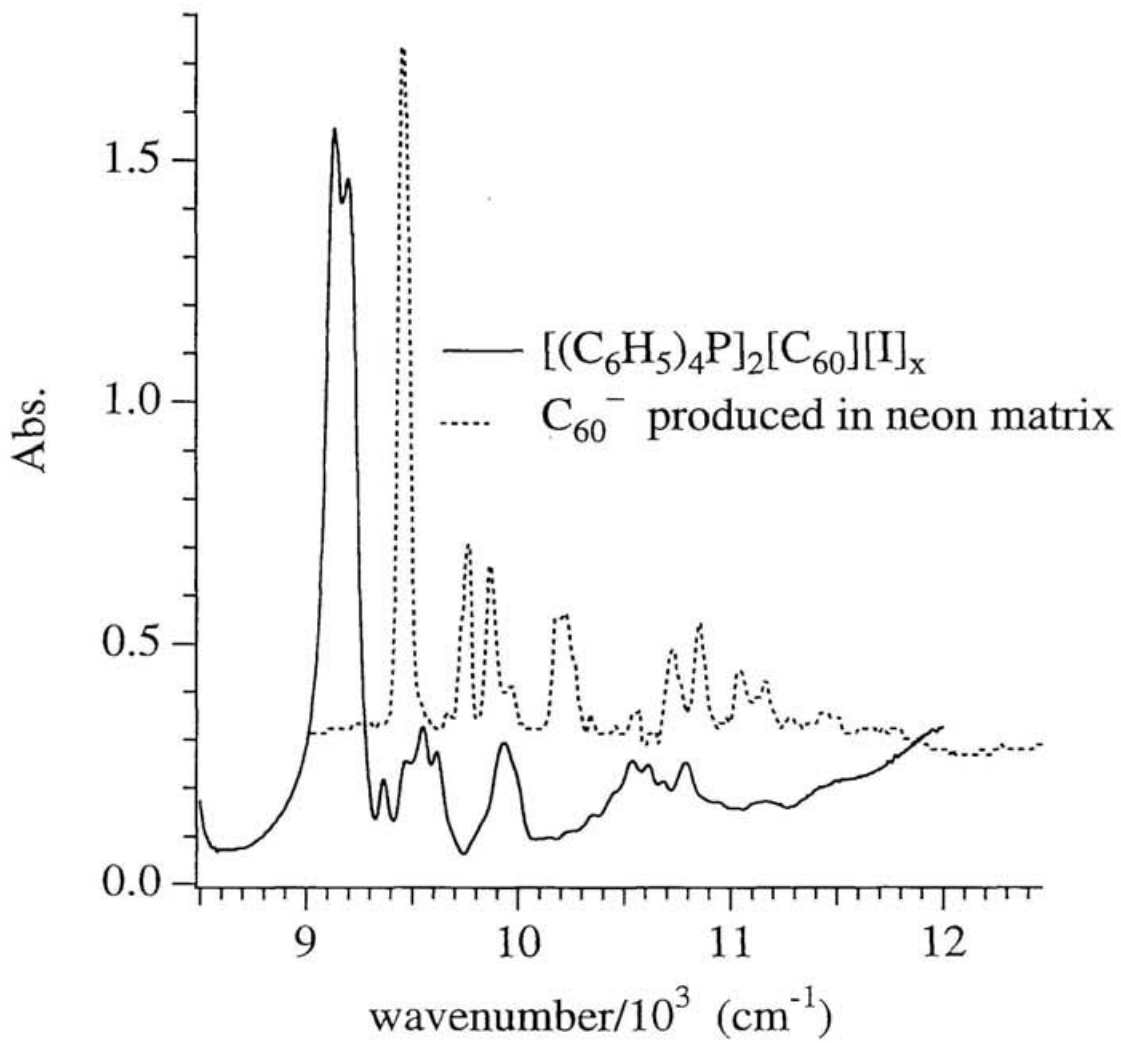


図 2-9. 吸収スペクトルの温度変化

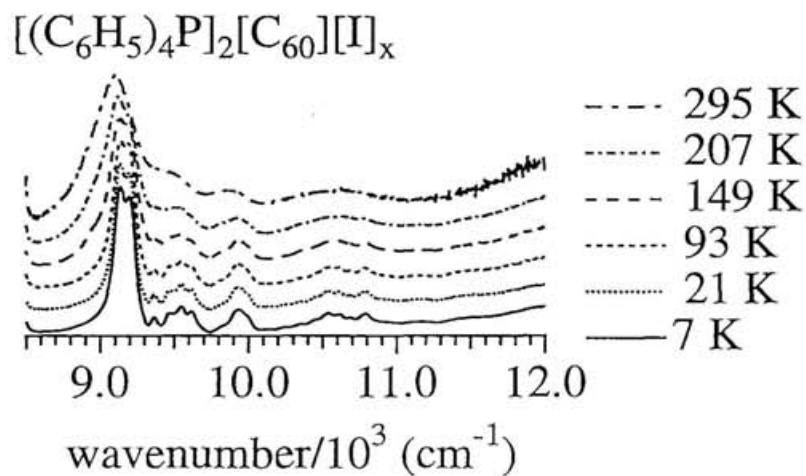
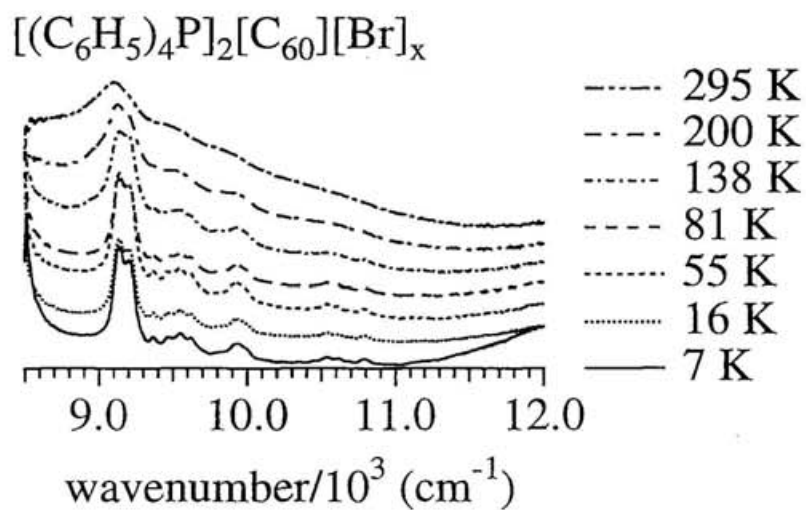
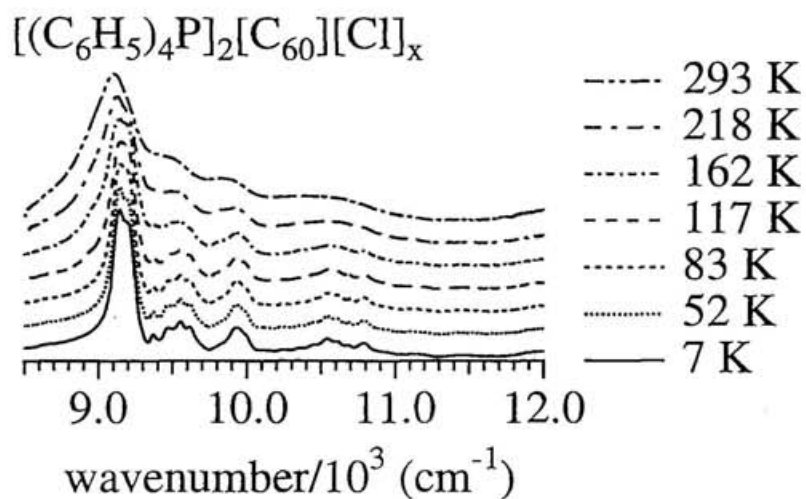


図 2 - 1 0 . $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][X]_x$ ($X=Cl, Br, I$) の 7 7 K に
おける蛍光スペクトル、および、KBrのみの
場合の光散乱スペクトル

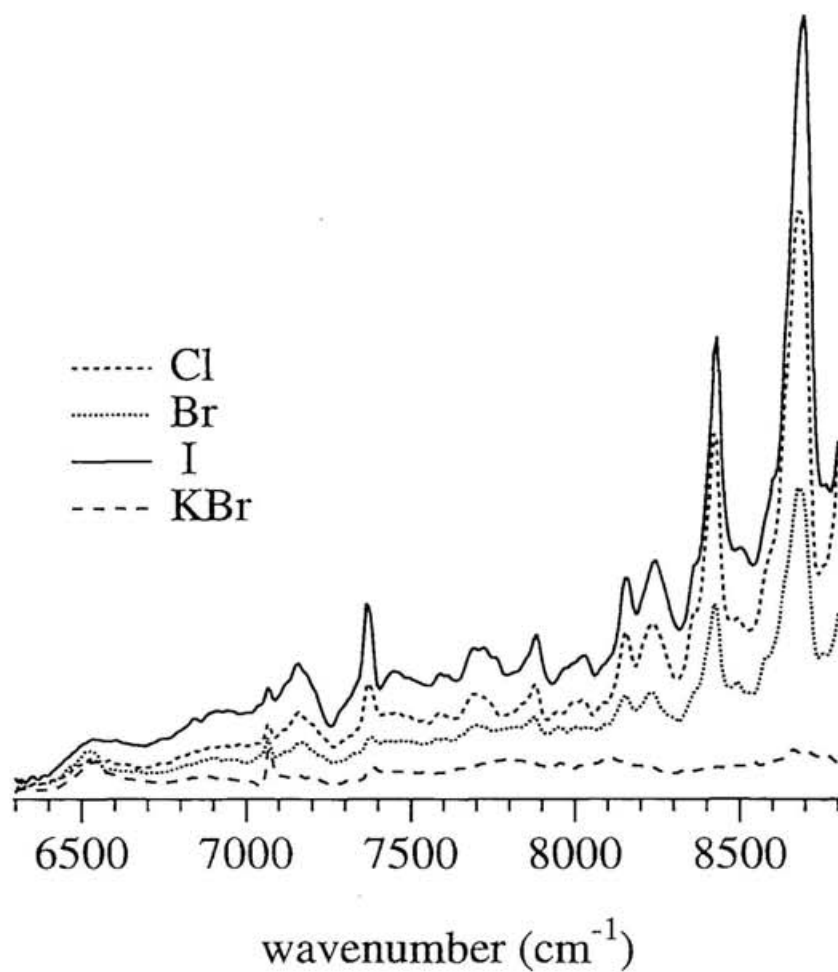


図 2 - 1 1 . $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][I]_x$ の吸収スペクトル (7 K)
と蛍光スペクトル (77 K)

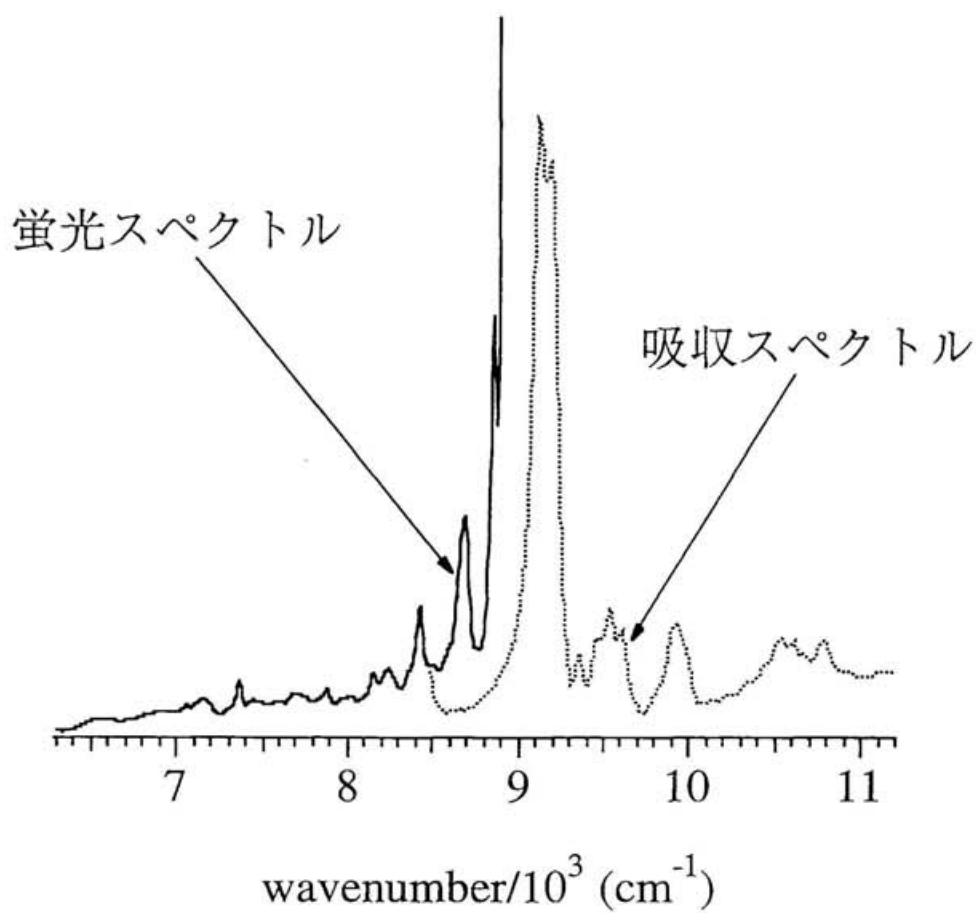


図2-12. $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_x$ の吸収スペクトル (7 K)
と蛍光スペクトル (77 K)

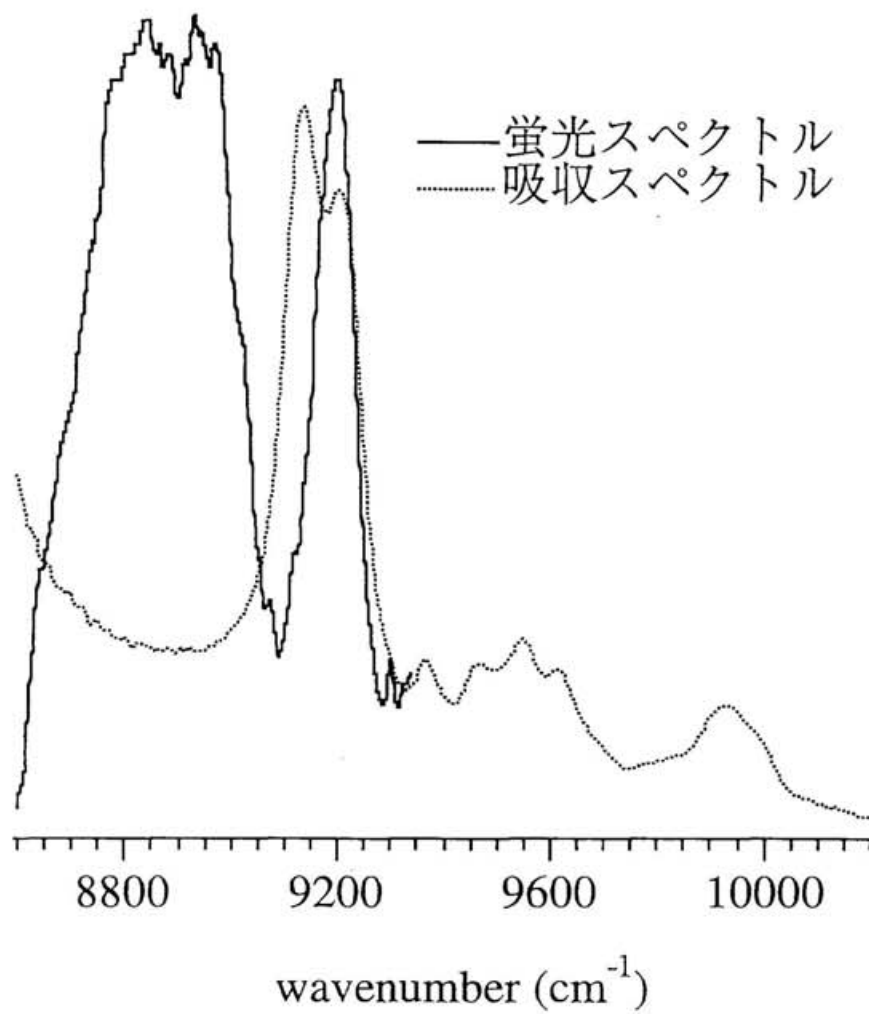


図 2-13. $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_x$ の吸収スペクトル (7 K)
と蛍光の励起スペクトル (77 K)

■ 蛍光の励起スペクトル
— 吸収スペクトル

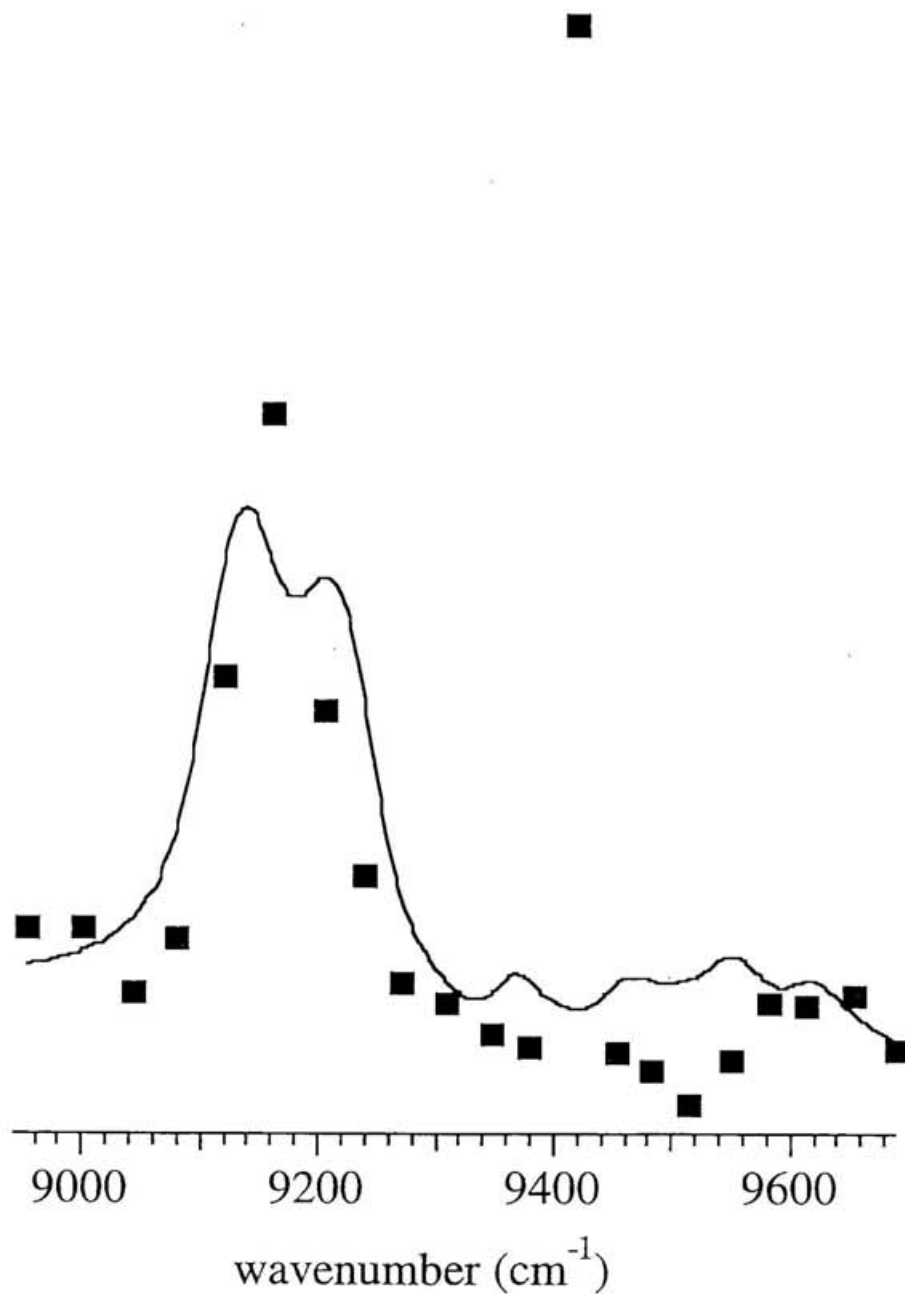


図 2 - 1 4 . $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][I]_x$ の 2 9 0 K に お け る
E S R ス ペ ク ト ル

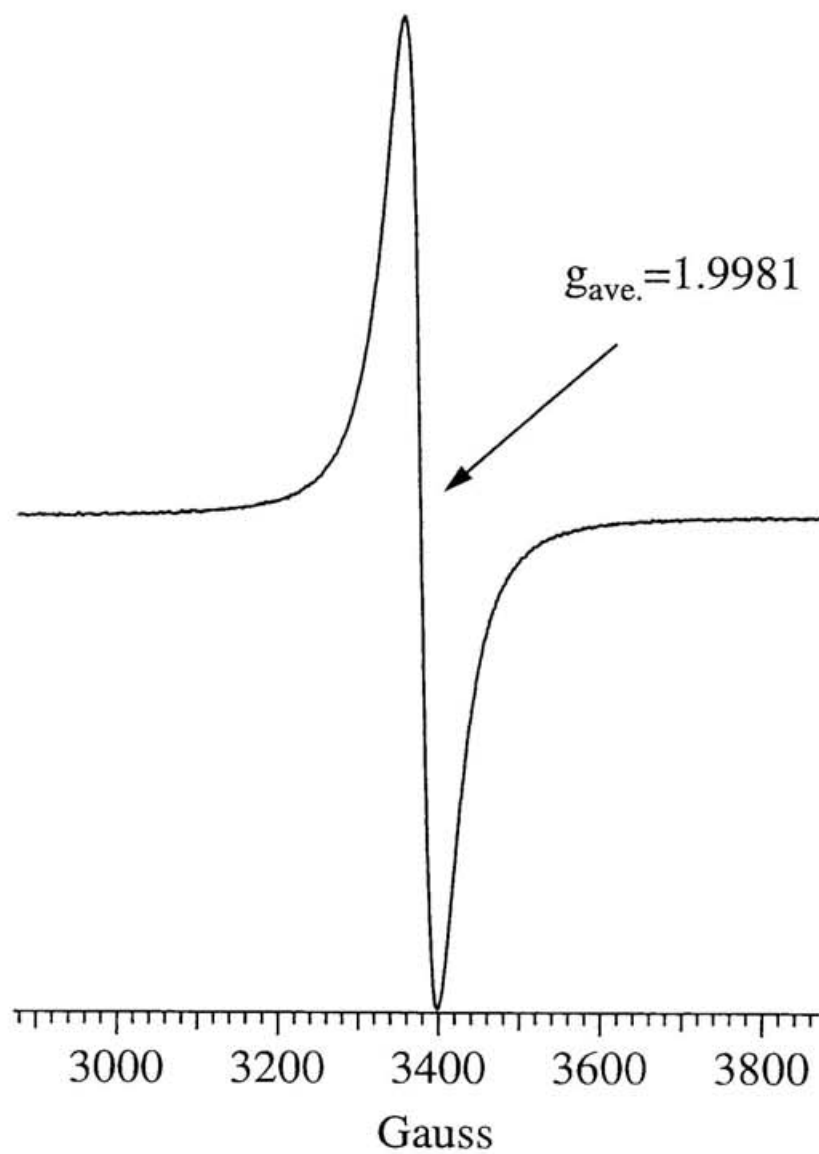


図 2 - 1 5 . $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][I]_x$ の E S R スペクトルの
温度変化 (2 9 0 K ~ 1 1 0 K)

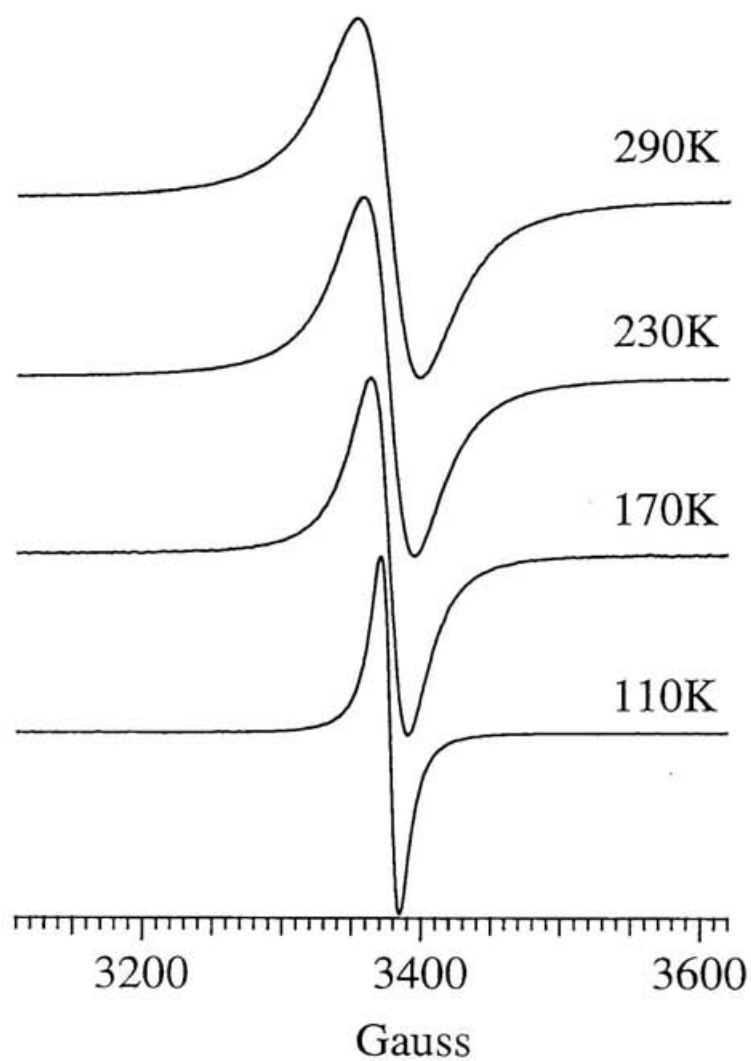


図 2 - 1 6 . $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][Br]_x$ の E S R スペクトルの
温度変化 (1 0 0 K ~ 4 K)

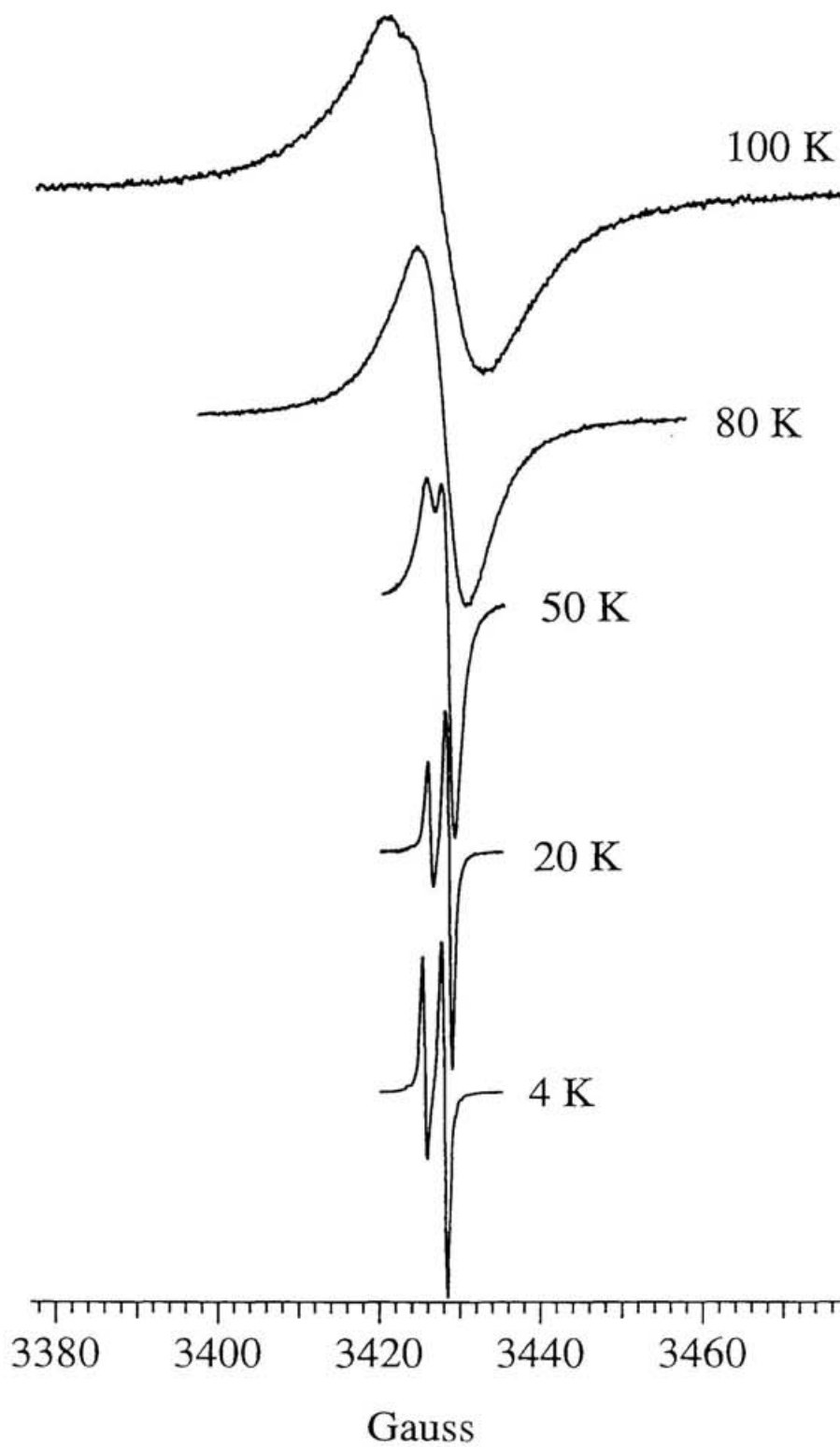


図 2 - 1 7 . $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][I]_x$ の E S R スペクトルの
角度変化 ($0^\circ \sim 180^\circ$)

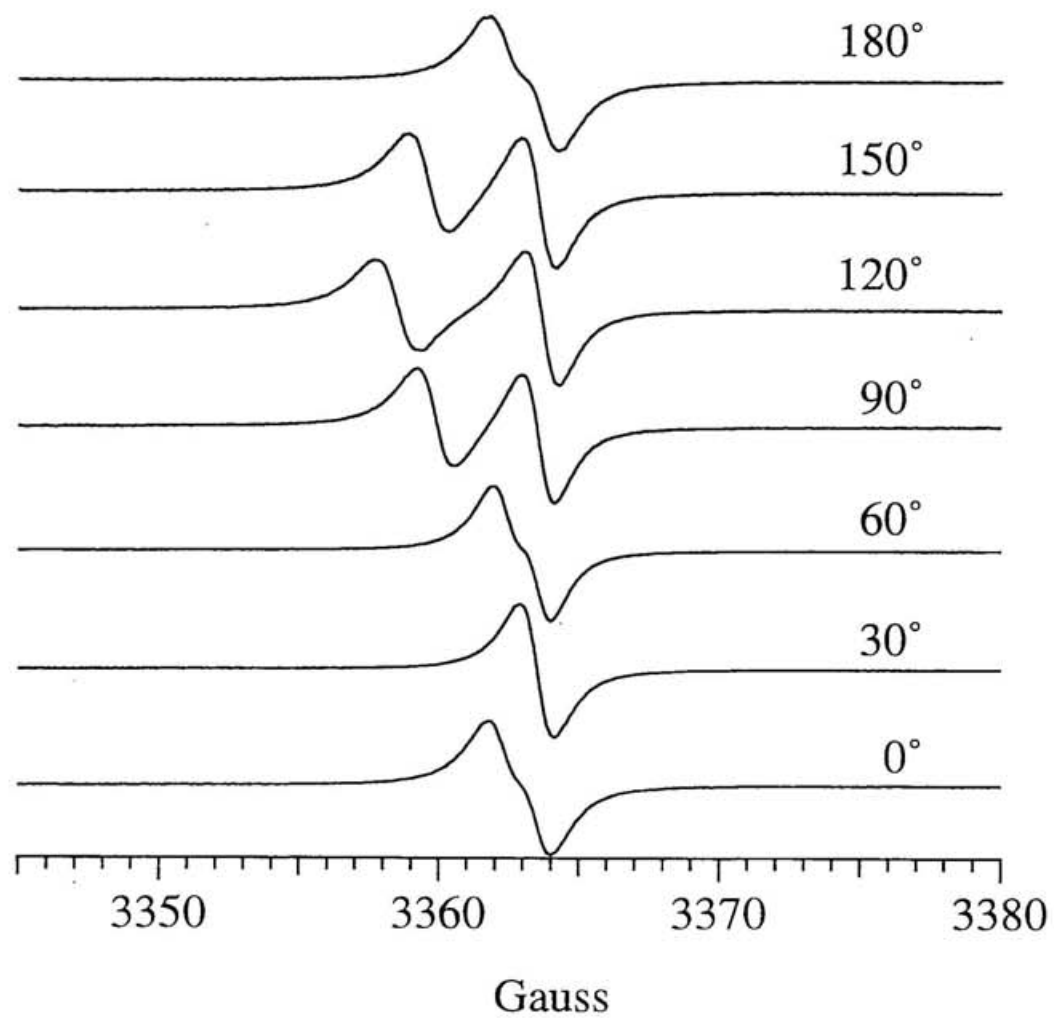


图 2-18.

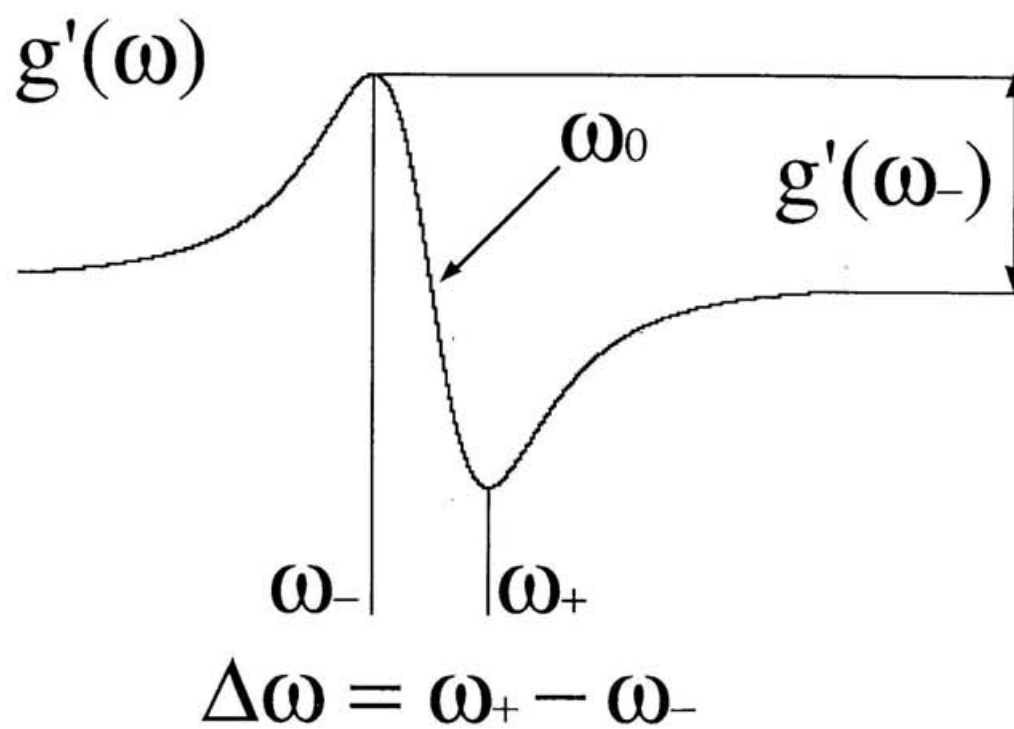


図 2-19. 角度変化 ESR スペクトルのフィッティング
の実際

○ 実際に得られた ESR スペクトル
— フィッティングの結果

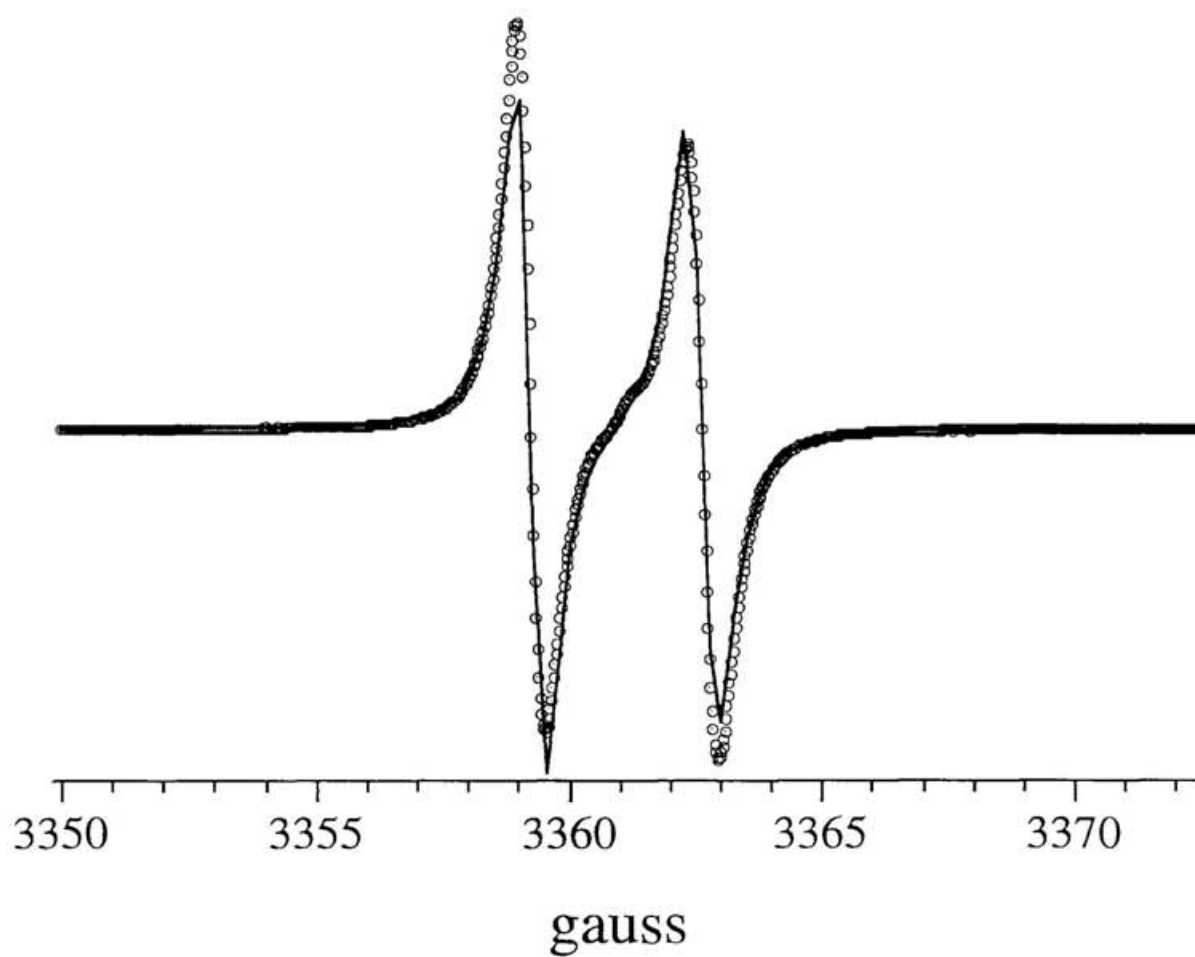


図 2-20.

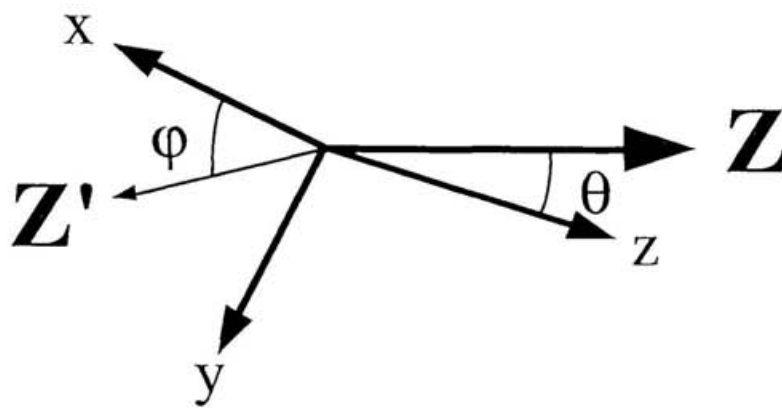
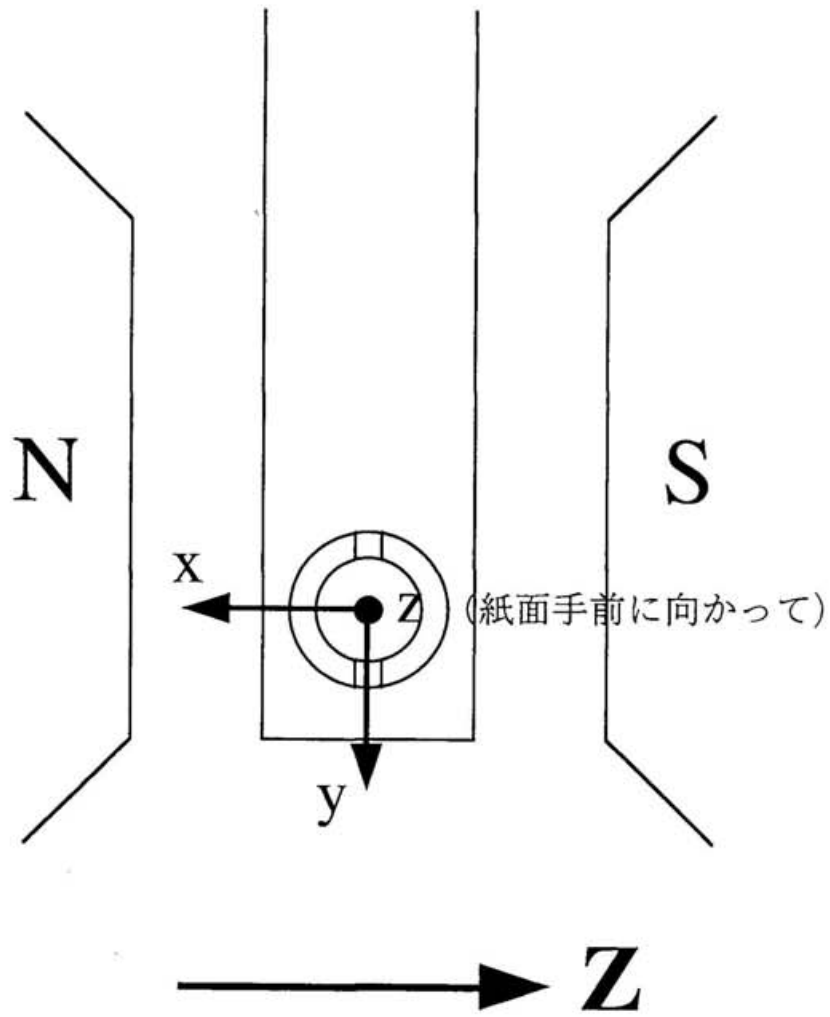
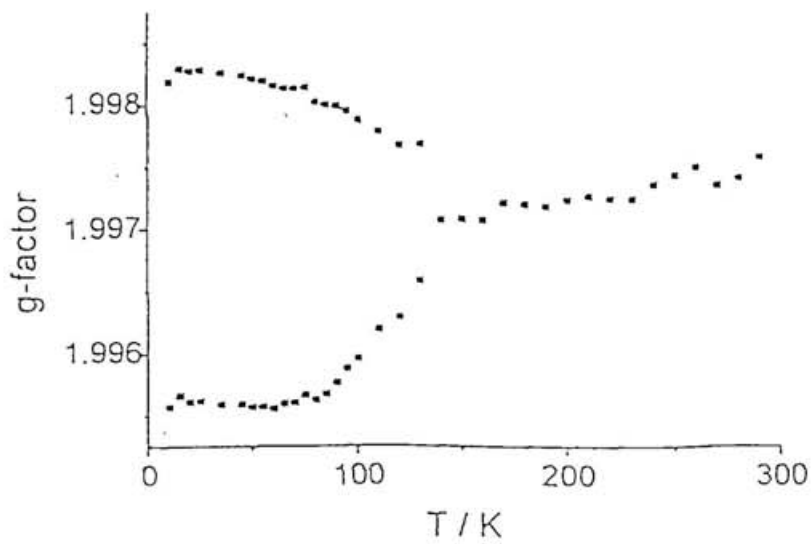


図 2 - 2 1 . Gotschyらによる Q - バンドでの
g 因子の温度変化測定結果



参照文献 2 7

図 2-22. 歪み構造と g 因子テンソル

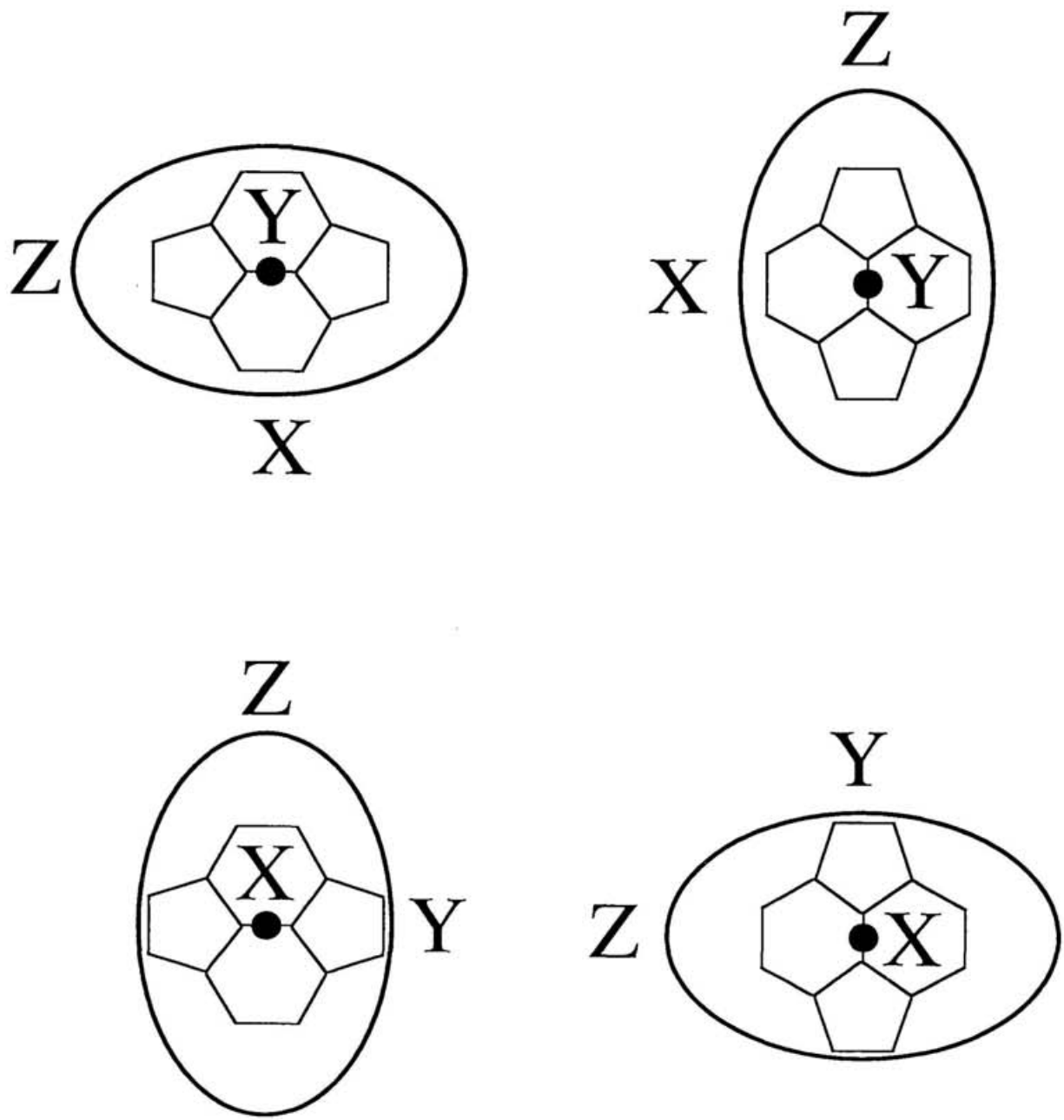


表1 (その1) .

Empirical Formula	$C_{108}H_{40}P_2Cl$	$C_{108}H_{40}P_2Br_{0.50}$	$C_{108}H_{40}P_2I_{0.30}$
Formula Weight	1434.90	1439.40	1437.52
Crystal Color, Habit	black, prismatic	black, prismatic	black, prismatic
Crystal Dimensions	0.30 x 0.20 x 0.16 mm	0.30 x 0.40 x 0.26 mm	0.40 x 0.30 x 0.22 mm
Crystal System	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Lattice Type	I-centered	I-centered	I-centered
No. of Reflections Used for Unit Cell Determination (2 θ range)	25 (25.2 - 29.8°)	25 (26.1 - 29.9°)	25 (26.1 - 29.7°)
Omega Scan Peak Width at Half-height	0.28°	0.44°	0.42°
Lattice Parameters	a = 12.586(3)Å c = 20.057(5)Å V = 3177.1(8)Å ³	a = 12.585(5)Å c = 20.10(1)Å V = 3183(2)Å ³	a = 12.583(2)Å c = 20.093(4)Å V = 3181(1)Å ³
Space Group	I4/m (#87)	I4/m (#87)	I4/m (#87)
Z value	2	2	2
D _{calc}	1.500 g/cm ³	1.502 g/cm ³	1.501 g/cm ³
F ₀₀₀	1470.00	1471.00	1467.80
m (MoK α)	1.74 cm ⁻¹	4.46 cm ⁻¹	2.77 cm ⁻¹

表1 (その2)

Empirical Formula	$C_{108}H_{40}P_2Cl$	$C_{108}H_{40}P_2Br_{0.50}$	$C_{108}H_{40}P_2I_{0.30}$
Diffractometer	Rigaku AFC7R	Rigaku AFC7R	Rigaku AFC7R
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) graphite monochromated	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) graphite monochromated	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) graphite monochromated
Attenuator	Zr foil (factors = 1.00, 8.79, 8.79, 8.79)	Zr foil (factors = 1.00, 8.79, 8.79, 8.79)	Zr foil (factors = 1.00, 8.79, 8.79, 8.79)
Take-off Angle	6.0°	6.0°	6.0°
Detector Aperture	9.0 mm horizontal / 13.0 mm vertical	9.0 mm horizontal / 13.0 mm vertical	9.0 mm horizontal / 13.0 mm vertical
Crystal to Detector Distance	235 mm	235 mm	235 mm
Temperature	20.0°C	20.0°C	25.0°C
Scan Type	$\omega-2\theta$	$\omega-2\theta$	$\omega-2\theta$
Scan Rate	32.0/min (in ω) - up to 6 scans	16.0/min (in ω) - up to 6 scans	16.0/min (in ω) - up to 3 scans
Scan Width	(1.15 + 0.30 tan θ)	(1.73 + 0.30 tan θ)	(1.57 + 0.30 tan θ)
$2\theta_{max}$	60.0°	65.0°	60.0°
No. of Reflections Measured	Total: 2587 Unique: 2393 ($R_{int} = 0.058$)	Total: 3183 Unique: 2961 ($R_{int} = 0.060$)	Total: 2591 Unique: 2396 ($R_{int} = 0.029$)
Corrections	Lorentz-polarization Absorption(trans. factors: 0.8792 - 1.0000) Secondary Extinction (coefficient: $3.20590e^{-07}$)	Lorentz-polarization Absorption(trans. factors: 0.9443 - 1.0000)	Lorentz-polarization Absorption(trans. factors: 0.9528 - 1.0000) Secondary Extinction (coefficient: $3.39683e^{-07}$)

表 1 (その 3)

Empirical Formula	$C_{108}H_{40}P_2Cl$	$C_{108}H_{40}P_2Br_{0.50}$	$C_{108}H_{40}P_2I_{0.30}$
Structure Solution	Direct Methods (MITHRIL90)	Direct Methods (SAPI91)	Direct Methods (MITHRIL90)
Refinement	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares
Funcion Minimized	$\sum w(F_o - F_c)^2$	$\sum w(F_o - F_c)^2$	$\sum w(F_o - F_c)^2$
Least Squares Weights	$\frac{1}{\sigma^2(F_o)} = \frac{4F_o^2}{\sigma^2(F_o^2)}$	$\frac{1}{\sigma^2(F_o)} = \frac{4F_o^2}{\sigma^2(F_o^2)}$	$\frac{1}{\sigma^2(F_o)} = \frac{4F_o^2}{\sigma^2(F_o^2)}$
p-factor	0.00	0.00	0.00
Anomalous Dispersion	All non-hydrogen atoms	All non-hydrogen atoms	All non-hydrogen atoms
No. Observations ($I > 3.00\sigma(I)$)	1286	1177	1500
No. Variables	164	164	164
Reflection/Parameter Ratio	7.84	7.18	9.15
Residuals: R ; R _w	0.052 ; 0.042	0.052 ; 0.027	0.052 ; 0.034
Goodness of Fit Indicator	1.97	2.12	2.72
Max Shift/Error in Final Cycle	0.05	1.03	0.28
Maximum peak in Final Diff. Map	0.32 e/Å ³	0.61 e/Å ³	0.69 e/Å ³
Minimum peak in Final Diff. Map	- 0.32 e/Å ³	- 0.30 e/Å ³	- 0.33 e/Å ³

表 2.

Empirical Formula	^{a)} C ₁₀₈ H ₄₀ PCI	^{b)} C ₁₀₈ H ₄₀ P ₂ I _{0.3462}
Formula Weight	1434.79	1443.3
Lattice Parameters	a = 12.5731(9) c = 20.1415(25)Å V = 3184.0Å ³	a = 12.588(2)Å c = 20.134(2)Å V = 3190.5(7)Å ³
Space Group	I4/m (#87)	I4/m (#87)
Z value	2	2

a) Bilowらの実験結果 (文献 2 6)

b) Pénicaudらの実験結果 (文献 2 5)

表 3. $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][X]_x$ ($X=Cl, Br, I$) の
吸収スペクトルデータ

Cl	Δ	Br	Δ	I	Δ	平均
9143		9139		9135		
9197	54	9203	64	9199	64	61
9371	228	9369	230	9367	232	230
9471	328	9469	330	9473	338	332
9552	409	9552	413	9552	417	413
9614	471	9617	478	9616	481	477
9932	789	9930	791	9932	797	792
—	—	10148	1009	10148	1013	1011
10238	1095	10229	1090	10240	1105	1097
10360	1217	10354	1215	10356	1221	1218
10451	1308	10458	1319	10456	1321	1316
10543	1400	10537	1398	10539	1404	1401
10607	1464	10618	1479	10613	1478	1474
10686	1543	10682	1543	10686	1551	1546
10788	1645	10794	1655	10794	1659	1653

(単位はすべて cm^{-1})

表 4. $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][X]_x$ ($X=Cl, Br, I$) の
 蛍光スペクトルデータ

C l		B r		I		平均
	Δ		Δ		Δ	
8686	453	8686	453	8693	446	451
		8578	561	8600	539	550
8493	646	8493	646	8500	639	644
8423	716	8423	716	8431	708	713
8362	777	8362	777	8362	777	777
8238	901	8238	901	8246	893	898
8153	986	8153	986	8153	986	986
8022	1117	8038	1101	8030	1109	1109
7999	1140	8007	1132			1136
7883	1256	7876	1263	7883	1256	1258
				7760	1379	1379
				7722	1417	1417
7698	1441	7698	1441	7691	1448	1443

(単位はすべて cm^{-1})

表5. g 因子テンソルの主値および主軸の関係

X	Cl	Br	Br	I
$g_a; g_a'$	1.99986 ; 1.99941	1.99945 ; 1.99895	1.99956 ; 1.99968	1.99957 ; 1.99970
$g_b; g_b'$	1.99697 ; 1.99688	1.99719 ; 1.99752	1.99690 ; 1.99686	1.99689 ; 1.99687
$g_c; g_c'$	1.99666 ; 1.99661	1.99633 ; 1.99676	1.99677 ; 1.99671	1.99653 ; 1.99677
aa'	96.5	97.2	90.8	92.3
bb'	100.1	88.1	155.0	117.6
cc'	167.9	172.5	65.0	27.7
ba'	6.7	34.0	161.5	149.9
bb'	92.5	123.0	81.6	62.6
bc'	96.2	97.1	73.7	78.4
ca'	91.3	123.0	108.4	60.0
cb'	169.6	140.9	113.4	40.7
cc'	79.7	87.7	149.5	65.2

(角度の単位は°)

表 6.

吸収 (平均)	蛍光 (平均)	^{a)} Ne 吸収	^{b)} Ar 吸収	^{c)} Ar 吸収	^{d)} TDAE ラマン	^{e)} C ₆₀ ラマン	^{f)} C ₆₀ 計算
64							
230		222	229				
332		309	315	320	263	273 (h _g)	258 (h _g)
413	451	416	427	440	424	437 (h _g)	440 (h _g)
477	550	514	532		491	496 (a _g)	513 (a _g)
	644						
	713				697	710 (h _g)	691 (h _g)
792	777	764	766	780	771	774 (h _g)	801 (h _g)
	898						
1011	986						
1097	1109	1106		1190	1099	1099 (h _g)	1154 (h _g)
	1136						
1218	1258	1279	1298		1245	1250 (h _g)	1265 (h _g)
1316	1379	1322					
1401	1417	1399	1427	1440	1414	1428 (h _g)	1442 (a _g)
1474	1443					1470 (a _g)	1465 (h _g)
1546		1584	1594		1558	1575 (h _g)	1644 (h _g)

(単位はすべて cm^{-1})

- a) ネオンマトリックス中に生成したC₆₀⁻の吸収スペクトル (文献 1 3)
- b) アルゴンマトリックス中に生成したC₆₀⁻の吸収スペクトル (文献 1 3)
- c) アルゴンマトリックス中に生成したC₆₀⁻の吸収スペクトル (文献 1 2)
- d) TDAEとC₆₀の塩のラマン (文献 3 1)
- e) C₆₀の薄膜のラマン (文献 3 2)
- f) C₆₀についての基準振動計算 (文献 3 3)

表7. C_{60}^- の各ヤーン・テラー歪み構造における全対称振動モードの数

ヤーン・テラー歪み構造	全対称振動モードの数
D_{5d} 構造	10本
D_{3d} 構造	16本
D_{2h} 構造	24本
S_6 構造	29本
C_{2h} 構造	45本
C_i 構造	87本

参照文献

1. Kroto, H. W. ; Heath, J. R. ; O'Brien, S. C. ; Curl, R. F. ; Smalley, R. E.
Nature 1985, **318**, 162.
2. Krätschmer, W. ; Lamb, L. D. ; Fostiropoulos, K. ; Huffman, D. R.
Nature 1990, **347**, 354.
3. Ajie, H. ; Alvarez, M. M. ; Anz, S. J. ; Beck, R. D. ; Diederich, F. ; Fostiropoulos, K. ;
Huffman, D. R. ; Krätschmer, W. ; Rubin, Y. ; Schriver, K. E. ; Sensharma, D. ;
Whetten, R. L.
J. Phys. Chem. 1990, **94**, 8630.
4. Krätschmer, W. ; Fostiropoulos, K. ; Huffman, D. R.
Chem. Phys. Lett. 1990, **170**, 167.
5. Hawkins, J. M. ; Meyer, A. ; Lewis, T. A. ; Loren, S. ; Hollander, F. J.
Science 1991, **252**, 312.
6. Hebard, A. F. ; Rosseinsky, M. J. ; Haddon, R. C. ; Murphy, D. W. ; Glarum, S. H. ;
Palstra, T. T. M. ; Ramirez, A. P. ; Kortan, A. R.
Nature 1991, **350**, 600.
7. Varma, C. M. ; Zaanen, J. ; Raghavachari, K.
Science 1991, **254**, 989.
8. Greaney, M. A. ; Gorun, S. M.
J. Phys. Chem. 1991, **95**, 7142.
9. Heath, G. A. ; McGrady J. E. ; Martin, R. L.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 1272.
10. Schell-Sorokin, A. J. ; Mehran, F. ; Eaton, G. R. ; Eaton, S. S. ; Viehbeck, A. ;
O'Toole, T. R. ; Brown, C. A.
Chem. Phys. Lett. 1992, **195**, 225.

11. Lawson, D. R. ; Feldheim, D. L. ; Foss, C. A. ; Dorhout, P. K. ; Elliott, C. M. ;
Martin, C. R. ; Parkinson, B.
J. Electrochem. Soc. 1992, *139*, L68.
12. Gasyana, Z. ; Andrews, L. ; Schatz, P. N.
J. Phys. Chem. 1992, *96*, 1525.
13. Fulara, J. ; Jakobi, M. ; Maier, J. P.
Chem. Phys. Lett. 1993, *211*, 227.
14. Negri, F. ; Orlandi, G. ; Zerbetto, F.
J. Am. Chem. Soc. 1992, *114*, 2909.
15. Kasha, M.
Disc. Faraday Soc. 1950, *9*, 14.
16. Maniwa, Y. ; Mizoguchi, K. ; Kume, K. ; Kikuchi, K. ; Ikemoto, I. ; Suzuki, S. ; Achiba, Y.
Solid State Commun. 1991, *80*, 609.
17. Koga, N. ; Morokuma, K.
Chem. Phys. Lett. 1992, *196*, 191.
18. Wang, L.-S. ; Conceicao, J. ; Jin, C. ; Smalley, R. E.
Chem. Phys. Lett. 1991, *182*, 5.
19. Lawson, D. R. ; Feldheim, D. L. ; Foss, C. A. ; Dorhout, P. K. ; Elliott, C. M. ;
Martin, C. R. ; Parkinson, B.
J. Phys. Chem. 1992, *96*, 7175.
20. Fulara, J. ; Jakobi, M. ; Maier, J. P.
Chem. Phys. Lett. 1993, *206*, 203.
21. Hase, H. ; Miyatake, Y.
Chem. Phys. Lett. 1993, *215*, 141.
22. Fowler, P. W. ; Woolrich, J.
Chem. Phys. Lett. 1986, *127*, 78.

23. Scuseria, G. E.
Chem. Phys. Lett. 1991, *180*, 451.
24. Kobayashi, K. ; Nagase, S.
private communication.
25. Pénicaud, A. ; Pérez-Benítez, A. ; Gleason V., R. ; Muñoz P., E. ; Escudero, R.
J. Am. Chem. Soc. 1993, *115*, 10392.
26. Bilow, U ; Jansen, M.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 403.
27. Gotschy, B. ; Keil, M. ; Klos, H. ; Rystau, I.
Solid State Commun. 1994, *92*, 935.
28. Dubois, D. ; Jones, M. T. ; Kadish, K. M.
J. Am. Chem. Soc. 1992, *114*, 6446.
29. Pénicaud, A ; Pérez-Benítez, A. ; Escudero, R. ; Coulon, C.
Solid State Commun. 1995, *96*, 147.
30. Gotschy, B. ; Gompper, R. ; Klos, H. ; Seidl, A. ; Schilder, A. ; Schütz, W. ; Völkel, G.
private communication.
31. Denisov, V. N. ; Zakhidov, A. A. ; Ruani, G. ; Zamboni, R. ; Taliani, C. ; Tanaka, K. ;
Yoshizawa, K. ; Okahara, T. ; Yamabe, T. ; Achiba, Y.
Synthetic Metals 1993, *55-57*, 3050.
32. Bethune, D. S. ; Meijer, G. ; Tang, W. C. ; Rosen, H. J. ; Golden, W. G. ; Seki, H. ;
Brown, C. A. ; de Vries, M. S.
Chem. Phys. Lett. 1991, *179*, 181.
33. Negri, F. ; Orlandi, G. ; Zerbetto, F.
Chem. Phys. Lett. 1988, *144*, 31.

付録1. C_{60}^- のヤーン・テラー歪み構造として有り得るもの

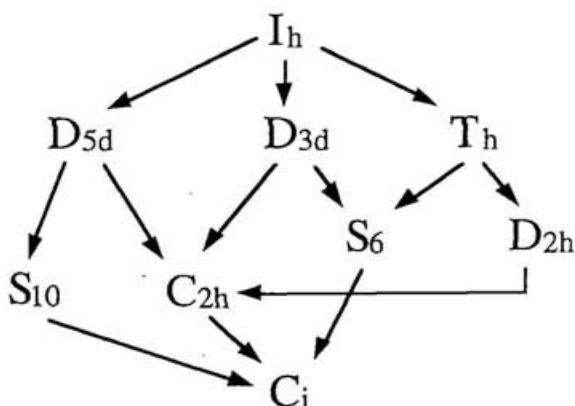
I_h 構造をとっているとした時の C_{60}^- の電子基底状態は、 ${}^2T_{1u}$ 状態であり3重に縮退している。ヤーン・テラーの定理により、この縮退した電子状態は安定ではなく、その縮退を解くように分子全体の構造が歪む。ここで、歪みを起こす振動モード（ヤーン・テラー活性なモード）は、 h_g 振動である。さて、 I_h 構造から、より低い対称性を持つ構造へと歪むわけであるが、具体的にはどのような対称性の構造へと歪むのであろうか。以下、それを考えていくことにする。

ヤーン・テラー活性な振動で歪むことのできる最も対称性の低い構造をまず考える。そのような構造は、 h_g 振動（ヤーン・テラー活性な振動）の I_h 点群における指標を利用することによって決定することができる。下に h_g 表現の I_h 点群における指標を示す。

対称要素	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$
	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ
指標	5	0	0	-1	1

h_g 振動の縮退度5と同じ指標を持つのはEとiの対称要素だけである。このことは、 h_g 振動の基底によって、この二つの対称要素（操作）の表現行列を作ったときに、その表現行列が必ず単位行列になることを意味している。これを逆に考えれば、 h_g 振動により歪む任意の構造は、この二つの対称操作をほどこされても必ず自分自身に移されるということである。つまり、 h_g 振動によって歪む構造のうちで最も対称性の低い構造であっても、この二つの対称要素を持つということである。したがって、 C_{60}^- においてヤーン・テラー活性な h_g 振動によって歪むことのできる最も対称性の低い構造は、Eとiの対称要素からなる C_1 構造ということになる。

これで、最も対称性の低い構造を押さえることができた。求めたい歪み構造は、当然 I_h 構造の部分群であり、また、この C_i 構造を部分群として含むようなものでなければならぬ。下にそのような部分群の系列図を示す。



上の図に示された構造のなかで、どの構造が歪み得る構造なのかということ判定しなければいけない。そのための方法は次のとおりである。

対称性の高いほうから順番に考えていく。まず、 I_h 構造において3重に縮退していた電子状態が $T_h \cdot D_{5d} \cdot D_{3d}$ のそれぞれの構造においてどのように分裂するのか、また、振動モードがどのように分裂するのかを下表に示す。

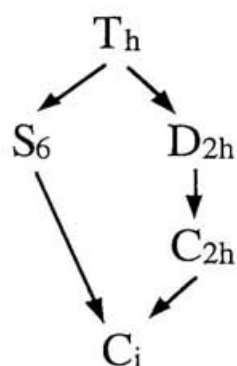
I_h	T_h	D_{5d}	D_{3d}
T_{1u}	T_u	$\circ A_{2u} + E_{1u}$	$\circ A_{2u} + E_u$
h_g	$e_g + t_g$	$\square a_{1g} + e_{1g} + e_{2g}$	$\square a_{1g} + 2e_g$

非縮退の電子状態には左肩に○印を付けた。全対称振動には左肩に□印を付けた。

対称性が下がることにより分裂して生じた電子状態のなかに非縮退の状態が存在し、その電子状態が電子基底状態になれば、その構造は安定に存在し得るので歪み構造としての可能性がある。上の例で言えば、 D_{5d} 構造と D_{3d} 構造には非縮退の電子状態が存在するので歪み構造の可能性はある。 T_h 構造には非縮退の電子状態が存在しないので歪み構造の可能性はない。一方、その構造に縮退した状態も存在し、その電子状態が電

子基底状態になる場合はさらにヤーン・テラー効果により構造が歪む。上に挙げた三つの例は全て縮退した電子状態を持っているので、さらに歪む可能性がある。したがって、より低い対称性の構造について先の手続きと同じことを繰り返す。

T_h 構造について考えよう。電子状態は T_u 状態であり 3 重に縮退している。この時、ヤーン・テラー活性な振動は e_g と t_g の両方である。指標表から、この二つの振動のどちらについても歪み得る最も対称性の低い構造は C_i 構造であることが確かめられる。 T_h の部分群であり、かつ、 C_i を部分群として含む点群の系列を次に示す。



再び対称性の高い方から考える。下表に電子状態と振動の分裂の仕方をまとめた。

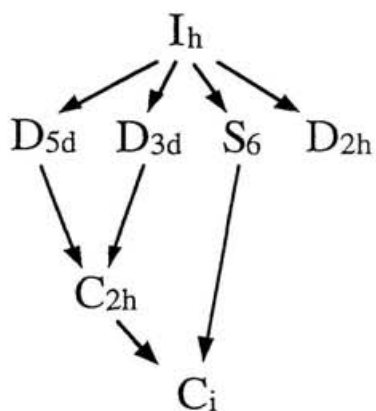
T_h	D_{2h}	S_6
T_u	${}^{\circ}B_{1u} + {}^{\circ}B_{2u} + {}^{\circ}B_{3u}$	${}^{\circ}A_u + E_u$
e_g	$2{}^{\square}a_g$	e_g
t_g	$b_{1g} + b_{2g} + b_{3g}$	${}^{\square}a_g + e_g$

D_{2h} 構造では、分裂して生じた電子状態が全て非縮退状態である。したがって、この構造はどの電子状態が基底状態になっても安定な構造となる。一方、 S_6 構造では、 A_u 電子状態が基底状態になれば安定であり、 E_u 電子状態が基底状態になればさらに歪みが生じる。 E_u 電子状態に対するヤーン・テラー活性な振動は e_g であり、この振動によって歪み得る最も対称性の低い構造は C_i 構造であることが指標表から確認できる。 S_6 と C_i の間に来るとな部分群は存在しないので、電子状態と振動状態の分裂の様子を示す表は下表のようになる。

S_6	C_i
E_u	$2^{\circ}A_u$
e_g	$2^{\square}a_g$

当然予想されたことであるが、 C_i 構造においては電子状態に縮退は存在せず、この構造は安定な構造として存在し得る。

以上で T_h 構造の系列を完全に調べ終えたことになる。その結果、この系列で安定に存在する可能性のある歪み構造として確認されたのは、 $D_{2h} \cdot S_6 \cdot C_i$ 構造の三つであった。上に行った手続きと同様のことを残りの D_{5d} 構造の系列、および D_{3d} 構造の系列にも行った結果、安定に存在する可能性のある歪み構造として $D_{5d} \cdot D_{3d} \cdot D_{2h} \cdot S_6 \cdot C_{2h} \cdot C_i$ の全部で六つの構造があることが分かった。



付録2. ヤーン・テラー効果により生じる歪み構造の

等価な構造の数について

付録1に示したように C_{60} がヤーン・テラー効果によって歪んだ結果生じる構造として D_{5d} 、 D_{3d} 、 D_{2h} 、 S_6 、 C_{2h} 、 C_i の各構造が考えられる。これらの各構造に対して、歪みの方向だけが異なる等価な構造がそれぞれ考えられる。その等価な構造の数であるが、例えば D_{5d} 構造は C_5 対称性を崩さない構造であり、 C_{60} について C_5 軸が全部で6本あるという事実を考えあわせると、全部で6個の等価な D_{5d} 構造があると考えられる。この考え方で、特に間違っているということはないのであるが、例えば C_i 構造で等価なものが何個あるかという問いに答えるにはこの考え方では不十分である。この問いに答えるためには、対称性を考慮した緻密な議論が不可欠であり、群論はそのための強力な武器となる。そこで、ヤーン・テラー効果により生じる歪み構造で等価なものは何個になるかという問題に群論を適用して答えることを以下に行う。

まず、議論に必要な数学的準備を行うことから始める。定理についての証明はここでは行わず、参考文献を最後に示すにとどめる。

集合 M と群 G （有限群）が与えられているとする。

【群 G は集合 M の上に作用する。】ということの定義

集合 $M \times G = \{(\lambda, a) \mid \lambda \in M, a \in G\}$ から M への特定の写像 f を考える。

(λ, a) の f による像 $f(\lambda, a)$ を λ^a で表わす。

ここで (1) $\lambda^1 = \lambda$ (1は G の単位元)

(2) $(\lambda^a)^b = \lambda^{ab}$ ($a, b \in G$)

が写像 f について成り立つものとする。

このとき、【群 G は集合 M の上に作用する。】または、【集合 M は群 G を作用域に持つ。】という。

「G共役」の定義

Mの2つの元、 λ 、 λ' に対し、 $\lambda' = \lambda^a$ となるGの元aが存在するとき、 λ と λ' は、「G共役」であるという。

「不変群」の定義

$$H = \{x \mid \lambda^x = \lambda, x \in G\}$$

上に示した集合Hは群Gの部分群を作り、 λ の「不変群」と呼ばれる。

以上で定義を終わり、次に定理を述べる。

定理：群Gが集合Mの上に作用しているとし、 λ をMの元、Hを λ の不変群とすれば、 λ とG共役な元の個数は、 $|G:H|$ に等しい。

ここで、 $|G:H|$ は、GをHで分解したときの剰余類の個数を表わす。

有限群Gに対しては、 $|G:H| = |G|/|H|$ である。ここで、 $|X|$

($X=G, H$) は、群Xの元の個数を表わす。

以上で数学的な準備を終わる。

上で示した定理の使い方を説明するために、まず、 C_{60} が、ヤーン・テラー活性な h_g 振動によって、 D_{5d} 構造に対称性を落とすとき、そのような D_{5d} 構造として、等価なものが6個存在することを示す。

集合Mとして C_{60} の h_g 振動を表わす変位ベクトルからなる5次元のベクトル空間V、群Gとして I_h 点群をとる。

次に、 $V \times I_h$ の元 (λ, a) ($\lambda \in V, a \in I_h$) からVの元 λ^a への写像fを、点群 I_h の対称操作aによって変位ベクトル λ がうつされる変位ベクトルを λ^a となるように定義する。

こうして定義された写像 f は、条件 (1)、(2) を満たしていることが容易に確かめられる。

(条件 1) I_h 点群の単位元である恒等操作 E は、任意の変位ベクトル λ を λ 自身にうつす。 ($\lambda^1 = \lambda$)

(条件 2) 変位ベクトル λ を I_h 点群の元 a 、 b で連続してうつした結果と、 $a b = c$ となるような元 c でうつした結果が一致する。 ($(\lambda^a)^b = \lambda^{a b}$)

つまり、『点群 I_h がベクトル空間 V に作用する』ということができる。

上のように写像 f を定義したことにより、ベクトル空間 V の二つの元 λ 、 λ' が I_h 共役であるということは、 λ を λ' にうつすような対称操作が、 I_h 点群のなかに存在するというふうに表現することができる。

では、 D_{5_d} 構造へ歪ませるベクトルについて考えてみよう。ここで、 D_{5_d} 構造へ変化させる変位ベクトルとは、変位ベクトル空間 V の元のうち、 I_h 点群の部分群である D_{5_d} 点群の対称操作によって、自分自身にうつされるようなベクトルのことである。別の言い方をすれば、『 D_{5_d} 構造へ変化させる変位ベクトルの不変部分群は D_{5_d} 点群である』ということになる。

一方、このようなベクトルと I_h 点群共役なベクトルは、やはり D_{5_d} 構造へ歪ませるベクトルとなるが、その歪みの方向は異なる。よって、そのようなベクトルによって表現される歪み構造は等価な D_{5_d} 構造を意味する。したがって、等価な D_{5_d} 構造の数は、このような共役なベクトルの数を求めることによって得られるということになる。

共役なベクトルの数は、数学的準備のところでも示した定理を用いることにより求めることができる。群 G に対応するのが I_h 点群であり、群 H に対応するのが D_{5_d} 点群であ

るので、 D_{5d} 構造へ歪ませるベクトルと I_h 点群共役なベクトルの数は

$$|I_h : D_{5d}| = |I_h| / |D_{5d}| = 120 / 20 = 6$$

と求めることができる。これすなわち、等価な D_{5d} 歪み構造は、6個存在するということになる。

上の結果を一般化すると、 I_h 点群の元の数を、それぞれの部分群の元の数で割ることにより、等価な歪み構造の数が得られるということになる。以下の表にその結果をまとめた。

歪み構造の対称性；X	元の数； X	等価な構造の数
D_{5d}	20	6
D_{3d}	12	10
D_{2h}	8	15
S_6	6	20
C_{2h}	4	30
C_i	2	60

参照文献：浅野啓三・永尾汎 「群論」岩波全書 主に143ページ

付録3. g 因子テンソルの主値についての定性的な議論

軌道角運動量が死滅している場合の g 因子テンソルの p q 成分は以下のように表わせる。

$$g_{pq} = g_e \delta_{pq} - 2\lambda \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_p | n \rangle \langle n | L_q | 0 \rangle}{E_n - E_0} \right\} \quad \dots (1)$$

ここで、 g_e は自由電子スピンの g 因子の値、 λ はスピン軌道結合定数、 L_p は軌道角運動量演算子の p 成分、 E_n は n 番目の電子状態のエネルギーを表わす。0 は電子基底状態を、n は n 番目の電子励起状態を表わす。p、q はそれぞれ x、y、z を表わす。

(1) 式における積分 $\langle 0 | L_p | n \rangle$ が 0 になるかどうかは、対称性の議論のみで判定できる。軌道角運動量演算子は、 I_h 点群およびヤーン・テラー効果により歪んで生じる構造の属する点群において、g 対称の表現に属する。したがって、積分が 0 にならないためには、これをはさむ電子状態の属する表現は共に g 対称か、あるいは、共に u 対称でなければならない。 C_{60}^- の電子基底状態は、 I_h 構造では ${}^2T_{1u}$ であり、歪み構造において分裂して生じる電子基底状態も u 対称表現に属する。したがって、電子励起状態として g 因子に寄与しうるのは、u 対称表現に属する電子状態である。そのような電子励起状態として考えられるのは、エネルギーの低いほうからいくと、ヤーン・テラー効果によって構造が歪み、対称性が下がることによって、 ${}^2T_{1u}$ 電子状態が分裂して生じた電子励起状態か、あるいは、次にエネルギーの低い ${}^2T_{2u}$ 電子励起状態となる。さらに、高いエネルギーを持つ電子励起状態で u 表現に属するものも存在するが、(1) 式からわかるように摂動項の分母にエネルギー差が入っているために無視できる。実は ${}^2T_{2u}$ 電子励起状態もエネルギーを考慮すると無視してよいことがわかる。それを次に示す。

炭素のスピン軌道結合定数は 29 cm^{-1} 。電子励起状態のエネルギーを見積もるのに D_{2h} 構造に C_{60}^- が歪んだとした時の CNDO/S 計算の結果を用いる。 ${}^2T_{1u}$ 電子状態が分裂して生じた電子励起状態の電子基底状態からのエネルギーは約 3000 cm^{-1} 。一方、 ${}^2T_{2u}$ 電子励起状態の電子基底状態からのエネルギーは約 16000 cm^{-1} 。

(厳密に言えば ${}^2T_{2u}$ 電子励起状態のほうも構造の対称性低下のために分裂している。)

これらの値を用いて、 $2\lambda \text{Re} \left\{ \frac{\langle 0|L_p|n\rangle \langle n|L_q|0\rangle}{E_n - E_0} \right\}$ の値を評価する。 $\langle 0|L_p|n\rangle \langle n|L_q|0\rangle$ の値は1

のオーダーであると考えられるので、ここでは1として評価を行う。結果として、 ${}^2T_{1u}$ 電子状態が分裂して生じた電子励起状態については、約0.02という値が得られ、 ${}^2T_{2u}$ 電子励起状態については約0.004という値が得られた。したがって、オーダー的に ${}^2T_{2u}$ 電子励起状態からの寄与は無視することができる。すなわち、定性的なg因子の考察のためには ${}^2T_{1u}$ 電子状態が分裂して生じた電子励起状態を考慮に入れるだけで十分であるということである。

考え方の基本は、積分 $\langle 0|L_p|n\rangle$ が0になるかどうかを群論により判定し、すべての主値が自由電子スピンのg因子の値と違う値を持つことができるかどうかを判定する。そのためには各歪み構造において ${}^2T_{1u}$ 電子状態がどのように分裂し、また、軌道角運動量演算子がどのような表現に属するかということを知らなければならない。下表に T_{1u} 表現が各歪み構造においてどのように分裂するのかということを示す。

I_h	D_{5d}	D_{3d}	D_{2h}	S_6	C_{2h}	C_i
T_{1u}	$A_{2u} \oplus E_{1u}$	$A_{2u} \oplus E_u$	$B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$	$A_u \oplus E_u$	$A_u \oplus 2B_u$	$3A_u$

どの場合についても共通に言えることは、ヤーン・テラー効果により歪んで生じた構造が安定であるためには電子基底状態は非縮退でなければならないということである。以下、個別の場合について調べていく。

<D_{5d}構造の場合>

$$|0\rangle = |A_{2u}\rangle, |n\rangle = |E_{1u}\rangle, L_z \in A_{2g}, (L_x, L_y) \in E_{1g}$$

このとき、

$$\langle A_{2u} | L_i | E_{1u} \rangle = 0 \quad (i = z) \\ \neq 0 \quad (i = x, y)$$

よって、g因子テンソルは以下のようになる。

$$\bar{g} = \begin{pmatrix} g_e - \Delta g_{xx} & -\Delta g_{xy} & 0 \\ -\Delta g_{yx} & g_e - \Delta g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_e \end{pmatrix}$$

ここで、

$$\Delta g_{pq} = 2\lambda \operatorname{Re} \left\{ \frac{\langle 0 | L_p | n \rangle \langle n | L_q | 0 \rangle}{E_n - E_0} \right\}$$

と定義する。

<D_{3d}構造の場合>

$$|0\rangle = |A_{2u}\rangle, |n\rangle = |E_u\rangle, L_z \in A_{2g}, (L_x, L_y) \in E_g$$

このとき、

$$\langle A_{2u} | L_i | E_u \rangle = 0 \quad (i = z) \\ \neq 0 \quad (i = x, y)$$

よって、

$$\bar{g} = \begin{pmatrix} g_e - \Delta g_{xx} & -\Delta g_{xy} & 0 \\ -\Delta g_{yx} & g_e - \Delta g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_e \end{pmatrix}$$

<D_{2h}構造の場合>

電子基底状態として3通りの場合がありうる。

電子基底状態がB_{1u}表現に属する場合。

$$|0\rangle = |B_{1u}\rangle, |n\rangle = |B_{2u}\rangle \text{ または } |B_{3u}\rangle, L_x \in B_{3g}, L_y \in B_{2g}, L_z \in B_{1g}$$

このとき、

$$\begin{aligned} \langle B_{1u} | L_i | B_{2u} \rangle &= 0 \quad (i = y, z) \\ &\neq 0 \quad (i = x) \\ \langle B_{1u} | L_i | B_{3u} \rangle &= 0 \quad (i = x, z) \\ &\neq 0 \quad (i = y) \end{aligned}$$

よって、

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_e - \Delta g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_e - \Delta g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_e \end{pmatrix}$$

電子基底状態が B_{2u} 表現に属するときは g 因子テンソルの y y 成分が、 B_{3u} 表現に属するときは、 x x 成分が自由電子スピンの g 因子の値と等しくなる。

< S_6 構造の場合 >

$$|0\rangle = |A_u\rangle, |n\rangle = |E_u\rangle, L_z \in A_g, (L_x, L_y) \in E_g$$

このとき、

$$\begin{aligned} \langle A_u | L_i | E_u \rangle &= 0 \quad (i = z) \\ &\neq 0 \quad (i = x, y) \end{aligned}$$

よって、

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_e - \Delta g_{xx} & -\Delta g_{xy} & 0 \\ -\Delta g_{yx} & g_e - \Delta g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_e \end{pmatrix}$$

< C_{2h} 構造の場合 >

電子基底状態として2通りの場合がありうる。

まず、電子基底状態が A_u 表現に属する場合

$$|0\rangle = |A_u\rangle, |n\rangle = |B_u\rangle, L_z \in A_g, (L_x, L_y) \in B_g$$

このとき、

$$\begin{aligned} \langle A_u | L_i | B_u \rangle &= 0 \quad (i = z) \\ &\neq 0 \quad (i = x, y) \end{aligned}$$

よって、

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_e - \Delta g_{xx} & -\Delta g_{xy} & 0 \\ -\Delta g_{yx} & g_e - \Delta g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_e \end{pmatrix}$$

電子基底状態が B_u 表現に属する場合

$$|0\rangle = |B_u\rangle, |n\rangle = |A_u\rangle \text{ or } |B_u\rangle, L_z \in A_g, (L_x, L_y) \in B_g$$

このとき

$$\begin{aligned} \langle B_u | L_i | A_u \rangle &= 0 \quad (i = z) \\ &\neq 0 \quad (i = x, y) \\ \langle B_u | L_i | B_u \rangle &= 0 \quad (i = x, y) \\ &\neq 0 \quad (i = z) \end{aligned}$$

よって、

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_e - \Delta g_{xx} & -\Delta g_{xy} & 0 \\ -\Delta g_{yx} & g_e - \Delta g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_e - \Delta g_{zz} \end{pmatrix}$$

< C_i 構造の場合 >

$$|0\rangle = |A_u\rangle, |n\rangle = |A_u\rangle, (L_x, L_y, L_z) \in A_g$$

このとき、

$$\langle A_u | L_i | A_u \rangle \neq 0 \quad (i = x, y, z)$$

よって、

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_e - \Delta g_{xx} & -\Delta g_{xy} & -\Delta g_{xz} \\ -\Delta g_{yx} & g_e - \Delta g_{yy} & -\Delta g_{yz} \\ -\Delta g_{zx} & -\Delta g_{zy} & g_e - \Delta g_{zz} \end{pmatrix}$$

以上の結果をまとめる。軌道角運動量が死滅し、2次の摂動論による近似を用いた場合、 C_{60}^- のg因子テンソルの主値が自由電子スピンのg因子の値と異なる値を持つことができるのは、 C_{2h} 構造で電子基底状態が B_u 表現に属する場合か、または、 C_i 構造の場合の二通りしかない。

謝辞

主任指導教官の加藤立久助教授には京都大学での学部4年時から今日までの長きにわたって御指導御鞭撻いただきました。衷心より御礼申し上げます。

共鳴多光子電子脱離実験は東京都立大学のグループとの共同研究として行われました。阿知波洋次先生、城丸春夫先生、および森脇太郎博士には実際の実験において非常にお世話になりました。心より感謝いたします。また、鈴木信三先生および阿知波研究室の皆様には、都立大に滞在中いろいろとお世話になりました。ありがとうございました。

分子研機器センターの美斎津文典先生（現東北大学）には、共鳴多光子電子脱離実験の予備実験においてたいへんお世話になりました。どうもありがとうございました。

塩結晶の作成におきましては鈴木敏泰先生に溶媒の精製や定電流電解法の実際にあたっていろいろと御指導いただきました。どうもありがとうございました。

塩結晶に関する全てのX線回折実験および構造解析は奈良女子大学の加藤昌子先生に行っていただきました。心より感謝いたします。

塩結晶のフーリエ変換型分光器による吸収測定は薬師久弥先生のグループの装置を使わせていただきました。薬師先生には直接使用方法を説明していただき、本当にありがとうございました。

塩結晶の分散型システムによる測定のためのレーザーは丸山有成先生のグループのものを使わせていただきました。ありがとうございました。

近赤外光用のフォトマルは浜松フォトニクスのお好意により使用させていただきました。どうもありがとうございました。

機器センターのBOMEMの使用、および、南実験棟の分光光度計の使用にあたりましては山中孝弥氏に非常にお世話になりました。どうもありがとうございました。また、ESR測定におきましては酒井雅弘氏にいろいろと御指導いただきました。どうもありがとうございました。他の機器センターの皆様にも心より御礼申し上げます。

電気還元のためのH型セルの作成など、ガラス細工におきましては装置開発室の永田正明氏にお世話になりました。どうもありがとうございました。角度変化ESR測定のためのセル製作は堀米利夫氏に全面的にお世話になりました。どうもありがとうございました。他の装置開発室の皆様にも機械工作室などでいろいろと御指導いただきました。どうもありがとうございました。

低温実験を行うにあたって、冷媒を自由にに使わせていただきました。極低温センターの皆様にお礼申し上げます。

KBrのペレット作成装置を使わせていただいたり、薬品を分けていただいたりといろいろとお世話になりました。戸村正章氏はじめ化学試料室の皆様には感謝いたします。

京都大学の志田忠正教授には修士課程終了後もいろいろと励ましていただきました。どうもありがとうございました。

松下道雄助手と林直毅氏には同じ加藤グループの中において、いろいろと議論などしていただきました。どうもありがとうございました。

分子構造研究系の皆様には、研究上のことのみならず普段の生活においてたいへん御世話になりました。どうもありがとうございました。

都立大学での実験の際に何回も宿泊をさせていただきました佐土原健氏には心より感謝いたします。また、兒玉隆治・邑子御夫妻には最後のREMPED実験の際に1ヵ月間近く面倒をみていただきました。本当にありがとうございました。

最後になりましたが、私を物心両面から支えてくださいました両親をはじめとする故郷の皆様には心より感謝申し上げます。ありがとうございました。

発表論文リスト

1. Laser Study on the Resonance-Enhanced Multiphoton Electron Detachment (REMPED) Processes for C_{60}^- and C_{70}^-
Takeshi Kodama, Tatsuhisa Kato, Taro Moriwaki, Haruo Shiromaru, and Yohji Achiba
The Journal of Physical Chemistry 1994, **98**, 10671-10673.
2. Electronic absorption spectra of the radical anions and cations of fullerenes: C_{60} and C_{70}
Tatsuhisa Kato, **Takeshi Kodama**, Tadamasa Shida, Takashi Nakagawa, Yoko Matsui, Shinzo Suzuki, Haruo Shiromaru, Kotaro Yamauchi and Yohji Achiba
Chemical Physics Letters 1991, **180**, 446-450.
3. ESR and optical studies of the radical anion of C_{60}
Tatsuhisa Kato, **Takeshi Kodama**, Munetaka Oyama, Satoshi Okazaki, Tadamasa Shida, Takashi Nakagawa, Yoko Matsui, Shinzo Suzuki, Haruo Shiromaru, Kotaro Yamauchi and Yohji Achiba
Chemical Physics Letters 1991, **186**, 35-39.
4. Spectroscopic studies of the radical anion of C_{60} . Detection of the fluorescence and reinvestigation of the ESR spectrum
Tatsuhisa Kato, **Takeshi Kodama** and Tadamasa Shida
Chemical Physics Letters 1993, **205**, 405-409.