

C<sub>60</sub> クラスターの構造と励起

新潟大理 矢花一浩

## 0. はじめに

C<sub>60</sub> クラスターは、炭素クラスタービームでの顕著な安定性から正 20 面体構造（サッカーボール型）の球殻構造を持つ事が示唆され（1985 年）<sup>1</sup>、C<sub>60</sub> を含むフラーレン物質の大量合成法の発見（1990 年）<sup>2</sup>を経て、爆発的に研究が進展した。いくつかの安定なフラーレンでは、イオンの配置は実験的によくわかっており、また分子振動の振動数が高いため常温では分子振動はほぼ基底状態にあると考えて良い。様々な構造異性体があり、それらの間を熱的に揺らいでいると考えられている他の多くのクラスターとは大きく異なっており、このためフラーレンは、クラスターというよりは巨大な分子と捉えることが適切と言われる理由となっている。

しかしながら、C<sub>60</sub> は価電子 240 個を含む多体系であり、また球殻構造を持つことから球対称性が近似的に成り立つ。このため、孤立した有限系として他のクラスター系、そして原子核と対比した議論が有効となる側面も多い。さらに、フラーレン系は大量合成により、精度の良い実験データが豊富にあり、特に C<sub>60</sub> ではその高い対称性のためスペクトロスコピックなデータは選択則のため大変明快である。このような面から、有限多フェルミオン系の示す物理を調べる上で孤立したフラーレン分子の物理は興味深い。もちろん、アルカリ金属をドープしたフラーレン固体の超伝導など、フラーレン物質の示す多彩な応用への基礎でもある。<sup>3</sup>

研究会では、炭素クラスター全般の導入ののち、C<sub>60</sub> クラスターの構造・励起について、近似的な球対称性をもつ分子としての観点から議論した。以下では、C<sub>60</sub> クラスターの分子振動、電子構造、低励起構造、集団励起（プラズモン）について順に述べたい。

## 1. 分子振動

60 個の炭素原子よりなる C<sub>60</sub> クラスターでは、並進・回転を除いた 174 の分子振動の自由度がある。正 20 面体対称性により、これらは 46 の 1-5 重に縮退したモードに分類される。高い対称性を反映して、光吸収スペクトルには 4 つの、ラマンスペクトルには 10 個の振動モードが観測される。

振動モードは、簡単な最近接原子間をバネで結ぶ模型でも定性的には理解が可能であり、また、第一原理的な分析もなされており、実験結果との定量的な一致をみている。ここでは、振動モードを近似的な球対称性から分類することを試みる。

原子間の距離に比べて波長の長い振動モードに対しては、薄い球殻の弾性体と考えて良いであろう。球殻弾性体の固有振動は良く調べられており、振動モードはベクトル球面調和関数  $\hat{Y}_{JLM}(\hat{r})$  が適切な基底を与える。全角運動量を与える  $J$  により固有モードは分類され、軸性モードとなる  $J = L$  のモード  $Y_{LLM} \propto \vec{\nabla} \times Y_{LM}(\hat{r})$ （このときパリティは  $(-1)^{L+1}$ ）はそれ自身で基準振動の基底となる。正常パリティの 2 つのモード  $J = L \pm 1$  は、互いに結合して基準振動の基底を与えるが、十分大きい  $J$  に対しては近似的に動径モード  $\hat{r}Y_{LM}(\hat{r})$  と、振動方向が球殻内にある縦振動モード  $\vec{\nabla}Y_{LM}(\hat{r})$  が基底を与える。

C<sub>60</sub> クラスターの振動モードの模型に対して、球殻振動の分類を試みた結果を図 1 に示

す<sup>4</sup>。振動モードのスペクトルは簡単な最近接バネ模型で得られるものであり、その固有振動モードとベクトル球面調和関数の重なりを調べる事によって分類を行っている。特に、低振動数領域のモードは、角運動量による分類が良く成り立っている。

## 2. 電子構造

1990年に Saito<sup>5</sup>らによりなされた C<sub>60</sub> 固体の密度汎関数法による計算を始め、C<sub>60</sub> の電子構造は、様々な経験的・非経験的方法により調べられている。光電子放出反応をはじめ、実験結果との対応も良好である。強結合近似、さらにπ電子に対する Hückel 模型などの簡単な模型でも、占有軌道及び低い非占有軌道に対する一電子準位の記述には定量的な精度がある。

電子構造に対しても、球殻構造に基づく分析は有効である。Martin らは、密度汎関数法により得られた波動関数が、近似的に動径量子数・角運動量子数により分類される事を指摘している<sup>6</sup>。このことを理解するために、球殻“ジェリウム”模型を考える。60個のイオンのかわりに 240e の正電荷が半径 R の球殻に一様に分布した系を考える。このような球殻系に対して LDA 法を適用して得られる“ジェリウム”ポテンシャルを図 2 に示す<sup>7</sup>。ポテンシャルは半径 R の位置に鋭い井戸を持つ。動径量子数  $n = 0, 1$  の状態がそれぞれ  $\sigma, \pi$  電子に対応し、そのスペクトルは良い近似で  $\epsilon_{nl} = l(l+1)/2mR^2 + \epsilon_{n0}$  により与えられる。

現実には、非球対称な炭素イオンの影響は大変強い。 $\sigma$  電子に対しては  $l = 9$  の軌道が大きく分裂し  $\sigma - \sigma^*$  ギャップを作り、それがフラーレン系の 2 次元構造を安定化している。 $\pi$  電子では  $l = 5$  の軌道の分裂により HOMO-LUMO ギャップが生じるが、 $\pi$  電子の波動関数は球殻上で節を持っており ( $n = 1$ ) イオンの影響は弱く、球対称性は比較的良い近似となっていると思われる。

## 3. 低励起構造

C<sub>60</sub> クラスターの電子励起構造のうち、 $\pi$  電子の関与する比較的低い励起構造について考える。図 3 に、1p1h 励起の範囲で計算した励起スペクトルを示す<sup>8</sup>。電子間の残留相互作用は  $\sigma$  電子による遮蔽効果を考慮して弱めたものを用いている。偶パリティの低い励起状態はともに近似的に  $l = 5$  を持つ HOMO から LUMO への 1 粒子 1 空孔 (1p1h) 励起状態である。 $(l = 5)^1(l = 5)^{-1}$  により様々な角運動量が可能であるが、 $L = 2^+$  を含む Hg 状態が他の状態より高い励起エネルギーを持つ。低い奇パリティの励起は  $(l = 5)^1(l = 4)^{-1}$ 、及び  $(l = 6)^1(l = 5)^{-1}$  の状態であり、 $L = 1$  を含む光吸収が許される T<sub>1u</sub> 状態が含まれるが、それらは他の状態よりエネルギー的に高い。このような低い角運動量状態がエネルギー的に高く現れるのは、原子の場合のフントの規則と同様に、クーロン斥力による相関効果と理解される。

これらのスペクトルを光吸収、電子散乱等で得られる実験結果と比較することは興味深い。図 4 に文献 9 の光吸収、電子非弾性散乱 (EELS) の結果を示す。3.8eV 及びより高い励起エネルギーに光吸収、EELS とともにみられる構造は、双極許容遷移である T<sub>1u</sub> ( $L = 1^-$ ) の電子励起による。EELS では明らかに 2.4eV の励起エネルギーに大変強い構造がみられる。これに対して、我々は歪曲波ボルン近似を用いた解析により、HOMO-LUMO の 1p1h 励起である Hg ( $L = 2^+$ ) 状態が対応するとの結論を得ている<sup>8</sup>。単純に長波長近似のもとで、電子入射エネルギーの低下に伴い、双極状態の次に四重極状態が大きな断面積をもつと考えて良い。

このエネルギー領域のスペクトロスコピーは、双極禁止電子状態が振動自由度との結合

により弱い光吸収を示す vibronic 状態など、電子・分子振動自由度の結合の情報を含んでいる<sup>10</sup>。また、光吸収、EELS とも電子励起は大きな幅を伴っており電子状態の振動自由度との結合による緩和機構の重要性を示している。アルカリ金属をドーピングしたフラーレン系の超伝導機構の理解にも関連して、電子・振動結合のさらに詳細な分析が重要である。

#### 4. プラズモン励起

球殻構造を持つフラーレンでは、動径方向の励起エネルギーが十分高く、電子の運動が球殻内の2次元運動に限られれば、2次元系としてのプラズモン励起が期待される。2次元系のプラズモンは、振動数が波数の平方根に比例するため ( $\omega \propto \sqrt{k}$ )、波数  $k$  を角運動量  $l$  と球殻の半径  $R$  で記述して  $\omega \propto \sqrt{l/R}$  となる。双極遷移では、半径に反比例した振動数が期待される。表面プラズモンを含む3次元のプラズモンでは、 $k = 0$  の極限でも有限のプラズマ振動数（表面プラズモンではその定数倍）となり、定性的に異なる。

具体的な振動数の表式は

$$\hbar\omega = \sqrt{\frac{4\pi\hbar^2 e^2 \sigma}{mR}}$$

で与えられる。ここで、 $\sigma$  は表面電荷密度である。 $C_{60}$  の場合に当てはめると、 $\sigma, \pi$  電子が全て coherent に関与するとして  $\hbar\omega = 20$  eV 程度となる。

$C_{60}$  で測られている光吸収、電子散乱では、20eV の領域に  $\sigma$  電子による巾の広い吸収がみられる。また、7eV 以下の領域に  $\pi$  電子による吸収 ( $\pi$  プラズモン) がみられる。7eV 以下の吸収強度は  $\pi$  電子の個数 60 にくらべ測定値は 10 以下と弱く、 $\pi$  電子に起因する強度のかなりの部分が、より高い励起エネルギーの  $\sigma$  電子との coherent な励起に含まれている。しかし、 $\sigma - \sigma^*$  励起は、10eV 程度以上のギャップを持つため、20-30eV 領域の励起はその大きな幅が示すように集団性はあまりよくないようである。また、吸収の様相は、グラファイト、あるいはベンゼン、ナフタリン等と定性的には類似しており、球殻による特色よりは炭素の6員環による影響が強いようである。

このように、フラーレンの  $\sigma$  電子による励起には球殻の配置の特色は見えにくいようだが、楕円体型を持つ高次フラーレンや、ナノチューブの  $\pi$  プラズモンの振舞いなどに、プラズモンの2次元的な振舞いが期待される。

#### 5. おわりに

孤立した有限量子系に共通する重要な要素に、殻構造がある。 $C_{60}$  の殻構造は、炭素間の共有結合に基づく幾何学的なものであり、原子核での独立粒子運動に起因するものとは異なる。このため、金属クラスターと比較して、原子核との類似性は少ない。しかし、球殻構造のため近似的な球対称性が成り立ち、角運動量の量子化に伴う電子の殻構造のため、原子核での物理的な概念・方法が有効となる機会は多い。また、他のクラスターにない安定性のため実験的な情報が大変豊富であり、さらに最近ではフラーレンを用いた衝突・分裂・分解などのダイナミクスを巡る研究で原子核での諸現象を念頭においた分析が数多くなされている。フラーレン物質に期待される多様な応用の可能性と共に、有限多フェルミオン系の物理を探る場として、 $C_{60}$  をはじめとする炭素クラスターは、今後もクラスター研究で独自の重要な位置を占めると思われる。

References

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature bf 318(1985) 162.
2. W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Nature bf 347(1990) 354.
3. H.W. Kroto, A.W. Allaf, S.P. Balm, Chem. Rev. bf 91(1991) 1213.
4. A. Ceulemans, P.W. Fowler, I. Vos, J. Chem. Phys. **100** (1994) 5491.
5. S. Saito, A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. bf 66(1991) 2637.
6. J.L. Martins, N. Troullier, J.H. Weaver, Chem. Phys. Lett. bf 180(1991) 457.
7. K. Yabana, G.F. Bertsch, Phys. Scripta bf 48(1993) 633.
8. K. Yabana, G.F. Bertsch, J. Chem. Phys. bf 100(1994) 5580.
9. C. Bulliard, M. Allan, S. Leach, Chem. Phys. Lett. bf 209(1993) 434.
10. K. Yabana, G.F. Bertsch, Chem. Phys. Lett. bf 197(1992) 32.

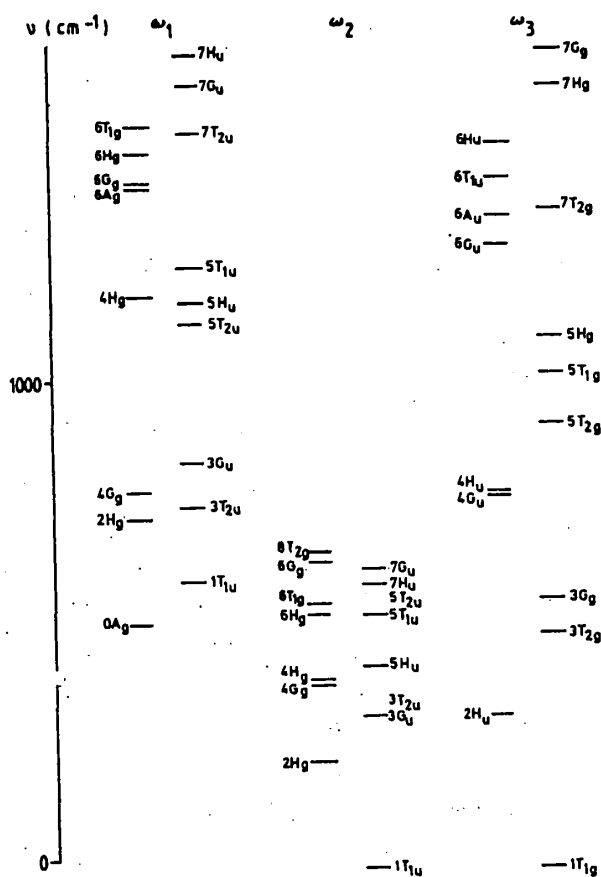


図1 C<sub>60</sub>の振動モードの分類。左から、縦振動・動径振動・軸性振動モード。状態は正20面体群の既約表現で示されており、例えば  $L^\pi = 0^+, 1^-, 2^+$  はそれぞれ  $A_g, T_{1u}, H_g$  であり、 $3^- \rightarrow T_{2u} + G_u$ ,  $4^+ \rightarrow H_g, G_g$  など。それぞれ、回転的なスペクトルを構成している。1<sup>+</sup>, 1<sup>-</sup> にそれぞれ回転、並進の0モードがある。

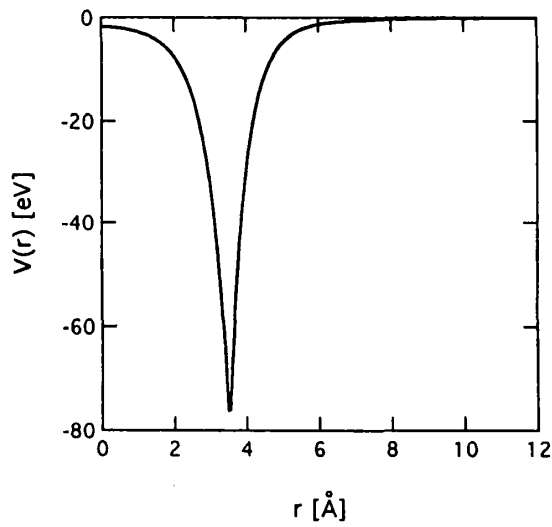


図2 球殻上のジェリウム模型でセルフコンシステントに求めた一電子ポテンシャル。

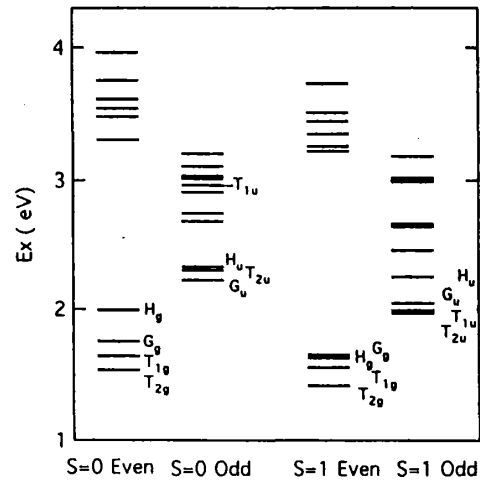


図3  $C_{60}$ の低励起スペクトルの計算例。偶パリティに共に  $l=5$  の HOMO-LUMO 励起による励起が低く現れる。光吸収で励起されるのは  $T_{1u}$ 状態のみ。

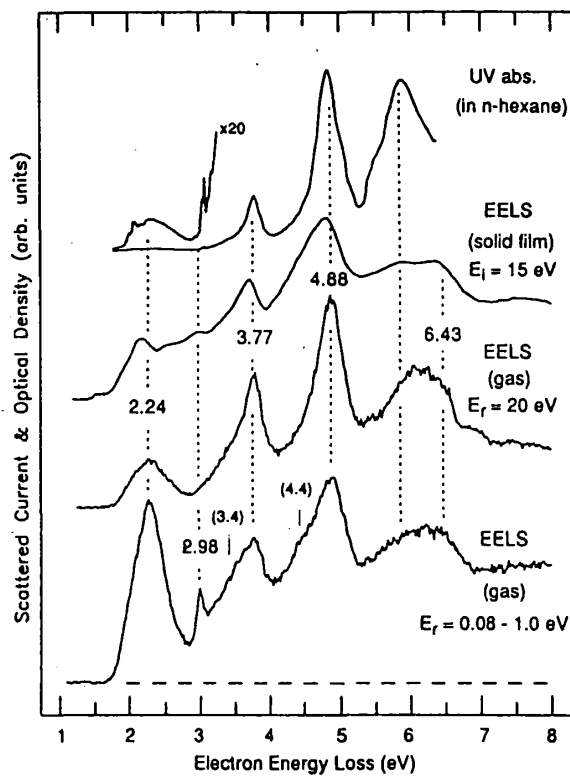


図4  $C_{60}$ の低励起領域での電子非弾性散乱実験 (EELS)。一番上は光吸収。