

C_{60} イオンにおけるバイブロニック問題

千葉大学 自然科学研究科 原 朗¹, 夏目 雄平

C_{60} に電子を 1 個ドープしたとき、この電子は T_{1u} 対称性をもつ縮退した LUMO 軌道に入り、電子系と格子振動の相互作用によって Jahn-Teller 効果を引き起こす。この系のバイブロニック計算を行い、 $A_g \rightarrow T_{1u} \otimes h_g$ 遷移におけるスペクトル形状の電子・格子結合に対する依存性を示す。また、より現実の系に近づけるために有効とされる非調和項を加える²。この非調和項の影響により $E_g \otimes e_g$ Jahn-Teller 系では量子カオス効果が現れることが報告されている³。ところで非調和項は対象とする系の対称性をその断熱ポテンシャルに反映させ極小点を与える。高い対称性をもつ C_{60} の断熱ポテンシャルはサッカーボール型構造を反映して非常に複雑化する。そこで非調和項を加えた場合の電子遷移スペクトルを計算し、非調和項の影響をみた。

T_{1u} 対称性を示す電子系は Kronecker Products

$$T_{1u} \otimes T_{1u} = [A_g \oplus H_g]_s + \{T_{2g}\}_s \quad (1)$$

より a_g モードと h_g モードの格子系の振動とのみ結合する。その結合の中で Jahn-Teller 効果を引き起こすのは h_g モードとの結合だけで、 C_{60} の振動モードは $\Gamma(C_{60}) = 2A_g + 3T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u$ より、8 個の h_g 振動モードを持つ。この $T_{1u} \otimes h_g$ Jahn-Teller 系のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar}{2} \sum_i^5 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{\omega^2}{2} \sum_i^5 Q_i^2 + k \begin{bmatrix} Q_1 - \sqrt{3}Q_4 & -\sqrt{3}Q_3 & -\sqrt{3}Q_2 \\ -\sqrt{3}Q_3 & Q_1 - \sqrt{3}Q_4 & -\sqrt{3}Q_5 \\ -\sqrt{3}Q_2 & -\sqrt{3}Q_5 & -2Q_1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

で与えられる。また、基準座標 Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5 に対する 3 次の非調和項は一般に

$$I'_3 = \sum_{n,m,r,s,t} B_{nmrst} Q_1^n Q_2^m Q_3^r Q_4^s Q_5^t, \quad (n+m+r+s+t=3)$$

の形にかかる。このうち C_{60} の属する I_h 群の対称操作に対して不変な恒等表現の基底は

$$I'_3 = Q_1 \left(Q_1^2 - \frac{3}{2} Q_4^2 + 3Q_5^2 + 3Q_2^2 - \frac{3}{2} Q_3^2 \right) + 3\sqrt{3} \left(Q_4 Q_3 Q_5 - \frac{1}{2} Q_4^2 Q_2 + \frac{1}{2} Q_3^2 Q_2 \right)$$

¹E-mail: busseied@yukawa.kyoto-u.ac.jp

²C.C.Chancey and M.C.M.O'Brien, *Jahn-Teller Effect in C_{60} and Other Icosahedral Complexes* (Princeton University Press, Princeton, 1997)

³H.Yamasaki, Y.natsume, A.Terai and K.Nakamura, preprint. nlin.CD/0312039

の形で与えられる。

この非調和項の強度を t として、ハミルトニアン $H' = H + t \times I_3'$ を用いて振動状態まで考慮した C_{60} の逆光電子分光実験に相当すると考えられるパイプロニック状態の $A_g \rightarrow T_{1u} \otimes h_g$ 遷移の計算を行った。

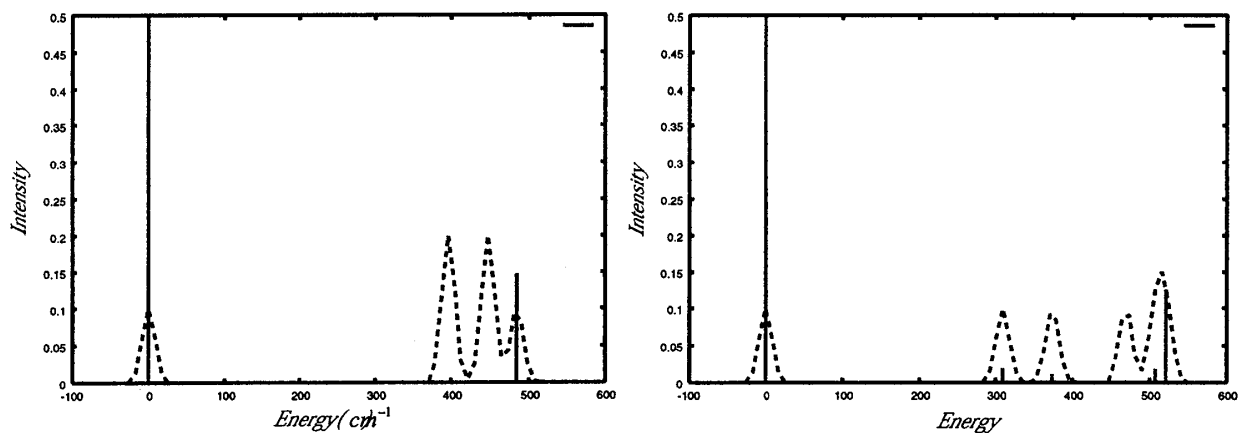


図 1: 非調和項 ($t=0.01$) による遷移スペクトルと dos の変化。左図 $t=0$, 右図 $t=0.01$

図 1: 左図で 484.5cm^{-1} に現れた 1 つの遷移スペクトルが図 1: 右図で 4 つの小さいピークに変化し、一番大きなピークは高エネルギー側にシフトしている。この変化は状態密度の変化と密接に関係している。

このことから図 2 でも明らかなように C_{60} の逆光電子分光スペクトルは非調和項の効果により全体が高エネルギー側に引き延ばされるように変化させられることがわかった。

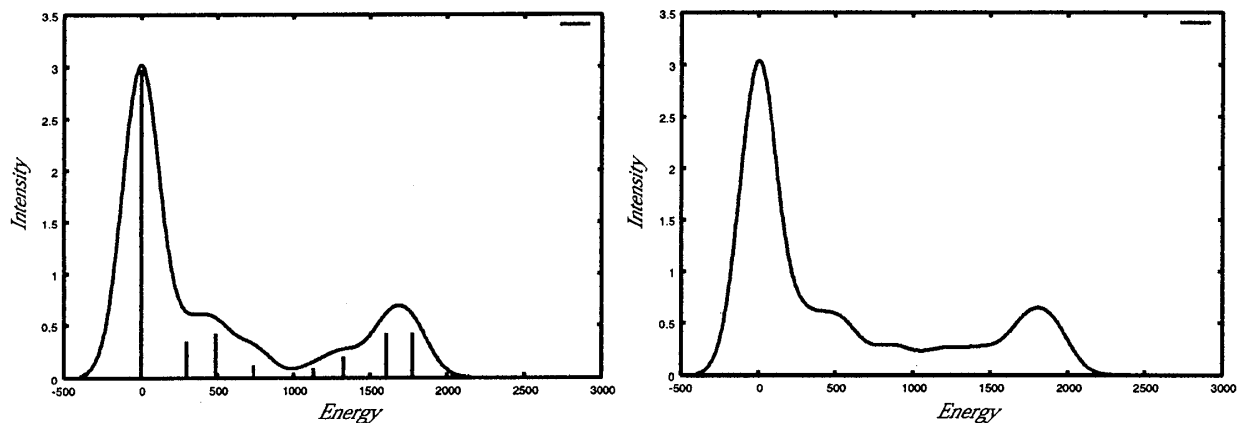


図 2: 非調和項 ($t=0.01$) による逆光電子分光スペクトルの変化。左図 $t=0$, 右図 $t=0.01$