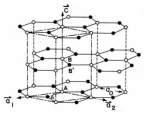
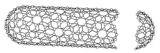
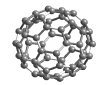
光量子エレクトロニクス特論

1. 電磁気学の復習
2. 量子力学の復習
3. 状態ベクトルとシュレディンガー方程式
4. 時間依存のシュレディンガー方程式
5. 密度行列法
6. 電子と光の相互作用-古典振動子モデル
7. 電子2準位系とブロッホ方程式
8. 電子2準位系におけるコヒーレント光非線形効果
9. 2原子分子のエネルギー準位
10. 固体のエネルギー準位
11. 光学遷移と次元性
12. 光学遷移におけるクーロン相互作用の効果
13. フラーレンの電子状態と光学遷移
14. ナノチューブの電子状態と光学遷移
15. まとめ

カーボンネットワークの階層構造

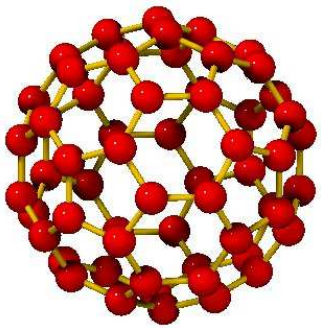
カーボン原子

- sp
  - カルビン
    - ‥＝C＝C＝C＝‥　　‥－C≡C－C≡‥
- sp^2
  - グラファイト
    
  - ナノチューブ
    - ナノチューブ結晶（バンドル）
    - ナノチューブポリマー
    
  - フラーレン
    - フラーレン結晶
    - フラーレンポリマー
    
- sp^3
  - ダイアモンド
    

ナノカーボンとは

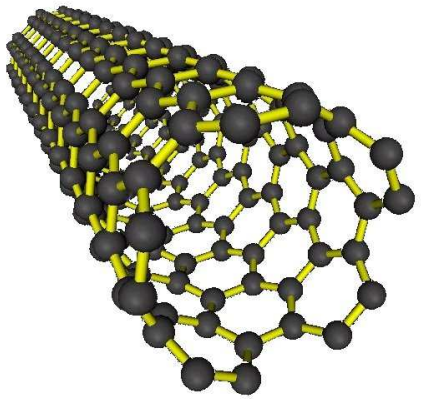
フラーレンとカーボンナノチューブ

フラーレン



C_{60}

カーボンナノチューブ



1985年 クロトー教授とスモーリー教授が偶然に発見
1996年 ノーベル化学賞

1991年 飯島博士が発見
200x年 ノーベル賞?

1996年
ノーベル化学賞
「フラーレンの発見」

1996年（平成8年）10月10日（木曜日）

ノーベル賞

米英の6教授に

物理 ヘリウム3超流動
化学 フラーレンの発見

【ストックホルム9日共同】スウェーデン王立科学アカデミーは九日、一九九六年のノーベル物理学賞を米国のデービッド・リー米コーネル大教授(六五)、ロバート・リチャードソン同大教授(五七)、ダグラス・オシェロフ米スタンフォード大教授(五二)の三人に、化学賞を英国のハロルド・クロート英サセックス大教授(五七)、米国のロバート・カール米ライス大教授(六三)、リチャード・スモーリー同大教授(五三)の三人に授与すると発表した。

授賞理由は物理学が「ヘリウム3の超流動の発見」、化学賞が「（カーボン60など）フラーレンの発見」。授賞式は十二月十日、ストックホルムで開かれ、各賞ごとに賞金七百四十万クローナ（約一億二千万円）が贈られる。

化学賞の三人は八五年、炭素原子六十個からなるサッカーボール型の分子、カーボン60を初めて合成した。数十個の炭素原子からなるかご状の分子はフラーレンと総称されカーボン60はその代表格。

ボール状の安定な分子であるカーボン60は豊橋技術科学大の大沢映二教授らが発見の十五年ほど前に存在を予言していた。

存在が確かめられると、カーボン70、同76など類似のフラーレンが次々に見つかり、予想外の性質を持った新物質が合成されるようになった。この結果、超電導、材料科学などで多くの成果が期待される化学の全く新しい分野が切り開かれた。

20世紀最大の研究

大沢映二・豊橋技術科学大教授（有機化学）の話　炭素は人間に一番密接な元素の一つだが、三人が最初に見つけたカーボン60はボール状で中が真空になっているという、当時としては想像を絶する形だった。その後、さまざまなフラーレンが見つかっており、炭素は毒性もないきれいな材料だけに、材料科学に新しい地平を開いた二十世紀最大の発見と言える。実際の応用はこれからだが、超電導物質としても非常に有望だ。

生命科学へ応用期待

篠原久典・名古屋大理学部教授（フラーレン科学）の話　フラーレンの存在はかなり前から予想されていたが、三人は実験的に初めて確認したことに意義がある。フラーレンは非常に有望な物質で、基礎研究段階では「エイズウイルス（HIV）の活性ポイントをカーボン60がさぎ、感染しなくなる」という趣旨の報告もある。今後、宇宙科学、生命科学などでの応用が期待されている。



ハロルド・クロート教授　1939年、英国生まれ。英シェフィールド大で博士号を取得。現在サセックス大教授。57歳。



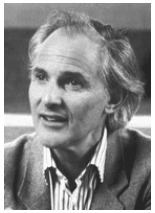
ロバート・カール教授　1933年、米国生まれ。カリフォルニア大バークリー校で博士号を取得。現在ライス大教授。63歳。



リチャード・スモーリー教授　1943年、米国生まれ。プリンストン大で博士号を取得。現在ライス大教授。53歳。（共同）

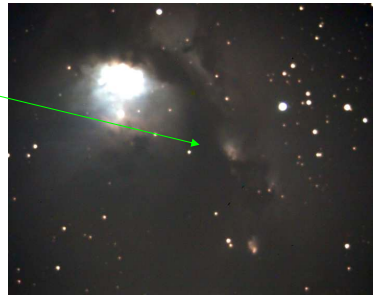
フラーレンの発見

イギリス　サセックス大学　クロトー教授



星間分子・物質の研究者

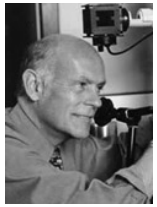
炭素の直鎖状分子の探索
マイクロ波分光



実験室で炭素クラスターを
合成して比較したい！

共同研究

アメリカ　ライス大学　スモーリー教授



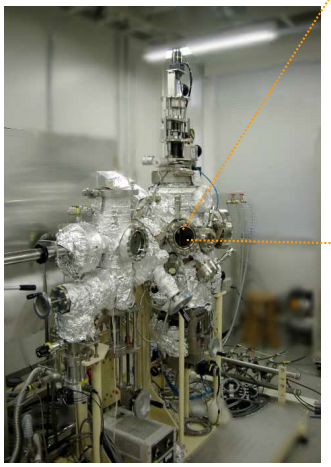
原子クラスターの研究者

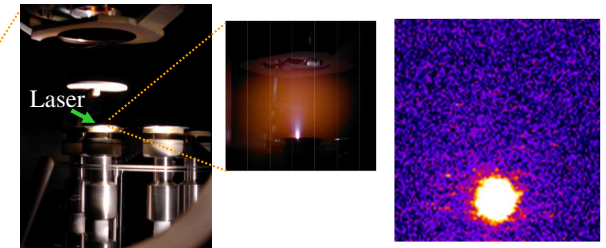
レーザー蒸発法

フラーレンの発見

レーザー蒸発法(レーザーアブレーション法)

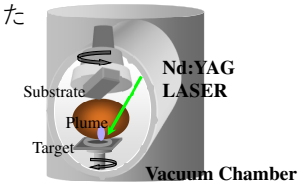
Special thanks Prof. Umezu





光と物質の相互作用を利用した
ナノ構造半導体の生成

レーザー光による
プラズマ生成



フラーレンの場合、ターゲットはグラファイト
ヘリウムガス中で蒸発

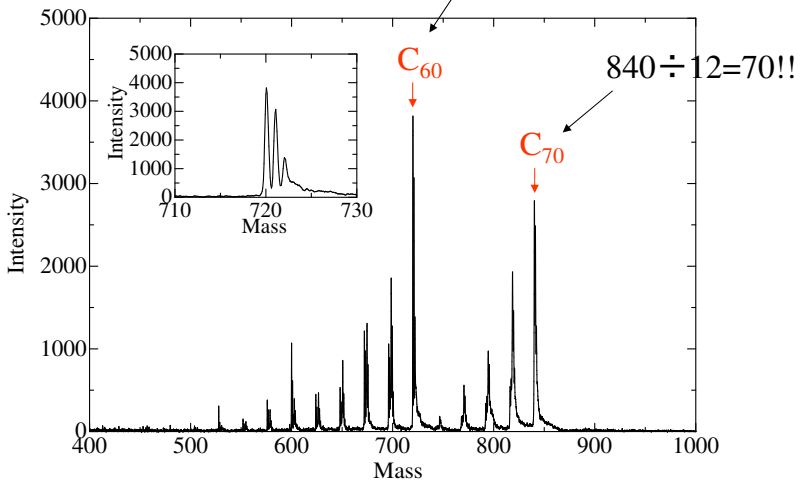
フラーレンの発見

炭素の質量数は12

質量分析スペクトル

720÷12=60!!

840÷12=70!!

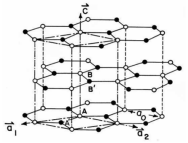


フラーレンの発見

60個の炭素原子が作る安定な構造は？

フラーレン発見以前に知られていた炭素原子の取りうる構造

- 正六角形構造を敷き詰めたグラファイト(sp2混成軌道)



- 正四面体からなるダイアモンド(sp3混成軌道)

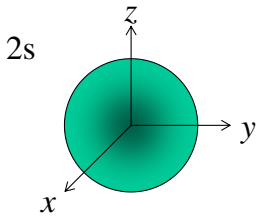


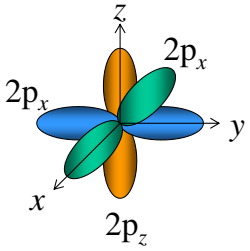
炭素の混成軌道

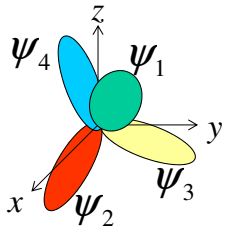
炭素原子：原子番号6番
電子：1s(2)2s(2)2p(2)

sp3: 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ が混ざる

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\left(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z}\right)$$
$$\psi_2 = \frac{1}{2}\left(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z}\right)$$
$$\psi_3 = \frac{1}{2}\left(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z}\right)$$
$$\psi_4 = \frac{1}{2}\left(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z}\right)$$

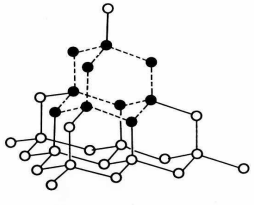








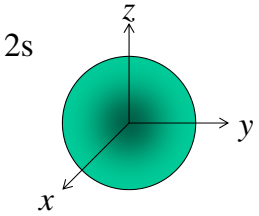
CH_4

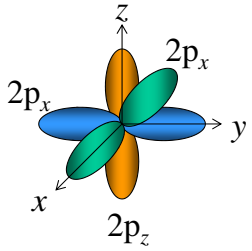


ダイアモンド

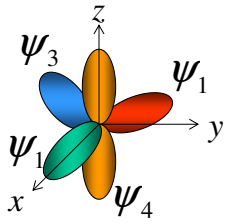
炭素の混成軌道

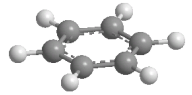
sp2: 2s, $2p_x$, $2p_y$が混ざる　$2p_z$はそのまま



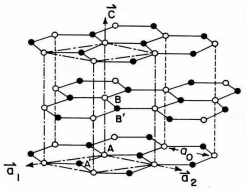


$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\varphi_{2p_x}$$
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2p_y}$$
$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2p_y}$$
$$\psi_4 = \varphi_{2p_z} \rightarrow$$ π電子





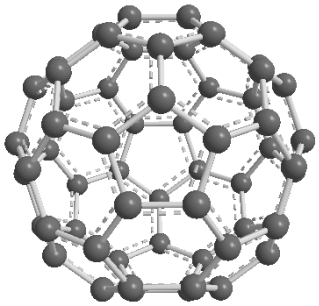
ベンゼン



グラファイト

フラーレンの発見

正六角形20個と正五角形12個で炭素原子60個の球状構造





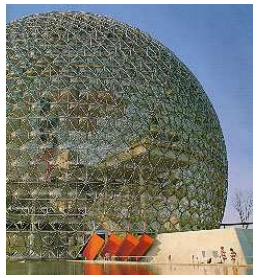
- グラファイトともダイアモンドとも異なる「第3の炭素同素体」
- ナノメートルサイズの球状の巨大分子

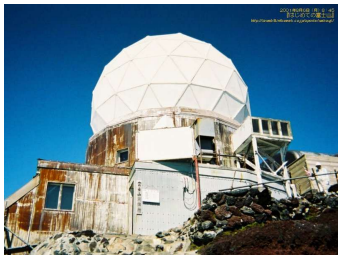
フラーレンの語源

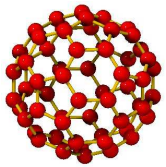
建築家バックミンスターフラー(Backminster Fuller)

フラードーム(ジオデシックドーム)









→ C_{60}: バックミンスターフラーレン

フラーレンファミリーの構造

フラーレン：正五角形と正六角形から出来ている多面体
（五・六多面体）

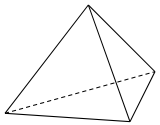
オイラーの多面体の定理

$$V + F - E = 2$$

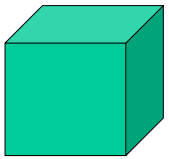
V：頂点の数

F：面の数

E：辺の数



$V = 4$
$F = 4$
$E = 6$



$V = 8$
$F = 6$
$E = 12$

フラーレンファミリーの構造

オイラーの多面体の定理

$$V + F - E = 2$$ V：頂点の数, F：面の数, E：辺の数

フラーレンの場合

$$\begin{cases} F = f_5 + f_6 & f_5: 5\text{角形の数},\ f_6: 6\text{角形の数} \\ 3V = 2E \\ 2E = 5f_5 + 6f_6 \end{cases}$$

$$\longrightarrow \quad f_5 = 6(V + F - E) = 12$$

必ず5角形は12個

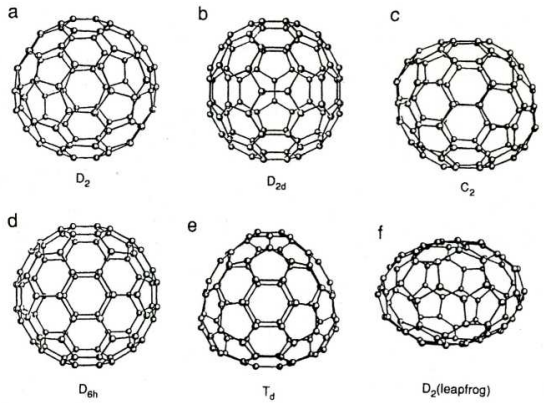
経験則：IPR (Isolated Pentagon Rule)

5角形は隣り合わない

構造異性体

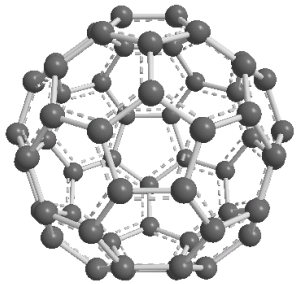
C_{60}, C_{70}　ただ一つの構造のみ

高次フラーレン(C_{78}, C_{82}, C_{84}・・・・)
多くの構造異性体の可能性



エネルギーが低い
→安定構造
のものが生成される

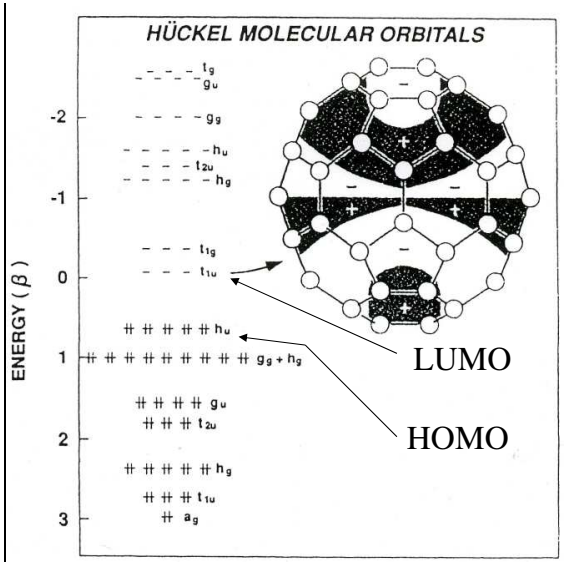
C_{60}の電子構造



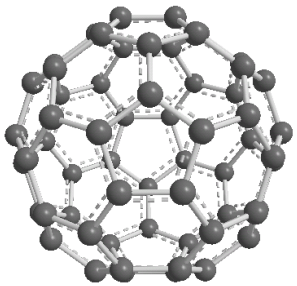
60個の
π電子

ハミルトニアン: 60行60列の行列
隣り合う炭素原子の間だけ
電子が移動出来る。

強結合近似＝Huckel計算



C_{60}の電子構造

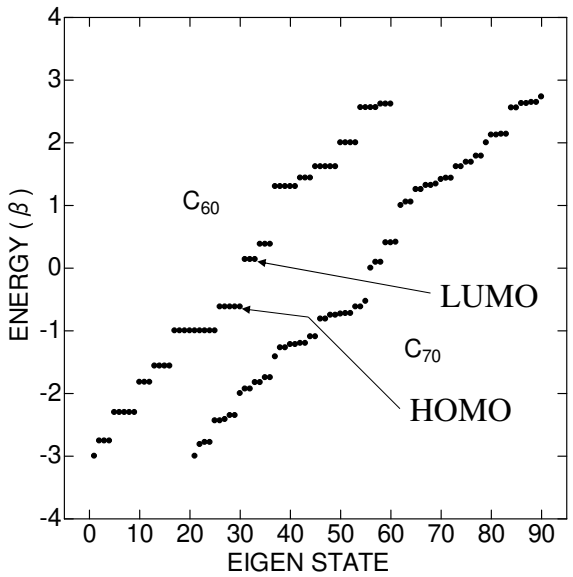


60個の
π電子

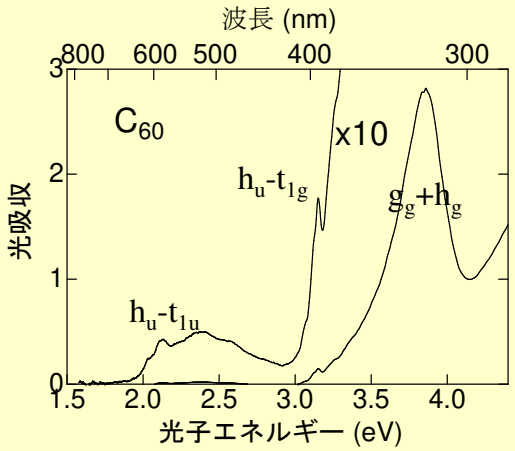
ハミルトニアン: 60行60列の行列

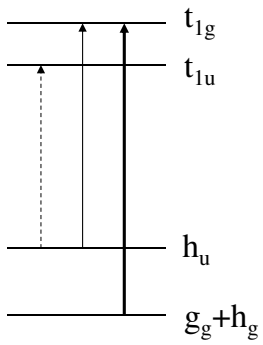
隣り合う炭素原子の間だけ
電子が移動出来る。

強結合近似＝Huckel計算



C_{60}分子の吸収スペクトル





h_u-t_{1u}: 禁制遷移
→フォノンの助けを借りて
遷移

C_{60}結晶

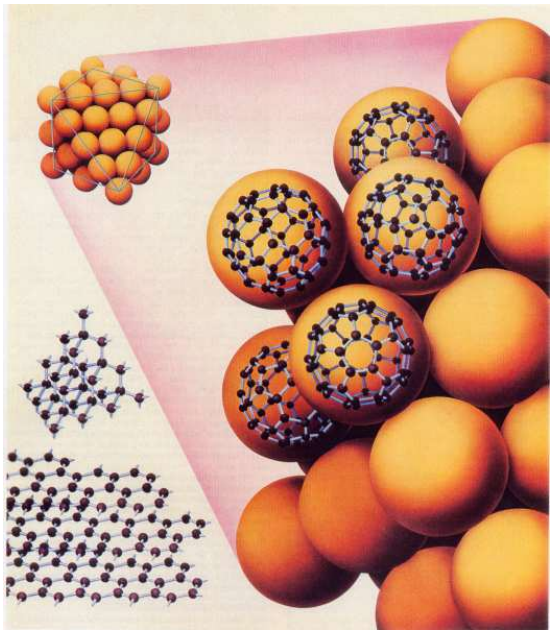
分子間力で結晶になる

結晶構造: f.c.c. (室温)

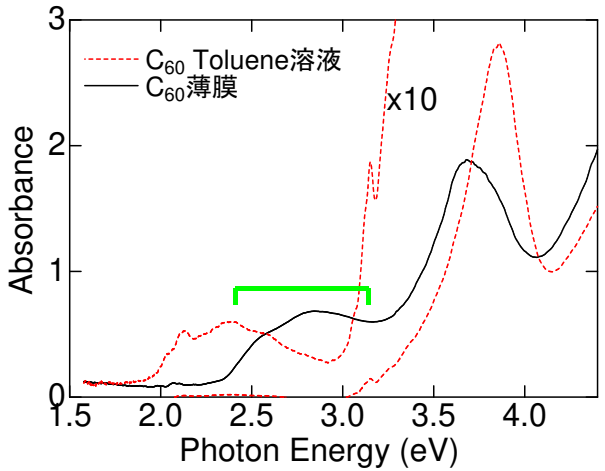
格子定数: 1.4nm

室温下ではC_{60}分子は
自由回転している
回転周期～10^{-11}sec

160K付近で回転が凍結

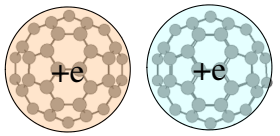


C_{60}結晶の吸収スペクトル



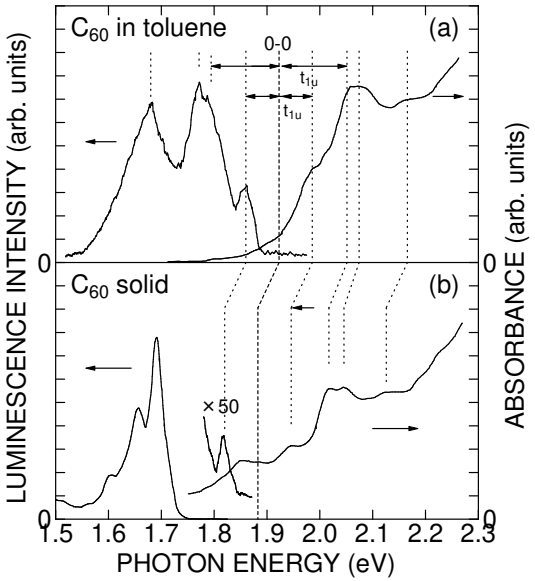
固体特有の遷移

電荷移動励起子



励起が2分子に広がる

C_{60}の発光スペクトル



C_{60}分子：0-0遷移は禁制
→分子振動を伴う

C_{60}結晶：分子的な発光
＋結晶に特有の発光

2分子的な欠陥に起因