

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17435

研究課題名(和文)新規ナノカーボンの電子・格子物性における超周期構造とランダム構造の競合効果

研究課題名(英文) Electronic and phononic properties of new nanocarbon allotropes: Effect of superlattice structure and random structure

研究代表者

小野 頌太 (ONO, Shota)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：40646907

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：フラーレン薄膜に電子線を照射するとフラーレン分子同士が重合し合い、ピーナッツ型フラーレン重合体とよばれる新規なナノカーボン物質が合成される。近年の実験によりフラーレン重合体は特異な電子輸送および超高速現象を示すことが明らかになっており、その理論的理解が重要な課題である。本研究では系の電子物性、格子物性、光物性を広範囲に考察し、その基礎物性理解に貢献した。また本研究を通して、固体の超高速現象に関する理解も深まった。

研究成果の概要(英文)：Peanut-shaped fullerene (C60) polymers, a new type of nanocarbons, have been created by electron beam irradiation to C60 crystals. They can be formed through the generalized Stone-Wales transformation between adjacent C60 molecules. A wide variety of intriguing phenomena including the anomalous low-temperature resistivity and the photoexcited carrier relaxation have been observed, while a unified interpretation has not been settled. In the present study, the electronic, phononic, and optical properties of solids as well as C60 polymers have been investigated theoretically. A fundamental understanding of them has been obtained. Ultrafast relaxation dynamics of electron and phonon in solids has been investigated as well.

研究分野：物性理論

キーワード：フラーレン フォノン 超高速現象 励起子 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

C_{60} 薄膜に電子線を照射すると、隣り合う C_{60} 分子同士で Stone-Wales 転移変換を繰り返すことにより、ピーナツ型 C_{60} 重合体と呼ばれる新奇な一次元ナノチューブが合成される。 C_{60} 重合体の幾何構造に関する研究が盛んに行われているが、半径が軸方向に周期的に変化する一次元ナノチューブであるとの予想にとどまっておらず、重合部位の詳細についてはほとんど明らかになっていない。また、 C_{60} 重合体の低次元物性には、あたかも電子相関効果や電子格子相互作用効果が競合しているような現象が発現しており、その無矛盾な理解は未解明である。具体的には、(1)電気抵抗測定実験によると、系は 160K 以上では半導体的、60K 以下の極低温下では金属的な電気伝導を示し、(2)光電子分光実験によると、系は朝永-Luttinger 液体的な電子物性を示し、(3)IR 分光実験によると、系は電荷密度波物質と類似した電子格子物性を示す。(1)-(3)の実験を無矛盾に理解することは、ナノカーボン物性研究における重要課題である。

申請者らは、2011 年頃から C_{60} 重合体に注目しその基礎物性の理論研究を行っている。具体的には、 C_{60} 重合体のポンプ・プローブ実験データを理論解釈し、60K 以下でのキャリア緩和時間増大が電荷密度波ギャップ形成に起因するものと予想している。また、ナノカーボンの電子フォノン結合定数についての独自の理論に基づき、固体 C_{60} と C_{60} 重合体とカーボンナノチューブの結合定数には形状相関があることを予測している。さらに、第一原理計算に基づき、 C_{60} 重合体が異方的な Dirac コーンを持つことを示し、グラフェンのバンド構造との類似性を示している。このように、 C_{60} 重合体の基礎物性が徐々に明らかになり、上述の問題解決に挑戦するための準備が整ってきた。

2. 研究の目的

申請者は、一貫した C_{60} 重合体の研究を通じ、 C_{60} 重合体の超周期構造とランダム構造との競合効果の理解が、特異物性解明の鍵を握っていると予想している。これまで C_{60} 重合体に関する実験の統一的説明が不完全であった理由は、系の構造に内在するランダム性が無視されていたからに他ならない。そこで、「 C_{60} 重合体の特異物性[実験(1)-(3)]の起源は、超周期構造とランダム構造との競合効果である」との作業仮説を設定し、上述の問題を無矛盾に説明する。

3. 研究の方法

本研究では、まず系の低温電子輸送の温度依存性異常を解明するため、超周期構造とランダム構造とを反映させたモデルの開発に取り組む。モデルから導かれる結果を電子輸送に適用し、実験を解釈する。結果に応じて、 C_{60} 重合体の構造モデルの再検討、 C_{60} 重合体

の励起状態の基礎研究を実施し、理論と実験の不一致解消を目指す。

4. 研究成果

C_{60} 重合体の低温電子輸送の温度依存性異常を説明するため、ランダム構造と超周期構造とが競合する有効一次元強束縛モデルを構築した。60K以下で発現する絶縁体金属転移の起源が「一次元鎖の軸方向への伸張」であると理論予測した。その後、X線回折実験が行われたが、有意な構造変化は観測されなかった。この結果を俯瞰的に考察するため、 C_{60} 重合体物性を研究している実験家・理論家らと議論を重ね、 C_{60} 重合体の物性研究における問題は主として、その構造モデルが明らかになっていないこと、および系の励起状態を十分に理解できていないことの2点にあるとの考えに達した。そこで、 C_{60} 重合体の構造モデルの見直しと光物性研究を通じた励起状態の解明を目的として研究を再スタートさせた。

C_{60} 重合体の構造モデルの研究に関して、これまでに54個のモデルが提案されている。しかし、それらが動的安定性を有するかどうかは明らかになっていない。そこで、ナノカーボン用に最適化された Tersoff ポテンシャルを用いて、 C_{60} 重合体のフォノン分散関係を計算することで系の安定性を再検討した。結果、提案されていた54個の内、7個のモデル(図1)だけが動的安定性を示すことを明らかにした。解析により、系の安定性の起源が円筒軸周りの回転対称性の有無にあることを明らかにした。その他、ナノカーボンの構造物性に関する研究として、ナノチューブキャップの第一原理計算を行い、キャップ部位の5員環配置やキャップ幾何形状と電子状態との相関を明らかにしている。

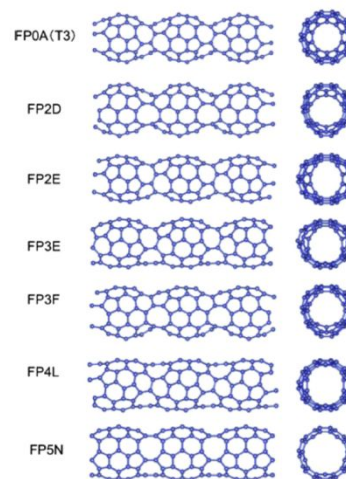


図1: C_{60} 重合体の7つの安定構造 [A. Shimizu and S. Ono, *Chem. Phys. Lett.* **694**, 14 (2018).]

C_{60} 重合体の励起状態を明らかにするためには、報告されているポンプ・プローブ実験の詳細な理解が必須である。そこで問題を一般化し、光励起された種々の固体(金属、半導体、ナノ構造体など)の電子フォノン緩和

を統一的に理解することを目的として研究を行った。一般に、金属の緩和素過程は、電子系とフォノン系についての二温度モデル（電子温度と格子温度に対する連立微分方程式）に基づき理解される。時間分解分光データと二温度モデルの結果とを比較することで、超伝導の強結合理論における電子フォノン結合定数を算出することができる。しかし「緩和過程の各時刻において電子温度とフォノン温度が定義できる」という仮定に関しては疑問が残る。そこで、電子間、電子フォノン間、フォノン間散乱効果を考慮したボルツマン方程式を解くことで、分布関数の時間発展を研究した。その結果、準平衡状態にある電子の緩和は、非平衡状態にある電子の緩和よりも速いことが明らかになった。これは、二温度モデルを実験に適用すると、電子フォノン結合定数が過小評価されることを意味している。また、非平衡フォノン緩和に注目し、その全エネルギーがパワー則に従い減衰するという新奇な現象を見出した。結果に基づき、SrMnBi₂のキャリア緩和実験に妥当な解釈を与えた。本研究により得られた成果は、超高速現象研究の基礎となる極めて重要なものである。今後は前節で見出した構造モデルを用いて C₆₀ 重合体の光励起キャリア緩和を理解する必要がある。

また本研究では、C₆₀ 重合体の母材となる C₆₀ 薄膜を用いた有機太陽電池のミクロな電荷分離機構の解明も行った。有機太陽電池の研究における未解決問題の一つとして「半導体界面に形成された励起子（電子ホール対）がどのようにして自由キャリアに分離するか？」という問題がある。本研究では、空間的に不均一な誘電率を持つ系に適用可能な二粒子シュレディンガー方程式を導出し、電荷移動励起子のミニマムモデルを構築した。さらに、界面電子ホール対に対する強束縛模型を構築し、有機太陽電池の電子ホール状態に適用した。その結果、有限温度と電子とホールの非局在性に起因して励起子が自由キャリアに分離することを明らかにした。この知見は、有機太陽電池の発電機構を理解する上での理論的な基盤となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

- (1) S. Ono, Thermalization in simple metals: Role of electron-phonon and phonon-phonon scattering, *Physical Review B* **97**, 054310:1-13 (2018). (査読有)
- (2) A. Shimizu and S. Ono, Dynamical stability and low-temperature lattice specific heat of one-dimensional fullerene polymers, *Chemical Physics Letters* **694**, 14-17 (2018). (査読有)
- (3) K. Tanikawa *et al.* (S. Ono 8人中4番目), A molecular heterojunction of zinc phthalocyanine and peanut-shaped fullerene polymer: A density functional study, *Chemical Physics Letters* **686**, 68-73 (2017). (査読有)
- (4) S. Ono, Nonequilibrium phonon dynamics beyond the quasiequilibrium approach, *Physical Review B* **96**, 024301:1-9 (2017). (査読有)
- (5) S. Ono, Effect of one-dimensional superlattice potentials on the band gap of two-dimensional materials, *Journal of Applied Physics* **121**, 204301:1-7 (2017). (査読有)
- (6) K. Ohno, S. Ono, and T. Isobe, A simple derivation of the exact quasiparticle theory and its extension to arbitrary initial excited eigenstates, *The Journal of Chemical Physics* **146**, 084108:1-15 (2017). (査読有)
- (7) S. Ono, K. Tanikawa, R. Kuwahara, and K. Ohno, Relationship between cap structure and energy gap in capped carbon nanotubes, *The Journal of Chemical Physics* **145**, 024702:1-6 (2016). (査読有)
- (8) S. Ono and K. Ohno, Combined impact of entropy and carrier delocalization on charge transfer exciton dissociation at the donor-acceptor interface, *Physical Review B* **94**, 075305:1-10 (2016). (査読有)
- (9) T. Shoji, R. Kuwahara, S. Ono, and K. Ohno, A self-consistent GW approach to the van der Waals potential for a helium dimer, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 24477-24483 (2016). (査読有)
- (10) S. Ono and K. Ohno, Minimal model for charge transfer excitons at the dielectric interface, *Physical Review B* **93**, 121301(R):1-5 (2016). (査読有)
- (11) M. Zhang, S. Ono, N. Nagatsuka, and K. Ohno, All-electron mixed basis GW calculations of TiO₂ and ZnO crystals, *Physical Review B* **93**, 155116:1-9 (2016). (査読有)
- (12) T. N. Pham, S. Ono, and K. Ohno, An initio molecular dynamics simulation study of successive hydrogenation reactions of carbon monoxide producing methanol, *The Journal of Chemical Physics* **144**, 144309:1-6 (2016). (査読有)
- (13) H. Yoshioka, H. Shima, Y. Noda, S. Ono, and K. Ohno, Tomonaga-Luttinger liquid theory for metallic fullerene polymers, *Physical Review B* **93**, 165431:1-10 (2016). (査読有)
- (14) S. Bhattacharyya, S. Otake, S. Ono, R. Kuwahara, and K. Ohno, Growth of Graphene Nanocoil in a SiC Container:

A Molecular Dynamics Study, *Advances in Materials Physics and Chemistry* 6, 113-119 (2016). (査読有)

- (15) S. Ono, Linear response theory for electron-hole pair kinetics: Exciton formation, *Physical Review B* 93, 121301(R):1-5 (2016). (査読有)

[学会発表](計 18 件)

- (1) 小野 頌太, 単純金属の熱平衡化: 電子-フォノンとフォノン-フォノン散乱, 日本物理学会, 東京理科大学, 2018 年 3 月 23 日.
- (2) S. Ono, Energy relaxation in simple metals: Beyond the quasiequilibrium approach, ACCMS-V012 (招待講演), 東北大学, 2017 年 12 月 19 日.
- (3) 小野 頌太, 金属の超高速電子緩和: 準平衡近似の破綻, 光物性研究会, 京都大学, 2017 年 12 月 8 日.
- (4) 小野 頌太, 準平衡近似を超えたフォノン熱化の理論, 日本物理学会, 岩手大学, 2017 年 9 月 24 日.
- (5) 小野 頌太, 準平衡近似を超えたフォノン熱化過程, 光電子分光研究会, 物性研究所, 2017 年 6 月 13 日.
- (6) 小野 頌太, フォノン熱化におけるエネルギー逆行現象, ナノ学会, 札幌, 2017 年 5 月 11 日.
- (7) 小野 頌太, 超格子ポテンシャルによる単層 MoS₂ のバンドギャップ変調, ナノ学会, 札幌, 2017 年 5 月 10 日.
- (8) 小野 頌太, 大野かおる, ドナー・アクセプター界面における電荷移動励起子解離の起源, 日本物理学会, 大阪大学, 2017 年 3 月 20 日.
- (9) 谷川幸晴, 小野 頌太, 桑原理一, 大野かおる, カーボンナノチューブにおける終端幾何-エネルギーギャップ相関: 第一原理的アプローチ, 日本物理学会, 大阪大学, 2017 年 3 月 17 日.
- (10) 小野 頌太, エントロピーとキャリア非局在の協力効果に起因する有機太陽電池の電荷移動励起子解離 (招待講演), ナノ学会 構造・物性部会 (秋田), 2016 年 12 月 26 日.
- (11) S. Ono, Theory of charge transfer exciton dissociation at the donor-accepter interface: Combined impact of entropy and carrier delocalization, ACCMS-V011, 東北大学, 2016 年 12 月 20 日.
- (12) S. Ono, Validity of the quasi-equilibrium approach to nonequilibrium phonon dynamics, ACCMS-V011, 東北大学, 2016 年 12 月 19 日.
- (13) 小野 頌太, 大野かおる, ドナー・アクセプター界面における電荷移動励起子解離のモデル, ナノ学会, 北九州国際会議

場, 2016 年 6 月 14 日.

- (14) 小野 頌太, 大野かおる, 不均一誘電媒質に対する二粒子シュレディンガー方程式: 励起子状態への適用, 日本物理学会, 東北学院大学, 2016 年 3 月 22 日.
- (15) S. Ono, Two-particle Schrödinger equation for inhomogeneous dielectric media, 幾何国際ワークショップ, 名古屋大学, 2015 年 12 月 12 日.
- (16) S. Ono, Electron-hole pair kinetics and exciton formation in homogeneous electron gas, MRS-J 2015, 横浜, 2015 年 12 月 9 日.
- (17) S. Ono, Description of transient exciton by the linear response theory, CMRI 研究会, 仙台国際センター, 2015 年 10 月 13 日.
- (18) 小野 頌太, 線形応答理論に基づく励起子密度ダイナミクス, 日本物理学会, 関西大学, 2015 年 9 月 16 日.

[図書](計 1 件)

- (1) S. Ono and K. Ohno, Excitons: Chapter 4 Origin of Charge Transfer Exciton Dissociation in Organic Solar Cells, Intech (2018). (オープンアクセス <https://www.intechopen.com/books/excitons>)

[その他]

ホームページ等

https://www1.gifu-u.ac.jp/~shota_o/Research/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 頌太 (ONO, Shota)
岐阜大学・工学部・助教
研究者番号: 40646907

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし