

# フラーレンの光学応答現象

針谷 喜久雄

## § 1 . はじめに

フラーレンとは、炭素原子が中空状をなすクラスター分子のことである。それらの発見は1985年にさかのぼる[1]。1990年に $C_{60}$ の大量合成が報告され、面心立方格子構造の結晶が生成することが報告された[2]。また、アルカリ金属ドープの $C_{60}$ 結晶は低温で超伝導転移することが明らかとなった[3,4]。一般的な総説はすでに何報か世の中に出ている[5,6,7]。1996年ノーベル化学賞が $C_{60}$ の発見者クロトー、スモーリー、カール、3名に授与された。炭素原子が60個並んで出来る分子 $C_{60}$ は、サッカーボール構造をもち、非常に美しい分子形状を持つ。次に大きな $C_{70}$ 分子は、ラグビーボール形構造である。その次に大きな分子は、炭素が76個集まった $C_{76}$ である。このように、炭素の数は偶数である。大量に存在する分子の炭素の数が、順番に、60, 70, 76...と飛び飛びになっているという性質がある。フラーレンの表面上では、おのおの炭素原子から分子軌道が1つずつ、分子表面に垂直に延びている。1つの分子軌道には、1個の電子(電子)が存在する。その電子の軌道は互いにつながりあい(結合)、分子表面をおおっている。分子表面は、動きやすい電子の雲に覆われている。こういう性質をもつ電子系を共役電子系と云う。著者は、共役電子系の理論を使って、フラーレン系の線型・非線型光学応答の計算を行ってきた(英文の総説は文献8)。本稿では、研究結果のあらましを解説する。

## § 2 . 中間的励起子理論

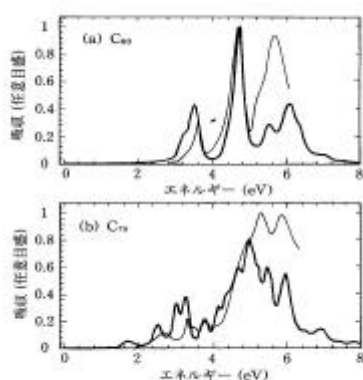
電子間の相互作用の大きさが無視できないほどの大きさであるが、しかし、非常に大きいという極限的な状況でもない中間的な場合、光励起されて生成した電子と正孔の間の引力(電子間では斥力であるが、電子と正孔のあいだでは引力になる)に関して、1電子1正孔励起に状態を限って光励起状態を記述する取り扱いが有効である。光励起された電子と正孔のペアは空間的にある程度離れて分布するので、励起子効果を考えるために、長距離成分をもった電子間相互作用を考える。ここでは、大野ポテンシャル[9]の形の相互作用を仮定した。距離  $r$  だけ離れた電子の間には、 $1/[(1/U)^2+(r/aV)^2]$ の形の電子間斥力がはたらくとする。大野ポテンシャルにて出てくる理論的パラメーターは、オンサイトの斥力の強さ  $U$  と長距離成分の強さ  $V$  である。電子に対して強束縛模型を扱うが、電子の移動積分は互いに隣り合った炭素原子間に限るとする。 $C_{60}$ の場合、結合交替が存在することを仮定して平均の移動積分を  $t$  とした。 $C_{70}$ より大きい高次フラーレンでは、最近接の炭素原子間の移動積分を  $t$  とした。電子正孔対を光励起する前の基底状態ではこの模型を平均場近似で扱い、光励起状態の励起エネルギーは、1電子1正孔ペアの励起に状態を限って、励起状態のハミルトニアンを対角化して求める。光励起状態の波動関数と各原子の座標の情報をもとに、遷移双極子モーメントの期待値が計算され、光励起エネルギーの値と

組み合わせて、線型光学応答（光吸収スペクトル）や非線型光学応答係数が求められる。以下に報告される計算結果は、各項目ごとに理論的取り扱いの詳細は異なるが、ここで述べた中間的励起子理論の取り扱いで研究されたものである。

### § 3 . 中性 $C_{60}$ と $C_{70}$ の線型光学応答

フラーレン系の励起子効果について、強束縛模型を用いて考察する。励起子効果を取り入れるために、オンサイト斥力  $U$  と長距離成分  $V$  をパラメータに持つ大野ポテンシャルを考える[9]。この模型を、ハートリーフォック近似と1電子励起配置間相互作用法によって取り扱い、双極子近似で光物性スペクトルを考察した。

中性  $C_{60}$  の計算結果を実験と比較して第1図(a)に示す[10]。実際の溶液中  $C_{60}$  分子からの光吸収は、 $C_{60}$  分子がまわりの溶媒と相互作用したり、分子内格子振動からの影響を受けたりして、幅がついて観測される。太線は、実験[11]を再現する程度の寿命幅を計算結果に加味したものである。実験における3つの主要なピークのうち2番目のものがもっとも強く出るが、適度な大きさのクーロン相互作用を考えることによって、はじめて、そのような相対的な振動子強度の分布を理論的に再現することができる。分子内の励起子効果が重要であることを理論的に示すことができたのである。また、 $t = 1.8$  eV 程度の電子の移動積分を考えれば、各ピークのエネルギー位置を実験と合わせることもできる。



第1図 (a)  $C_{60}$  と (b)  $C_{70}$  の光吸収スペクトルの実験(細線)と理論(太線)。

次に  $C_{70}$  分子に関して考える。計算結果を実験と比較して第1図(b)に示す[10]。 $C_{70}$  の分子形状が球対称でなくなるため、光吸収スペクトルは光の電場の向きとともに大きく異方的になるが、ここでは電場の向きに対して光吸収を平均化した結果を示した。溶液中の  $C_{70}$  による光吸収スペクトルは電場の向きに関して平均化されていると考えられる。太線は、実験を再現する程度の幅をつけた光吸収スペクトルである。細線は、溶液中  $C_{70}$  の光吸収の実験の1例である[12]。理論と実験の比較には

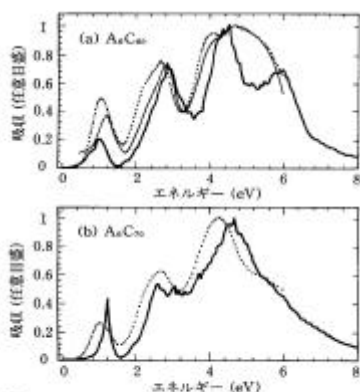
$t = 1.9$  eV を仮定した。我々の模型では、最近接の移動積分だけを考え、その値は炭素間結合の場所に寄らないで一定だという簡単化した取り扱いをしているので、光吸収スペクトルの微細な構造までは再現できない。しかし、光吸収スペクトルが 2.8 eV 程度のところにピークを持つこと、それより励起エネルギーが小さくなるに従って 1.0 eV 程度のエネルギーの範囲内に細かい光吸収ピークがたくさんあることといった、大まかな光吸収スペクトルの特徴を理論的に説明することができたと考えられる。

### § 4 . ドープされた $C_{60}$ と $C_{70}$ について

$C_{60}$  や  $C_{70}$  は、アルカリ金属イオンと組み合わせると正規組成をもった結晶を作る。それ

らの結晶は、組成によっては金属化する．金属的な結晶の光吸収は、プラズモン励起によると解釈されるドゥルーデ型の立ち上がりを低エネルギーにて示す[13]．我々は励起子効果の取り扱いを考えているので、低エネルギーの集団励起を議論するには定式化を変えなければならない．しかしながら、 $C_{60}$  や  $C_{70}$  の分子 1 個あたりアルカリ金属が 6 個入った結晶は、中性結晶と同じく絶縁体的性質を示す．分子内励起子効果の取り扱いが、ふたたび有効であると思われる．

まず、 $C_{60}^{6-}$  の場合を考える．第 2 図(a)に、 $U = 2t$ ,  $V = 1t$  の場合の理論的な計算結果を固体  $A_6 C_{60}$  の実験と対比させて示す[14]．寿命効果を考えた理論的結果が太線である．励起エネルギー  $0.5t$ ,  $1.4t$ ,  $2.2t$  に 3 つの主要ピークが存在する．細線と点線は、対応する 2 種類の実験である[15,16]．実験との比較には、 $t = 2.0$  eV を用いた．3 個の主要ピークのエネルギー位置と相対的な振動子強度について、理論は実験をよく説明する．クーロン相互作用の大きさ  $U$  と  $V$  は中性系のものの半分の大きさであるが、これはドーブされた  $C_{60}$  において 電子が分子表面上を動きやすくなったことを意味する．



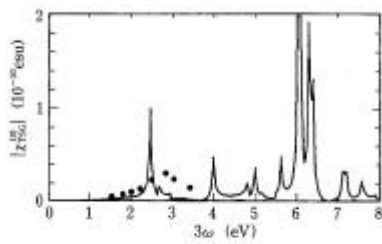
第 2 図  
電子を 6 個ドーブした(a)  $C_{60}$  と (b)  $C_{70}$  の光吸収スペクトルの実験(細線、点線)と理論(太線)。

$C_{70}^{6-}$  に対して、同じような解析を行った結果を第 2 図(b)に示す[14]。 $C_{60}^{6-}$  と同様、実験で見られる各ピークの励起エネルギーと相対振動子強度を説明するために必要なクーロンポテンシャルの強さは、中性フラレン系の時の値のほぼ半分 ( $U = 2t, V = 1t, t = 2.0$  eV) であることがわかった．電子ドーブされたフラレン系においては、励起子効果を特長づける 電子間の有効クーロン相互作用の強さが弱くなるのである．電子エネルギー損失分光 (EELS) の実験 [16] によると、最大ドーブの場合の静的誘電率は中性系のもののおよそ 2 倍である．ドーブにとまって誘電率が増加するという実験事実は、第 2 図の計算結果とまさに符合している．

## § 5 . $C_{60}$ の非線型光学応答

1991 年以降、 $C_{60}$  固体に関する物性研究が飛躍的に進むとともに、超伝導や光学応答といった現象が分子表面上の動きやすい 電子の性質に由来することが認識された．異なる炭素原子間にまたがって 電子の波動関数が分布するため、光学応答特性においても興味深い現象が観測される．これまで見てきた、光吸収スペクトルは、光の電場に比例して電気双極子が誘起されるためにおこる光学応答であった．電子分布が電場によって強く変極される場合、電場の強さに線型な分極だけでなく、電場の強さの 2 次や 3 次といった高次に比例する分極成分が現れる．高次の非線型光学応答現象が出現する．

良質の  $C_{60}$  薄膜が合成されると、非線型光学応答現象の測定が盛んに行われた．中心対称な系では、2 次の光学応答係数は零になるので、良質の膜では 2 次の光学非線型性は小



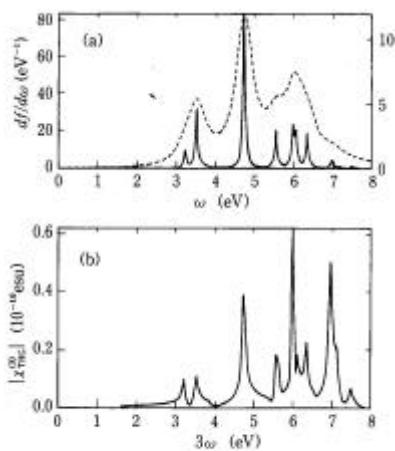
第3図 C<sub>60</sub>の非線型光学応答：クーロン相互作用が無い場合。

さい。3次の非線型光学応答が、重要になってくる。3次の非線型光学過程にはたくさんの種類があるが、光学非線型性の指標としてもっとも注目されて用いられるものは、振動数  $\omega$  の光が入射した後、振動数  $3\omega$  の分極が生じてその振動数の光が発生するときの応答係数、第3高調波発生 (THG) である。

我々は、非線型光学応答係数を計算するにあたって状態和の方法[17]を用い、C<sub>60</sub>のTHGを議論した。励起子効果を考えない場合に対してまず考察し[18]、続いて励起子効果を配置間相互作用で取り込んだ場合を考えた[19]。第3図は、励起子効果を考えない自由電子模型の場合のTHGスペクトルである。単位体積あたりのTHGに規格化してあるMethほかによる薄膜の実験結果[20]を点にて示した。計算結果は、 $3\omega = 2.5$  eVに3光子共鳴によるピークがあり、2.8 eVにおける実験のピークを説明する。THGの絶対値はピーク付近にておよそ  $10^{-11}$  esu であり、2.8 eVにおけるTHGの実験値  $2.7 \times 10^{-11}$  esu と良く一致する。また、零振動数におけるTHGの大きさは  $1.22 \times 10^{-12}$  esu であるが、これは、実験における共鳴から離れた振動数における値と良く合う。このようにして、自由電子模型による理論計算が実験をよく説明することが、ひとまずわかった。

いっぽう、3節にてみてきたように、光吸収（線型光学応答）において、励起子効果を取り入れることは重要であった。非線型光学応答においても励起子を考えた議論が必要になる。前の段落でみたような、一見自由電子模型が成功したかのようにみえた機構を議論することになる。光吸収スペクトルのときに使った相互作用のパラメーターを用いてTHGを計算した結果を第4図 (b) に示す[19]。比較のため、線型吸収の計算結果を第4図 (a) に示す。線型吸収において吸収ピークの存在する振動数  $\omega$  の3倍の振動数  $3\omega$  に対応するエネルギーに、THGの共鳴が現れることがわかる。 $3\omega = 6$  eV 付近のTHGの大きさは

ほかの振動数域のものに比べて顕著に大きい。これは第3図と第4図 (b) に共通した計算結果である。低エネルギー域でのTHGの大きさは自由電子模型の結果よりオーダー1くらい小さくなり、また、自由電子模型の結果で2.5 eV付近にあったTHGのピークは第4図 (b) において高エネルギー側へ移動する。従って、クーロン相互作用の効果を取り入れたため、実験における2.8 eV付近のピークを説明することが難しくなった。いっぽう、低エネルギーでの非共鳴領域でのTHGの大きさは、薄膜結晶における分子間相互作用の効果を局所場補正によって取り込めば実験を説明できる可能性がある。



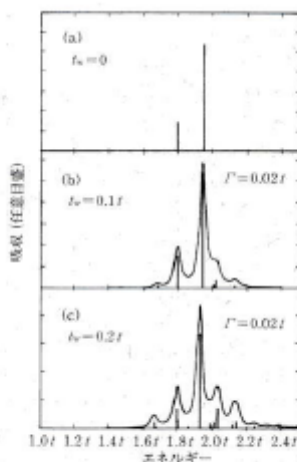
第4図 クーロン相互作用が入った場合のC<sub>60</sub>の (a) 光吸収スペクトルと (b) 非線型光学応答。

T H G に対する局所場補正の増大因子を見積もると、 $[L(\epsilon)]^3 L(3\epsilon)$  となる。ここで、 $L(\epsilon) = [\epsilon(\epsilon+2)]/3$  であり、 $\epsilon(\epsilon)$  は誘電関数である。実験で測られているくらいの大きさ  $\epsilon \sim 3-4$  を仮定すると局所場補正のおおきさは 10 くらいのオーダーとなる。クーロン相互作用の効果を考えてときにオーダー 1 だけ T H G が減少したが、更に局所場による増大効果を考えると実験との一致を回復することが可能である。しかしながら、 $3\epsilon = 2.8 \text{ eV}$  での共鳴を理論的に説明することが未解決の問題として残った。これは、分子間相互作用にともなう固体効果を、もっと精度よく取り入れる必要性を示唆する。次節においては、 $C_{60}$  のクラスターに対して励起子効果の計算を行って、固体効果を取り入れることにする。

### § 6. $C_{60}$ の固体効果

常温程度では、 $C_{60}$  分子が自由回転しているため、 $C_{60}$  結晶は面心立方対称性をしめす。低温になるにしたがって回転の自由度の凍結がおり、完全に分子の回転が止まると単純立方格子となる。われわれは、単純立方格子から切り出した、4 分子のクラスターに対して励起子効果を加味した研究を行って、光学スペクトルを解析した[21]。1 電子 1 正孔の計算とはいえ、系の原子数が大きくなると、全励起状態を対角化にて求めるほど計算機のメモリーは大きく取れない。ここでの計算は、光励起エネルギーが 4 eV より小さい光学吸収を議論するのに適当な範囲に励起状態を制限した取り扱いを行っている。

$C_{60}$  結晶を面心立方格子とみた場合に [110] 方向に分子が 4 個並んだクラスターを結晶から切り出した。分子間の配向の様子は、ある分子の 5 角形がとなりの分子の 2 重結合に面して接するという具合である[22]。距離の近い炭素間おしに弱い 軌道間の移動積分  $t_w$  を仮定した。ここでは、隣り合う  $C_{60}$  分子間に合計 6 個の移動積分が存在する。クーロン相互作用に関しては、分子内および分子間のすべての炭素原子の間に大野ポテンシャルの形の相互作用を考えた。分子クラスター軸に沿った方向を向いた双極子による光学遷移を考えて光吸収スペクトルを計算した。



第 5 図  
 $C_{60}$  クラスターの光吸収スペクトル。分子間相互作用パラメター  $t_w$  は (a)0, (b)0.1t, (c)0.2t.

第 5 図は、 $U = 4t$ ,  $V = 2t$ ,  $t = 1.8 \text{ eV}$  の場合の光吸収の計算結果である[21]。 $t_w = 0$  のとき、 $1.8 t$  と  $1.96 t$  の励起エネルギーに吸収ピークが 2 個存在する。これらは、第 1 図 (a) における、低エネルギーの 2 個の吸収ピークに相当する。 $t_w$  が強くなるにしたがって、中心となるピークの低エネルギー側と高エネルギー側の両方に弱い吸収構造が成長してくる。これらの弱い吸収ピークは、1 分子のフレンケル励起子状態に双極子禁制な  $h_u$  軌道  $t_{1u}$  軌道間励起にともなう電荷移動励起状態が混じることによって現れたものである。分子

間相互作用の効果で、1分子のフレンケル励起状態と双極子禁制な電荷移動励起状態が互いに近い励起エネルギー付近に存在して、互いに混じり合うのである。混じり合った励起状態は、2ないし3分子以上に広がって分布することが、励起状態の波動関数の解析よりわかる。

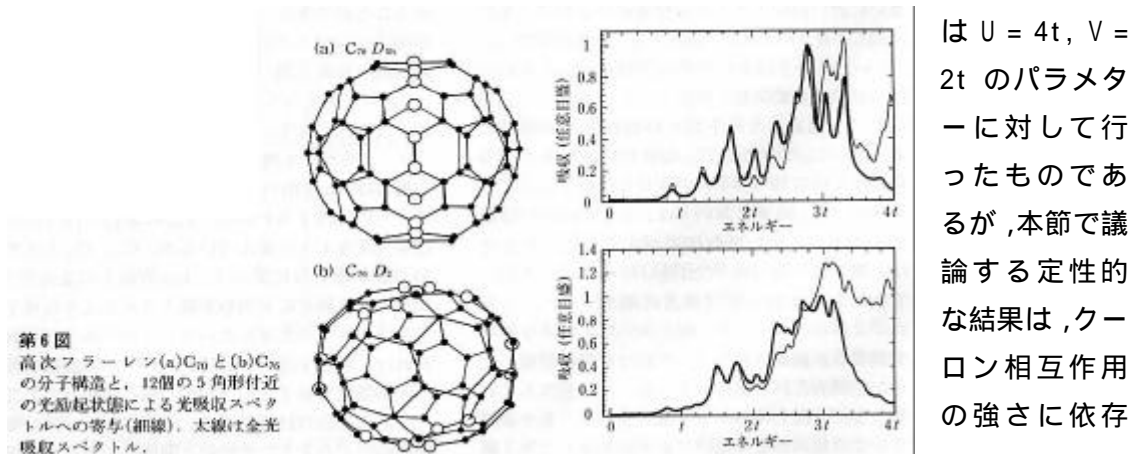
ここで議論した分子間の移動積分  $t_w$  の効果によって、 $C_{60}$  分子から  $C_{60}$  固体に移ったときにみられる光吸収スペクトルの変化を説明することができる。 $C_{60}$  固体においては、2.4 - 3.0 eV の励起エネルギーに弱い吸収構造がみられる。たとえば、第5図(c)において出現したサブピークが、実験における弱い吸収構造に相当する[11]。さらに、これらのエネルギー域において、大きな電場変調吸収が観測された[23]。これは光励起状態が大きな空間的広がりを持っていることを意味している。また、同じエネルギー域において、光キャリアー生成能がかなり高いことが観測された[24]。興味深い実験事実である。

### § 7. 高次フラーレンの光励起状態

3節において、中性の  $C_{60}$  と  $C_{70}$  の光励起状態を特徴づける理論的パラメーター  $U$  と  $V$  などを決めることができた。この節においては、炭素の数が60より多いフラーレン(高次フラーレン)の光励起状態の特徴を調べる。

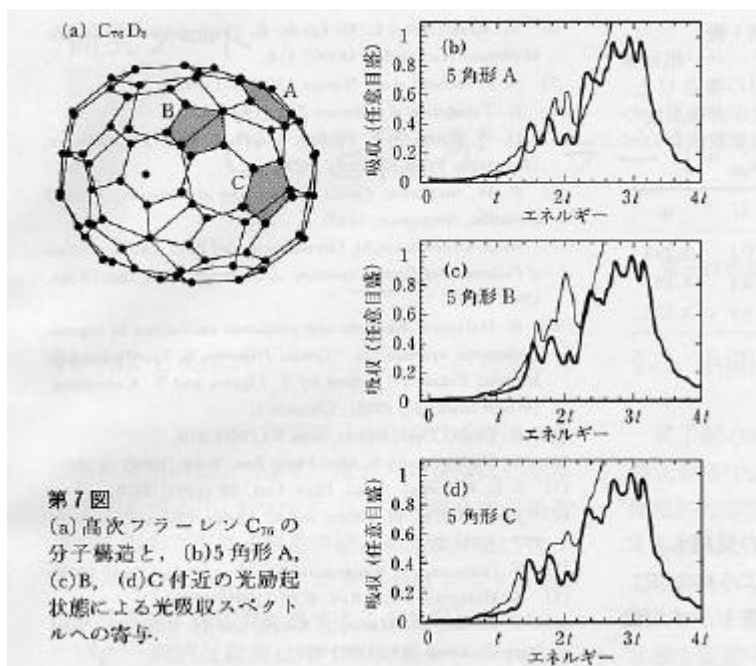
$C_{60}$  から始まって、 $C_{70}$ 、 $C_{76}$  とフラーレンが大きくなるにつれて、炭素のカゴが大きくなっていくが、5角形と6角形だけで閉じたカゴ構造を作る場合は、5角形の数はず12個であることがオイラーの定理よりわかる。 $C_{60}$  においては5角形は等間隔をもって並んでいるが、 $C_{70}$ 、 $C_{76}$  と6角形の数が増えるにしたがって、 $C_{60}$  表面上に並んだ5角形の間新たに6角形が挿入されるような様子で分子のカゴが大きくなっていくのである。我々は、励起子効果の計算において、光励起状態の波動関数を分子上の5角形の組に射影した上で光学応答係数の計算を行い、高次フラーレンの幾何構造がどのように光励起と関係しているかを議論した[25]。

第6図において、 $C_{70}$  と  $C_{76}$  の分子構造を示すとともに、12個ある5角形の炭素原子上の光励起状態が光吸収スペクトルへどのように寄与するかをまとめた。分子の図において黒い太丸で書いてある原子は12個ある5角形上には属さない。光吸収スペクトルの計算



しない性質である．全光吸収は太線，12個の5角形からの寄与は細線にて示してある． $2t \sim 4 \text{ eV}$  以下の励起エネルギーにおいて，太線と細線はほぼ一致する．言い換えると，エネルギーが  $2t$  以下の光励起状態は，12個の5角形の寄与でほぼ説明することができる． $C_{78}$  や  $C_{84}$  の分子に対して同じ解析を行ったが，低エネルギーの光励起状態は5角形上に大部分の振幅を持つことがわかった．

$C_{60}$  分子では，5角形の辺はすべて長結合である．6角形上では，長結合と短結合が互いに並んでいる．5重に縮重した HOMO は結合軌道的性格であり，3重に縮重した LUMO は反結合軌道的性格である．フラーレンのカゴが大きくなるに従って6角形が5角形の間挿入されて行くが，LUMO 付近の軌道の波動関数は反結合軌道的な性格を強く残している．従って，LUMO 付近の波動関数は，5角形上に大きく振幅を持つ．単離された高次フラーレンの分子軌道において LUMO 直上にある6個のエネルギー準位が固まっていることが報告された[26]．この事実は，LUMO 付近の波動関数が反結合的軌道であることを傍証する．さて，励起子が光励起されると，励起された電子は LUMO 付近の軌道に入る．電子が5角形上の炭素に大きな振幅をもつため，正孔の波動関数の分布にあまり関係なく，低エネルギーの光励起状態は5角形上に大きな振幅を持つこととなる．以上のような分子軌道の性格が，第6図における計算結果に現れている．



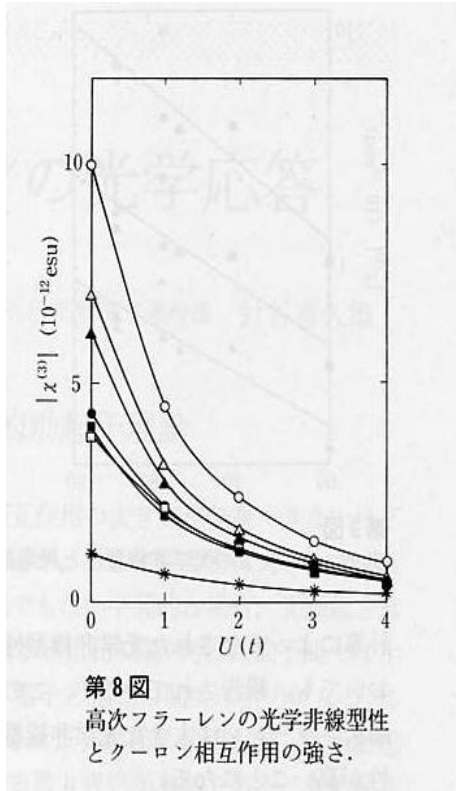
光励起状態の波動関数の射影を各々の5角形に行くと，各5角形からの光吸収スペクトルへの寄与を調べることができる．ここでは， $C_{76}$  の分子に対して，各5角形の寄与を調べてみた．第7図に示すように， $C_{76}$  には互いに同等でない3つの5角形，A，B，Cがある．各々の5角形が光吸収に寄与する部分は，細線にて吸収スペクトルの図中に示してある．全吸収と比較する

ために，細線に対するスペクトルの値は12倍してある．射影されて得られた光吸収スペクトルは  $2t$  以下のエネルギー以下において全吸収にはみられない細かい構造を持つことがわかる．細かい構造は，5角形の種類に依存する．射影を各々の5角形へと細かく行くと，それぞれの5角形の個性が現れてくるのである．この結果は，12個ある5角形の全体的な幾何学的配置によって低エネルギーの吸収スペクトルの形が決まることを意味する．

## § 8 . 高次フラレーンの非線型光学応答

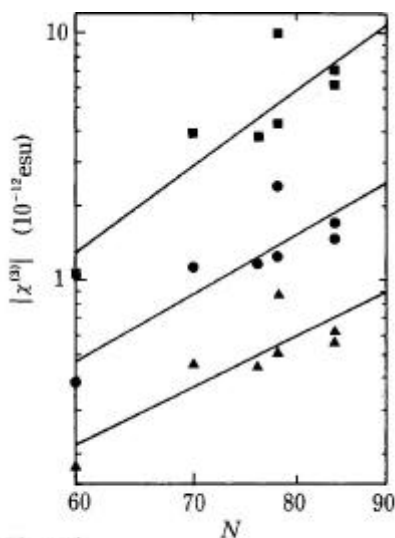
炭素原子数が大きくなると、フラレーンの HOMO と LUMO の間のエネルギー差は減少する傾向にある。良い非線型光学応答特性を持った物質を探索するにあたっては、エネルギーギャップの小さな物質を探すというひとつの戦略がある。この見方で行けば高次フラレーンは、光学非線型性の大きな物質の候補である。我々は、高次フラレーンの光学非線型性を理論的に見積もる計算をおこなった[27]。

分子の種類が変わると分子軌道の性格が大きく変化し光学スペクトルの形も変わる。 $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$  の単離された異性体に対して、系統的に光学非線型性の大きさを見積もるために、共鳴から離れたエネルギーにおける 3 次の非線型光学応答を計算した。ここでは零励起エネルギーにおける  $\chi^{(3)}$  に注目する。分子が大きくなると、 $C_{60}$  や  $C_{70}$  で有効だった理論的パラメーターは必ずしも使えるとは限らないので、物性理論としてもっともらしい範囲内でクーロン相互作用の大きさを変化させてみた。パラメーターの組を少なくするために、 $V = U/2$  の関係だけは仮定した。



第 8 図  
高次フラレーンの光学非線型性とクーロン相互作用の強さ。

第 8 図では、計算結果をクーロン相互作用に対して示す。点の種類に応じて異なる種類の異性体を示す。雪印は  $C_{60}$  の光学非線型性である。 $C_{70}$  から  $C_{84}$  の光学非線型性は、 $C_{60}$  のものより数倍程度大きいことがわかる。エネルギーギャップが小さくなることと相乗して、基本的な光学非線型性の大きさが大きくなるのである。また、クーロン相互作用が強くなると、光学非線型性は小さくなる傾向がある。クーロン相互作用が無いとき ( $U = 0$ ) に比べて、 $U = 4t$  のときは、0.1 倍程度に減少している。この傾向は異性体の種類によらない。次に、炭素数を変化させながら光学非線型性の大きさを調べてみた。 $\chi^{(3)}$  の絶対値を炭素数に対して図示したものが第 9 図である。クーロン相互作用の大きさを  $U$



第 9 図  
高次フラレーンの光学非線型性と炭素数。

第 1 表  
クーロン相互作用の強さ  $U$  と、光学非線型性の炭素数依存のべき  $\alpha$ 。

| $U$  | $\alpha$ |
|------|----------|
| $0t$ | 5.253    |
| $2t$ | 4.133    |
| $4t$ | 3.536    |

と、光学非線型性は小さくなる傾向がある。クーロン相互作用が無いとき ( $U = 0$ ) に比べて、 $U = 4t$  のときは、0.1 倍程度に減少している。この傾向は異性体の種類によらない。次に、炭素数を変化させながら光学非線型性の大きさを調べてみた。 $\chi^{(3)}$  の絶対値を炭素数に対して図示したものが第 9 図である。クーロン相互作用の大きさを  $U$

= 0, 2t, 4t と3組選んで図示した。図の直線は、 $| \chi_{(3)} |$  が炭素数のべきに依存すると仮定してフィットした結果である。べきの値は表1にまとめた。クーロン相互作用がないとき、べきの値は5にちかい。U が大きくなると、 $\chi_{(3)}$  は減少する。U ~ 2t, 4t のとき、 $\chi_{(3)}$  は4前後の値である。この4程度の値は、量子化学的な計算によってなされた光学非線型性の見積もりにおいても、報告されている[28]。このようにして、高次フラレンは大きな光学非線型性を示す可能性が高いことになる。

## § 9 . まとめ

C<sub>60</sub> および高次フラレンの光励起状態における励起子効果に焦点をあて、理論的研究のあらましを実験的研究と関連づけながら議論した。フラレン分子や結晶の光物性研究の分野では、結晶組成の改良や光学測定手段のいろいろな組み合わせとともに、日夜研究が行われ進展している。本稿のようなページ数の範囲では、膨大な数にのぼる参考文献はとうてい網羅できないが、この分野の研究を概観するには、主要な国際会議の会議報告や総説集などをひもとくことをお勧めする。

## 文献

- 1) H. W. Kroto et al.: Nature 318, 162 (1985).
- 2) W. Kraetchmer et al.: Nature 347, 354 (1990).
- 3) A. F. Hebard et al.: Nature 350, 600 (1991).
- 4) K. Tanigaki et al.: Nature 352, 222 (1991).
- 5) H. W. Kroto, J. E. Fischer, and D. E. Cox: The Fullerenes, (Pergamon Press, Oxford, 1993).
- 6) P. W. Stephens: Physics & Chemistry of Fullerenes, (World Scientific, Singapore, 1993).
- 7) M. S. Dresselhaus, G. Gresselhaus, and P. C. Eklund: Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, (Academic Press, San Diego, 1996).
- 8) K. Harigaya: Excitons and nonlinear excitations in organic conjugated systems, in "Optical Properties in Low-Dimensional Materials Volume 2", edited by T. Ogawa and Y. Kanemitsu, (World Scientific, 1998), Chapter 1.
- 9) K. Ohno: Theo. Chem. Acta 2, 219 (1964).
- 10) K. Harigaya and S. Abe: Phys. Rev. B 49, 16746 (1994).
- 11) S. L. Ren et al.: Appl. Phys. Lett. 59, 2678 (1991).
- 12) J. P. Hare, H. W. Kroto, and R. Taylor: Chem. Phys. Lett. 177, 394 (1991).
- 13) Y. Iwasa and T. Kaneyasu: Phys. Rev. B 51, 3678 (1995).
- 14) K. Harigaya: Phys. Rev. B 50, 17606 (1994).
- 15) T. Pichler, M. Matus, J. Kuerti, and H. Kuzmany: Solid State Commun. 81, 859

(1992).

- 16) E. Sohmen and J. Fink: Phys. Rev. B 47, 14532 (1993).
- 17) N. Bloembergen: Nonlinear Optics (Benjamin, New York, 1965).
- 18) K. Harigaya and S. Abe: Jpn. J. Appl. Phys. 31, L887 (1992).
- 19) K. Harigaya and S. Abe: J. Lumin. 60&61, 380 (1994).
- 20) J. S. Meth, H. Vanherzeele, and Y. Wang: Chem. Phys. Lett. 197, 26 (1992).
- 21) S. Abe and K. Harigaya: SPIE Proceedings, Vol. 2530 (The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Washington, 1995), p. 109.
- 22) W. I. F. David et al.: Nature 353, 147 (1991).
- 23) B. C. Hess, D. V. Bowersox, S. H. Mardirosian, and L. D. Unterberger: Chem. Phys. Lett. 248, 141 (1996).
- 24) S. Kazaoui, R. Ross, and N. Minami: Solid State Commun. 90, 623 (1994).
- 25) K. Harigaya and S. Abe: J. Phys.: Condens. Matter 8, 8057 (1996).
- 26) S. Saito, S. Okada, S. Sawada, and N. Hamada: Phys. Rev. Lett. 75, 685 (1995).
- 27) K. Harigaya: J. Phys.: Condens. Matter 10, 6845 (1998).
- 28) M. Fanti, G. Orlandi, and F. Zerbetto: J. Am. Chem. Soc. 117, 6101 (1995).