(日本化学会誌, 1993, (11), p.1289~1291)

© 1993 The Chemical Society of Japan

泡沫模型による球状フラーレンの振動運動記述の試み

(1993 年 6 月 24 日 受理)

大 前 貴 之

1 緒 言

Kroto らによって発見されたフラーレン¹⁾に関する研究は、当初は彼らによって提案された球状構造の可否に集中していた感があつたが²⁾, Kraetschmer らによる大量合成法の確立³⁾によって、現在では反応性や超伝導などの物性面へと流れが変化してきた⁴⁾。これらの物性の発現には、分子の電子状態と振動状態とが重要な役割を果たすことがよく知られており、電子状態については早くからフラーレンの球状構造に基づいた自由電子模型が提案され⁵⁾統一的な理解がなされる一方、現在では非経験的理論計算による個々のフラーレンについての研究も活発である⁶⁾。これに対して、フラーレンの振動状態については個々の分子について研究がなされたのみで⁷⁾, フラーレン一般の振動状態を統一的に理解しようとする模型はまだ提案されていない。

そこで本報では、フラーレンを厚さ d の泡沫状の非圧縮性で粘性を持たない流体から成ると仮定する泡沫模型⁸⁾を用いて、球によってその構造がよく近似されるゴールドバーク多面体構造を持ち、閉殻 π 電子構造をとると予測されるフラーレン (C_{60} , C_{180} , $\dots C_{60n}$, $\dots$)⁹⁾ の集団運動を一般的に記述する試みを報告する。

2 理 論

球状構造を持つフラーレンの励起状態として、分子面が球形の

まわりで振動するような振動モードを考える。球の中心から振動する分子面までの距離を $R(\theta, \phi)$ とし、 $R(\theta, \phi)$ と球の平均半径 R_0 との差 $\zeta(\theta, \phi)$ を原子核での集団運動の記述を参考にし¹⁰⁾, 球関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ で次のように展開する。

$$\begin{aligned}\zeta(\theta, \phi) &\equiv R(\theta, \phi) - R_0 \\ &= R_0 \sum_{l,m} \alpha_{lm}^* Y_l^m(\theta, \phi)\end{aligned}\quad (1)$$

ここで、変形が十分小さい場合には $\alpha_{lm}^* \ll 1$ であり、これが単振動によってよく記述されると仮定する。このとき、振動エネルギー E_{lm} は、

$$E_{lm} = \frac{1}{2} A_l |\dot{\alpha}_{lm}|^2 + \frac{1}{2} B_l |\alpha_{lm}|^2 \quad (2)$$

で与えられる。式 (2) で、 $\dot{\alpha}_{lm}$ は α_{lm} の時間微分を表す。また、式 (2) の第 1 項と第 2 項がそれぞれ運動エネルギー K_{lm} とポテンシャルエネルギー V_{lm} に対応することから、 A_l と B_l はそれぞれ変形にともなう質量と弾性定数を意味する。このとき、単振動の固有振動数 ω_l は

$$\omega_l = \left(\frac{B_l}{A_l} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Fig. 1 Vibrational motions of a fullerene

a : $l=1, m=0$. b : $l=2, m=0$. c : $l=3, m=0$.
d : $l=4, m=0$.

山口女子大学家政学部, 753 山口市桜島 3-2-1

1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162(1985).

2) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittle, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779(1985); D. M. Cox, D. J. Trevor, K. C. Reichman, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2457(1986).

3) W. Kraetschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 167(1990); W. Kraetschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354(1990).

4) H. Schwartz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 293(1992); A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature*, **350**, 600(1991).

5) M. Ozaki, A. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.*, **127**, 242(1986).

6) N. Koga, K. Morokuma, *ibid.*, **196**, 191(1992).

7) D. E. Weeks, W. G. Harter, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4744(1989).

8) T. Ohmae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 投稿中 (5015).

9) P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 444(1986).

10) 湯川秀樹, 高木修二, 丸森寿夫編, “原子核論”, 岩波書店 (1978), p. 226.

で与えられる¹¹⁾。このときの変形の模式図を、図1に示した。ここで、 $l=1$, $m=0$ の場合が、 z 軸方向への並進的変位にすぎないことに注意しておく。

式(3)の A_1 と B_1 を求めるために、流体の流れの速度 v と密度 ρ を考えると、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \rho v = 0 \quad (4)$$

の Euler の連続方程式が成立する¹²⁾。今、非圧縮性で密度一定の流体を考えているので、式(4)はただちに

$$\text{div } v = 0 \quad (5)$$

と変形される。ここで、

$$v = \text{grad } \Phi(r, \theta, \phi) \quad (6)$$

のスカラー関数を定義すると、式(5)、(6)から

$$\Delta \Phi(r, \theta, \phi) = 0 \quad (7)$$

を得る。ここで、非圧縮性の仮定のために、本模型では $l=0$ の呼吸モードについては記述できなくなっていることに注意しよう。式7から $\Phi(r, \theta, \phi)$ は調和関数であるので、これを $Y_{lm}(\theta, \phi)$ で

$$\Phi(r, \theta, \phi) = \sum_{l,m} b_{lm} \left(\frac{r}{R_0} \right)^l Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (8)$$

と展開することができる。ここで、

$$v_r|_{r=R_0} = \frac{\partial \Phi}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = \frac{\partial \Phi}{\partial t} \Big|_{r=R_0} \quad (9)$$

の関係に注意すると、式(1)、(8)、(9)から

$$b_{lm} = \frac{R_0^2 \dot{\alpha}_{lm}^*}{l} \quad (10)$$

の関係が得られる。振動する流体の運動エネルギー K_{lm} は

$$K_{lm} = \frac{\rho}{2} \int v^2 dr \quad (11)$$

で与えられるので、式(6)、(8)、(11)から

$$K_{lm} \cong \frac{\rho R_0}{2} \sum_{l,m} l |b_{lm}|^2 \quad (12)$$

を得る。ここで、流体の厚さ d は十分に厚く、 R_0 に比べて $(R_0 - d)$ は無視できると近似した。よって、式(2)、(10)、(12)から

$$A_1 = \frac{\rho R_0^5}{l} \quad (13)$$

が得られる。

次に B_1 を求めるために、ポテンシャルエネルギー V_{lm} が表面エネルギーのみに依存すると考えると、

$$V_{lm} = \frac{\sigma}{2} \int \left\{ \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \phi} \right)^2 - 2 \zeta^2 \right\} \sin \theta d\theta d\phi \quad (14)$$

の関係が導かれる¹⁰⁾。ここで、 σ は流体の表面張力を表す。簡単な計算の後に、式(14)から

$$V_{lm} = \frac{\sigma R_0^2}{2} \sum_{l,m} (l-1)(l+2) |\alpha_{lm}|^2 \quad (15)$$

が得られる。よって、式(2)、(15)から

$$B_1 = \frac{\sigma R_0^2}{2} (l-1)(l+2) \quad (16)$$

が得られ、フラーレンの固有振動数が式(3)、(13)、(16)から

$$\omega_l \cong \left(\frac{2\pi \sigma l(l-1)(l+2)}{3M} \right)^{1/2} \quad (17)$$

によって与えられることがわかる。式(17)で M はフラーレンの質量であり、式(12)を求めた近似との整合性をはかるために $\rho = (3M/4\pi R_0^3)$ と近似した。

3 考 察

式(17)から、フラーレンがその重心を変化させずに球状の平衡状態から振動するモードの振動数 ω_l が、 l の大きい場合には ω_l が $l^{3/2}$ に比例して増大すること、また l の等しい振動状態においては分子量 M の $-1/2$ に比例して ω_l が変化することが予測される。

式(17)を求めるために用いた種々の近似のうちで今後の改良が急がれるものとしては、まず流体の厚さ d が大であると仮定した点であり、この近似はフラーレンの大きさが大きくなればなるほど貧しいものとなる。たとえば、 C_{60} ですらその表面張力を 10^8 程度と考えると、 $l=2$ の振動モードは式(17)より数 10 cm^{-1} 程度の大きさにしか見積もられず、これはラマン分光によって知られている値の $1/10$ 程度でしかない¹⁸⁾。また、泡沫模型の前提条件とした非圧縮性の仮定や、ポテンシャルエネルギーに寄与する項のうち静電エネルギーの変化項を無視した近似も、式(17)を定量的なものとするためには改善しなければならないものであり、現在検討中である。

また、ここでは平衡状態が球形の場合のみを取り扱ったが、これを楕円体の場合へと拡張するのは容易であり、その場合にはフラーレンの集団運動は振動と回転の二つに分離される。

13) 谷垣勝巳, 菊池耕一, 阿知波洋次, 入山啓治, “フラーレン”, 産業図書 (1992), p.16.

11) 山内恭彦, 末岡清市, “力学”, 裳華房 (1957) p.29.

12) 今井 功, “流体力学”, 岩波書店 (1970), p.13.

—Note—

A Soap Bubble Model for Vibrational Motions of Spherical Fullerenes

Takayuki OHMAE

*Faculty of Home Economics, Yamaguchi Women's University ;
3-2-1 Sakurabatake, Yamaguchi-shi 753 Japan*

Vibrational motions of a fullerene are investigated by use of a soap bubble model, where a fullerene is replaced by a soap bubble composed of the perfectly incompressible fluid. We have obtained the following result : (1) in case of vibration with a large angular momentum l , its frequency ($\equiv \omega_l$) approximately depends on $l^{3/2}$; (2) while ω_1 depends on $M^{-1/2}$ where M is the molecular weight of a fullerene.