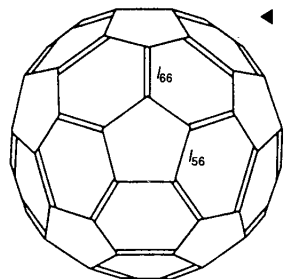


C60の超原子性

シュレーゲル図を使って、30本の二重結合が互いに共役するようにケクレ構造を描くことができる。そのケクレ構造の数は、実に12,500もあると計算される^{3,11)}。このような数えあげにはさまざまなグラフ理論的手法が使われる。12,500のケクレ構造のなかで、 ℓ_{56} と ℓ_{66} に二重結合が描けるものがそれぞれ3500個と5500個あるので、この二種類の結合に対するポーリングの結合次数は、それぞれ7/25、11/25となる³⁾。またヒュッケルの分子軌道計算からも、クールソンの結合次数はそれぞれ0.476、0.601と計算される⁴⁾。実験結果とも合わせて、C₆₀分子の基底状態はすべての ℓ_{66} に二重結合を描いたラジアレン構造(図4)でよく表すことができる。コラム p.31 に紹介したバックミンスターフラーレンC₆₀分子の正式なIUPAC名は、このラジアレン構造に対して決められたものである。

また、C₆₀分子は対称性が非常に高いため、縮退度の高い分子軌道がたくさん現れる。たとえば、 π 電子軌道を求める60行60列のヒュッケル分子軌道法の永年行列式は、非常に縮退度の高いものが多くなっている。とくにHOMO(最高被占軌道)は五重に、その次に高い被占軌道は九重に縮退している。全体で五重縮退の軌道は4組、四重縮退は3組、三重縮退は6組もある。

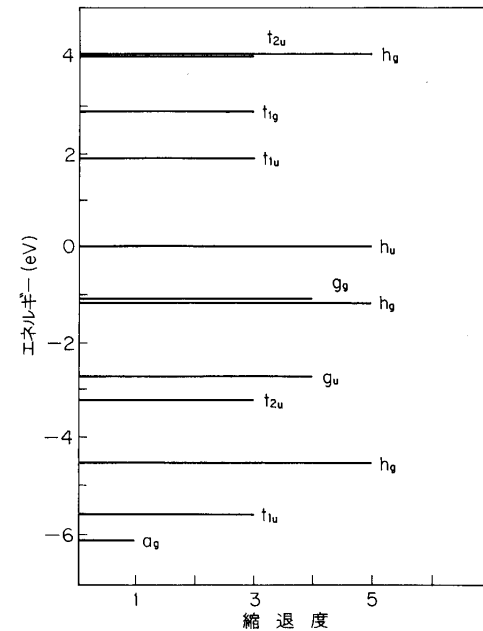


◀ C₆₀の環状共役系の基底状態の共鳴構造式

	結合次数		結合の長さ(Å)		
	ポーリング ³⁾	クールソン ⁴⁾	X線 ⁵⁾	NMR ⁶⁾	電子線 ⁷⁾
ℓ_{56}	7/25	0.476	1.432	1.40	1.458
ℓ_{66}	11/25	0.601	1.388	1.35	1.401

図4 C₆₀分子の結合の長さと同型ラジアレン型のケクレ構造

図1に筆者と押山⁵⁾による密度汎関数法に基づく局所密度近似を用いて得られたC₆₀の π 状態の分布を示す。これは、C₆₀クラスターの光吸収や固体C₆₀の輸送特性にかかわる電子状態が、おもに π 状態と考えられるためである。図からわかるように、最低エネルギー状態は全対称の a_g 状態、次の状態は原子のp状態と同じ変換性をもつ t_{1u} 状態、三番目はd状態と対応する h_u 状態という順で現れている。これは、 Y_{lm} で表現される球面上に束縛された電子系の一電子準位と同様な順に現れており、C₆₀の π 電子系が第一近似としては球面上の電子系という見方ができることを示している。



◀ 図1 C₆₀の π 状態

最高被占状態(h_u)をエネルギーの原点としている。

C60・フラーレンの化学
(別冊化学、化学同人、1993)