

1994 年度 卒業論文

固体 C_{60} の分子配向にみられる準安定構造

9110192

矢田部 広利

電気通信大学 電子工学科 電子デバイス工学講座

指導教官 齋藤 理一郎 助教授

提出日 平成 7 年 2 月 6 日

概要 フラーレンは、グラファイト、ダイヤモンドにつぐ第3の炭素の同素体であり、1985年に Kroto、Smalley の実験による C_{60} 分子の発見がフルーレンに関する初めての発見であった。 C_{60} 分子は、切頭 20 面体構造をしている。切頭 20 面体構造は 12 個の 5 員環 (正五角形) と、20 個の 6 員環 (正六角形) で構成されており形状はサッカーボールそのものである。フルーレンは、アルカリ金属をドーブした C_{60} ($K_3 C_{60}$ 、 $Rb_3 C_{60}$ など) が超電導を示すことなどから非常に興味深い物質であり、盛んに研究が行なわれている。また、 C_{60} 分子は、互いの C_{60} 分子間に働くファンデルワールス力と、 C_{60} 分子の電荷分布の偏り (C_{60} 分子は電氣的に中性であるが、電荷の分布に偏りがある) により働くクーロン力で結合し結晶をつくる。室温 (約 300K) における C_{60} の結晶構造は面心立方格子 (fcc) で、格子定数は、 14.16 \AA である。固体 C_{60} は、絶対温度 261K (T_C) において相転移が起こる。温度領域 $T > T_C$ のもとでは、結晶構造は面心立方格子 (fcc) であり、 C_{60} 分子は回転の自由度 3 で激しく回転運動をする (固体 C_{60} には分子配向がない)。温度領域 $T < T_C$ のもとで結晶構造は、単純立方格子 (sc) へと変わり、 C_{60} 分子の回転の自由度は 1 に減少する。 C_{60} 分子は $\langle 111 \rangle$ 方向に固定された C_3 軸に対して平衡点から \pm の方向に微小角度だけ振動的に回転する運動をする (固体 C_{60} には分子配向がみられる)。本研究では、論文 [1] で行なわれている理論計算である、固体 C_{60} に分子配向がみられる低温相における、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の分子間ポテンシャルの計算を再現すると共に、結晶端効果の結晶構造への影響および固体 C_{60} の準安定構造のひとつであると考えられる $2a_0$ 構造の存在を、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の分子間ポテンシャルの計算によって明らかにすることを目的とする。本研究によって、結晶端効果の結晶構造への影響は、結晶の端の C_{60} 分子の平衡点となる角度がわずかに変化するだけで、結晶内部の C_{60} 分子への影響はないことがわかった。また、固体 C_{60} は C_{60} 分子の運動を $\langle 111 \rangle$ 方向に固定される C_3 軸に対する回転の自由度 1 に限れば、結晶構造が $2a_0$ 構造となるような準安定状態が存在することが確認できた。

目次

1	序論	1
1.1	フラーレンとは	1
1.2	固体 C_{60} について	2
1.3	固体 C_{60} の $2a_0$ 構造	7
1.4	目的	9
2	計算方法	10
2.1	分子間ポテンシャルの計算式	10
2.1.1	分子間ポテンシャルモデル	11
2.1.2	論文 [1] の計算の再現	12
2.1.3	分子間ポテンシャルの格子定数依存性	14
2.2	固体 C_{60} の構造安定化の計算	16
2.2.1	論文 [1] の計算との違い	16
2.2.2	固体 C_{60} の構造安定化の計算方法	16
2.2.3	計算条件	17
2.3	平衡点からの C_{60} 分子の微小変位による分子間ポテンシャルの変化	24
3	結果及び考察	25
3.1	論文 [1] の計算の再現	25
3.2	固体 C_{60} の構造安定化の計算	32
3.2.1	端効果を考慮する場合	32
3.2.2	周期的境界条件	38
3.3	平衡点からの C_{60} 分子の微小変位による分子間ポテンシャルの変化	50
4	結論	51
A	固体 C_{60} の構造安定化の計算プログラムのソースリスト	54

1 序論

本節では、研究対象であるフラーレン、固体 C_{60} ならびに、研究目的について述べる。

1.1 フラーレンとは

フラーレンは、グラファイト、ダイヤモンドにつぐ第3の炭素の同素体である。1985年に Kroto、Smalley の実験により C_{60} 分子が発見された。これがフラーレンに関する初めての発見である。

C_{60} 分子は、切頭 20 面体構造をしている (図 1)。切頭 20 面体構造は 12 個の 5 員環 (正五角形) と、20 個の 6 員環 (正六角形) で構成されており形状はサッカーボールそのものである。全てのフラーレン (C_{60} の他に C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} など多数存在する) は、5 員環 (正五角形) と、6 員環 (正六角形) で構成される閉殻構造の多面体である。

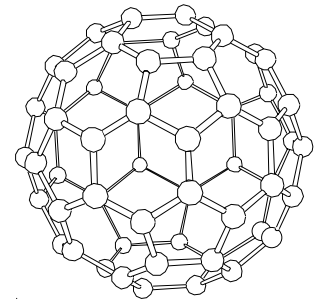


図 1: C_{60} 分子¹

C_n 分子を構成する 正五角形および正六角形の数は、オイラーの定理

$$e = v + f - 2$$

を用いれば以下のように決定される (ただし、辺の総数 e 、頂点の総数 $v (= n)$ 、面の総数を f とする)。正五角形が X 個、正六角形が Y 個とすると、 e 、 v 、 f は各頂点から辺が 3 本でていると仮定すれば

$$\begin{aligned} e &= \frac{5x + 6y}{2} \\ v &= \frac{5x + 6y}{3} \\ f &= x + y \end{aligned}$$

となる。上の方程式を解けば $x = 12$ 、 $y = \frac{n}{2} - 10$ となり、フラーレンは 5 員環 (正五角形) を常に 12 個持つことになる。フラーレンは、アルカリ金属をドープした C_{60} ($K_3 C_{60}$ 、 $Rb_3 C_{60}$ など) が超電導を示すことなどから非常に興味深い物質であり、盛んに研究が行なわれている。また、炭素の第 4 の同素体としてカーボンナノチューブの存在が確認されている。カーボンナノチューブは、グラファイトを筒状に巻いた物質で、チューブの両端は炭素原子からなるキャップによって閉じている。チューブは、閉じた曲面をなす炭素クラスター

¹/home2/students/yatabe/tex/fig/c60_molecule.eps

の仲間として、フラーレンを一方向に引き伸ばしたものと見える。カーボンナノチューブに関する研究も、フラーレン同様盛んに行なわれている。

1.2 固体 C_{60} について

C_{60} 分子は、互いの C_{60} 分子間に働くファンデルワールス力と、 C_{60} 分子の電荷分布の偏り (C_{60} 分子は電氣的に中性であるが、電荷の分布に偏りがある) により働くクーロン力で結合し結晶をつくる。固体 C_{60} の結晶構造は、立方構造で格子定数は、 $14.17 \text{ \AA} (= a_0)$ であり、固体 C_{60} 中の各 C_{60} 分子の中心は面心立方格子 (fcc) の各格子点に位置している (図 2)。最近接の C_{60} 分子間距離は 10.02 \AA である。密度は 1.72 g/cm^3 であり、これは $1.44 \times 10^{21} \text{ C}_{60}\text{balls/cm}^3$ に一致する。また、固体 C_{60} は C_{60} 分子自体がほとんど弾力性がないのに対し、きわめて弾力性に富んだ性質を持つ。固体 C_{60} の圧縮率 ($-\frac{d \ln V}{dP}$) は $6.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ である。

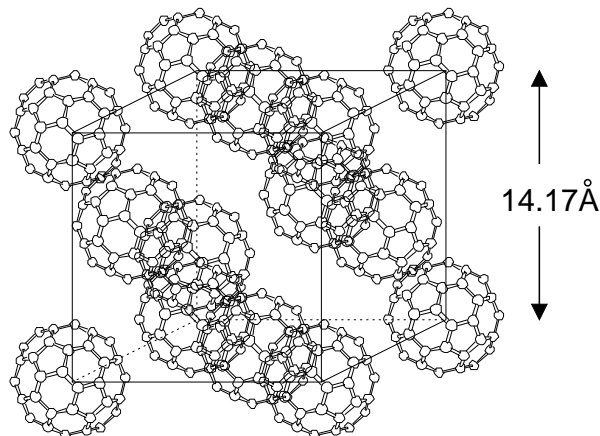


図 2 : C_{60} 結晶 (fcc)²

固体 C_{60} は、絶対温度 $261\text{K} (= T_C)$ において相転移が起こる。ただし、相転移によって固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の位置は変わらない。

温度領域 $T > T_C$ (室温 約 300K) における固体 C_{60} 中の C_{60} 分子は、回転の自由度 3 で非常に高速な回転運動をしている。 C_{60} 分子は回転の自由度 3 を持つことから、回転軸として特定の軸を持たない全くの無秩序な回転運動であり、固体 C_{60} に分子配向はみられない。

²/home2/students/yatabe/tex/fig/c60_fcc_lattice.eps

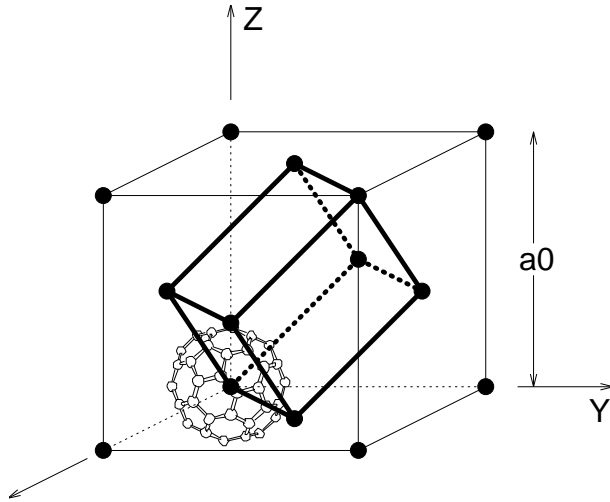
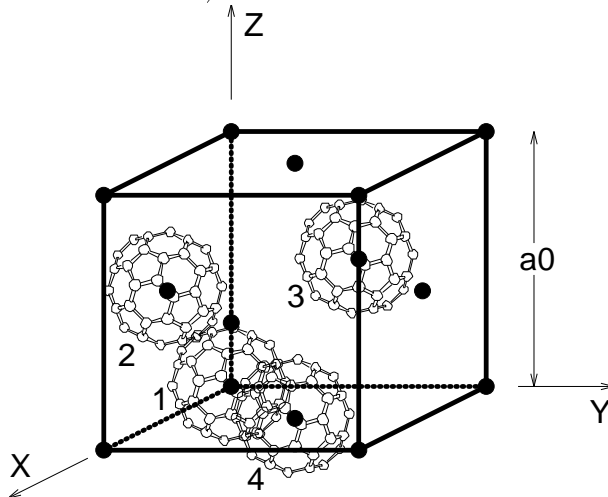
図 3 : unit cell (fcc) ³

図 3 に太線で示すのは、温度領域 $T > T_C$ における固体 C_{60} の結晶構造である fcc の unit cell である。結晶構造が fcc のもとでは unit cell は斜方六面体であり、unit cell 中には C_{60} 分子が 1 個存在する。また、 \bullet で示すのは、fcc の格子点である。

温度領域 $T < T_C$ (低温相) においては、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の持つ回転の自由度は 1 に減少する。固体 C_{60} 中の C_{60} 分子は $\langle 111 \rangle$ 方向に固定された C_3 軸に対してのみ運動する (C_{60} 分子は 10 本の 3 回対称軸を持つ)。 C_3 軸の固定される $\langle 111 \rangle$ 方向は表 1 に示す 4 方向に限られる。温度領域 $T > T_C$ では、fcc の格子点に位置している各 C_{60} 分子は等価であるが、低温相においては、固体 C_{60} に分子配向がみられるために、fcc の格子点に位置している各 C_{60} 分子は等価でなくなる。従って、図 4 に太線で示すように unit cell が変化し、結晶構造は単純立方格子 (sc) となる。unit cell 中には 4 個の C_{60} 分子が存在する。表 1 は、unit cell 中の C_{60} 分子の中心位置と、 C_{60} 分子が運動する軸となる C_3 軸の向き (C_{60} 分子の方位) を示している。

図 4 : unit cell (sc) ⁴表 1 : C_{60} 分子の中心位置と方位

	位置	C_3 の向き
1	$(0,0,0) \frac{a_0}{2}$	$[111]$
2	$(1,0,1) \frac{a_0}{2}$	$[\bar{1}\bar{1}1]$
3	$(0,1,1) \frac{a_0}{2}$	$[\bar{1}1\bar{1}]$
4	$(1,1,0) \frac{a_0}{2}$	$[1\bar{1}\bar{1}]$

³/home2/students/yatabe/tex/fig/unitcell.fcc.eps

⁴/home2/students/yatabe/tex/fig/unitcell.sc.eps

低温相における、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の運動は回転運動ではなく、ポテンシャルエネルギーの最小となる平衡点から \pm の方向に微小角度だけ振動的に回転する運動である (この低温相における固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の運動を本研究においては libration という)。

図 5 は、結晶中の原子 (分子) の運動である vibration と libration をモデルで表したものである。vibration は原子 (分子) が、時間的に平衡点から \pm の方向に微小に並進移動することを繰り返す運動をいうが、libration は原子 (分子) が時間的に平衡点から \pm の方向に微小な角度回転することを繰り返す運動をいう。

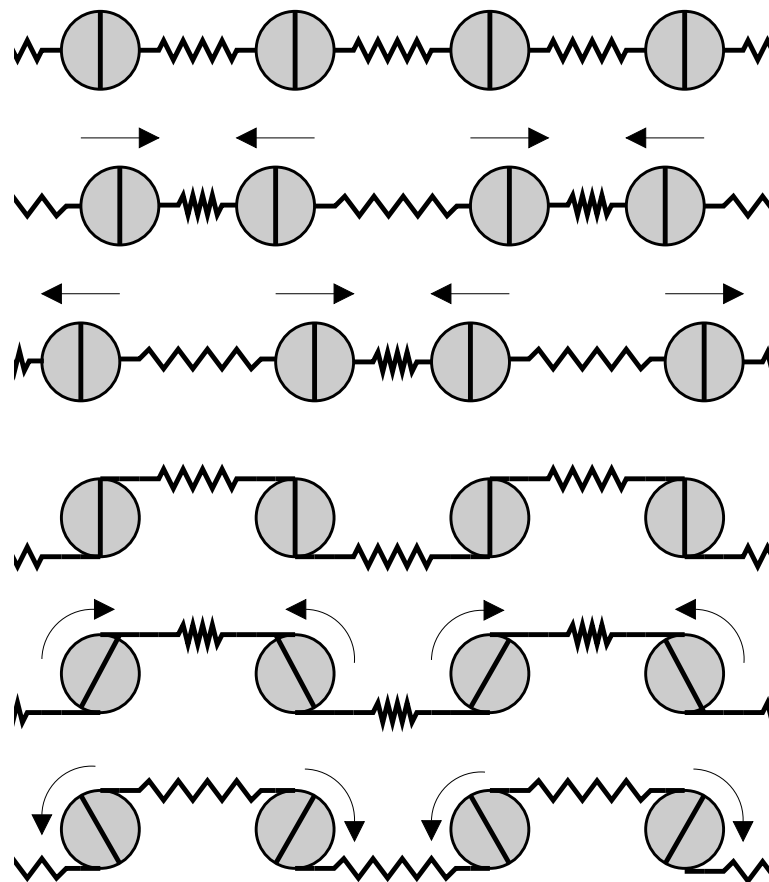


図 5 : vibration(上)、libration(下) のモデル⁵

固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の平衡点 (C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーの最小となる角度) は、固定された C_3 軸に対して右手系で $22^\circ \sim 26^\circ$ ($= \Phi_0$) 回転した位置である。ここで、 $\Phi = 0$ は図 6 に示すように C_{60} 分子の持つ、直交する 3 本の C_2 軸 (C_{60} 分子は 15 本の C_2 軸を持つ) を座標軸である X 軸、 Y 軸、 Z 軸の方向 ($\langle 100 \rangle$ 方向) に向けた場合を意味する。図 6 において、3 本の座標軸の交点は C_{60} 分子の中心である。また、 \bullet で示した部分は二重結合 ($C = C$) の中心であり、3 本の座標軸および 3 本の C_2 軸が、 \bullet で示

⁵/home2/students/yatabe/tex/fig/model_vib_lib.eps

した二重結合 ($C = C$) の中心部分と交わっている。固定された C_3 軸は $\langle 111 \rangle$ 方向を向いている (紙面に垂直上向き)。そして、各 C_{60} 分子は固定された C_3 軸に対して libration する ($\Phi_0 \pm \Delta\Phi$ の範囲で振動する)。

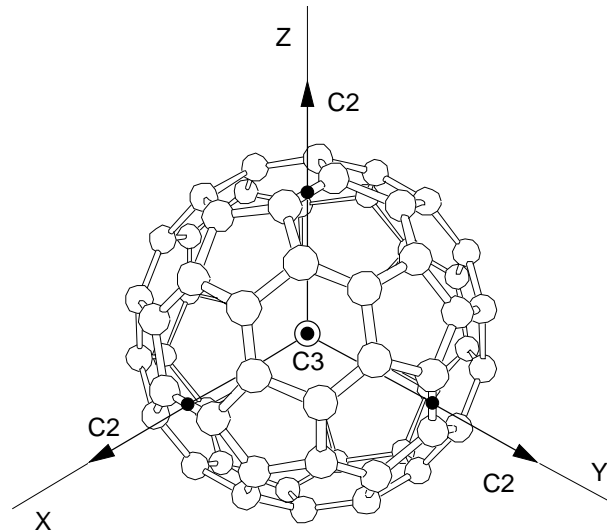


図 6 : $\Phi = 0$ の場合の C_3 、 C_2 軸の関係⁶

これまでに述べた固体 C_{60} の諸性質は主に、X 線および中性子散乱の実験により確認されたものである [2, 3, 4]。低温相における固体 C_{60} の分子配向に関しては、X 線散乱の実験により明らかにされ [5, 6]、低温相における C_{60} 分子の運動である libration は、NMR の実験により明らかにされた [7, 8, 9, 10, 11]。

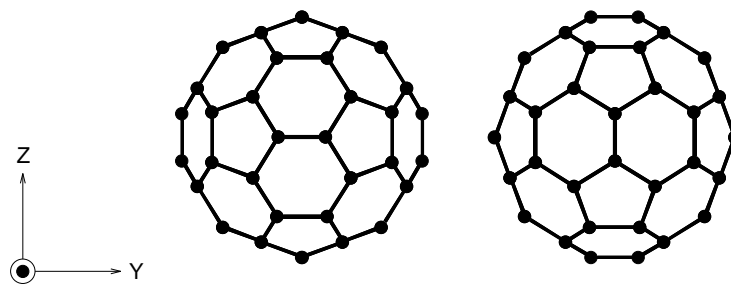


図 7 : $\Phi = 0$ の場合の 2 通りの C_{60} 分子 タイプ 1 (左)、タイプ 2 (右)⁷

$\Phi = 0$ の場合の C_{60} 分子 (直交する 3 本の C_2 軸を X 軸、 Y 軸、 Z 軸の方向に向け、 C_3 軸が $\langle 111 \rangle$ 方向を向く) には図 7 に示すように、2 通りある (タイプ 1、タイプ 2)。タイプ 1、タイプ 2 は、座標軸方向に向いている C_2 軸に対し 90° 回転させただけの違いがある。 $\Phi = 0$ の場合の C_{60} 分子には、2 つのタイプがあるが、低温相 ($T < T_C$) において結晶はどちらのタイプの分子で、どのような法則に従って構成されるかは、実験では今だ明

⁶/home2/students/yatabe/tex/fig/c60-phi0.eps

⁷/home2/students/yatabe/tex/fig/axis.eps,c60_type1.eps,c60_type2.eps

らかにされていない。(Merohedral Disorder といわれる、タイプ 1、タイプ 2 の C_{60} 分子をランダムに fcc の位置に配置した結晶構造が存在するという報告がされているが、詳細は明らかでない。) 結晶を構成する C_{60} 分子のタイプは理論計算によれば、低温相 ($T < T_C$) において結晶を全てタイプ 1 の分子で構成した場合は、平衡点となる C_{60} 分子の角度は実験結果と同様に、 $\Phi_0 = 25.4^\circ$ [1]、 $\Phi_0 = 21.3^\circ$ [12] という結果が得られている。

固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の平衡点となる角度 $\Phi_0 = 25.4^\circ$ のとき、unit cell (sc) 中の 4 個の各 C_{60} 分子の状態は、 C_{60} 分子の最近接の分子のある方向は、表 2 に示すようになる。unit cell (sc) に関しては、図 4、表 1 を参照のこと。

表 2: unit cell (sc) 中の C_{60} 分子の最近接分子の方向

最近接分子の方向	unit cell 中の C_{60} 分子			
	1	2	3	4
$[110], [\bar{1}\bar{1}0]$	C_5 軸	C_5 軸	C_2 軸	C_2 軸
$[1\bar{1}0], [\bar{1}10]$	C_2 軸	C_2 軸	C_5 軸	C_5 軸
$[011], [0\bar{1}\bar{1}]$	C_5 軸	C_2 軸	C_2 軸	C_5 軸
$[0\bar{1}1], [01\bar{1}]$	C_2 軸	C_5 軸	C_5 軸	C_2 軸
$[101], [\bar{1}0\bar{1}]$	C_5 軸	C_2 軸	C_5 軸	C_2 軸
$[\bar{1}01], [10\bar{1}]$	C_2 軸	C_5 軸	C_2 軸	C_5 軸

表 2 中の C_2 、 C_5 軸は最近接分子の軸ではなくて、中心の C_{60} 分子の軸である。表 2 を見ると、固体 C_{60} 中のどの C_{60} 分子も最近接の分子のある方向はいずれも、 C_{60} 分子の C_2 軸 または C_5 軸の方向となっている。ただし、最近接分子の方向に C_2 、 C_5 軸が正確に向いているわけではなく $\pm 3^\circ$ 程度ずれている。 C_{60} 分子の C_2 軸は C_{60} 分子の中心と C_{60} 分子の 5 員環同士を結ぶ 2 重結合の中心を通る軸であり、 C_5 軸は C_{60} 分子の中心と C_{60} 分子の 5 員環の中心を通る軸である。つまり、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーが最小となる角度 $\Phi_0 = 25.4^\circ$ 付近では C_{60} 分子同士最も接近している部分は、固体 C_{60} 中のどの C_{60} 分子間を見ても常に 5 員環同士を結ぶ 2 重結合の中心と 5 員環の中心なのである。図 8 は、2 つの隣合う C_{60} 分子を一方の C_{60} 分子の中心からもう一方の C_{60} 分子の中心を (最近接の分子のある方向) 見たものである。

2 重結合の中心は電荷密度が負に最大、つまり電子の豊富な部分であり、5 員環は電荷密度が負に最小、つまり電子の欠乏した部分である。

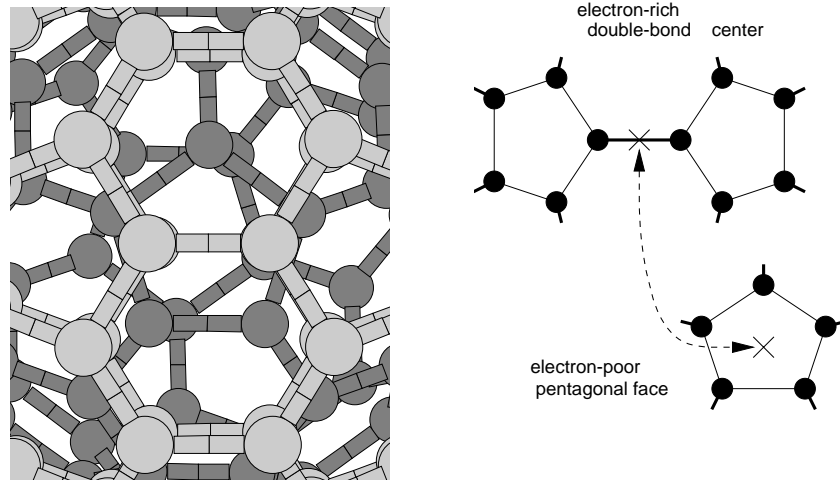


図 8 : $\Phi = 25^\circ$ の場合の最近接の C_{60} 分子間の関係⁸

またこの計算は、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の分子間ポテンシャルを、 C_{60} 分子の角度に対し計算したもので、角度 $\Phi_0 = 25.4^\circ$ 、 $\Phi_0 = 21.3^\circ$ は固体 C_{60} 中の C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーが最小となる角度である。しかし、結晶を全てタイプ 2 の分子で構成した場合、あるいはタイプ 1 とタイプ 2 の分子で構成した場合についての固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の分子間ポテンシャルの計算はされていない。よって、それらの場合に固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の分子間ポテンシャルが、結晶を全てタイプ 1 の分子で構成した場合に比べどのように変化し、またその結果 C_{60} 分子の平衡点となる角度 ($= \Phi_0$) がどのようになるかは明らかでない。また、行なわれた理論計算では、 C_{60} 結晶は周期的構造 (無限に大きな結晶) で、端効果を考慮しない計算である。有限な大きさの C_{60} 結晶の場合の計算は行なわれていない。

1.3 固体 C_{60} の $2a_0$ 構造

これまでに述べた固体 C_{60} の低温相における結晶構造は、1 辺の長さが a_0 の立方体の unit cell で、unit cell 中の 4 個の C_{60} 分子が全て等しい角度 Φ_0 となり結晶が安定状態となるということであった。ここでは、理論的に提案され [13] また、実験でも存在が確認された [14]、固体 C_{60} の $2a_0$ 構造について述べる。

固体 C_{60} は絶対温度 T_C において相転位 (fcc \rightarrow sc) が起こることは X 線の構造解析の実験などから明らかであるが、論文 [13] によれば、固体 C_{60} は T_C よりも低温において、第

⁸/home2/students/yatabe/tex/fig/nearest_image.eps,nearest.eps

2 の相転位が起こり、 $\langle 100 \rangle$ 方向に対して長さ $2a_0$ 周期で、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の角度が $+\Phi$ 、 $-\Phi$ 交互の状態になり固まり、結晶構造が $2a_0$ - fcc 構造となるであろうということである。

低温相 ($T < T_C$) における C_{60} 結晶の X 線による構造解析の結果、絶対温度 16 K において逆格子点 (2.5 2.5 2.5) 付近で散漫散乱が観測された。図 9 は [111] 方向の逆格子点 (2.5 2.5 2.5) 付近での X 線の散漫散乱の強度分布を示したものである (絶対温度 16 K と 40 K のもの)。温度が上昇するにつれ、この散漫散乱の強度は減少していき 100 K 付近で散漫散乱は見られない。つまり、低 - 低温相では C_{60} 結晶中には小範囲ではあるものの $2a_0$ 構造が存在するということである。 $2a_0$ 構造以外の大部分は sc の a_0 構造である。観測された小範囲の $2a_0$ 構造の相関距離をローレンツ関数を用いて推定した結果が、図 9 に実線で示すものである。[111] 方向の相関距離は、16 K のもので約 130 Å、40 K のもので約 100 Å である。この相関距離は a_0 構造にすると 16 K は 5 unit cells、40 K は 4 unit cells の大きさに相当する。

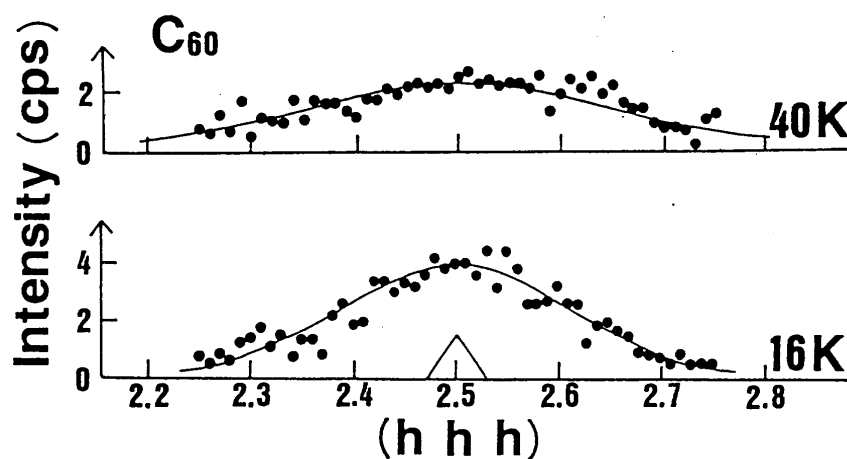


図 9 : C_{60} 結晶の散漫散乱強度分布 [14]⁹

固体 C_{60} の $2a_0$ 構造は、絶対温度 100K 以下という C_{60} 分子の運動エネルギーの小さい温度領域でのみ存在し、かつ存在する範囲が小さいことから sc の a_0 構造に比べてあまり安定でない構造であるといえる。

結晶構造が $2a_0$ 構造になると、unit cell は、もとの結晶構造である a_0 構造の unit cell を座標軸の 3 方向に対して 2 倍の大きさになる。unit cell 中の C_{60} 分子の中心位置は a_0 構造と同じ fcc の格子点の位置のままであるが、 C_{60} 分子の角度が a_0 構造のように全て同

⁹/home2/students/yatabe/tex/fig/diffuse_dis.eps

じ角度になるのではなく、座標軸の 3 方向に対して長さが $2a_0$ の周期となるように最低でも 2 種類の角度で構成されなければならない。図 11 に $2a_0$ 構造の unit cell として考えられる一例を示した。図 11 に示した unit cell は、全ての C_{60} 分子の角度を Φ_1 にした a_0 構造の unit cell と全ての C_{60} 分子の角度を Φ_2 にした a_0 構造の unit cell を座標軸の 3 方向に交互に組み合わせた構造をしている。

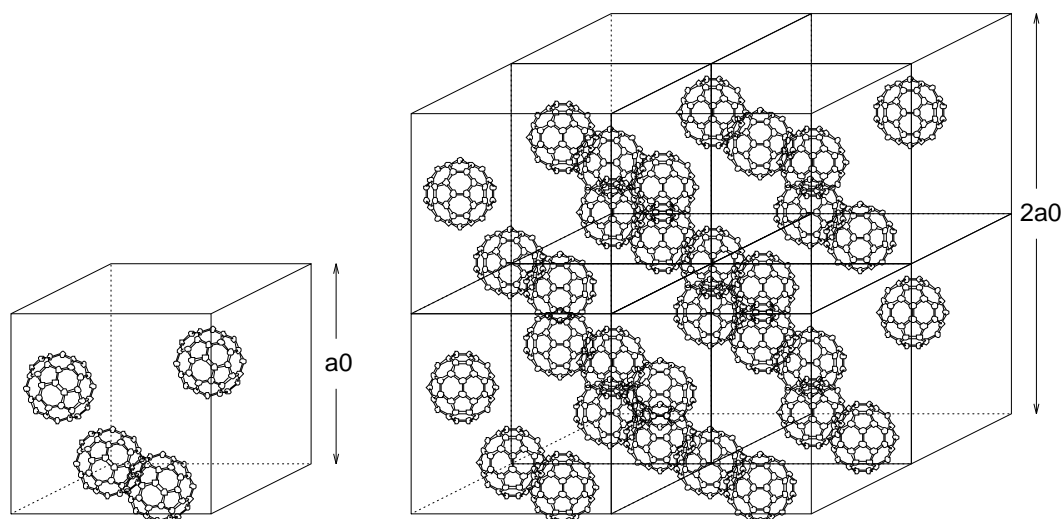


図 11 : 固体 C_{60} の a_0 構造 (左)、 $2a_0$ 構造 (右) における unit cell ¹¹

固体 C_{60} の $2a_0$ 構造は、理論的には提案されてはいるが、今だに $2a_0$ 構造に関する分子間ポテンシャルの計算は行なわれてなく、 $2a_0$ 構造は完全に解き明かされていない。

1.4 目的

本研究では、論文 [1] で行なわれている理論計算である、固体 C_{60} に分子配向がみられる低温相における、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の分子間ポテンシャルの計算を再現し、また $\Phi = 0$ における 2 通りの C_{60} 分子 (タイプ 1、タイプ 2) をそれぞれ用いて計算した場合に、計算結果にどのように影響するかを明らかにすると共に、結晶端効果の結晶構造への影響および固体 C_{60} の準安定構造のひとつであると考えられる $2a_0$ 構造の存在を、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の分子間ポテンシャルの計算によって明らかにすることを研究目的とする。

¹¹ /home2/students/yatabe/tex/fig/c60_2a_lattice.eps

2 計算方法

本節では、問題解決のために行なう 固体 C_{60} の分子間ポテンシャルの計算における、分子間ポテンシャルの計算式および、計算方法について述べる。

本研究での全ての計算は、C 言語を用いた自作のプログラムによって行なう。計算に用いる C_{60} 分子の各炭素原子及び結合の中心の座標は、半経験的分子軌道法プログラム MOPAC 93 を用いて C_{60} 分子の構造最適化を行ない、得られた座標を使用する。また、格子定数は相転位 (fcc → sc) の起こる温度である 261K での値 14.10 \AA を用いる。

2.1 分子間ポテンシャルの計算式

本研究では 固体 C_{60} の分子間ポテンシャルの計算式として、論文 [1] で用いられている計算式を採用する。

固体 C_{60} の分子間ポテンシャルは、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子間に働く力により決定されるポテンシャルである。結晶中の C_{60} 分子間に働く力は、ファンデルワールス力とクーロン力である。これらの力によるポテンシャルは以下の式で表される。

- 互いの C_{60} 分子の炭素原子間に働くファンデルワールス力による Lennard-Jones ポテンシャル

$$V_L = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$

上式において V_L は、距離 r だけ離れた 2 つの原子の全ポテンシャルエネルギーを表す。 ϵ と σ は、気相についての実験から決定できる経験的パラメータである (使われるデータはビリアル係数と粘性)。上式で表される Lennard-Jones ポテンシャルの形は、 $\frac{r}{\sigma} = 2^{\frac{1}{6}} \cong 1.12$ のところで極小値 $V_L = -\epsilon$ をとり、 $r = \sigma$ のところで $V_L = 0$ となる。極小の内側では、曲線は鋭く立ち上がり、外側では、曲線は平坦である。

- 互いの C_{60} 分子の電荷分布の偏りにより働くクーロン力によるクーロンポテンシャル

$$V_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{12}}$$

上式において V_C は、距離 r_{12} だけ離れた 2 つの電荷 (q_1, q_2) による全クーロンポテンシャルを表す。 ϵ_0 は真空の誘電率である。

論文 [1] では、2つの分子間ポテンシャルモデル (モデル 1、モデル 2)、について計算をそれぞれ行なっている。次に、分子間ポテンシャルモデル 1、2 について説明する。

2.1.1 分子間ポテンシャルモデル

分子間ポテンシャルモデルとは、 C_{60} 分子の電荷分布の偏りを表したものであり、分子間ポテンシャルモデル 1 と 2 の違いは、 C_{60} 分子の電荷分布の偏りの表し方である。図 12 は C_{60} 分子の一部分だけを抜きだしたもので、それぞれ C_{60} 分子の電荷分布の偏りを表したものである。図 12 において、細い実線は単結合 ($C - C$) を表し、太い実線は二重結合 ($C = C$) を表す。また、● は負電荷を表し、○ は正電荷を表す。 C_{60} 分子には、60 個の単結合 ($C - C$) と、30 個の二重結合 ($C = C$) がある。

モデル 1 単結合の中心位置に正電荷 $q_1 (= 0.27e)$ を、二重結合の中心位置に負電荷 $-2q_1$ を配置する。

モデル 2 C 原子の位置に正電荷 $q_2 (= 0.175e)$ を、二重結合の中心位置に負電荷 $-2q_2$ を配置する。

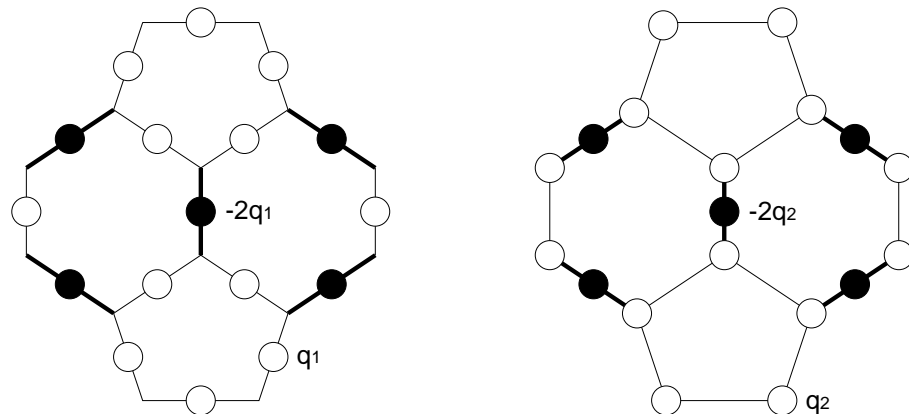


図 12 : 分子間ポテンシャルモデル モデル 1 (左) と モデル 2 (右) (太線は 2 重結合を表す)

12

それぞれの分子間ポテンシャルモデルの場合の 2 つの C_{60} 分子の分子間ポテンシャルの計算式を以下に示す。

モデル 1

$$V_1 = \sum_{k,k'=1}^{60} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{kk'}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{kk'}} \right)^6 \right] + \sum_{m,n=1}^{90} \frac{q_m q_n}{r_{mn}}$$

ここで、 $\epsilon = 2.964 \text{ meV}$ 、 $\sigma = 3.407 \text{ \AA}$ である [1]。

モデル 2

$$V_2 = \sum_{k,k'=1}^{60} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{CC}}{r_{kk'}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{CC}}{r_{kk'}} \right)^6 \right] + \sum_{k,k'=1, k \neq k'}^{60,30} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{CD}}{r_{kk'}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{CD}}{r_{kk'}} \right)^6 \right] \\ + \sum_{k,k'=1}^{30} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{DD}}{r_{kk'}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{DD}}{r_{kk'}} \right)^6 \right] + \sum_{k,k'=1}^{60,30} \sum_{m,n=1}^{60,30} \frac{q_k q_{k'}}{r_{mn}}$$

ここで、 $\epsilon = 1.293 \text{ meV}$ 、 $\sigma_{CC} = 3.4 \text{ \AA}$ 、 $\sigma_{CD} = 3.5 \text{ \AA}$ 、 $\sigma_{DD} = 3.6 \text{ \AA}$ である [1]。モデル 2 の計算式においては、炭素原子 - 炭素原子 ($C - C$) 間だけでなく、炭素原子 - 2 重結合中心 ($C - D$) 間および 2 重結合中心 - 2 重結合中心 ($D - D$) 間においてもファンデルワールス力による Lennard-Jones ポテンシャルを考慮している。よって、 σ_{CC} 、 σ_{CD} 、 σ_{DD} がある。

論文 [1] の計算によると、固体 C_{60} の低温相における C_{60} 分子の安定状態となる角度 Φ_0 は、どちらの分子間ポテンシャルモデルを用いた場合でも実験結果に一致した角度が得られている。しかし、固体 C_{60} の低温相における C_{60} 分子の安定状態からの C_{60} 分子の C_3 、 C_2 、 C_5 軸に対する回転のエネルギーの計算においては、分子間ポテンシャルモデル 1 を用いた場合、 C_3 軸に対する回転のエネルギーが最も大きくなってしまふ。これは、低温相において固体 C_{60} 中の C_{60} 分子は C_3 軸に対して libration するという事実と反する結果である。分子間ポテンシャルモデル 2 を用いた場合には、 C_3 軸に対する回転のエネルギーが最も小さくなり、実験結果に一致する。また、それぞれの分子間ポテンシャルモデルを用いた固体 C_{60} の低温相における分散曲線の計算においては、分子間ポテンシャルモデル 1 から得られた分散曲線が、中性子散乱の実験により得られた分散曲線と一致していない。分子間ポテンシャルモデル 2 から得られた分散曲線は、実験から得られた分散曲線に良く一致している。以上のことから、論文 [1] においては、分子間ポテンシャルモデルとして良いモデルであるのは分子間ポテンシャルモデル 2 であるといえる。

2.1.2 論文 [1] の計算の再現

研究の第 1 段階として、論文 [1] で行なわれている固体 C_{60} の分子間ポテンシャルの計算を再現する。以下に、行なう計算の条件及び手順を示す。

- 計算の対象とする固体 C_{60} の結晶構造は周期的構造 (無限に大きい結晶) であり端効果を考慮しない。
- 分子間ポテンシャルは第 1 近接 (距離 $\frac{a_0}{\sqrt{2}}$) の分子 (12 個) のみ考慮し、第 2 近接以上の分子による影響は無視する。

- 計算は、中心とする C_{60} 分子 (分子 1) と第 1 近接の 12 個の C_{60} 分子 (分子 1 ~ 12) の計 13 個を対象とする。
- 分子間ポテンシャルは、分子 1 についてのみ計算する。

$$V_1 = \frac{1}{2} \sum_{k=2}^{13} V_{1k}$$

(ただし、 V_{1k} は 分子 1 と分子 k の分子間ポテンシャルを表す。)

表 3 : 各 C_{60} 分子の中心位置と方位

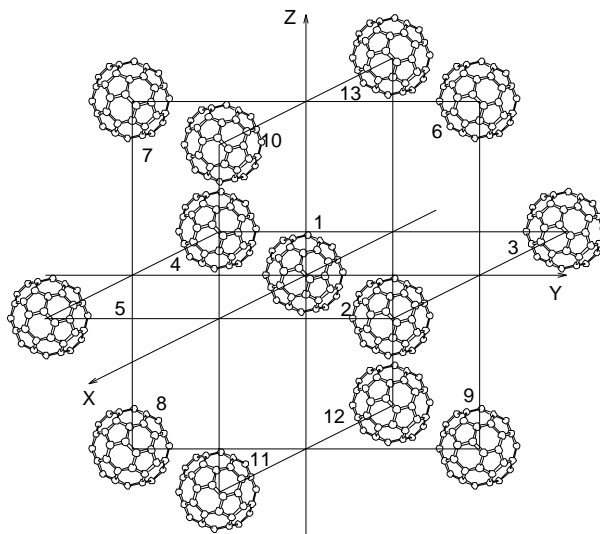


図 13 : 分子 1 と第 1 近接の分子 2 ~ 13 ¹³

	位置	C_3 軸の方位
1	(0, 0, 0)	[111]
2	(1, 1, 0) $\frac{a_0}{2}$	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]
3	(-1, 1, 0) $\frac{a_0}{2}$	[1 $\bar{1}\bar{1}$]
4	(-1,-1, 0) $\frac{a_0}{2}$	[1 $\bar{1}\bar{1}$]
5	(1,-1, 0) $\frac{a_0}{2}$	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]
6	(0, 1, 1) $\frac{a_0}{2}$	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]
7	(0,-1, 1) $\frac{a_0}{2}$	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]
8	(0,-1,-1) $\frac{a_0}{2}$	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]
9	(0, 1,-1) $\frac{a_0}{2}$	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]
10	(1, 0, 1) $\frac{a_0}{2}$	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]
11	(1, 0,-1) $\frac{a_0}{2}$	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]
12	(-1, 0,-1) $\frac{a_0}{2}$	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]
13	(-1, 0, 1) $\frac{a_0}{2}$	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]

図 13は、中心とする C_{60} 分子 (分子 1) と第 1 近接の 12 個の C_{60} 分子 (分子 1 ~ 12) の計 13 個の C_{60} 分子を示したものである。表 3 は、13 個の C_{60} 分子の中心位置と方位 (libration する C_3 軸の向き) を示したものである。

- 論文 [1] では、2 通りの計算 (計算 I、計算 II) を行なっている。

計算 I 分子 1 ~ 13 を全て同角度 Φ にして、 Φ が $0^\circ \sim 120^\circ$ について分子間ポテンシャル $V_1(\Phi)$ を計算する。分子 1 ~ 13 の回転の軸は、表 3 に示した C_3 軸である。

計算 II 分子 1 ~ 13 を、計算 I から求まるポテンシャルエネルギーの最小となる角度 Φ_0 にする。分子 2 ~ 13 を角度 Φ_0 に固定して、分子 1 の角度を Φ_0 から -90° ~ $+90^\circ$ について分子間ポテンシャル $V_1(\Theta)$ を計算する (角度 Φ_0 が $\Theta = 0$ に相当する)。分子 1 の回転の軸としては、3 回軸、2 回軸、5 回軸 (それぞれ $[111]$ 、 $[1\bar{1}0]$ 、 $[110]$ 方向に対応する) の 3 通りについて行なう。

- 計算 I、計算 II を分子間ポテンシャルモデル 1、2 を用いた場合についてそれぞれ行なう。また、論文 [1] では用いる C_{60} 分子のタイプは図 7 に示したタイプ 1 のみであるが、本研究ではタイプ 2 を用いた場合も計算する (計 8 通りの計算、表 4 参照)。

表 4: 8 通りの計算

	分子間ポテンシャルモデル	計算	C_{60} 分子のタイプ
1	モデル 1	計算 I	タイプ 1
2			タイプ 2
3		計算 II	タイプ 1
4			タイプ 2
5	モデル 2	計算 I	タイプ 1
6			タイプ 2
7		計算 II	タイプ 1
8			タイプ 2

ここでは、論文 [1] の結果を再現し、分子間ポテンシャルモデル 1、2 の計算結果を比較して、どちらの分子間ポテンシャルモデルが実験結果を良く再現しているかをみる。また、実験結果を良く再現している分子間ポテンシャルモデルを、本研究の分子間ポテンシャルの計算に用いる分子間ポテンシャルモデルとして採用する。また、計算に用いる C_{60} 分子のタイプによる分子間ポテンシャルの違いについて検討する。

2.1.3 分子間ポテンシャルの格子定数依存性

ここでは、分子間ポテンシャルの格子定数依存性について述べる。分子間ポテンシャルは、ファンデルワールス力による成分とクーロン力による成分からなっている。ファンデルワールス力は、分子 (原子) 同士が接近するところでは強い反発力となり、分子 (原子) 同士が離れるに従い弱い反発力となりやがては弱い吸引力となる。また、無限遠では力は働かない。クーロン力は吸引力、反発力を問わずに働く力の大きさは、分子 (原子) 間の距離の 2 乗に反比例する。よって分子間ポテンシャルは、分子 (原子) 間の距離の小さいところでは

大きくなり、距離が大きくなるにつれ小さくなり、ある距離で極小となる。また、無限遠でゼロになると考えられる。分子間ポテンシャルの計算には、分子間ポテンシャルモデル 2 を用い、図 13、表 3 に示した 13 個の C_{60} 分子を角度 $\Phi_0 = 25.5^\circ$ に固定して、格子定数を変化させた時の中心の C_{60} 分子 (分子 1) の分子間ポテンシャルを計算する。図 14 に計算結果を示す。

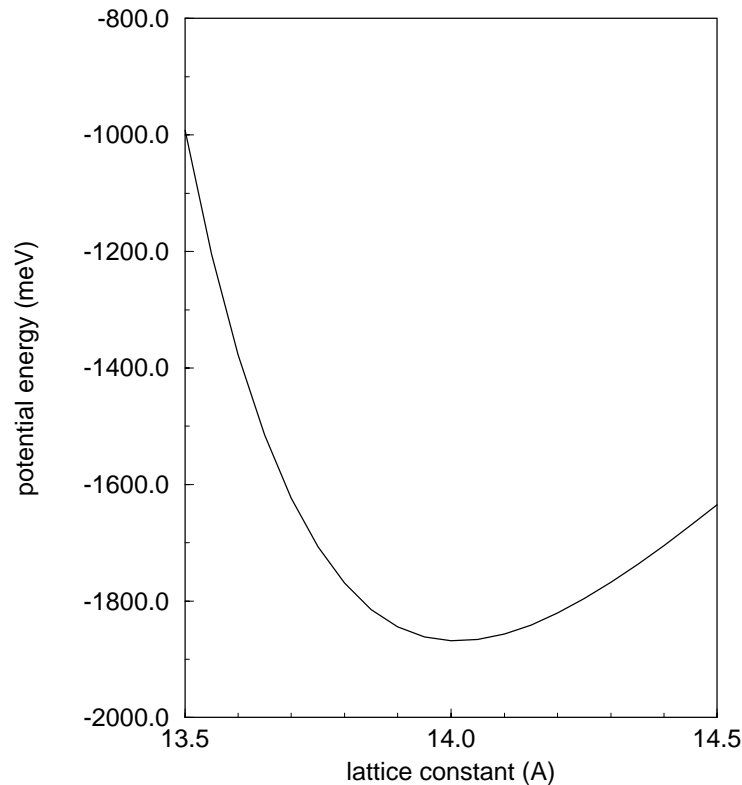


図 14 : 分子間ポテンシャルの格子定数依存性¹⁴

上のグラフにおいて、分子間ポテンシャルが極小となる時の格子定数は 14.011 \AA である。 14.011 \AA という値は、固体 C_{60} の 0 K における格子定数が 14.041 \AA であることから固体 C_{60} の格子定数としては妥当な値でないと判断し、本研究の分子間ポテンシャルの計算においては固体 C_{60} の相転位温度である $261 \text{ K} (= T_C)$ における格子定数 14.10 \AA を採用することにした。しかし、本研究で新たに行なう分子間ポテンシャルの計算では、 C_{60} 分子の運動の自由度としては回転の自由度のみを与えるので、格子定数の変化は、計算結果である固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の落ちつく角度には影響がないと考えられる。

¹⁴/home2/students/yatabe/tex/graph/pot_lattice.eps

2.2 固体 C_{60} の構造安定化の計算

ここでは、本研究で新たに行なう計算である固体 C_{60} の構造安定化の計算方法について述べる。

2.2.1 論文 [1] の計算との違い

論文 [1] では、計算の対象とする結晶が無限に大きく周期的構造であるものとして、結晶の端による効果を見逃している。本研究で行なう固体 C_{60} の構造安定化の計算においては、結晶の大きさを有限として端効果を考慮する場合と、結晶の大きさを無限として端効果を無視する場合の両方の場合について計算を行なう。

2.2.2 固体 C_{60} の構造安定化の計算方法

固体 C_{60} の構造安定化の計算方法を以下に示す。固体 C_{60} の構造安定化の計算では、結晶中の各 C_{60} の運動の自由度は回転の自由度 1 のみであり、各 C_{60} 分子の中心位置は、fcc の格子点の位置に固定し、各 C_{60} 分子の位置は $\langle 111 \rangle$ 方向に固定された C_3 軸に対する角度で表される。(計算の対象となる C_{60} 分子の総数を N 個とする。) 計算のはじめに、各 C_{60} 分子に初期角度 Φ_k , ($k = 1, 2, \dots, N - 1, N$) を与え結晶の初期状態を決定する。結晶中の各 C_{60} 分子の状態を表すパラメータは、角度 Φ_k とポテンシャルエネルギー $V_k(\Phi_k)$ である。まず、各 C_{60} 分子の、角度 Φ_k におけるポテンシャルエネルギー $V_k(\Phi_k)$, ($k = 1, 2, \dots, N - 1, N$) を計算する。次に、各 C_{60} 分子の角度を微小角度 $\Delta\Phi$ だけ変化した場合のポテンシャルエネルギー $V_k(\Phi_k + \Delta\Phi)$, ($k = 1, 2, \dots, N - 1, N$) を計算する。ただし、 k 番目の C_{60} 分子のポテンシャルエネルギー $V_k(\Phi_k + \Delta\Phi)$ を計算する際は k 番目以外の C_{60} 分子は Φ_k に固定する。各 C_{60} 分子について計算した 2 つのポテンシャルエネルギー $V_k(\Phi_k)$ 、 $V_k(\Phi_k + \Delta\Phi)$ を比較して、ポテンシャルエネルギーの小さくなる方向に各 C_{60} 分子の角度を変化させていき、 $V_k(\Phi_k)$ と $V_k(\Phi_k + \Delta\Phi)$ の差がなくなるまで繰り返し行なう。 $V_k(\Phi_k)$ と $V_k(\Phi_k + \Delta\Phi)$ の差がなくなる角度 Φ_{0k} が結晶中の各 C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーが最小(極小)となる角度であり、このとき結晶は、安定(準安定)状態であるといえる。計算に用いた微小角度 $\Delta\Phi$ は 0.01° であり、各 C_{60} 分子の移動量は $-c \frac{V_k(\Phi_k + \Delta\Phi) - V_k(\Phi_k)}{\Delta\Phi}$, ($k = 1, 2, \dots, N - 1, N$) である。ただし、 c は単位 [meV^{-1}] の定数である。この計算方法では、計算の収束の度合いが各 C_{60} 分子の初期角度に依存する。場合によっては計算が収束しないことも考えられるし、収束したとしても、得られた結果が安定状態であるとは限らず、準安定状態であることも考えられる。

2.2.3 計算条件

固体 C_{60} の構造安定化の計算は、次に掲げる問題を解決するために行なう。

問題 1 結晶端の影響 (格子欠陥) がある場合に、結晶構造が周期的構造の場合の結晶構造から変化するのではないか

問題 2 固体 C_{60} の準安定構造としてどのような構造があるのか、固体 C_{60} の $2a_0$ 構造が準安定構造として存在するのか

以下に示す計算条件において、端効果を考慮する場合は問題 1 解決のために行なう計算であり、周期的境界条件は問題 2 解決のために行なう計算である。

端効果を考慮する場合 ここで行なう計算は、固体 C_{60} の $2a_0$ 構造が格子欠陥のために生じるのではないかと考えのもとに、格子欠陥を結晶の端効果にたとえ計算の対象とする固体 C_{60} の結晶が有限の大きさの場合に、端効果が結晶構造 (C_{60} 分子の安定となる角度) にどのような影響を及ぼすかを調べるために行なう。以下に計算条件を示す。

- 固体 C_{60} 中の C_{60} 分子のタイプとしては、タイプ 1 のみを用いる。
- 分子間ポテンシャルは、第 1 近接の C_{60} 分子のみ考慮する。
- C_{60} 分子の初期角度は全て、論文 [1] の計算の再現により得られた固体 C_{60} 中の C_{60} 分子が安定状態となる角度である 25.5° とする。
- 分子間ポテンシャルの計算対象とする固体 C_{60} の結晶の形は、 $a(N)$: 中心の分子に対し第 N 近接までの C_{60} 分子を含む結晶、 $b(N)$: 1 辺が $a_0 \times N$ の立方体の結晶の 2 種類であり、結晶の大きさ N を結晶 $a(N)$ では $1 \sim 10$ 、結晶 $b(N)$ では $2 \sim 5$ について計算する。

表 5 に計算の対象とする結晶の形および大きさと C_{60} 分子の総数を示す。

表 5: 端効果を考慮する場合

No.	結晶の形および大きさ	計算対象となる C_{60} 分子の総数
1- 1	a(1)	13
1- 2	a(2)	19
1- 3	a(3)	43
1- 4	a(4)	55
1- 5	a(5)	79
1- 6	a(6)	87
1- 7	a(7)	135
1- 8	a(8)	141
1- 9	a(9)	177
1-10	a(10)	201
1-11	b(2)	32
1-12	b(3)	108
1-13	b(4)	256
1-14	b(5)	500

周期的境界条件 ここでの計算は、計算の対象とする、固体 C_{60} の結晶が非常に大きく端効果を無視できる場合の計算である。 C_{60} 分子の初期角度として、論文 [1] の計算の再現 (計算 I) より得られた C_{60} 分子が準安定状態となる角度である 106.0° 、 52.0° を用い、固体 C_{60} の準安定構造について計算を行なう。周期的境界条件 (1) では、unit cell として a_0 構造の unit cell を用いて、固体 C_{60} が a_0 構造においてどのような準安定構造をとり得るか検討し、周期的境界条件 (2) では、 a_0 構造の unit cell を座標軸 ($\langle 100 \rangle$ 方向) の 1 方向、2 方向または 3 方向に対して 2 倍の大きさにした unit cell を用い、 C_{60} 分子の初期角度を $(2,2,2)$ 、 $(2,2,0)$ 、 $(0,2,2)$ 、 $(2,0,2)$ 、 $(2,0,0)$ 、 $(0,2,0)$ 、 $(0,0,2)$ のいずれかの超周期構造となるように設定する。周期的境界条件 (2) では、結晶構造が $2a_0$ 構造となるような準安定構造が存在するかどうかを確認するために計算を行なう。そして、周期的境界条件 (1) で計算する a_0 構造の場合のポテンシャルエネルギーと $2a_0$ 構造の場合のポテンシャルエネルギーとを比較し、準安定状態における $2a_0$ 構造の存在の可能性について検討する。また、計算に用いる C_{60} 分子のタイプは、タイプ 1 のみであり、分子間ポテンシャルは、第 1 近接の C_{60} 分子のみ考慮する。

表 6 に、周期的境界条件 (1) における unit cell の構造 (C_{60} 分子の初期角度) を示す。表 7 に、周期的境界条件 (2) における unit cell の構造を示す。

表 6 : a_0 構造 - 周期的境界条件 (1)

		C_{60} 分子の初期角度 [deg.]			
No.	構造	1	2	3	4
1	A-1	106.0	106.0	106.0	106.0
2	A-2	52.0	52.0	52.0	52.0
3	B-1	106.0	52.0	52.0	106.0
4	B-2	52.0	106.0	106.0	52.0
5	C-1	106.0	106.0	52.0	52.0
6	C-2	52.0	52.0	106.0	106.0
7	D-1	106.0	52.0	106.0	52.0
8	D-2	52.0	106.0	52.0	106.0
9	E-1	52.0	106.0	106.0	106.0
10	E-2	106.0	52.0	52.0	52.0
11	F-1	106.0	52.0	106.0	106.0
12	F-2	52.0	106.0	52.0	52.0
13	G-1	106.0	106.0	52.0	106.0
14	G-2	52.0	52.0	106.0	52.0
15	H-1	106.0	106.0	106.0	52.0
16	H-2	52.0	52.0	52.0	106.0

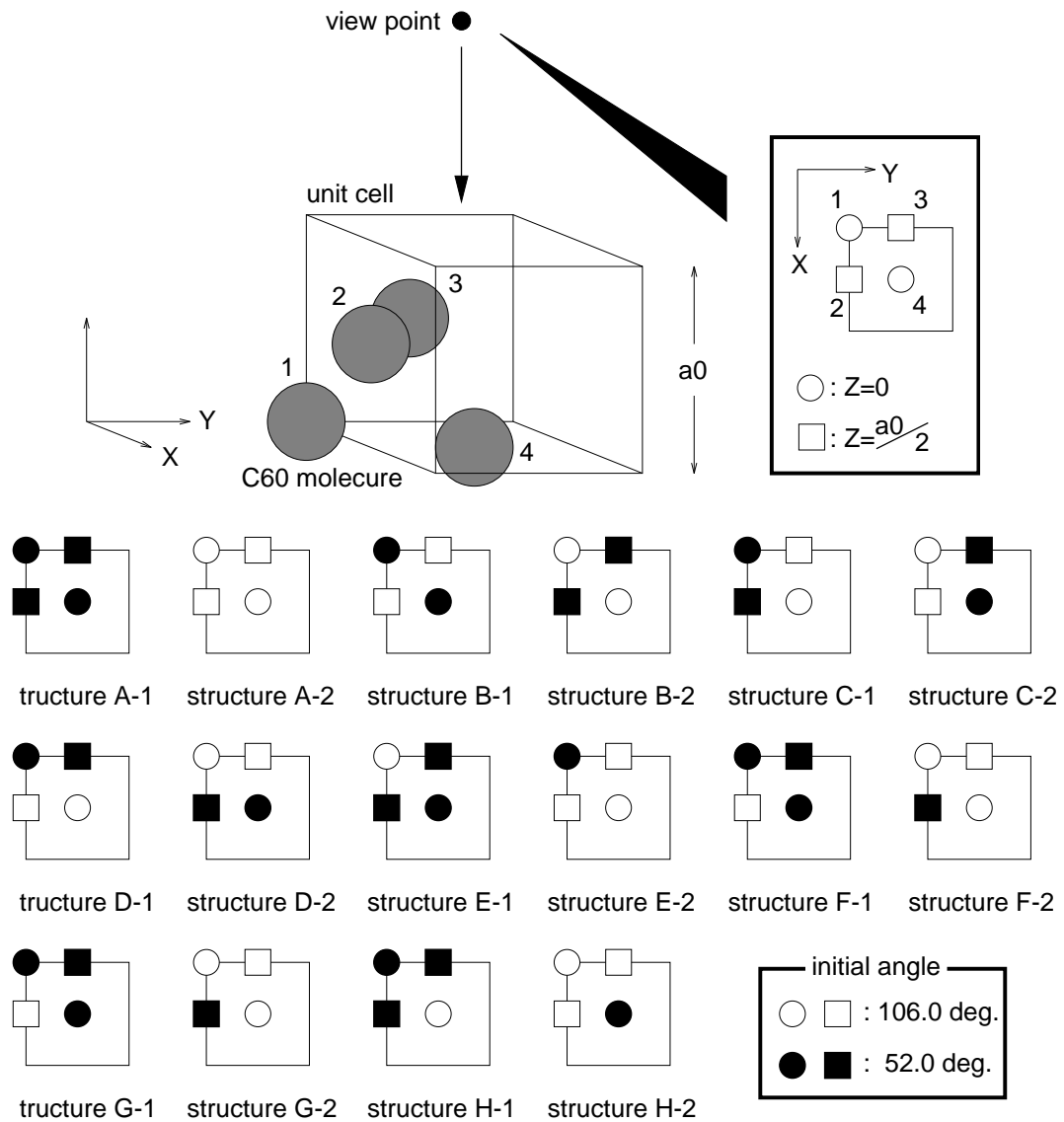










図 16 : a_0 構造 - 周期的境界条件 (1) における unit cell 中の C_{60} 分子の初期角度 ¹⁶

図 16に示すのは、表 6に示した構造 A-1 ~ H-2 の unit cell を Z 軸方向から見た図である。図 16において、 および  で示したものは $Z = 0$ の平面上にある C_{60} 分子を表し、 および  で示したものは $Z = \frac{1}{2}a_0$ の平面上にある C_{60} 分子を表している。また、 および  で示した C_{60} 分子は、初期角度が 106.0° であり、 および  で示した C_{60} 分子は、初期角度が 52.0° である。

¹⁶ /home2/students/yatabe/tex/fig/structure_1.eps.structure_1.A.H.eps

表 7 : $2a_0$ 構造 - 周期的境界条件 (2)

		unit cell を構成する各 cell の構造							
		C_{60} 分子の初期角度 [deg.]							
No.	構造	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	A_{XYZ}	A-1	A-2	A-2	A-1	A-2	A-1	A-1	A-2
2	A_{XY}	A-1	A-2	A-2	A-1	-	-	-	-
3	A_{YZ}	A-1	-	A-2	-	A-2	-	A-1	-
4	A_{ZX}	A-1	A-2	-	-	A-2	A-1	-	-
5	A_X	A-1	A-2	-	-	-	-	-	-
6	A_Y	A-1	-	A-2	-	-	-	-	-
7	A_Z	A-1	-	-	-	A-2	-	-	-
8	B_{XYZ}	B-1	B-2	B-2	B-1	B-2	B-1	B-1	B-2
9	B_{XY}	B-1	B-2	B-2	B-1	-	-	-	-
10	B_{YZ}	B-1	-	B-2	-	B-2	-	B-1	-
11	B_{ZX}	B-1	B-2	-	-	B-2	B-1	-	-
12	B_X	B-1	B-2	-	-	-	-	-	-
13	B_Y	B-1	-	B-2	-	-	-	-	-
14	B_Z	B-1	-	-	-	B-2	-	-	-
15	C_{XYZ}	C-1	C-2	C-2	C-1	C-2	C-1	C-1	C-2
16	C_{XY}	C-1	C-2	C-2	C-1	-	-	-	-
17	C_{YZ}	C-1	-	C-2	-	C-2	-	C-1	-
18	C_{ZX}	C-1	C-2	-	-	C-2	C-1	-	-
19	C_X	C-1	C-2	-	-	-	-	-	-
20	C_Y	C-1	-	C-2	-	-	-	-	-
21	C_Z	C-1	-	-	-	C-2	-	-	-
22	D_{XYZ}	D-1	D-2	D-2	D-1	D-2	D-1	D-1	D-2
23	D_{XY}	D-1	D-2	D-2	D-1	-	-	-	-
24	D_{YZ}	D-1	-	D-2	-	D-2	-	D-1	-
25	D_{ZX}	D-1	D-2	-	-	D-2	D-1	-	-
26	D_X	D-1	D-2	-	-	-	-	-	-
27	D_Y	D-1	-	D-2	-	-	-	-	-
28	D_Z	D-1	-	-	-	D-2	-	-	-

		unit cell を構成する各 cell の構造							
		C ₆₀ 分子の初期角度 [deg.]							
No.	構造	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
29	E _{XYZ}	E-1	E-2	E-2	E-1	E-2	E-1	E-1	E-2
30	E _{XY}	E-1	E-2	E-2	E-1	-	-	-	-
31	E _{YZ}	E-1	-	E-2	-	E-2	-	E-1	-
32	E _{ZX}	E-1	E-2	-	-	E-2	E-1	-	-
33	E _X	E-1	E-2	-	-	-	-	-	-
34	E _Y	E-1	-	E-2	-	-	-	-	-
35	E _Z	E-1	-	-	-	E-2	-	-	-
36	F _{XYZ}	F-1	F-2	F-2	F-1	F-2	F-1	F-1	F-2
37	F _{XY}	F-1	F-2	F-2	F-1	-	-	-	-
38	F _{YZ}	F-1	-	F-2	-	F-2	-	F-1	-
39	F _{ZX}	F-1	F-2	-	-	F-2	F-1	-	-
40	F _X	F-1	F-2	-	-	-	-	-	-
41	F _Y	F-1	-	F-2	-	-	-	-	-
42	F _Z	F-1	-	-	-	F-2	-	-	-
43	G _{XYZ}	G-1	G-2	G-2	G-1	G-2	G-1	G-1	G-2
44	G _{XY}	G-1	G-2	G-2	G-1	-	-	-	-
45	G _{YZ}	G-1	-	G-2	-	G-2	-	G-1	-
46	G _{ZX}	G-1	G-2	-	-	G-2	G-1	-	-
47	G _X	G-1	G-2	-	-	-	-	-	-
48	G _Y	G-1	-	G-2	-	-	-	-	-
49	G _Z	G-1	-	-	-	G-2	-	-	-
50	H _{XYZ}	H-1	H-2	H-2	H-1	H-2	H-1	H-1	H-2
51	H _{XY}	H-1	H-2	H-2	H-1	-	-	-	-
52	H _{YZ}	H-1	-	H-2	-	H-2	-	H-1	-
53	H _{ZX}	H-1	H-2	-	-	H-2	H-1	-	-
54	H _X	H-1	H-2	-	-	-	-	-	-
55	H _Y	H-1	-	H-2	-	-	-	-	-
56	H _Z	H-1	-	-	-	H-2	-	-	-

表 7 において構造名の添え字 XYZ 、 XY 、 YZ 、 ZX 、 X 、 Y 、 Z は、それぞれ $(2,2,2)$ 、 $(2,2,0)$ 、 $(0,2,2)$ 、 $(2,0,2)$ 、 $(2,0,0)$ 、 $(0,2,0)$ 、 $(0,0,2)$ の超周期構造になっていることを意味する。図 17 に示すように、unit cell は 2、4 または 8 個の cell (I ~ VIII) からなっている。各 cell の構造は表 7 に示してあるが、表 7 に示した各 cell の構造は周期的境界条件 (1) の表 6、図 16 に示した (固体 C_{60} の低温相における) unit cell の構造と同じである。また、各 cell の原点の座標を表 8 に示す。

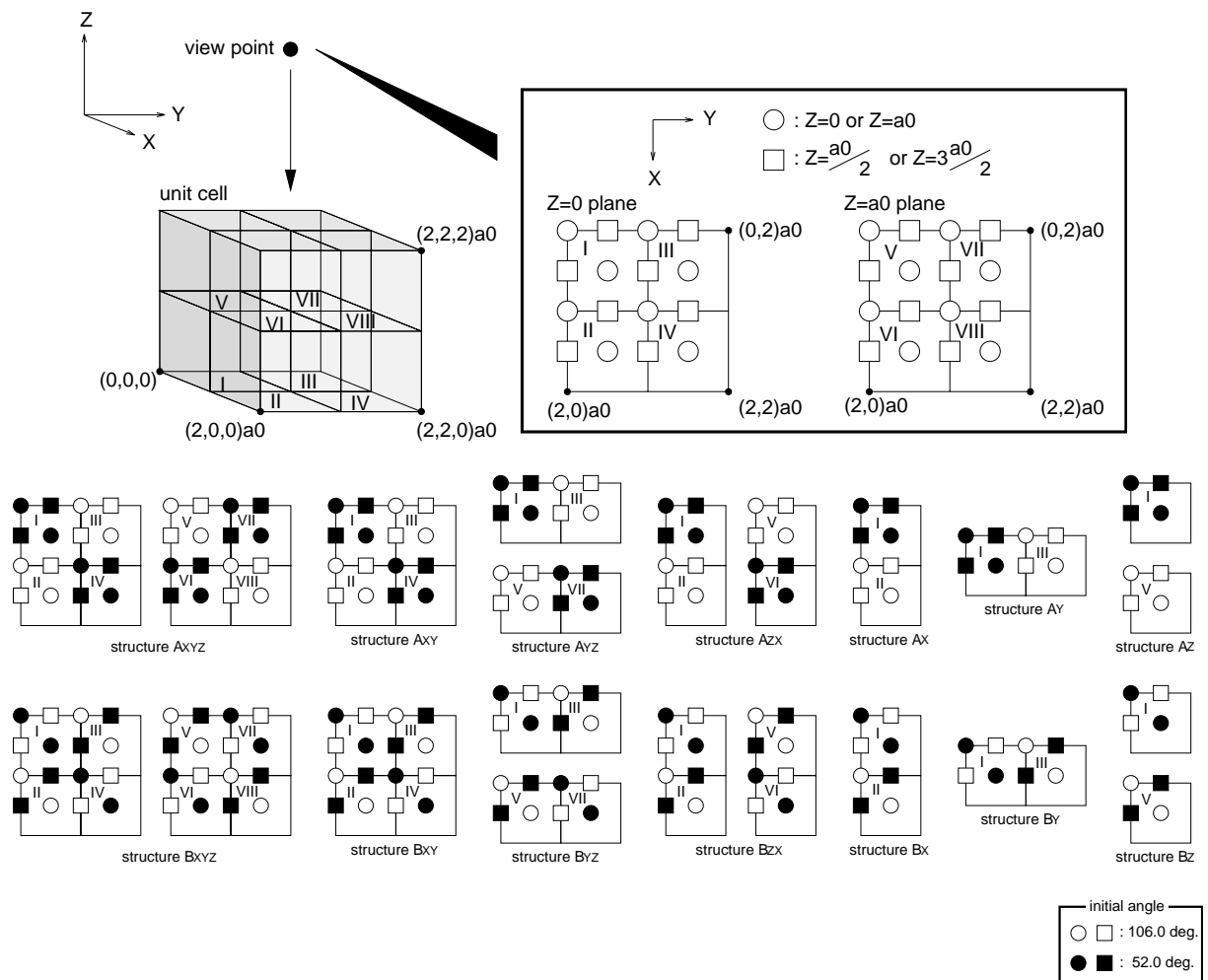


図 17: $2a_0$ 構造 - 周期的境界条件 (2) における unit cell 中の C_{60} 分子の初期角度¹⁷

¹⁷/home2/students/yatabe/tex/fig/structure_2.eps,structure_2_A_B.eps

表 8 : 各 cell の原点の座標

cell	原点の座標
I	$(0,0,0)a_0$
II	$(1,0,0)a_0$
III	$(0,1,0)a_0$
IV	$(1,1,0)a_0$
V	$(0,0,1)a_0$
VI	$(1,0,1)a_0$
VII	$(0,1,1)a_0$
VIII	$(1,1,1)a_0$

2.3 平衡点からの C_{60} 分子の微小変位による分子間ポテンシャルの変化

本研究における分子間ポテンシャルの計算において、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の運動の自由度としては、主に固定された C_3 軸に対する運動即ち、回転の自由度 1 のみであったが、ここでは固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の運動の自由度を、並進の自由度 3、回転の自由度 0 として分子間ポテンシャルを計算する。計算は C_{60} 分子を微小に並進移動させた場合の分子間ポテンシャルを求める。計算方法は、論文 [1] a の計算の再現の場合を参照する。まず、1 ~ 13 の C_{60} 分子を安定状態となる角度 (Φ_0) に固定する。そして、 C_{60} 分子 1 を X 軸方向に微小変位させて C_{60} 分子 1 の分子間ポテンシャルを計算する (Y 軸、Z 軸 方向、[111] 方向、[110] 方向に変位させる場合も同様に行なう)。格子定数は、分子間ポテンシャルの格子定数による依存性で求めた分子間ポテンシャルが極小となる格子定数 14.011 Å を用いる。この計算は、固定された C_3 軸の回転角度に対して安定である状態が、並進移動に対しても安定な状態であるかを確認するために行なう。

3 結果及び考察

本節では、前節で述べた方法に基づいて行なった計算の結果を示す。

3.1 論文 [1] の計算の再現

論文 [1] で計算されている分子間ポテンシャルを、本研究で再現した。以下にその結果を示す。

図 18、に示すのは、計算方法 (論文 [1] の計算の再現) で述べた 計算 I の結果である。($\Phi = 0$ における C_{60} 分子の状態は図 6 を参照)。図 18左は分子間ポテンシャルモデル 1 を、図 18右は分子間ポテンシャルモデル 2 を用いて計算したものである。

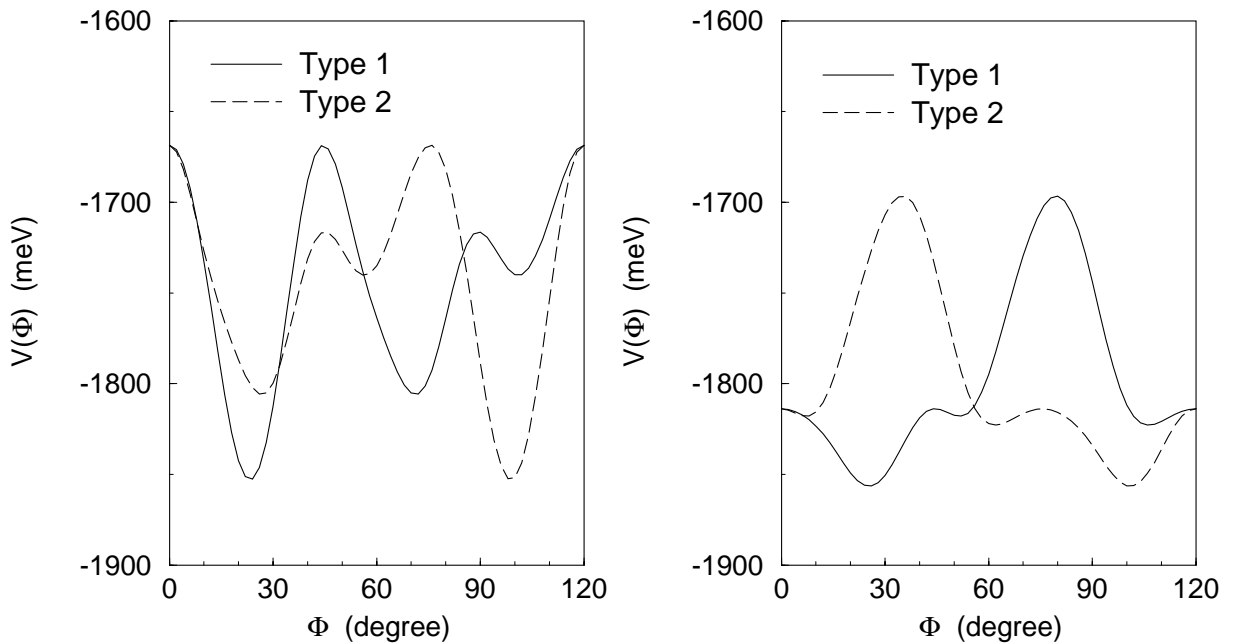


図 18 : 分子間ポテンシャル (計算 I、実線: タイプ 1、破線: タイプ 2)

左はモデル 1、右はモデル 2 を用いて計算した¹⁸

また、実線で示したものは C_{60} 分子としてタイプ 1 を、破線で示したものは C_{60} 分子としてタイプ 2 を用いて計算したものである。図 18 に示した結果 (計算 I) は、固体 C_{60} に分子配向がみられる低温相において、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の運動である libration が、各 C_{60} 分子とも同角度変化するような運動である場合の固体 C_{60} 中の C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーを計算したものであり、図 18 に示すようなポテンシャルエネルギーに従って固体 C_{60} 中の各 C_{60} 分子が libration するということである。つまり、ポテンシャルエネルギー

¹⁸ /home2/students/yatabe/tex/graph/pot_1a.eps,pot_2a.eps

ギ-の最小となる角度が 固体 C_{60} 中の C_{60} 分子の libration する上で平衡点となる角度 (Φ_0) であり、 C_{60} 分子が Φ_0 から $\Delta\Phi$ だけ変位した時 C_{60} 分子には復元力 (トルク) として $k \frac{V(\Phi_0+\Delta\Phi)-V(\Phi_0)}{\Delta\Phi}$ が働くのである。ただし、 k は定数である。

図 18(モデル 2) において、タイプ 1 の C_{60} 分子の場合、ポテンシャルエネルギーの最小となる角度は 25.5° であり、極小となる角度は 52.0° 、 106.0° である (タイプ 2 の C_{60} 分子の場合は、最小となる角度は 100.5° であり、極小となる角度は 52.0° 、 106.0° である)。つまり、分子間ポテンシャルモデル 2 によれば、周期的構造の固体 C_{60} が安定状態となるときの C_{60} 分子の角度は 25.5° (100.5°) であり、準安定状態となるときの C_{60} 分子の角度は 52.0° (11.0°) または 106.0° (61.0°) である。

角度 $\Phi = 0$ における C_{60} 分子のタイプ 1、タイプ 2 を用いた場合のそれぞれの計算結果 (図 18) は、ポテンシャルエネルギーの形が $\Phi = 60^\circ$ の直線に対して線対称であるように見え、大きな違いがあるように思える。しかし、この 2 つのポテンシャルエネルギーは、角度 Φ に対して平行移動すると全く同じ形のポテンシャルエネルギーとなる。図 18 に破線で示したタイプ 2 を用いた場合の結果を $+45.0^\circ$ または -75.0° 平行移動すれば、実線で示したタイプ 1 を用いた場合の結果に一致する。図 19 は、 $\Phi = 0$ におけるタイプ 1 とタイプ 2 の C_{60} 分子を 角度 Φ に対する回転軸である C_3 の方向から見た図である。

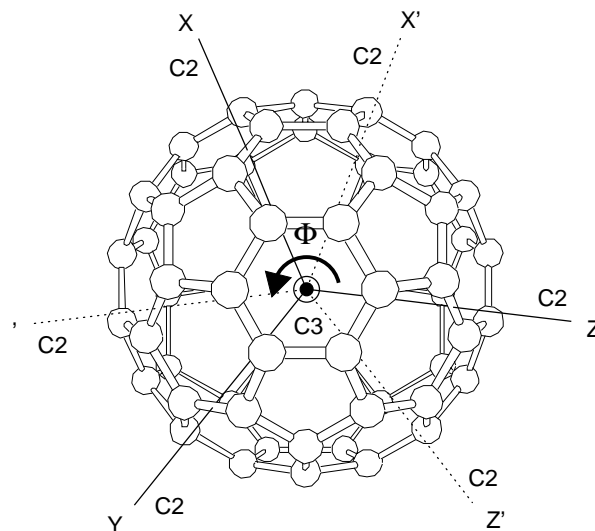


図 19 : $\Phi = 0$ におけるタイプ 1 ($X Y Z$) とタイプ 2 ($X' Y' Z'$) の違い
(C_3 軸は $[111]$ 方向を向いている)¹⁹

$\Phi = 0$ におけるタイプ 1 とタイプ 2 の C_{60} 分子は、座標軸方向 ($\langle 100 \rangle$ 方向) に向いた C_2 軸に対して $\pm 90^\circ$ 回転させることで等価になるが、それ以外にも図 19 に示すように、

¹⁹ /home2/students/yatabe/tex/fig/diff_type12.eps

角度 Φ に対する回転軸である C_3 軸に対してタイプ 2 の C_{60} 分子を $+45^\circ$ または -75° 回転させることでタイプ 1 の C_{60} 分子と等価になることがわかる。このことから、図 18 に示したタイプ 1、タイプ 2 を用いた場合のポテンシャルエネルギーが、横軸の角度を平行移動すると全く同じ形のポテンシャルエネルギーとなることが説明できる。周期的構造の固体 C_{60} が安定状態となる C_{60} 分子の角度 Φ_0 は、タイプ 1 の分子では 25.5° 、タイプ 2 の分子では 100.5° であるがタイプ 2 の 100.5° は、 $\Phi = 0$ において C_2 軸を図 19 に示すように X' 、 Y' 、 Z' 方向に向けた場合の角度であり、 $\Phi = 0$ において C_2 軸を X 、 Y 、 Z 方向に向けた場合の 25.5° に相当する。つまり、角度 $\Phi = 0$ における C_{60} 分子をタイプ 1 とタイプ 2 に区別することは意味がなく、どちらか一方に統一すれば良い。よって、固体 C_{60} の構造安定化の計算では、 $\Phi = 0$ における C_{60} 分子のタイプとして、タイプ 1 のみを用いる。また、 C_{60} 分子の初期角度として、安定状態の計算では 25.5° を用い、準安定状態の計算では 52.0° または 106.0° を用いる。

Merohedral Disorder でいわれている $\Phi = 0$ におけるタイプ 1、タイプ 2 の分子を結晶中に交互に配置することで結晶構造は $2a_0$ 構造となるが、結晶中の C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーは最小 (極小) ではなく安定構造ではない。ポテンシャルエネルギーが最小となる状態ではタイプ 1 とタイプ 2 の C_{60} 分子は全く等価となるので Merohedral Disorder により $2a_0$ 構造が生じることは考えられない。

図 20、図 21 に示すのは、計算方法 (論文 [1] の計算の再現) で述べた計算 II の結果である。図 20、21において左に示したのは分子間ポテンシャルモデル 1 を、図 20、21において右に示したのは分子間ポテンシャルモデル 2 を用いて計算したものである。図 20 は C_{60} 分子のタイプとしてタイプ 1 を、図 21 はタイプ 2 を用いた場合の計算結果である。図 20、図 21において、実線で示したものは中心の C_{60} 分子を C_3 軸に対して、破線で示したものは中心の C_{60} 分子を C_2 軸に対して、点線で示したものは中心の C_{60} 分子を C_5 軸に対して回転した場合のポテンシャルエネルギーを表している。また、これらの結果 (計算 II) は、固体 C_{60} に分子配向がみられる低温相において、固体 C_{60} 中の C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーの最小となる平衡点 (計算 I で求めた角度 Φ_0) から、 C_{60} 分子は C_3 、 C_2 、 C_5 軸のどの軸に対する回転が容易であるかを示す。実際 C_2 、 C_5 軸は、 C_{60} 分子が Φ_0 の状態において、中心の C_{60} 分子の最近接の C_{60} のある方向を向いている軸である (表 2 を参照)。平衡点付近でのエネルギーは、モデル 1 を用いた計算では C_2 軸に対する回転が最も小さく、 C_3 軸に対する回転は最も大きい。ポテンシャルエネルギーの障壁が低いほど C_{60} 分子の回転は容易だといえるので、モデル 1 の計算結果からすると固体 C_{60} の低温相において C_{60} 分子は C_2 軸を軸にして libration するといえる。これは、実験結果の固体 C_{60} の低温相において C_{60} 分子は固定された C_3 軸に対して libration するという事実と反することから、分子間ポテンシャルモデルとしては優れていないといえる。一方、モデル 2 を用いた計算結果では平衡点付近でのエネルギーは C_3 軸に対する回転が最も小さくなっており実験結果を再現しているといえる。

計算 I の結果からでは、どちらの分子間ポテンシャルモデルを用いた場合も実験結果から得られている Φ_0 を再現しているためどちらの分子間ポテンシャルモデルが優れているか判断しがたいが、計算 II の結果からモデル 2 はモデル 1 よりも優れた分子間ポテンシャルモデルであるといえる。本研究の分子間ポテンシャルの計算においては分子間ポテンシャルモデル 2 を採用する。

また、計算 II の結果は C_{60} 分子が Φ_0 ($\Theta = 0$) の状態で、ポテンシャルエネルギーが最小であるかどうかを示している。モデル 2 を用いた結果では、 C_{60} 分子が角度 Φ_0 ($\Theta = 0$) の状態は、ポテンシャルエネルギーが最小となっていることがわかる。結晶構造が周期的構造の場合は、 C_{60} 分子が角度 Φ_0 の状態である時、結晶は安定状態であるといえる。

角度 $\Phi = 0$ における C_{60} 分子のタイプ 1、タイプ 2 を用いた場合のそれぞれの計算結果 (図 20、21) は全く等しくなっている。

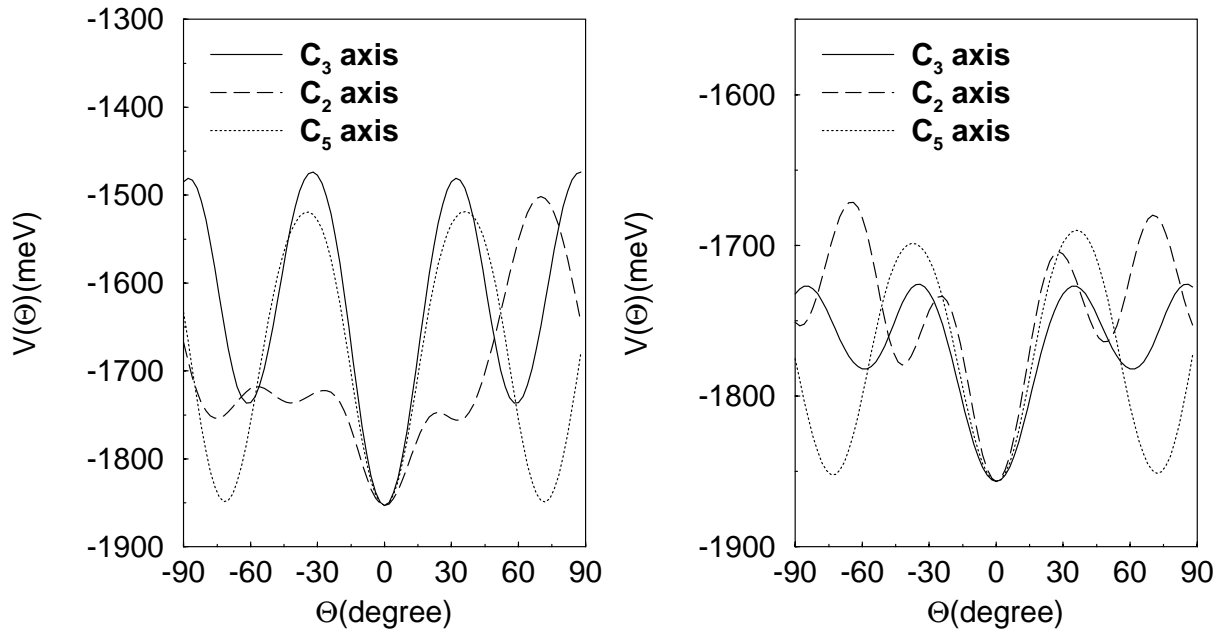


図 20 : 分子間ポテンシャル (計算 II、タイプ 1) モデル 1: 左 モデル 2: 右
 実線は C_3 軸、破線は C_2 軸、点線は C_5 軸に対する回転²⁰

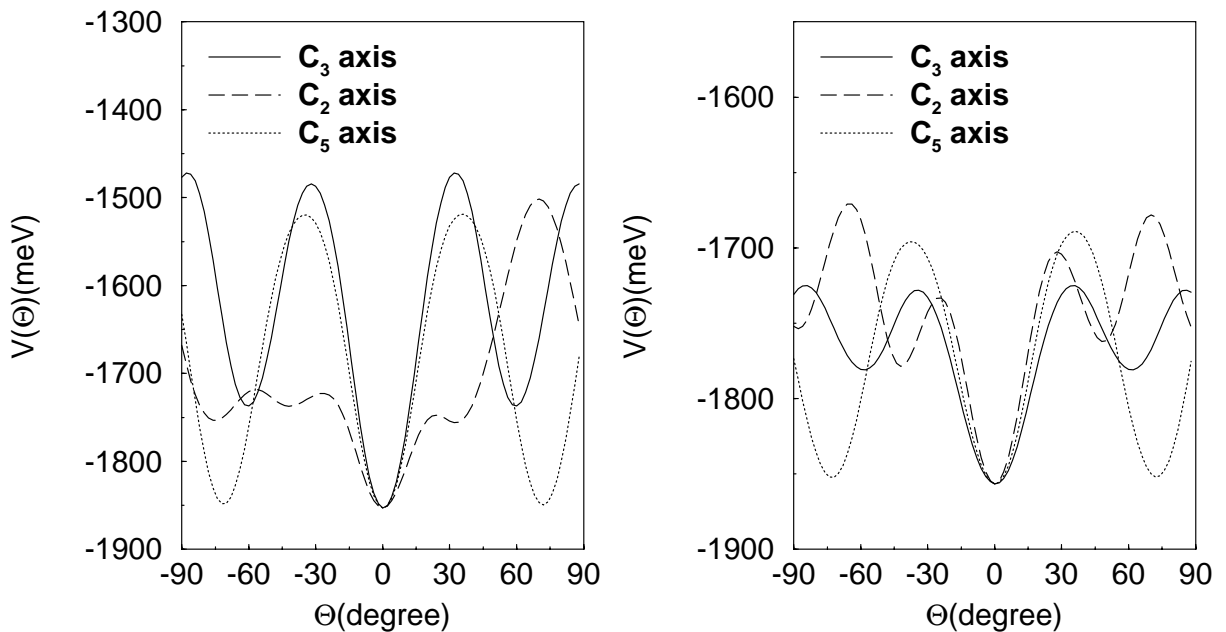


図 21 : 分子間ポテンシャル (計算 II、タイプ 2) モデル 1: 左 モデル 2: 右
 実線は C_3 軸、破線は C_2 軸、点線は C_5 軸に対する回転²¹

²⁰ /home2/students/yatabe/tex/graph/pot_1b_type1.eps,pot_2b_type1.eps

²¹ /home2/students/yatabe/tex/graph/pot_1b_type2.eps,pot_2b_type2.eps

計算 I において分子間ポテンシャルモデル 1 を用いた場合、ポテンシャルエネルギーの最小となる角度は $\Phi_0 = 23.4^\circ$ 、モデル 2 を用いた場合は $\Phi_0 = 25.5^\circ$ であり論文 [1] の計算結果とほぼ一致している。分子間ポテンシャルの角度に対する変化も同様に論文 [1] の計算結果と一致している。計算 II においても同様なことがいえる。ただ、全体的にエネルギー値が論文 [1] の計算結果より約 150meV 高くなっている。これは、今回行なった計算は分子間ポテンシャルを計算するのに第 1 近接の C_{60} 分子のみ考慮したためであると考えられる。図 22 に、計算 I を分子間ポテンシャルモデル 2 を用いて、分子間ポテンシャルを第 2 近接の C_{60} 分子まで考慮して計算した結果を示す。

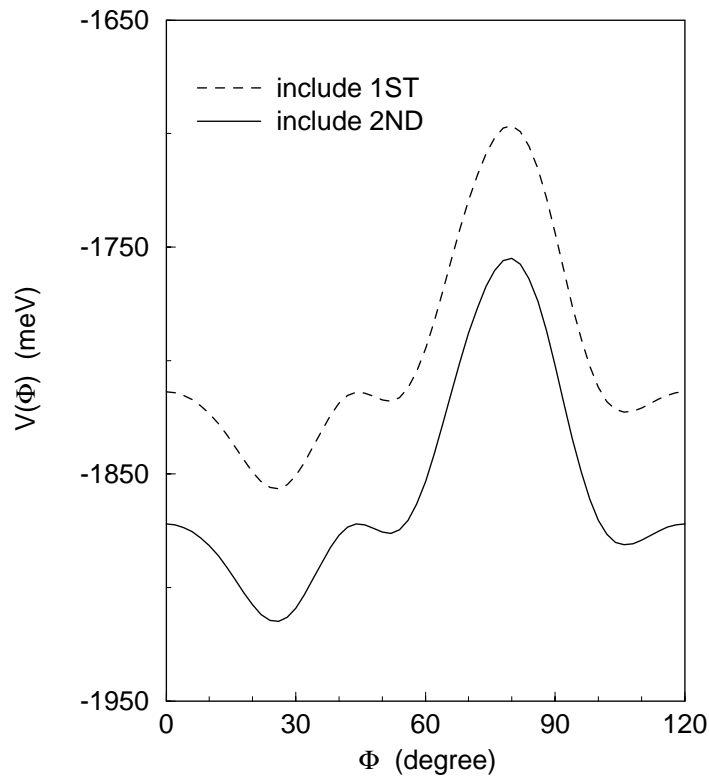


図 22 : 分子間ポテンシャル (計算 I、モデル 2)
(実線: 第 1 近接のみ考慮、破線: 第 2 近接まで考慮)²²

図 22 において、実線で示したものが第 2 近接まで考慮した計算結果であり、破線で示したものが第 1 近接のみ考慮した計算結果である。図を見ると、分子間ポテンシャルの角度に対する変化の様子は同じであるが (エネルギーが最小となる角度、エネルギーが極小となる角度はともに変化していない)、明らかに分子間ポテンシャルを第 2 近接の C_{60} 分子まで考慮した場合のエネルギーが、第 1 近接のみを考慮した場合のエネルギーよりも低くなっている。それでも、論文 [1] で計算されたエネルギーの方が約 60meV 低い。これは、計算

²²/home2/students/yatabe/tex/graph/pot.2a.1st.2nd.eps

に用いた格子定数の違いによるものとも考えられる (分子間ポテンシャルの格子定数依存性: 図 14を参照)。しかし、ここではエネルギーの値よりも C_{60} 分子の角度に対する分子間ポテンシャルの変化の形が論文 [1] の計算結果を再現できたことが重要である。

3.2 固体 C_{60} の構造安定化の計算

ここでは、各計算条件に基づいて行なった計算の結果を示す。

3.2.1 端効果を考慮する場合

計算の条件 (端効果を考慮する場合) で計算を行なった結果を以下に示す。

図 23、図 24は、結晶中の C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーが最小となる角度 Φ_0 の分布を表す。横軸は、角度 Φ_0 を 0.1° 単位で示し、縦軸は分布の度数を示す。図 23は、結晶 $a(N)$ (中心の C_{60} 分子の第 N 近接までの C_{60} 分子を含む結晶) で下から順に $N=1,2,\dots,10$ の場合の Φ_0 の分布であり、図 24は、結晶 $b(N)$ (1 辺が $a_0 \times N$ の立方体の結晶) で下から順に $N=2,3,4,5$ の場合の Φ_0 の分布である。

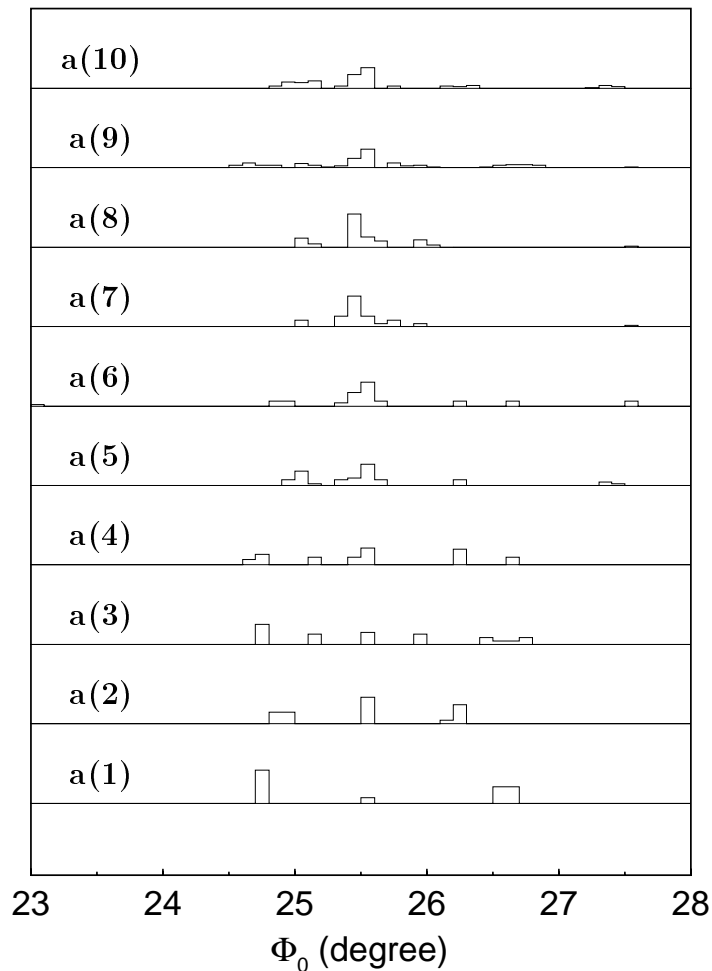


図 23 : 端効果がある場合の Φ_0 の分布: 結晶 $a(N)$ ²³

²³/home2/students/yatabe/tex/graph/phi0_N.eps

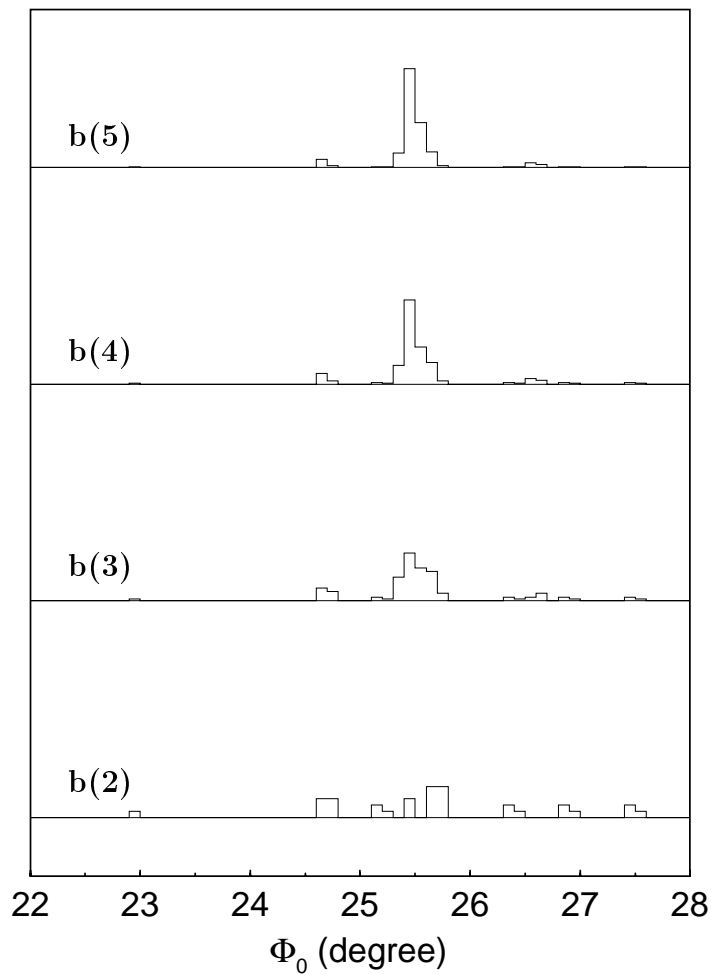


図 24 : 端効果がある場合の Φ_0 の分布: 結晶 b(N) ²⁴

図 23、24 に示すように、各 C_{60} 分子の角度 Φ_0 は全て $23.0^\circ \sim 27.5^\circ$ に分布している。結晶中の i 番目の C_{60} 分子の角度 Φ_{0i} は、 i 番目の C_{60} 分子の第 1 近接の位置に存在する C_{60} 分子の数 (近接分子数) によっておおよそ分類ができる。表 9 は、計算を行なった各結晶について、近接分子数で結晶中の C_{60} 分子を分類したもので、表の見方は、結晶 a(1) では C_{60} 分子の総数は 13 個でその内、近接分子数が 5 (5 個の C_{60} 分子に囲まれた) の C_{60} 分子は 12 個で近接分子数 12 の C_{60} 分子は 1 個である。また、表 25 には、近接分子数と Φ_0 の関係を示す。

²⁴ /home2/students/yatabe/tex/graph/phi0.NNN.eps

表 9 : 各結晶の近接分子数による分類

		近接分子数 (第 1 近接の位置に存在する C ₆₀ 分子の数)									
結晶	分子の総数	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
a(1)	13	-	-	12	-	-	-	-	-	-	1
a(2)	19	-	6	-	-	12	-	-	-	-	1
a(3)	43	-	-	24	-	-	6	-	-	-	1
a(4)	55	-	-	12	-	24	6	-	-	-	13
a(5)	79	-	-	-	24	12	-	24	-	-	19
a(6)	87	8	-	-	24	12	-	-	-	-	19
a(7)	135	-	-	-	-	-	24	8	-	-	43
a(8)	141	-	6	-	48	-	-	32	-	-	43
a(9)	177	-	-	36	-	-	-	8	-	-	55
a(10)	201	-	-	-	24	36	6	-	-	-	79
b(2)	32	4	-	12	-	-	12	-	-	-	4
b(3)	108	4	-	24	-	-	48	-	-	-	32
b(4)	256	4	-	36	-	-	108	-	-	-	108
b(5)	500	4	-	48	-	-	192	-	-	-	256

図 25 : 近接分子数と Φ_0 の関係²⁵

近接分子数	Φ_0 [degree]	
	結晶 a(N)	結晶 b(N)
3	23.0、 27.0	22.9、 23.0、 27.4、 27.5
4	25.5	-
5	24.6 ~ 24.8、 26.4 ~ 26.7	24.6 ~ 24.8、 26.3 ~ 26.9
6	25.3 ~ 25.7	-
7	24.7 ~ 25.1、 26.1 ~ 26.3	-
8	24.5、 24.6、 25.3 ~ 25.5、 25.7、 26.7、 26.8	25.1 ~ 25.7
9	24.9 ~ 25.1、 25.9、 26.0、 27.2 ~ 27.5	-
10	24.8、 25.4、 25.5、 26.6	-
11	25.0 ~ 25.2、 25.8 ~ 26.0	-
12	25.3 ~ 25.6	25.3 ~ 25.7

表 9 において、近接分子数の少ない C_{60} 分子ほど結晶の端に位置していることを意味する。(近接分子数の最も少ない) 近接分子数 3 の C_{60} 分子の角度 Φ_0 は 23° 、 27° 付近に分布しており、周期的構造の場合の $\Phi_0 = 25.5^\circ$ から最も大きく変化している。しかし、 $\Phi = 20^\circ \sim 30^\circ$ 付近では近接する C_{60} 分子間の状態は、5 員環の中心付近と、6 員環どうしを結ぶ 2 重結合の中心が重なる状態であり、全ての C_{60} 分子の角度が 25.5° のときの状態からほとんど変化しない。また、近接分子数の多い C_{60} 分子の角度は、 25.5° から $\pm 0.5^\circ$ 変化する程度であるから、端効果による影響はほとんどないといえる。つまり、格子欠陥によって結晶構造が $2a_0$ 構造に変化することは考えられない。

表 10 には、初期角度 (全ての C_{60} 分子の角度が 25.5°) の状態と、計算が収束した (C_{60} 分子が図 23、図 24 の角度分布) 状態での結晶のポテンシャルエネルギーを示している。表 10 に示したポテンシャルエネルギーは、結晶全体の総計と、 C_{60} 分子 1 個あたりの平均である。結晶中の C_{60} 分子の角度が初期角度 (全て 25.5°) の時と、計算収束時 (図 23、24 に示した角度分布のとき) のポテンシャルエネルギーを比較すると、計算収束時の方が低くなっており、結晶はより安定な状態であるといえる。 C_{60} 分子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーの変化は $0.1 \sim 0.2 \text{ meV}$ 程度低くなっているが、 $0.1 \sim 0.2 \text{ meV}$ の安定度は温度に換算して $1 \sim 2 \text{ K}$ 程度である。結晶の安定度からみても、端効果による影響はほとんどないといえる。

表 10：結晶のポテンシャルエネルギー

		結晶のポテンシャルエネルギー			
		初期角度時		計算収束時	
結晶の形と大きさ	分子数	総計 [eV]	平均 [meV]	総計 [eV]	平均 [meV]
a(1)	13	-11.1394	-856.873	-11.1419	-857.071
a(2)	19	-18.5655	-977.129	-18.5676	-977.240
a(3)	43	-48.2704	-1122.57	-48.2774	-1122.73
a(4)	55	-66.8357	-1215.19	-66.8432	-1215.33
a(5)	79	-103.967	-1316.04	-103.980	-1316.20
a(6)	87	-111.139	-1280.38	-111.408	-1280.55
a(7)	135	-185.655	-1375.22	-185.665	-1375.29
a(8)	141	-193.081	-1369.37	-193.093	-1369.46
a(9)	177	-248.778	-1405.53	-248.808	-1405.69
a(10)	201	-293.335	-1459.38	-293.368	-1459.54
b(2)	32	-33.4179	-1044.31	-33.4400	-1044.50
b(3)	108	-139.241	-1289.27	-139.253	-1289.38
b(4)	256	-363.884	-1421.42	-363.904	-1421.50
b(5)	500	-751.900	-1503.80	-751.937	-1503.87

また、図 26には、分子間ポテンシャルを第 2 近接の C_{60} 分子まで考慮して計算した場合の結晶が準安定状態となるときの C_{60} 分子の角度の分布を示す。計算の対象とした結晶は $b(N)$ (1 辺が $a_0 \times N$ の立方体の結晶) である。図 23 と結果を比較すると、結晶が大きくなるにつれて、分子間ポテンシャルを第 1 近接の C_{60} 分子のみ考慮した図 23 の角度分布よりも 25.5° からの広がりが若干少ないといえる。しかし、分布の様子はほとんど変化がないので、図 23、24 に示した計算結果は、分子間ポテンシャルを広範囲の C_{60} 分子まで考慮して計算した場合でも、大きく変化することはないといえる。

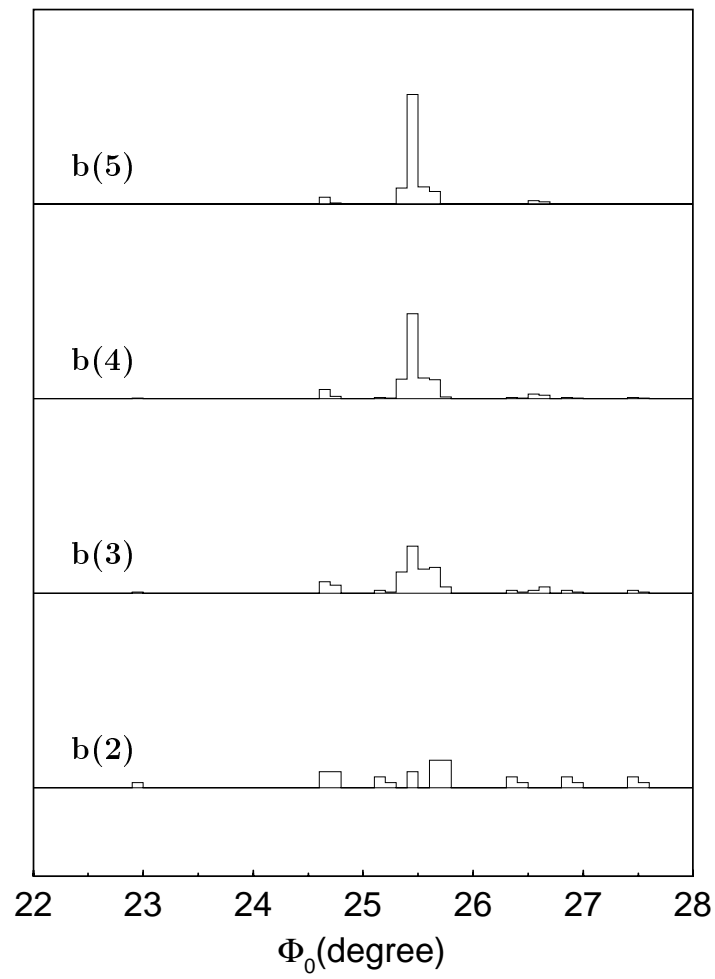


図 26 : 第 2 近接まで考慮した場合の Φ_0 の分布: 結晶 b(N) ²⁶

²⁶ /home2/students/yatabe/tex/graph/phi0_inc2.eps

3.2.2 周期的境界条件

ここでは、結晶構造が a_0 、 $2a_0$ 構造となるように unit cell 中の C_{60} 分子の初期角度を、計算方法の周期的境界条件 (表 6、7) に示したように設定し、構造安定化の計算を行なった。計算を行なった全ての構造 (a_0 構造が 16 通り、 $2a_0$ 構造が 56 通り) について計算が収束し、各結晶構造において準安定状態の存在が確認できた。以下に、各結晶構造の準安定状態 (計算収束時) における C_{60} 分子の角度分布 (結晶中の C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーが極小となる角度) とポテンシャルエネルギー (C_{60} 分子 1 個あたりのポテンシャルエネルギー) を示す。図 31 ~ 図 46 に示すのは、各結晶構造の角度分布と、ポテンシャルエネルギーである。

図 31 は、結晶構造 A に関する角度分布を表したものである。下から順に、A-1、A-2、 A_{XYZ} 、 A_{XY} 、 A_{YZ} 、 A_{ZX} 、 A_X 、 A_Y 、 A_Z に相当する。A-1、A-2 は a_0 構造である。 A_{XYZ} 、 A_{XY} 、 A_{YZ} 、 A_{ZX} 、 A_X 、 A_Y 、 A_Z はそれぞれ (2,2,2)、(2,2,0)、(0,2,2)、(2,0,2)、(2,0,0)、(0,2,0)、(0,0,2) の超周期構造となるように unit cell 中の C_{60} 分子の初期角度を設定したものである。図 33、図 35、図 37、図 39、図 41、図 43、図 45 はそれぞれ結晶構造 B、C、D、E、F、G、H についての角度分布である。各結晶構造の計算収束時における C_{60} 分子の角度は、初期角度から最大で約 10° 変化しているが初期の結晶構造を変化させるような角度の変化ではない。

図 32 は、結晶構造 A に関する準安定状態における結晶のポテンシャルエネルギーの平均値である。左端の実線は A-1、点線は A-2、破線は A-1 と A-2 の平均を表す。左から 2 番目の実線は A_{XYZ} を表し、左から 3 番目の実線は A_{XY} 、点線は A_{YZ} 、破線は A_{ZX} を表す。右端の実線は A_X 、点線は A_Y 、破線は A_Z を表す。図 34、図 36、図 38、図 40、図 42、図 44、図 46 はそれぞれ構造 B、C、D、E、F、G、H についてのポテンシャルエネルギーである。

a_0 構造についての結果を見てみると、結晶構造 A-1 は、全ての C_{60} 分子の角度が 106.5° であり、ポテンシャルエネルギーは -1823 meV である。結晶構造 A-2 は、全ての C_{60} 分子の角度が 51.9° であり、ポテンシャルエネルギーは -1818 meV である。結晶構造 A-1、A-2 の結果は、論文 [1] の計算の再現結果 (図 18(モデル 2)) における、 $\Phi = 52^\circ$ 、 $\Phi = 106^\circ$ にそれぞれ一致している。このことから、 C_{60} 分子の角度が全て 52.0° あるいは 106.0° のとき固体 C_{60} は準安定状態であるということが確認できる。この準安定状態における C_{60} 分子 1 個に対するポテンシャルエネルギーの障壁の高さは、図 28、より (図 28 は、図 18: モデル 2 の $\Phi = 52, 106^\circ$ 付近を拡大したもの) 約 10 meV (5 meV) であるから、この固体 C_{60} の準安定状態はおよそ 100 K (50 K) 以下の温度領域で存在する構造である

といえる。

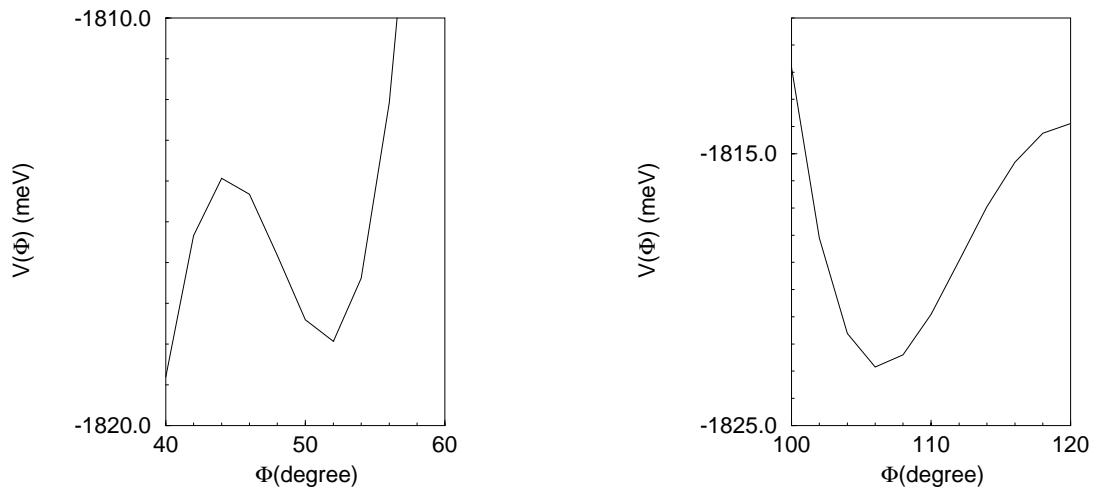


図 28 : $\Phi = 52, 106^\circ$ 付近でのポテンシャルエネルギー²⁸

結晶構造 A-1、A-2 以外の a_0 構造 (B-1、B-2、C-1、 \dots 、H-2) についての計算結果は、角度が全て 106.0° あるいは 52.0° の場合以外に、角度を 106.0° と 52.0° で組み合わせた場合でも固体 C_{60} が準安定状態となることを意味する。しかし、結晶構造 B-1、B-2、C-1、 \dots 、H-2 の場合は、 C_{60} 分子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーが結晶構造 A-1 の場合より $15 \sim 25$ meV 程度高いため、結晶構造 A-1 より安定でないといえる。

$2a_0$ 構造についての計算結果は、固体 C_{60} の $2a_0$ 構造が準安定状態において存在するということを意味している。また、ポテンシャルエネルギーが a_0 構造の場合に比べて、低くなれば a_0 構造よりも安定な構造であるといえ、固体 C_{60} が準安定状態では a_0 構造ではなく $2a_0$ 構造になることが考えられる。

図 34 に示した、結晶構造 B の結果では、 a_0 構造 (結晶構造 B-1、B-2) の場合のポテンシャルエネルギーよりも、 $2a_0$ 構造 (B_{XYZ} 、 B_{XY} 、 B_{YZ} 、 B_{ZX} 、 B_X 、 B_Y 、 B_Z) の場合の方が低くなっている。つまり、 C_{60} 分子の角度分布が結晶構造 B-1 あるいは結晶構造 B-2 である a_0 構造の固体 C_{60} よりも、 C_{60} 分子の角度分布を結晶構造 B-1 と結晶構造 B-2 を組み合わせた $2a_0$ 構造の固体 C_{60} の方がより安定な状態なのである。また、図 36 に示した、結晶構造 C、図 38 に示した、結晶構造 D でも同様に $2a_0$ 構造の方がポテンシャルエネルギーが低くなっている。しかし、 a_0 結晶構造 B-1、B-2、C-1、C-2、D-1、D-2 よりも安定な $2a_0$ 構造であっても、 a_0 構造の結晶構造 A-1 よりもポテンシャルエネルギーが約 20 meV 高いので一概に結晶構造 B、C、D における $2a_0$ 構造が安定であるとはいえない。

²⁸/home2/students/yatabe/tex/graph/pot_2a_52.eps,pot_2a_106.eps

本研究で行なった固体 C_{60} の構造安定化の計算では、固体 C_{60} が $2a_0$ 構造となるような準安定状態が存在することが確認できた。しかし、 a_0 構造よりも安定となるような $2a_0$ 構造は見つけることができなかった。

また、 $2a_0$ 構造である結晶構造 B_{XYZ} について各 C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーが極小となる角度付近でのポテンシャルエネルギーを図 29 に示す。図 29 は、 C_{60} 分子をポテンシャルエネルギーが極小となる角度にセットし、そこから全ての C_{60} 分子を同角度変化させた時の各 C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーを計算したものである。

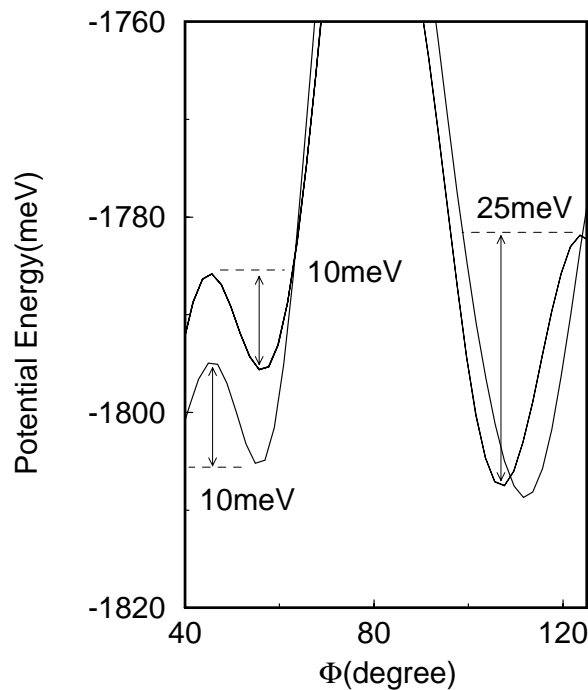


図 29：結晶構造 B_{XYZ} の極小点付近のポテンシャルエネルギー²⁹

図 29 を見ると結晶中の C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーは確かに $\Phi = 60^\circ, 110^\circ$ 付近で極小となっていることが確認できる。ポテンシャルエネルギーの障壁が最も低いもので約 10 meV である。このことから、結晶構造 B_{XYZ} は 100K 以下で存在する準安定構造であるといえ、実験 [14] で固体 C_{60} に 100K 以下で $2a_0$ 構造の存在が確認されたことの説明ができる。

実験 [14] では、 $(2,2,2)$ の超周期構造についてのみ存在を確認しており、 $(2,2,2)$ 以外の超周期構造については観測していない (X 線による構造解析の実験)。本研究では、 $(2,2,2)$ 以外にも $(2,2,0)$ 、 $(0,2,2)$ 、 $(2,0,2)$ 、 $(2,0,0)$ 、 $(0,2,0)$ 、 $(0,0,2)$ の超周期構造についても計算を行ない、それらの超周期構造についても準安定状態の存在が確認できた。中でも結晶構造 A、B、C、D にみられるように $(2,2,2)$ の超周期構造の場合のポテンシャルエネルギー

²⁹ /home2/students/yatabe/tex/graph/pot_phi0.eps

よりも、 $(2,0,0)$ 、 $(0,2,0)$ 、 $(0,0,2)$ の超周期構造の場合のポテンシャルエネルギーの方が低くなっているということから、実験により $(2,2,2)$ 以外の超周期構造についても観測を行えば、それらの超周期構造についても存在が確認できるのではないかと思われる。

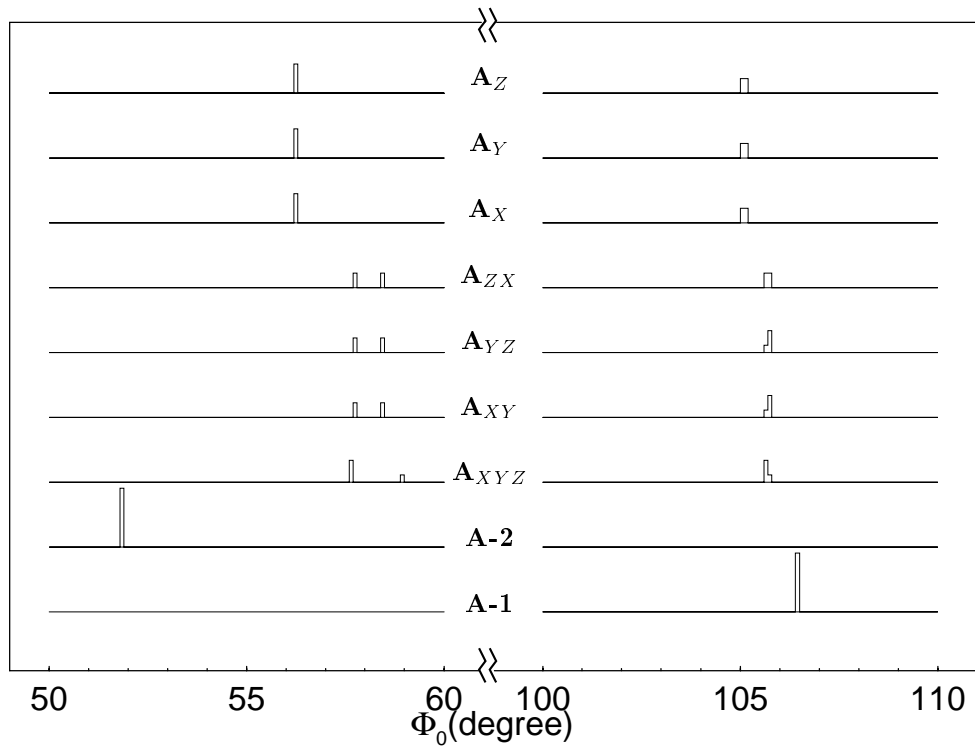


図 31 : 結晶構造 A の Φ_0 の分布 ³¹

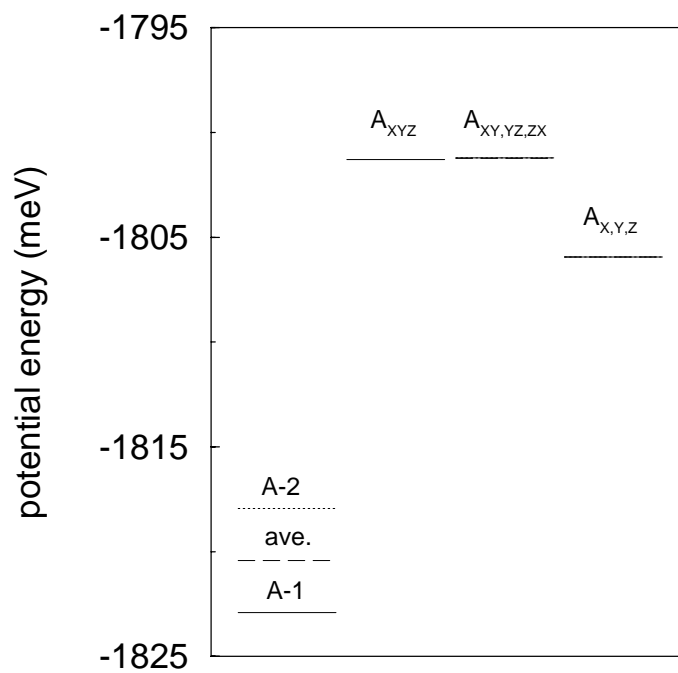


図 32 : 結晶構造 A の ポテンシャルエネルギー ³²

³¹ /home2/students/yatabe/tex/graph/phi0_strA.eps

³² /home2/students/yatabe/tex/graph/pot_strA.eps

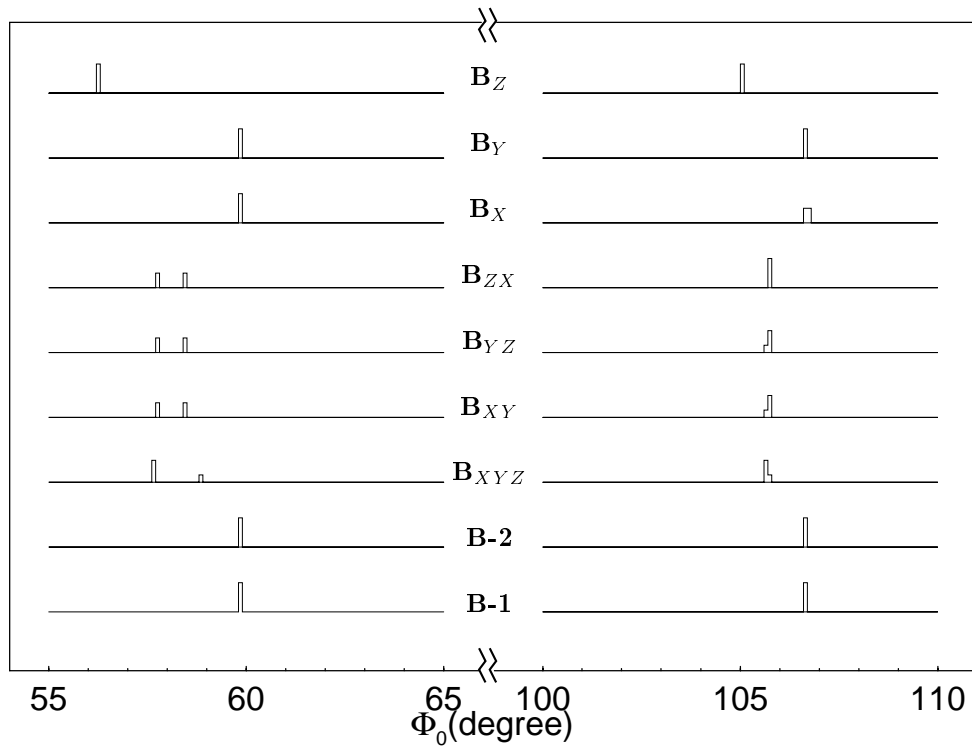


図 33 : 結晶構造 B の Φ_0 の分布 ³³

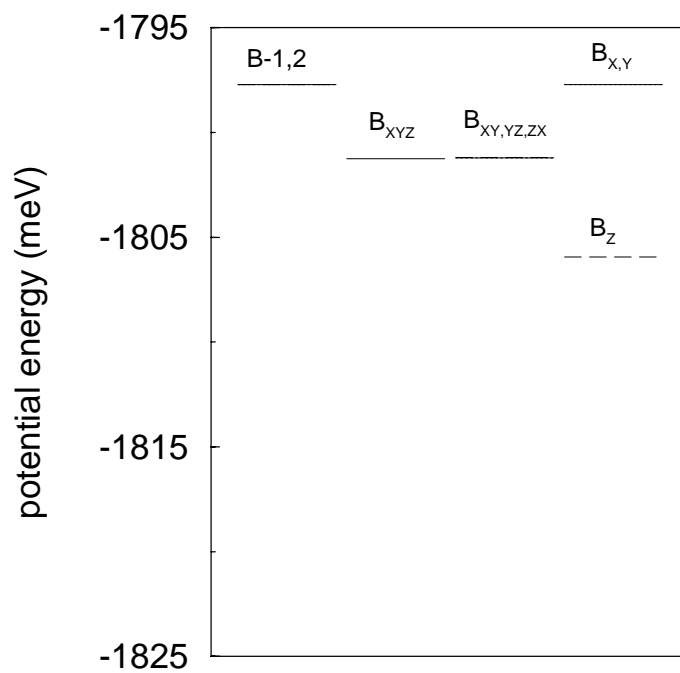


図 34 : 結晶構造 B の ポテンシャルエネルギー ³⁴

³³/home2/students/yatabe/tex/graph/phi0_strB.eps

³⁴/home2/students/yatabe/tex/graph/pot_strB.eps

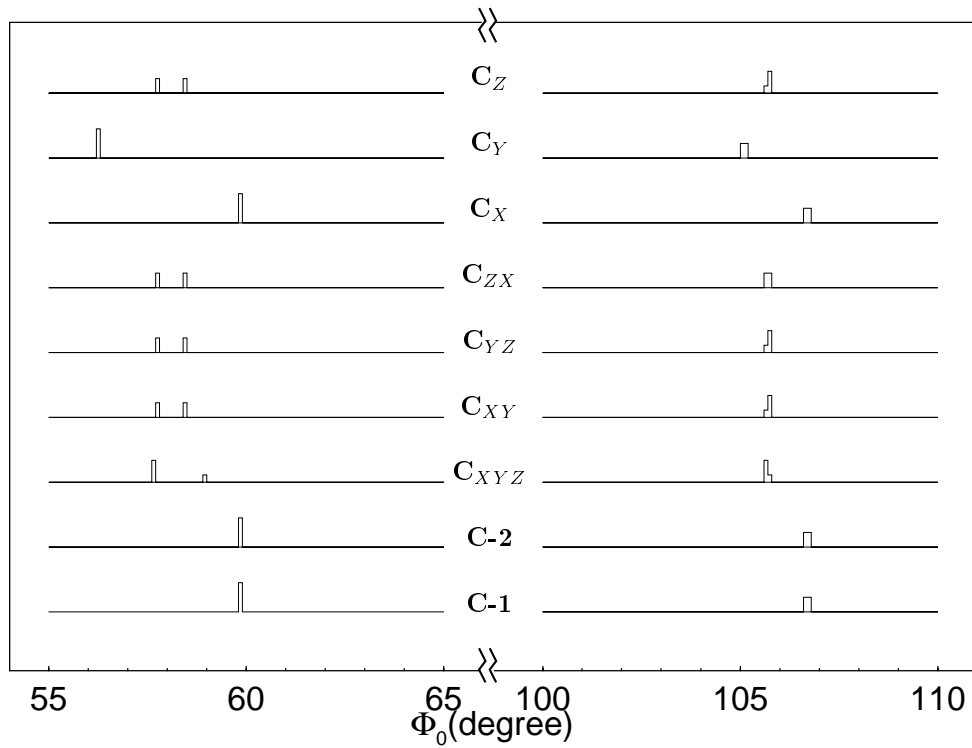


図 35 : 結晶構造 C の Φ_0 の分布 ³⁵

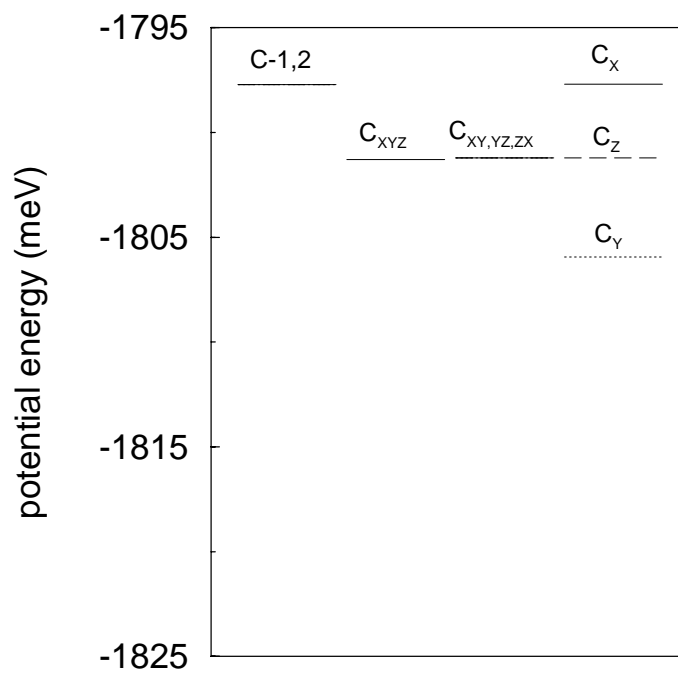


図 36 : 結晶構造 C の ポテンシャルエネルギー ³⁶

³⁵ /home2/students/yatabe/tex/graph/phi0_strC.eps

³⁶ /home2/students/yatabe/tex/graph/pot_strC.eps

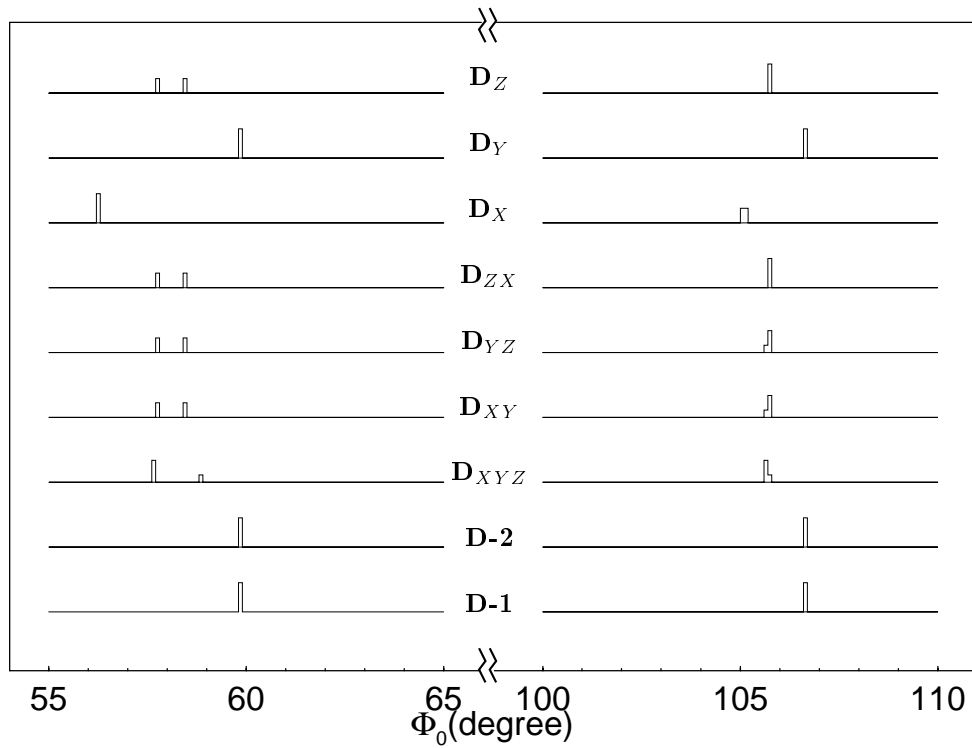


図 37 : 結晶構造 D の Φ_0 の分布 ³⁷

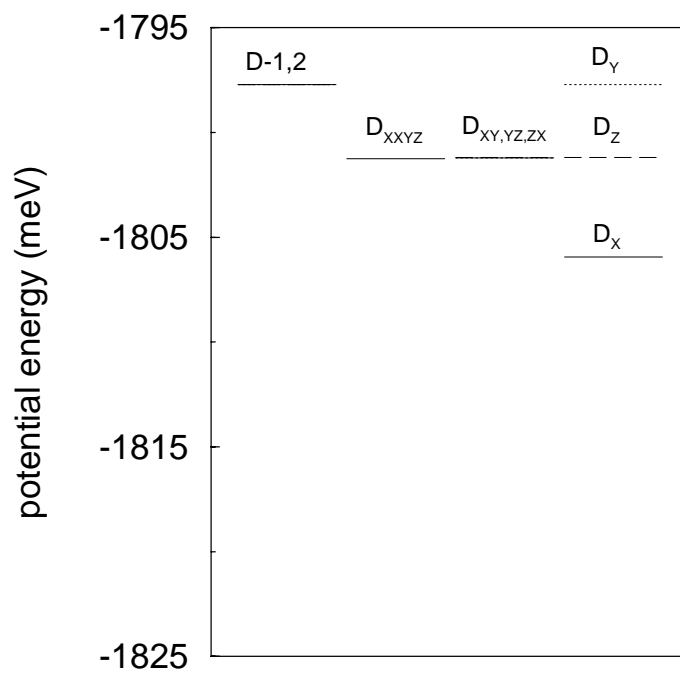


図 38 : 結晶構造 D の ポテンシャルエネルギー ³⁸

³⁷ /home2/students/yatabe/tex/graph/phi0_strD.eps

³⁸ /home2/students/yatabe/tex/graph/pot_strD.eps

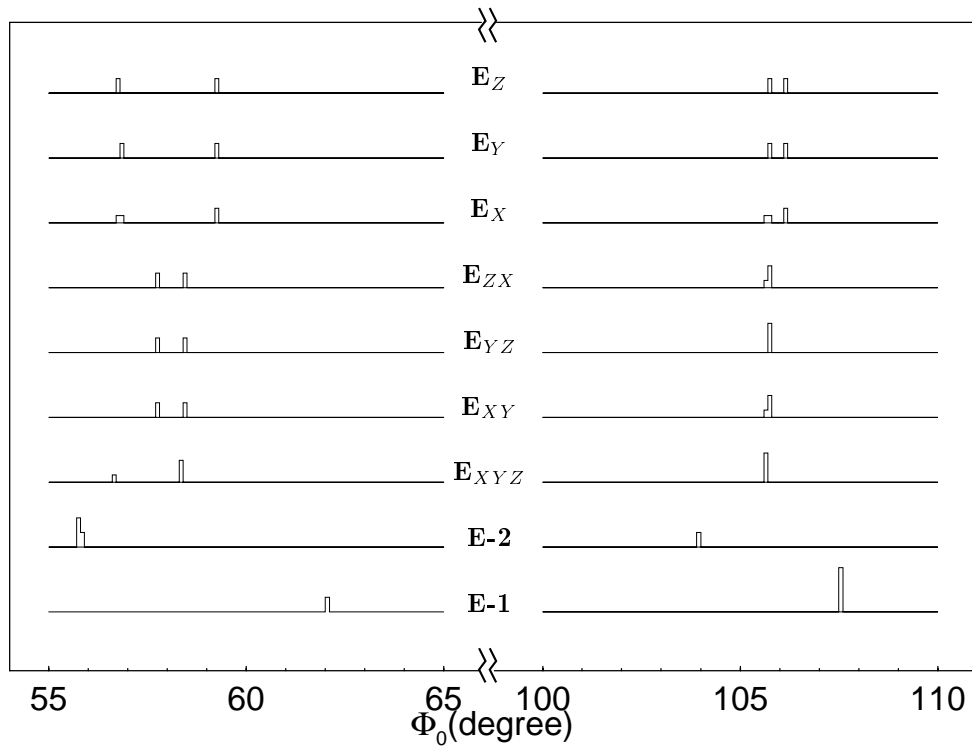


図 39 : 結晶構造 E の Φ_0 の分布 ³⁹

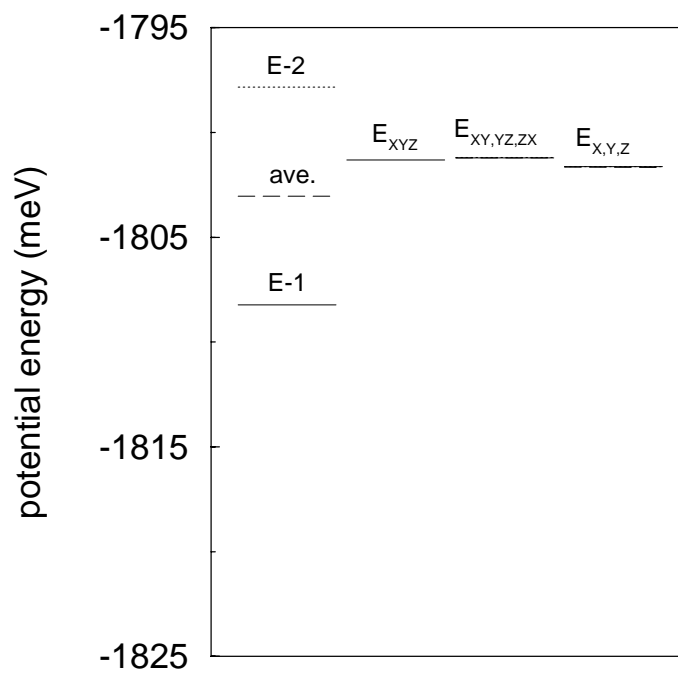


図 40 : 結晶構造 E の ポテンシャルエネルギー ⁴⁰

³⁹ /home2/students/yatabe/tex/graph/phi0_strE.eps

⁴⁰ /home2/students/yatabe/tex/graph/pot_strE.eps

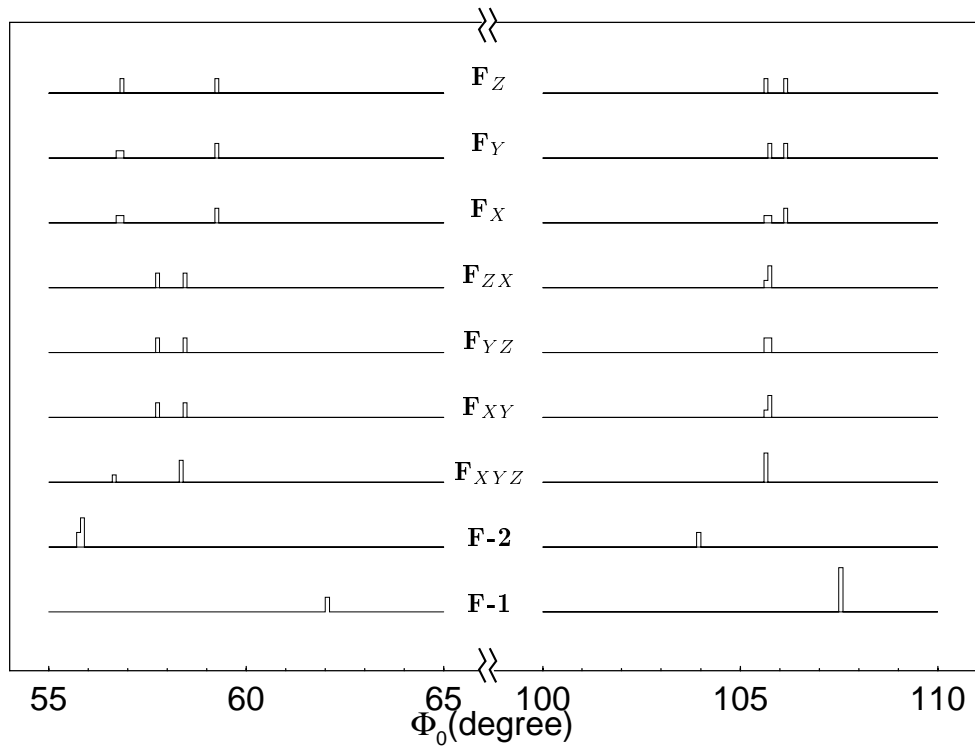


図 41 : 結晶構造 F の Φ_0 の分布 ⁴¹

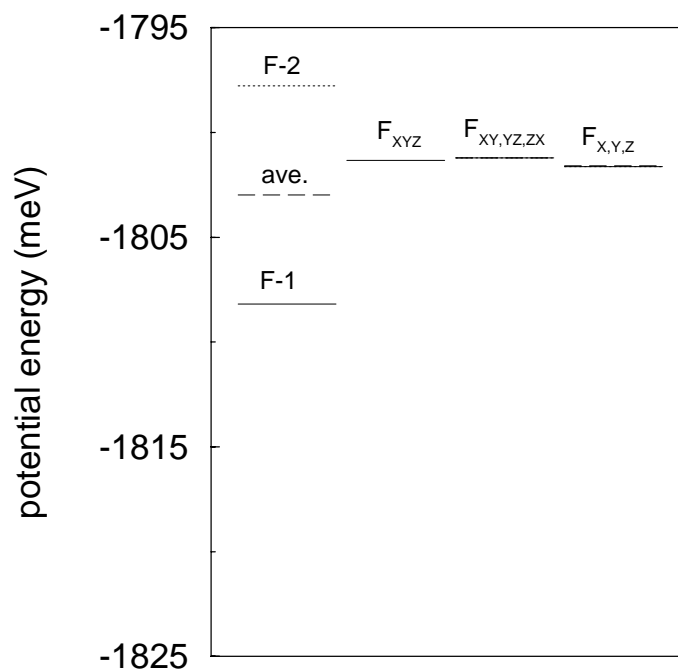


図 42 : 結晶構造 F の ポテンシャルエネルギー ⁴²

⁴¹ /home2/students/yatabe/tex/graph/phi0_strF.eps

⁴² /home2/students/yatabe/tex/graph/pot_strF.eps

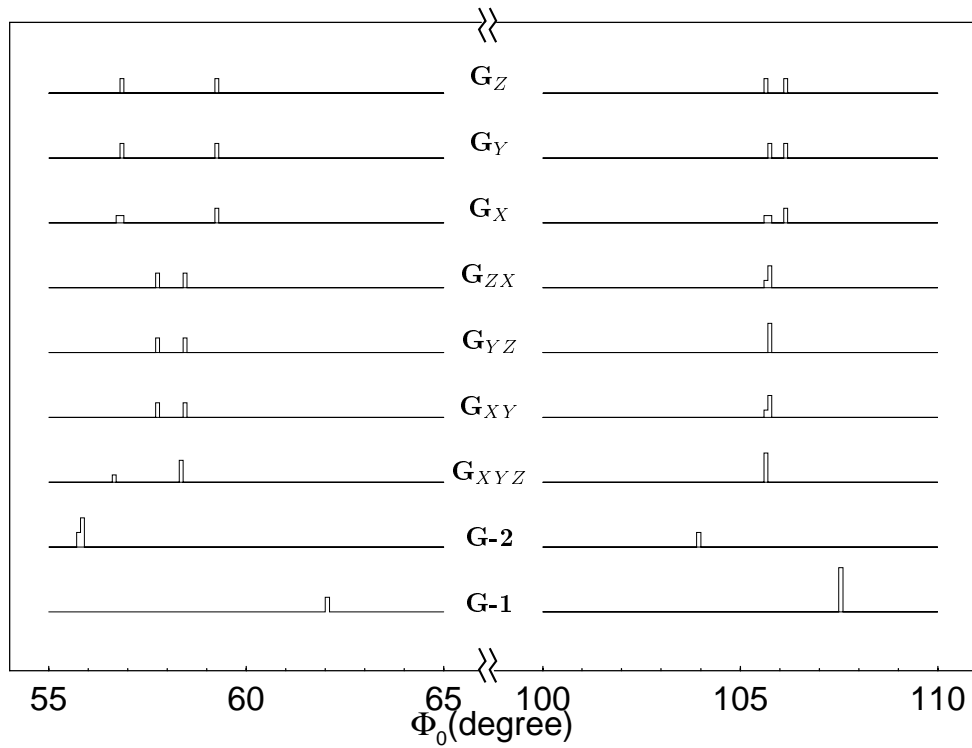


図 43 : 結晶構造 G の Φ_0 の分布⁴³

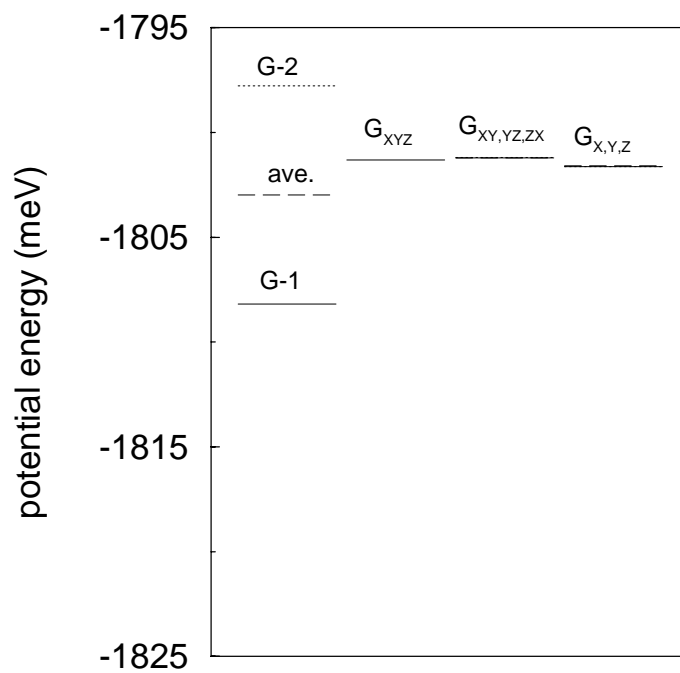


図 44 : 結晶構造 G の ポテンシャルエネルギー⁴⁴

⁴³ /home2/students/yatabe/tex/graph/phi0_strG.eps

⁴⁴ /home2/students/yatabe/tex/graph/pot_strD.eps

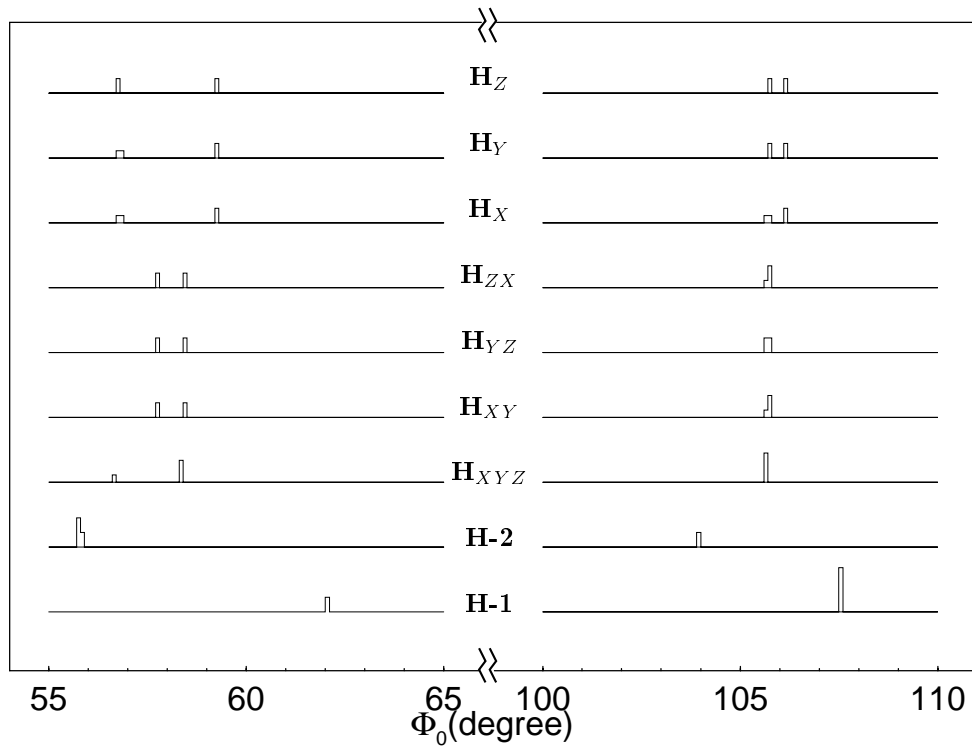


図 45 : 結晶構造 H の Φ_0 の分布⁴⁵

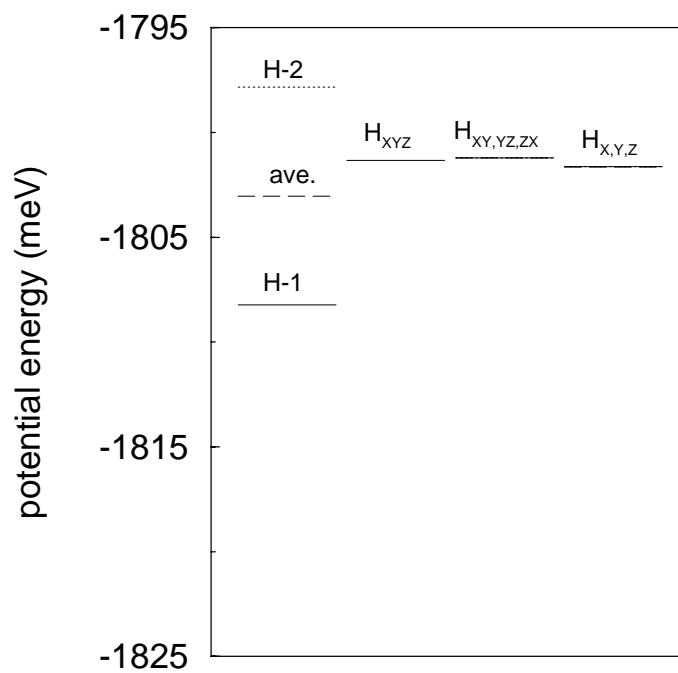


図 46 : 結晶構造 H の ポテンシャルエネルギー⁴⁶

⁴⁵ /home2/students/yatabe/tex/graph/phi0_strH.eps

⁴⁶ /home2/students/yatabe/tex/graph/pot_strH.eps

3.3 平衡点からの C_{60} 分子の微小変位による分子間ポテンシャルの変化

図 47に、平衡点から C_{60} 分子を微小に並進移動させた場合の分子間ポテンシャルの変化を示す。X 軸、Y 軸、Z 軸、 $[111]$ 、 $[110]$ 方向の微小変位に対する分子間ポテンシャルの変化は、全て同じ結果となった。分子間ポテンシャルは平衡点に対し対称であり変位の 2 乗に比例した形になっている。このことから 論文 [1] の計算 I から求めた C_{60} 分子が安定状態となる角度 $\Phi_0 = 25.5^\circ$ は、回転の運動に対する安定状態だけではなく並進の運動に対しても安定な状態であるということがいえる。

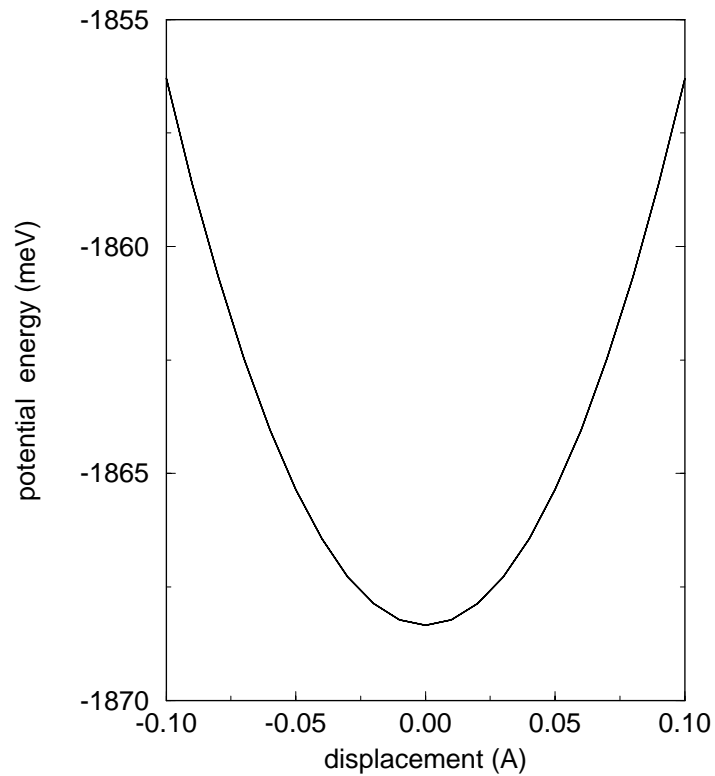


図 47：平衡点からの微小変位による分子間ポテンシャルの変化⁴⁷

⁴⁷/home2/students/yatabe/tex/graph/dis_pot.eps

4 結論

ここでは、結果から明らかになったこと、結果から推測されることおよび、今後の研究の課題について述べる。

本研究において、論文 [1] で行なわれている固体 C_{60} のポテンシャルエネルギーの計算を再現することができた。また、 $\Phi = 0$ における、 C_{60} 分子には 2 通りあるが、 $\Phi = 0$ のタイプ 2 の C_{60} 分子はタイプ 1 の C_{60} 分子の $\Phi = -45.0^\circ$ に等価であり、タイプ 1、タイプ 2 の C_{60} 分子は独立ではないので区別して考える必要はなく、どちらか一方に統一すれば良いことが明らかになった (本研究では、タイプ 1 の C_{60} 分子に統一した)。

固体 C_{60} に分子配向の見られる低温相において、結晶中の全ての C_{60} 分子の角度が 25.5° の状態が、全ての回転、並進運動に対してポテンシャルエネルギーの最小となる平衡点であり、最も安定な構造である。また、結晶の端の C_{60} 分子の平衡点となる角度は 25.5° から最大でも $\pm 3^\circ$ 変化する程度であり、結晶内部の C_{60} 分子の平衡点となる角度はほとんど変化しない。つまり、端効果の結晶構造への影響はないといえる。

低温相における C_{60} 分子の運動を $\langle 111 \rangle$ 方向に固定される C_3 軸に対する回転の自由度 1 に限るならば、結晶中の全ての C_{60} 分子の角度が 106.0° (52.0°) の状態で固体 C_{60} は準安定状態となる。準安定状態における C_{60} 分子 1 個に対するポテンシャルエネルギーの障壁の高さは、約 10 meV (5 meV) であるから、この固体 C_{60} の準安定状態はおよそ 100 K (50 K) 以下の温度領域で存在する構造であるといえる。また、 C_{60} 分子の角度が約 105° 、 60° の 2 通りで結晶を構成した場合にも固体 C_{60} が準安定な状態になることが明らかになりさらに、固体 C_{60} の結晶構造が $2a_0$ 構造となる準安定状態が存在することが確認できた。この $2a_0$ 構造における準安定状態で C_{60} 分子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーの障壁の高さは、結晶中の全ての C_{60} 分子の角度が 106.0° の状態のときのように、約 10 meV であることから $2a_0$ 構造がおよそ 100 K 以下の温度領域で存在する構造であることが明らかになった。このことは、実験 [14] により固体 C_{60} に 100 K 以下で $2a_0$ 構造が確認されたことに一致している。しかし、 $2a_0$ 構造がなぜ小範囲に限って存在し、また、 a_0 構造がどのような過程を経て $2a_0$ 構造に変化するのかは、本研究の結果からでは解明することができない。

今後の研究の課題としては、本研究では行っていない $2a_0$ 構造についてポテンシャルエネルギーの計算を行ない (本研究では正確な意味での $2a_0$ 構造の計算は 8 通りしか行っていない)、より安定な $2a_0$ 構造を発見するとともに、 $2a_0$ 構造の結晶の大きさとの関係、および $2a_0$ 構造の発生の過程を解明することが挙げられる。

謝辞

本研究及び論文作成にあたり、直接御指導いただいた齋藤理一郎助教授に心より感謝致します。また、本研究を進めるにあたり、御指導をいただいた木村忠正教授、湯郷成美助教授に感謝致します。そして、齋藤理一郎助教授の御指導のもと研究活動をともし、多くの援助をいただいた中平政男氏、米花貴氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] T.Yildirim and A.B.Harris *Phys. Rev.*, B46:7878,1992.
- [2] P.A.Heiney,G.B.M.Vaughan,J.E.Fischer,N.Coustel,D.E.Cox,J.R.D.Copley,D.A.Neumann,
W.A.Kamitakahara,K.M.Creegan,D.M.Cox,
J.P.McCauley,Jr.,A.B.Smith III *Phys.Rev.*, B45:4544,1992.
- [3] R.M.Fleming,A.P.Ramirez,M.J.Rosseinsky,D.W.Murphy,R.C.Haddon,S.M.Zahurak,
A.V.Makhija *Nature(London)*, 352:787,1991.
- [4] P.A.Heiney,J.E.Fischer,A.R.McGhie,W.J.Romanow,A.M.Denenstein,J.P.McCauley,Jr.,
A.B.Smith III,D.E.Cox *Phys.Rev.Lett.*, 67:1468,1991.
- [5] R.Moret,S.Ravey,J.M.Godard *J.Phys.I(France)*, 2:1699,1992.
- [6] M.Sprick,A.Cheng,M.L.Klein *J.Chem.*, 96:2027,1992.
- [7] C.S.Yannoni,P.P.Bernier,D.S.Bethune,G.Meijer,J.R.Salem *J.Am.Chem.Soc.*,
113:3190,1991.
- [8] C.S.Yannoni,R.D.Johnson,G.Meijer,D.S.Bethune,J.R.Salem *J.Am.Chem.Soc.*,
95:9,1991.
- [9] R.Tycko,R.C.Haddon,G.Dabbagh,S.H.Glarum,D.C.Douglass,A.M.Mujisce
J.Phys.Chem., 95:518,1991.
- [10] R.Tycko,G.Dabbagh,R.M.Fleming,R.C.Haddon,A.V.Makhija,S.M.Zahurak
Phys.Rev.Lett., 67:1886,1991.
- [11] R.D.Johnson,C.S.Yannoni,H.C.Dorn,J.R.Salem,D.S.Bethune *Science*,
255:1235,1992.
- [12] Jian Ping Lu,X.-P.Li and Richard M.Martin *Phys. Rev.Lett.*, 68:1551,1992.
- [13] G.Van Tendeloo,C.Van Heurick,J.Van Landuyt,S.Amelinckx,M.A.Verheijen,P.H.M.
Van Loosdrecht and G.Meijer *J.Phys.Chem.*, 96:7424,1992.
- [14] H.Kasatani,K.Sakaue,H.Terauchi,Y.Hamanaka,S.Nakashima,T.Arai,Y.Murakami
and H.Suematsu *unpublished*.

A 固体 C_{60} の構造安定化の計算プログラムのソースリスト

以下に本研究で作成した、固体 C_{60} の構造安定化の計算プログラムのソースリスト (C 言語) を示す。

```

1  /*
2
3   固体 C60 の構造安定化の計算プログラム
4
5  */
6
7  #include<stdio.h>
8  #include<math.h>
9
10 #define PI      3.1415926535
11 #define Deg_0   25.5
12 #define Uncnct  -1
13
14 #define Step     0.01
15 #define Norm     0.01
16 #define Max     30
17
18 static double atom0[60][3],bond0[30][3],mol[13][3],
19             atom[13][60][3],bond[13][30][3],deg0[500],phi[5],theta[5],
20             vec1[3],vec2[3],mat1[3][3],mat2[3][3],mat3[3][3];
21 int         cn[500][13],ori[500],num_mol;
22
23 /* ポテンシャルの計算 */
24 double LJpot(s)
25 double s;
26 {
27     double dx,dy,dz,r,c,p,p12,p6,eps;
28
29     eps=1.293;
30     dx=vec1[0]-vec2[0]; dy=vec1[1]-vec2[1]; dz=vec1[2]-vec2[2];
31     r=sqrt(dx*dx+dy*dy+dz*dz); c=s/r;
32     p6=pow(c,6.0); p12=pow(c,12.0); p=4.0*eps*(p12-p6);
33     return(0.5*p);
34 }
35 double C0pot(qq)
36 double qq;
37 {
38     double dx,dy,dz,r,p;
39
40     dx=vec1[0]-vec2[0]; dy=vec1[1]-vec2[1]; dz=vec1[2]-vec2[2];
41     r=sqrt(dx*dx+dy*dy+dz*dz);
42     p=14399.7584*qq/r;
43     return(0.5*p);
44 }
45 double calc_pot(n)
46 int n;
47 {
48     int i,j,k,cnct;
49     double p,scc,scd,sdd,qcc,qcd,qdd;
50
51     scc=3.4; scd=3.5; sdd=3.6; qcc=0.030625; qcd=-0.06125; qdd=0.1225; p=0.0;
52     for(i=1;i<13;i++){ if( cn[n][i] != Uncnct){
53         for(j=0;j<60;j++){
54             vec1[0]=atom[0][j][0]; vec1[1]=atom[0][j][1]; vec1[2]=atom[0][j][2];
55             for(k=0;k<60;k++){
56                 vec2[0]=atom[i][k][0]; vec2[1]=atom[i][k][1]; vec2[2]=atom[i][k][2];
57                 p+=LJpot(scc); p+=C0pot(qcc); }
58             for(k=0;k<30;k++){
59                 vec2[0]=bond[i][k][0]; vec2[1]=bond[i][k][1]; vec2[2]=bond[i][k][2];
60                 p+=LJpot(scd); p+=C0pot(qcd); } }
61
62         for(j=0;j<30;j++){
63             vec1[0]=bond[0][j][0]; vec1[1]=bond[0][j][1]; vec1[2]=bond[0][j][2];
64             for(k=0;k<30;k++){
65                 vec2[0]=bond[i][k][0]; vec2[1]=bond[i][k][1]; vec2[2]=bond[i][k][2];
66                 p+=LJpot(sdd); p+=C0pot(qdd); }
67             for(k=0;k<60;k++){
68                 vec2[0]=atom[i][k][0]; vec2[1]=atom[i][k][1]; vec2[2]=atom[i][k][2];
69                 p+=LJpot(scd); p+=C0pot(qcd); } } } } return(p);
70 }
71
72 /* 座標の設定 */
73 set_cord(n,deg)
74 int n;
75 double deg;
76 {

```

```

77  int    i,j,nn;
78  double deg_rot;
79
80  for(i=0;i<13;i++){ if(cn[n][i] != Uncnct){
81    nn=cn[n][i]; deg_rot=deg0[nn];
82    if(i==0) deg_rot=deg0[n]+deg;
83    if(deg_rot < 0.0) deg_rot+=120.0;
84    if(deg_rot >=120.0) deg_rot-=120.0;
85    rot_r(deg_rot,n,i); } }
86 }
87
88 /* 初期設定 */
89 initialize()
90 {
91   double a,x,y,z,r,dx,dy,dz;
92   int    i,j,k;
93   char   filename[30];
94   FILE   *fp;
95
96   a=14.10;
97   fp=fopen("m_cord.dat","rt");
98   for(i=0;i<13;i++){
99     fscanf(fp,"%lf%lf%lf",&x,&y,&z);
100    mol[i][0]=x*a; mol[i][1]=y*a; mol[i][2]=z*a; }
101   fclose(fp);
102
103   fp=fopen("atom_type1.dat","rt");
104   for(i=0;i<60;i++){
105     fscanf(fp,"%d%lf%lf%lf",&k,&x,&y,&z);
106     atom0[i][0]=x; atom0[i][1]=y; atom0[i][2]=z; }
107   fclose(fp);
108   fp=fopen("dbond_type1.dat","rt");
109   for(i=0;i<30;i++){
110     fscanf(fp,"%d%lf%lf%lf",&k,&x,&y,&z);
111     bond0[i][0]=x; bond0[i][1]=y; bond0[i][2]=z; }
112   fclose(fp);
113
114   fp=fopen("mlcr.dat","rt");
115   fscanf(fp,"%d",&num_mol);
116   for(i=0;i<num_mol;i++){
117     fscanf(fp,"%d%d%d",&j,&ori[i],&k); cn[i][0]=j-1;
118     for(j=1;j<13;j++){ fscanf(fp,"%d",&k); cn[i][j]=k-1; }
119     deg0[i]=Deg_0; }
120   fclose(fp);
121
122   for(i=1;i<5;i++){
123     if(i==1){x= 1.0; y= 1.0; z= 1.0; }
124     if(i==2){x=-1.0; y=-1.0; z= 1.0; }
125     if(i==3){x=-1.0; y= 1.0; z=-1.0; }
126     if(i==4){x= 1.0; y=-1.0; z=-1.0; }
127     if(x==0.0 && y==0.0) phi[i]=0.0;
128     else phi[i]=acos(x/sqrt(x*x+y*y));
129     theta[i]=acos(z/sqrt(x*x+y*y+z*z));
130     if(y<0.0) phi[i]=-phi[i]; }
131
132   sprintf(filename,"deg_%03d.dat",num_mol);
133   if((fp=fopen(filename,"rt"))!=NULL){
134     for(i=0;i<num_mol;i++) fscanf(fp,"%d%lf",&j,&deg0[i]);
135     fclose(fp); }
136 }
137
138 /* 回転処理 */
139 rot_r(deg_rot,n,nn)
140 int n,nn;
141 double deg_rot;
142 {
143   int    i,j,k,m,cnct;
144   double rad;
145
146   cnct=cn[n][nn]; m=ori[cnct]; rad=(deg_rot)*PI/180.0;
147   mat_rot_z(-phi[m]);
148   for(i=0;i<3;i++){ for(j=0;j<3;j++) mat2[i][j]=mat1[i][j]; }
149   mat_rot_y(-theta[m]); mul_mat();
150   for(i=0;i<3;i++){ for(j=0;j<3;j++) mat2[i][j]=mat3[i][j]; }
151   mat_rot_z(rad); mul_mat();
152   for(i=0;i<3;i++){ for(j=0;j<3;j++) mat2[i][j]=mat3[i][j]; }
153   mat_rot_y(theta[m]); mul_mat();
154   for(i=0;i<3;i++){ for(j=0;j<3;j++) mat2[i][j]=mat3[i][j]; }
155   mat_rot_z(phi[m]); mul_mat();
156
157   for(i=0;i<60;i++){
158     vec1[0]=atom0[i][0]; vec1[1]=atom0[i][1]; vec1[2]=atom0[i][2];
159     for(j=0;j<3;j++){ vec2[j]=0.0;
160       for(k=0;k<3;k++) vec2[j]+=mat3[j][k]*vec1[k]; }
161     atom[nn][i][0]=vec2[0]+mol[nn][0];
162     atom[nn][i][1]=vec2[1]+mol[nn][1];

```

```

163     atom[nn][i][2]=vec2[2]+mol[nn][2]; }
164     for(i=0;i<30;i++){
165         vec1[0]=bond0[i][0]; vec1[1]=bond0[i][1]; vec1[2]=bond0[i][2];
166         for(j=0;j<3;j++){ vec2[j]=0.0;
167             for(k=0;k<3;k++){ vec2[j]+=mat3[j][k]*vec1[k]; }
168         bond[nn][i][0]=vec2[0]+mol[nn][0];
169         bond[nn][i][1]=vec2[1]+mol[nn][1];
170         bond[nn][i][2]=vec2[2]+mol[nn][2]; }
171     }
172
173     mat_rot_y(d)
174     double d;
175     {
176         double c,s;
177
178         c=cos(d); s=sin(d);
179         mat1[0][0]=c; mat1[0][1]=0.0; mat1[0][2]=s;
180         mat1[1][0]=0.0; mat1[1][1]=1.0; mat1[1][2]=0.0;
181         mat1[2][0]=-s; mat1[2][1]=0.0; mat1[2][2]=c;
182     }
183
184     mat_rot_z(d)
185     double d;
186     {
187         double c,s;
188
189         c=cos(d); s=sin(d);
190         mat1[0][0]=c; mat1[0][1]=-s; mat1[0][2]=0.0;
191         mat1[1][0]=s; mat1[1][1]=c; mat1[1][2]=0.0;
192         mat1[2][0]=0.0; mat1[2][1]=0.0; mat1[2][2]=1.0;
193     }
194
195     /* 行列の積 */
196     mul_mat()
197     {
198         int i,j,k;
199
200         for(i=0;i<3;i++){ for(j=0;j<3;j++) mat3[i][j]=0.0; }
201
202         for(i=0;i<3;i++){ for(j=0;j<3;j++){
203             for(k=0;k<3;k++) mat3[i][j]+=mat1[i][k]*mat2[k][j]; } }
204     }
205
206     /* メインルーチン */
207     main()
208     {
209         int i,j,flg,turn;
210         double deg_rot,t_pot,pot0[500],pot1[500],dp[500];
211         char filename[30];
212         FILE *fp1,*fp2,*fp3;
213
214         initialize();
215         sprintf(filename,"pot_%03d.dat",num_mol);
216         fp1=fopen(filename,"wt");
217         sprintf(filename,"res_%03d.dat",num_mol);
218         fp2=fopen(filename,"wt");
219         sprintf(filename,"deg_%03d.dat",num_mol);
220
221         flg=0; turn=1;
222         while(flg<num_mol && turn<=Max){ flg=0; t_pot=0.0;
223             for(i=0;i<num_mol;i++){
224                 set_cord(i, 0.0); pot0[i]=calc_pot(i);
225                 set_cord(i, Step); pot1[i]=calc_pot(i); }
226             for(i=0;i<num_mol;i++){ t_pot+=pot0[i]; dp[i]=(pot1[i]-pot0[i])/Step;
227                 if(dp[i] <= Norm && dp[i] >= -Norm) flg++; }
228             fp3=fopen(filename,"wt");
229             fprintf(fp2,"turn%5d [%3d/%3d]\n",turn,flg,num_mol);
230             printf("turn%5d [%3d/%3d]\n",turn,flg,num_mol);
231             for(i=0;i<num_mol;i++){
232                 deg0[i]+=(-dp[i]*1.0);
233                 if(deg0[i] < 0.0) deg0[i]+=120.0;
234                 if(deg0[i] >=120.0) deg0[i]-=120.0;
235                 fprintf(fp3,"%4d %6.1f\n",i+1,deg0[i]);
236                 printf("%3d %3d %12.4f[meV] %9.4f[meV/deg.] %8.3f[deg.]\n",
237                     turn,i+1,pot0[i],dp[i],deg0[i]);
238                 fprintf(fp2,"%3d %12.4f[meV] %9.4f[meV/deg.] %8.3f[deg.]\n",
239                     i+1,pot0[i],dp[i],deg0[i]); }
240             fclose(fp3);
241             printf("potential energy ( Ave.) %12.4f[meV]\n",
242                 ,t_pot/(double)num_mol);
243             fprintf(fp2,"potential energy ( Ave.) %12.4f[meV]\n",
244                 ,t_pot/(double)num_mol);
245             fprintf(fp1,"%6.1f %12.4f\n", (double)turn,t_pot/(double)num_mol);
246             turn++; }
247     fclose(fp1); fclose(fp2);
248

```

```
249  fp3=fopen(filename,"wt");
250  for(i=0;i<num_mol;i++) fprintf(fp3,"%4d %6.1f\n",i+1,deg0[i]);
251  fclose(fp3);
252 }
```

このプログラムを起動させる際に必要となるデータファイルは、 C_{60} 分子を構成する 60 個の炭素原子の座標データ (atom_type1.dat)、30 個の 2 重結合の中心位置座標データ (dbond_type1.dat)、中心となる C_{60} 分子と 12 個の第 1 近接の C_{60} 分子の中心位置座標データ (m_cord.dat)、計算対象とする結晶の総分子数 N と各 C_{60} 分子の位置関係および C_3 軸の方位に関するデータ (mlcr.dat)、各 C_{60} 分子の初期角度データ (deg_N.dat) である。

出力されるファイルは、計算の経過 (計算がどれくらい収束しているか、各 C_{60} 分子のポテンシャルエネルギーおよび角度がどのように変化しているか) を示す (res_N.dat)、結晶のポテンシャルエネルギーの平均値の変化を示す (pot_N.dat)、計算収束時の各 C_{60} 分子の角度を示す (deg_N.dat) である。