

【ラマン・赤外分光法】

フラーレン C₆₀ について、ラマン活性な振動モードと赤外活性な振動モードを図示してください。

作成日： 2017 年 12 月 27 日

担当者： 石井 陽祐

C₆₀ は炭素原子 60 個から構成されます。各原子について 3 つの自由度 (x, y, z) があるため、原子変位の組み合わせは、 $60 \times 3 = 180$ 個となります。ここから、並進 (3 個) と回転 (3 個) を差し引くと、振動の種類は全部で 174 個となります。この 174 個を群論で整理すると、C₆₀ の基準振動モード Γ は以下のように表記できますⁱ。

$$\Gamma = 2A_g + 3T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u$$

C₆₀ は I_h 点群に属します。点群 I_h の指標表を Table 1 に示します。座標軸 (x, y, z) と同じ既約表現に属する振動モードが赤外活性、2 次の成分 ($x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$ など) と同じ既約表現に属する振動モードがラマン活性となります。このため、 T_{1u} モード (4 種類) が赤外活性、 A_g モード (2 種類) と H_g モード (8 種類) がラマン活性であることがわかります。C₆₀ の赤外吸収スペクトルを Fig. 1、ラマン散乱スペクトルを Fig. 2 に示します。群論の予想どおり、赤外吸収スペクトルでは 4 本、ラマン散乱スペクトルでは 10 本のピークが観測されます。それぞれの基準振動モードについて、原子変位の様子を Fig. 3 と Fig. 4 に示します。ラマン活性な 2 つの A_g モードは特に大きなピーク強度を持ち、特徴的な振動パターンを示します。低波数側 ($\sim 496 \text{ cm}^{-1}$) のものは breathing mode、高波数側 ($\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$) のものは pentagonal pinch mode とよばれます。(研究室 Web で振動モードのアニメーションが確認できますⁱⁱ。)

Table 1 点群 I_h の指標表

	E	$12C_5$	$12(C_5)^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12(S_{10})^3$	$20S_6$	15σ	$h = 120$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z)	$x^2+y^2+z^2$
T_{1g}	3	$-2 \cos \frac{4\pi}{5}$	$-2 \cos \frac{2\pi}{5}$	0	-1	3	$-2 \cos \frac{2\pi}{5}$	$-2 \cos \frac{4\pi}{5}$	0	-1		
T_{2g}	3	$-2 \cos \frac{2\pi}{5}$	$-2 \cos \frac{4\pi}{5}$	0	-1	3	$-2 \cos \frac{4\pi}{5}$	$-2 \cos \frac{2\pi}{5}$	0	-1		
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0		
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2, xy, yz, zx)$
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	(x, y, z)	
T_{1u}	3	$-2 \cos \frac{4\pi}{5}$	$-2 \cos \frac{2\pi}{5}$	0	-1	-3	$2 \cos \frac{2\pi}{5}$	$2 \cos \frac{4\pi}{5}$	0	1		
T_{2u}	3	$-2 \cos \frac{2\pi}{5}$	$-2 \cos \frac{4\pi}{5}$	0	-1	-3	$2 \cos \frac{4\pi}{5}$	$2 \cos \frac{2\pi}{5}$	0	1		
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0		
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1		

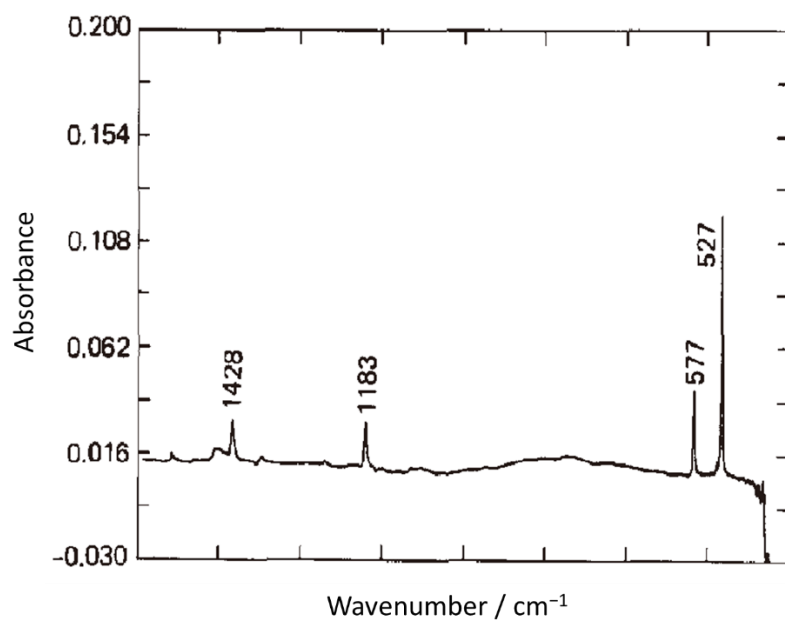


Fig. 1 C_{60} の赤外吸収スペクトル. (D. Bethune *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **179**, 181-186 (1991). を一部改変)

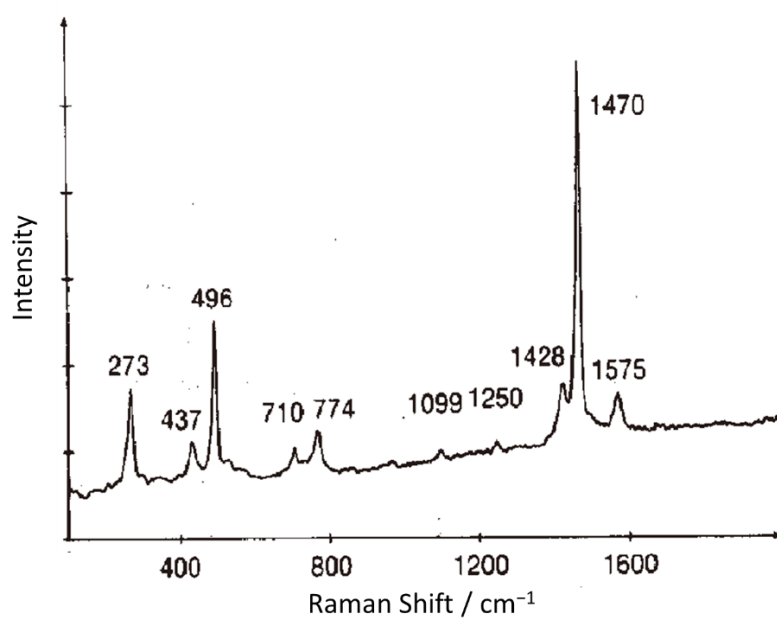


Fig. 2 C_{60} のラマン散乱スペクトル. (D. Bethune *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **179**, 181-186 (1991). を一部改変)

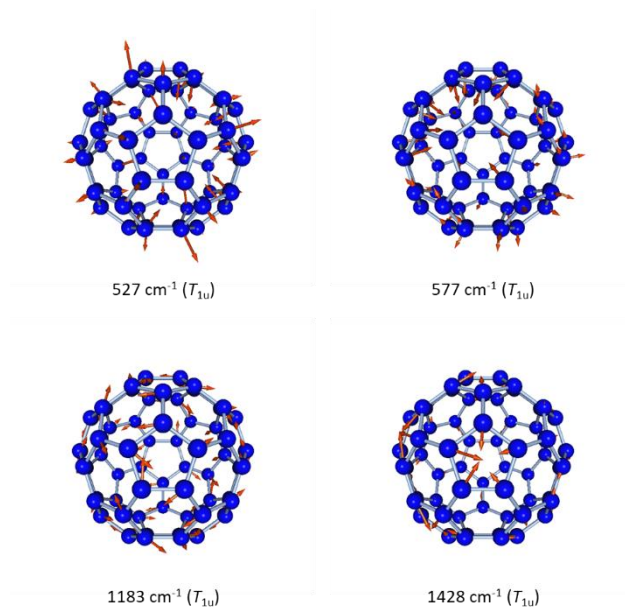


Fig. 3 C₆₀ の赤外活性モード (4 種類).

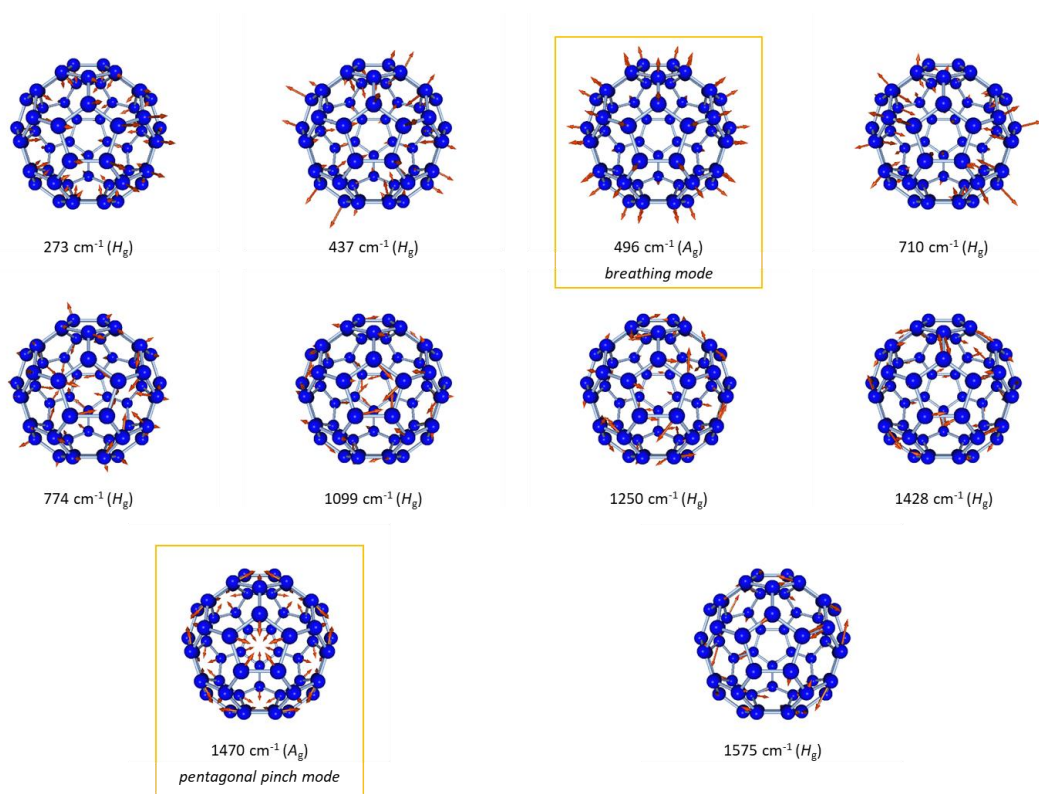


Fig. 4 C₆₀ のラマン活性モード (10 種類). 低波数側の A_g モードは、C₆₀ 分子全体が膨張・伸縮する振動であり、breathing mode とよばれる。高波数側の A_g モードは 5 員環が膨張・収縮する振動であり、pentagonal pinch mode とよばれる。

ⁱ A_g と A_u は 1 重、 T_{1g} と T_{2g} と T_{1u} と T_{2u} は 3 重、 G_g と G_u は 4 重、 H_g と H_u は 5 重に縮退したモードです。2×1+3×3+4×3+6×4+8×5+1×1+4×3+5×3+6×4+7×5=174 となります。

ⁱⁱ <http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>