# セパタクローを用いた新しい C60 分子模型

# 一60 原子分子に関する数学的考察—

西山豊

**Abstract:** フラーレン  $C_{60}$  の 4 つの分子モデルを数学的に検討する中で,長所と短所を述べるとともに,従来の切頂 20 面体のモデルではなく新しく斜方 20 面 12 面体のモデルを提案する。つまり,サッカーボールではなくセパタクローで表現すると 60 個の原子の位置関係や電子軌道が分子全体の観点でとらえることができる。

AMS Subject Classification: 92E10, 51M05, 00A09

**Keywords:** フラーレン  $C_{60}$ , 金属クラスター, 切頂 20 面体, 斜方 20 面 12 面体, サッカーボール, セパタクロー, 電子軌道, 単結合, 二重結合

### 1.60原子分子の新しい分子模型

フラーレン C<sub>60</sub>など 60 個の原子で構成される球状の分子は、切頂 20 面体のサッカーボールを用いて説明されている。この分子モデルを検討する中で、図 1 のような斜方 20 面 12 面体のセパタクローを用いた新しい分子模型を提案する。黒丸は 60 個の原子で、斜方 20 面 12 面体の頂点に位置する。赤色の曲線は原子と原子を結ぶもので、セパタクローの 6 本の帯の上にある。これは電子軌道をイメージしている。

私は数学者で化学に関しては素人であるので、的外れなことを述べるかもしれないが、 ひとつの考え方として参考にしていただければ幸いである。



図1.60原子分子の模型

(黒丸:60個の原子,赤色の曲線:電子軌道)

#### 2. フラーレン C<sub>60</sub>

1985 年、H. W. クロトーらによってサッカーボール型の炭素分子 $C_{60}$  が発見された。この分子は、建築家バックミンスター・フラーの名前を引用してバックミンスターフラーレンと名づけられた。炭素原子60個をどのように配置するのか。ネィチャー誌( $14^{th}$  Nov 1985)の162ページには、そのヒントになったサッカーボールの写真がある[1](図2)。サッカーボールは12個の正5角形(黒色)と20個の正6角形(白色)の合計32個の面で構成されているが、頂点の数は600個である。

162

#### -LETTERS TO NATURE

NATURE VOL. 318 14 NOVEMBER 1985

## C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene

H. W. Kroto\*, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley

Rice Quantum Institute and Departments of Chemistry and Electrical Engineering, Rice University, Houston, Texas 77251, USA

During experiments aimed at understanding the mechanisms by which long-chain carbon molecules are formed in interstellar space and circumstellar shells<sup>1</sup>, graphite has been vaporized by laser

Fig. 1 A football (in the United States, a soccerball) on Texas grass. The C<sub>60</sub> molecule featured in this letter is suggested to have the truncated icosahedral structure formed by replacing each vertex on the seams of such a ball by a carbon atom.



図 2. ネィチャー誌 (14<sup>th</sup> Nov 1985, 162ページ) に掲載されたサッカーボール[1]

1985年に書かれた論文がサッカーボールをヒントにした理由は、つぎの資料からも伺える。図3に示したのは、ニューヨーク・タイムズ誌に掲載された、1930年から2010年までに採用されたFIFA(Fédération Internationale de Football Association)ワールドカップの公式球の一覧図である[2]。

サッカーボールは、当初は正6面体をモデルにして12枚あるいは18枚の皮革を縫い合わせたものであった。1970年のメキシコ大会から2002年の韓国・日本大会までは切頂20面体がモデルであり、32枚の皮革を縫い合わせたものとなった。約30年間、この形が変わることなかったので、サッカーボールといえば切頂20面体を意味していた。同図右は1970年メキシコ大会の公式球テルスターである。ネィチャーの論文が書かれた1985年は、この30年間のど真ん中の時期にあたる。





図 3. FIFA 公式球(1930 年~2010 年, New York Times 6th June 2010)[2]

# 3. C60を表現する4つの既存モデル

私は、先の論文で  $C_{60}$  の分子モデルとして 4 つのパターンを示した[3]。 どれも切頂 20 面体を基本にしているが、その詳細は以下のとおりである。

インターネット百科事典ウィキペディアの項目でバックミンスターフラーレンを調べて みると、フラーレン  $C_{60}$  の分子モデルが言語ごとに微妙に違い、つぎの 3 つのタイプがあ ることがわかる (図 4)。

- (a) 単結合と二重結合の区別があり、五員環はすべて単結合、六員環はベンゼン環のように単結合と二重結合がひとつおきにある。
- (b) 単結合と二重結合の区別があるが,二重結合の場所が五員環と六員環の両方にまたがり,配置に規則性がない。
- (c) 単結合と二重結合の区別がなく、60個の炭素原子の位置関係だけを示している。 この3つのタイプを言語別にみると、(a)を用いているのは英語、ポーランド語、中国語、 (b)を用いているのはスペイン語、日本語、ペルシャ語、インドネシア語、オランダ語、スウェーデン語、(c)を用いているのはフランス語、デンマーク語、韓国語、イタリア語などである。

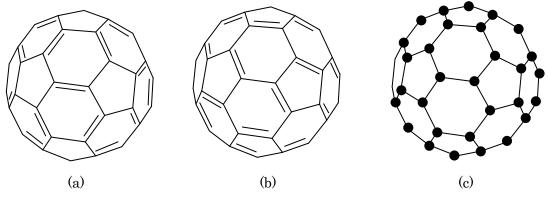


図4. フラーレン $C_{60}$ の3つの表現(ウィキペディアより)[4]

 $C_{60}$ 分子の初めてのX線構造解析は、1991年にJ.M. ホーキンスらによって行われた[5]。 $C_{60}$  結晶中の $AC_{60}$ 分子は常温で高速に回転しているためにX線構造解析は困難であった。ホーキンスらは $C_{60}$ と四酸化オスミウム $OsO_4$ とを反応させて $C_{60}$ の付加物

 $C_{60}(0sO_4)$  (4-tert-butylpyridine)  $_2$ を合成した。この $C_{60}$ 付加物は結晶中では回転が止まり、結晶が乱れのない構造をとるためX線での構造解析が可能となった。これにより、 $C_{60}$ 分子のすべての炭素原子の位置が確定した。そして、 $C_{60}$ 分子の炭素一炭素間の距離には二種類あり、六員環と六員環が接する炭素一炭素間の平均距離は0.1388(9) nm であり、六員環と五員環が接する炭素一炭素間の平均距離は0.1432(5) nmであった。

これは、分子モデルでは図4(a)を想定したものである。五員環の炭素間は単結合のみ、六員環の炭素間は単結合と二重結合がひとつおきという整然とした配置は、フラーレン $C_{60}$ が3つのコランニュレン $C_{20}$  $H_{10}$ より生成されるということを示唆している。

炭素原子の原子価は4である。つまり、炭素原子から出ている結合の手は4本ということになる。フラーレン $C_{60}$ の分子モデルとしている切頂20面体は、60個の頂点、90個の辺、32個の面で成り立っているが、60個の頂点から出ている辺の数はすべて3本である。この3本の辺に結合手の4本を割り振るわけだが、すべて単結合とすると1本が余ってしまう。それで3本の辺のうちどれかを二重結合としなくてはならない。つまり、炭素原子から出ている結合手は単結合が2本、二重結合が1本ということになる。単結合には自由電子が1個、二重結合には自由電子が2個となる。そして、二重結合は単結合に比べて電子密度が高く、原子間の結合距離が短い。

1個の炭素原子から単結合が2本、二重結合が1本という条件さえ満たしていればいいのであるから、分子モデルは必ずしも図4(a)である必要はなくなる。その結果が図4(b)のモデルとなる。(a)と(b)のどちらが正しいのであるか。それはどちらともいえない。二重結合の位置はさまざまな取り方があり、その場所は時々刻々と変わっている。(a)から(b)への移動は可能であることを、私はルービック・キューブを用いて示した[3]。(a)も(b)も可能なモデルであるので、二重結合を示さないモデルとして現れたのが図4(c)である。60個の炭素原子の位置だけが表現されている。この場合の辺は単結合を意味しない。

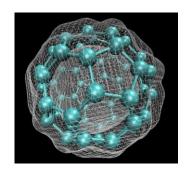


図5.  $C_{60}$ の電子密度の等密度面(ウィキペディアより)[4]

図4の3つの表現はどちらも一長一短である。そこで、図4(c)の上に電子密度を付加したものに図5がある。これは同じくウィキペディアに掲載されたもので、基底状態電子密度の等密度面というもので、密度汎関数法により計算されている。量子化学では自由電子は電子雲となる。

以上,既存の 4 つの分子モデルを見てきたが,どれが本当だろうか? 化学の啓蒙書にはフラーレン  $C_{60}$  のモデルがサッカーボールとしてよく掲載されている。X 線回折法や電子顕微鏡で  $C_{60}$  の 60 個の原子の位置がすべて自明であるかのような印象を受けるが,実際は詳しくわかっていないのではないだろうか。わかっているのは,質量分析により炭素原子の数が 60 個であること,二重結合と単結合の場合の,原子間の距離が測定されていることぐらいであろう。

# 4. ハロゲン化金属 Au<sub>144</sub>X<sub>60</sub>

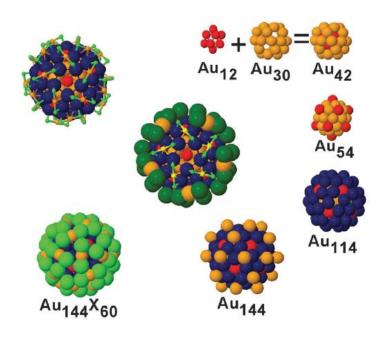


図6. I – Au<sub>144</sub>X<sub>60</sub>の分子構造[5]

2013年10月,アメリカの R. L. ウェッテン博士 (Prof. Robert L. Whetten)から,論文 Structure & bonding of the gold-subhalide cluster I-Au $_{144}$ Cl $_{60}$ [z] が送られてきた。私は彼とは面識がなかったが,私のセパタクローに関する論文を引用したというのであった[6][7]。私は化学の分野は全くの素人であるので,この論文を読み解くのにかなりの時間がかかった。論文は I-Au $_{144}$ Cl $_{60}$ [z]という分子の構造解析についてのようである。

この分子は金原子が 144 個, 塩素原子が 60 個でできる。原子の数が多くなると分子ではなくクラスターと呼ぶようである。また,金属分子にハロゲン族が反応してできたものをハロゲン化金属というようである。図 6 に示したのは I-Au $_{144}$ Cl $_{60}$ が生成される過程の模式図である[6]。まず,12 個の金原子(赤色)で Au $_{12}$ ができる。これが核となって,そのまわりを 30 個の金原子(オレンジ色)が覆って Au $_{42}$ となる。これに 12 個の金原子(赤色)が加えられて Au $_{54}$ となり,60 個の金原子(青色)が加えられて Au $_{114}$ となり,30 個の金原子(オレンジ色)が加えられて Au $_{144}$ となる。この金クラスターAu $_{144}$ に 60 個のハロゲン原子(緑色)が加えられてハロゲン化金クラスターAu $_{144}$ X $_{60}$ となる。

これを分子式で示せば次のようになる。

$$Au_{12} + Au_{30} = Au_{42} \tag{1}$$

$$Au_{42} + Au_{12} = Au_{54} \tag{2}$$

$$Au_{54} + Au_{60} = Au_{114}$$
 (3)

$$Au_{114} + Au_{30} = Au_{144} \tag{4}$$

$$Au_{144} + X_{60} = Au_{144}X_{60}$$
 (5)

 $Au_{12}$ の12個の金原子の配置は、正20面体を考えるとよい。正20面体は面の数が20であるが頂点の数が12個である。したがってこの12個の頂点に金原子を配置すると均等になる。 $Au_{12}$ は、その外側に金原子を30個、12個、60個、30個と順に追加していき $Au_{144}$ となり、ハロゲン原子600個と化合して $Au_{144}$ X $_{60}$ になる。化学反応のことはよくわからないので、12個、30個、60個という数字に注目したい。

12 個としては,正 12 面体または正 20 面体を考えるとよい。正 12 面体は面の数が 12 で頂点の数が 20,正 20 面体は面の数が 20 で頂点の数が 12 である。正 12 面体と正 20 面体は双対の関係にあり,正 12 面体なら 12 の面に,正 20 面体なら 12 の頂点に 12 個の金原子を配置するとよい。

30 個はどうだろうか。正 12 面体も正 20 面体もともに辺の数は 30 であるので, どちらを考えてもよい。30 の辺に 30 個の金原子を配置するとよい。

60 個はどうだろうか。よく知られているように正多面体には 5 種類が存在する。表 1 に 示したのがそれで,正 4 面体,正 6 面体,正 8 面体,正 12 面体,正 20 面体の 5 つが存在し,面の数が増えるにつれて球に近づいていく。正 12 面体の記号(5,3)は,各頂点のまわりに正 5 角形が 3 個ついていることを示している。同様に,正 20 面体の(3,5)は,正 3 角形が 5 個ついている。

面を構成する要素として単一の正多角形に限定したものが正多面体であるが、この条件をゆるめたものに半正多面体がある。たとえば、正 20 面体の頂点を切り取ってできた切頂 20 面体が半正多面体である。切頂 20 面体は正 5 角形が 12、正 6 角形が 20 の合計 32 の面でできていて、60 の頂点と 90 の辺がある。

半正多面体は「アルキメデスの立体」とも呼ばれ、13 種類が存在している。C60 など原

子が 60 個の分子模型を検討しているのであるから、頂点の数が 60 の半正多面体を調べて みると、つぎの 4 種類が存在することに気付く。

切頂 12 面体, 切頂 20 面体, 斜方 20 面 12 面体, 変形 12 面体

このうち 60 の頂点の位置が均等でないものとして切頂 12 面体を除くと, つぎの 3 種類が残る (表 2)。これらにはいずれも正 5 角形が含まれている。

	名称	記号	面(F)	頂点(V)	辺(E)	F + V - E	
(1)	正4面体	(3, 3)	4	4	6	2	
(2)	正6面体	(4, 3)	6	8	12	2	
(3)	正8面体	(3, 4)	8	6	12	2	
(4)	正 12 面体	(5, 3)	12	20	30	2	
(5)	正 20 面体	(3, 5)	20	12	30	2	

表 1. 正多面体

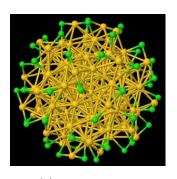
	名称	記号	頂点	辺	面	R/a	S/a <sup>2</sup>	V/a³	V/SR	V/V <sub>0</sub>
(1)	切頂 20 面体	[5, 6, 6]	60	90	32	2.478	72.607	55.288	0.3073	0.867
(2)	斜方 20 面 12 面体	[3, 4, 5, 4]	60	120	62	2.233	59.306	41.615	0.3143	0.892
(3)	変形 12 面体	[3, 3, 3, 3, 5]	60	150	92	2.156	55.287	37.617	0.3156	0.896

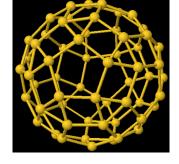
表 2. 頂点の数が 60 の半正多面体

(R: 外接球の半径, a: 辺の長さ, S: 表面積, V: 体積,

V/SR: 外接球のときは 0.3333, V/V<sub>0</sub>: 外接球との体積比)

切頂 20 面体は、各頂点には正 5 角形、正 6 角形、正 6 角形が時計回りに並んでいるので記号で[5, 6, 6]と表す。同様に、斜方 20 面 12 面体は、各頂点には正 3 角形、正 4 角形、正 5 角形、正 4 角形が時計回りに並んでいるので[3, 4, 5, 4]と表す。変形 12 面体は[3, 3, 3, 3, 5]である。ここで、特に切頂 20 面体と斜方 20 面 12 面体に注目したい。半正多面体と外接球を測る尺度として V/SR と  $V/V_0$  がある。V/SR は 0. 3333 のとき、 $V/V_0$  は 1 のとき球と一致する。斜方 20 面体 12 面体は切頂 20 面体より球に近い半正多面体である。





(a)  $Au_{144}X_{60}$ 

(b) Au<sub>114</sub> (Au<sub>54</sub> を除く)

図 7. Jmol による表示

私は,前述の分子式で,(3)と(5)に注目した。

$$Au_{54} + Au_{60} = Au_{114}$$
 (3)

$$Au_{144} + X_{60} = Au_{144}X_{60}$$
 (5)

(3) では金原子が 60 個,(5) ではハロゲン原子が 60 個追加されている。そして (3) の金原子 60 個がどのような配置になっているかに興味を持った。化学構造が立体的に表示できるフリーソフトに Jmol がある。その Jmol を使って金原子の配置を観察した。図 7 は左が  $Au_{144}X_{60}$  であり,右が内部の  $Au_{54}$  を除いた  $Au_{114}$  である。この場合,内部を除いているので金原子は 60 個である。

図 7(b) の 60 個の Au を詳しく観察すると、これらの配置がフラーレン $C_{60}$ と微妙に異なっていることに気付いた。フラーレン  $C_{60}$ は切頂 20 面体がモデルであったが、60 個の Au は斜方 20 面 12 面体がモデルとなっていた。つまり正 5 角形と正 6 角形ではなく、正 3 角形と正 4 角形と正 5 角形で構成されていたのだ。60 個の原子で成り立つ分子モデルは切頂 20 面体しかないと考えていただけに、この発見は驚きであった。

#### 5. 新しい分子モデルの提案



(a) サッカーボール



(b) 競技用セパタクロー



(c) セパタクロー (PP バンド)

図 8. サッカーボールとセパタクロー (競技用, PP バンドで作成したもの)

フラーレン $C_{60}$ の分子モデルはサッカーボールがヒントになったと前述した。このサッカーボールと同じ切頂20面体の構造をもつものにセパタクローがある。切頂20面体は正5角形が12, 正6角形が20の合計32の面でできているが,正5角形と正6角形の面を放射状に膨らませて球状にしたのがサッカーボールである(図8(a))。一方,正20面体の6つの大円に沿って6本の帯で編んだのがセパタクローであり,空洞が正5角形になる。図8(b)は競技用のセパタクローであり,図8(c)はPPバンドで編んだ数学パズル用のセパタクローである。(c)を使って切頂20面体と斜方20面12面体を比較検討してみよう(図9)。

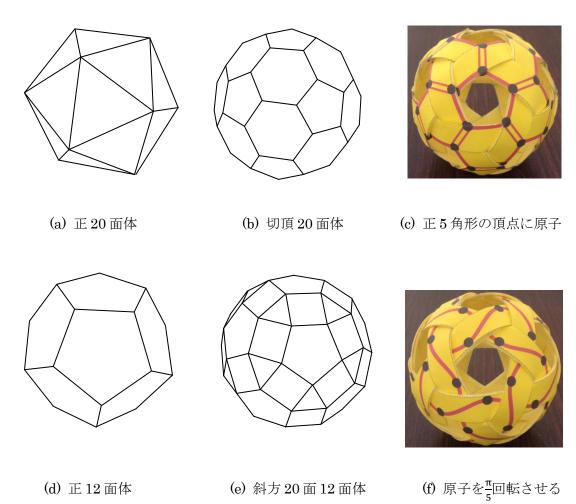


図 9. 切頂 20 面体と斜方 20 面 12 面体

まず,正20面体(a)と正12面体(d)は,数学的には双対の関係にある。そして,正20面体の頂点を切り落としてできたのが切頂20面体(b)であり, $C_{60}$ の分子モデルになっている。一方,正12面体の頂点や辺を削ってできたのが斜方20面12面体(e)であり, $A_{160}$ の分子モデルになっている(図7(b))。

切頂20面体からはサッカーボールやセパタクローができる。セパタクローは6本のPPバンドで作成するが、正5角形の空洞が12個できる。この空洞の頂点に原子(黒丸)を置き、

各原子間を1本あるいは2本の線(赤色)で結んだのがセパタクローの(c)である。1本線は単結合を、2本線は二重結合を表していて、二重結合は2本のPPバンドが交差している上にある。このような原子の配置と結合の線は、図4(a)で示したフラーレン $C_{60}$ の分子モデルに他ならない。この図ではセパタクローもサッカーボールも同じになる。

前述のハロゲン化金属 $Au_{144}X_{60}$ の分子模型についてProf. Robert L. Whettenと意見交換した。品質の良いPPバンドがアメリカで入手できないと彼がいうので,日本からPPバンドを郵送したりもした。そして彼とともに,セパタクローの特徴を生かせないかと意見交換した。いろいろ試行錯誤する中で,彼は原子(黒丸)の位置を(c)から(f)に移動したものを提示した。つまり,原子は正5角形の頂点の位置にあったが,正5角形の中心を軸にして,時計回りに $\frac{\pi}{5}$ 回転させ正5角形の辺の位置に移動したのである。私は,その移動した原子を曲線(赤色)で結んだ。原子は全部で60個あり,帯は6本である。このように結ぶと600個の原子が6本の帯の上に分けられることになる。それぞれの帯には600個 ÷ 6 = 100個の原子が含まれることになる。

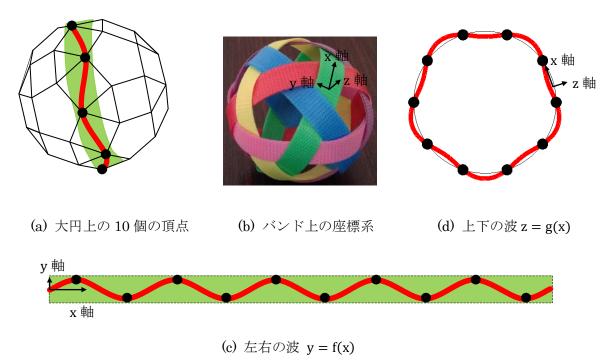


図 10. 斜方 20 面 12 面体をモデルにした原子の位置と電子軌道

図 9(f)について、もう少し詳しく説明しよう。セパタクローは 6 本の帯が上下、上下と編み込まれている。3 本の帯が交差する場所では、それらが 3 すくみの関係で固く結ばれている。6 本の帯のうち 1 本 (緑色)を斜方 20 面 12 面体の大円上に示したのが図 10(a)で、原子(黒丸)は頂点上にあり、合計 10 個ある。原子間を正弦波(赤色)で結ぶと一周で閉じた曲線となる。

電子軌道を数式で表現するために、(b)のように帯上に xyz の 3 次元の座標系を設ける。帯上の任意の点を原点にして、帯の進行方向を x 軸に、左方向を y 軸に、セパタクローの中心から外方向を z 軸にとり、x 軸、y 軸、z 軸に右手の親指、人差し指、中指を対応させると、右手座標系(x,y,z) となる。

電子軌道(赤色)は進行方向に対して左右に変動する正弦波 y = f(x) (ただし、図では上下になっている)と、上下に変動する正弦波 z = g(x) の合成と考えることができる(図  $10(c) \ge (d)$ )。

セパタクローの半径をr, セパタクローの大円の(一周の)長さをLとすると,大円の長さは $L=2\pi r$ である。この大円の帯上にあり,ともに周期が5の,2つの正弦波は次式のようになる。

$$y = f(x) = a \cdot \sin(5x - \alpha) \tag{6}$$

$$z = g(x) = b \cdot \sin(5x - \beta) \tag{7}$$

 $-\infty < x < +\infty$ 

ここに、 $a \ge b$  は振幅、 $\alpha \ge \beta$  は位相のずれを示している。

このベルト上には 10 個の原子と、その原子に対応する自由電子が存在する。6 本の電子 軌道はそれぞれ左右、上下に変動する正弦波の上で、位相が互いにずれているので、電子 軌道が重なることはない。セパタクローの PP バンドが上下、上下と編み込まれているこ とを想像するとよい。

セパタクローは 6 本の PP バンドで編みこまれるが、接着剤なしでボールの大きさが固定される。PP バンドの幅をd、セパタクローの円周の長さをL、半径をr、直径をDとすると、L と d 、D と d には次の関係がある[7]。

$$L = 10\sqrt{3}d\tag{8}$$

D = 2r = 
$$\frac{L}{\pi} = \frac{10\sqrt{3}}{\pi} d \approx 5.51d$$
 (9)

幅が 15 ミリの PP バンドでは、直径が約 83 ミリのセパタクローになる。

PP バンドの幅がセパタクローの大きさ(直径)を決めたと同様に、電子軌道の左右の幅が分子の大きさを決めると考えられないだろうか。つまり(6)式と(7)式で表される電子軌道のベルト幅を d とすると、分子の大きさは D となる。

分子は原子によって構成される。原子と原子にはファンデルワールス力が働き,遠ければ引力,近づきすぎると斥力になる。原子間の距離がある一定になったとき分子は安定する。化学結合には共有結合,イオン結合,金属結合などがあり,フラーレン  $C_{60}$  は共有結合で,炭素原子の原子価は 4 である。金クラスター $Au_{60}$  は金属結合であり,金の原子価は 1 または 3 である。 $C_{60}$  と  $Au_{60}$  を同列にして,60 原子分子の分子モデルを検討することは かなりの無理があるが,切頂 20 面体を斜方 20 面 12 面体に変更することにより,

- (1) 原子の位置が球に近くなる。
- (2) 炭素原子を結ぶ結合手がすべて 4 本になり、二重結合の問題が解消される。 などの利点がある。

また、セパタクローの 6 本の帯のように、分子全体の統一感が実現できる。サッカーボールは、12 枚の正 5 角形(黒色)と 20 枚の正 6 角形(白色)の合計 32 枚の皮革が縫い合わされる。ここには隣り合わせる皮革どうしの関係はあっても、全体としての統一感はない。一方、セパタクローは 6 本の PP バンドが大円の全長を編んでいるので全体としての統一感がある。5 個の原子(5 員環)と 6 個の原子(6 員環)の関係だけでなく、60 個すべての原子を 6 本の電子軌道が束ねていると考えると、後者のほうが尤もらしく思えてくる。

以上,60原子分子の分子模型について考察してきたが,私は数学者であり化学のことは ほとんど知らない。この考察は空想上の話かもしれないが,何らかの参考にしていただけれ ば幸いである。

## (参考文献)

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, Nature, 318, 162-164, 1985.
- [2] The Evolution of the World Cup Ball, New York Times, 6<sup>th</sup> June 2014, http://www.nytimes.com/interactive/2010/06/06/magazine/20100606-world-cup-balls.ht ml(2015 年 3 月閲覧)
- [3] Y. Nishiyama, A C<sub>60</sub> Fullerene Model and Sepak Takraw Balls, Int. J. Pure Appl. Math., 94 (5), 669-688, 2014, doi: http://dx.doi.org/10.12732/ijpam.v94i5.4
- [4] Wikipedia, Buckminsterfullereneの項,

http://en.wikipedia.org/wiki/Buckminsterfullerene (2015年3月閲覧)

- [5] J. M. Hawkins, et al., Crystal Structure of Osmylated C60: Confirmation of the Soccer Ball Framework, Science, 252, 312-313, 1991.
- [6] A. Tlahuice-Flores, R. L. Whetten, et al., Structure & bonding of the gold-subhalide cluster I-Au144Cl60[z], Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 2013.
- [7] Y. Nishiyama, The Sepak Takraw Ball Puzzle, Int. J. Pure Appl. Math., 79 (2), 281–291, 2012.