

C<sub>60</sub> 重合体の熱的挙動

一般的な物理化学の教科書では、「相平衡」の章に純物質の  $P-T$  相図として幾つか例が挙げられています。たぶん炭素の相図には、固体としてグラファイトとダイヤモンドの安定領域が描いてあることでしょう。しかし、高温高压の条件下では実験が困難なためあまり確かな相図は書けず、一方、比較的低温低压では速度論的な問題があって、やはりいい加減なものしかないのが現状です。まして、ここで取り上げる C<sub>60</sub> を相図のどこに置いてよいか自信を持って書かれた教科書は今のところまずないでしょう。にもかかわらず、様々な研究が行われた結果、分子固体 C<sub>60</sub> は今では立派に市民権を得ています。

C<sub>60</sub> が常温常压下で面心立方 (FCC) 格子を形成し、約 260 K で大きな熱異常を伴い単純立方 (SC) 格子へと相転移することはよく知られています。それは、この大きな球形分子の配向が秩序化することによるものです。また、熱容量測定によって低温でガラス転移 (約 90 K) も見いだされています (T. Matsuo *et al.*, *Solid State Commun.* **83**, 711 (1992)). 最近では高压下での実験も盛んになり、例えば C<sub>60</sub> を高温高压下で処理すれば密度の高い、FCC でも SC でもない新しい構造をもつ相が出現することが報告されています。それがある種の “C<sub>60</sub> 重合体” というわけです。それは、C<sub>60</sub> の薄膜に強力な光 (可視光や UV) を照射しても光重合によって作成できることが知られています。これらの相は常温常压下に戻しても準安定相として存在することから、様々な物性が調べられており、なかで最も分かりやすい特徴は、元の C<sub>60</sub> と違ってたいていの有機溶媒にほとんど溶けないという点です。

われわれはスウェーデンのウメオ大学との共同研究として、ある種の “C<sub>60</sub> 重合体” の低温での熱的挙動について調べました。まず、500 K, 11 kbar に 30 分間保持したのち常温常圧に戻した (正確に言えば、常温にしてから常圧に戻した) のものについて熱容量測定を行いました。これを試料 [A] とします。試料は 0.6 g も (!) ありました。次に、それを常圧のアルゴン雰囲気中に 600 K で 24 時間保持したもののについて再び測定を行いました。これを試料 [B] とします。実は、試料 [A] は C<sub>60</sub> の重合体、試料 [B] は常温常圧で FCC 構造をとる元の C<sub>60</sub> です。つまり、このような簡単な処理で元の C<sub>60</sub> に戻るというわけで、それを熱容量測定によって調べたわけです。

得られた結果を Fig. 1(a) (全温度域) および Fig. 1(b) (低温度域) に示します。試料 [A] は、

- (1) 260 K の転移を示さない
- (2) 低温で熱容量が極めて小さい

のが特徴です。これに対して試料 [B] は、

- (1) 基本的には全く処理を施さない元の C<sub>60</sub> の熱容量を再現している
- (2) 260 K の転移はわずかにブロードになっている
- (3) 90 K のガラス転移は観測されなかった

という特徴をもっています。このような相挙動に加え、低温熱容量の解析を行えば、格子振動や分子全体の回転運動など特に振動数の低いモードがどう変化したかが分かります。

そこで、30 K 以下の熱容量データを解析し、格子振動と分子全体の回転的振動モードに見られる特徴を抽出したところ、試料 [A] ( $\theta_D = 54$  K) は試料 [B] ( $\theta_D = 41$  K) に比べて格子振動がかなり硬くなっており、回転的振動についても試料 [A] ( $\theta_E = 119$  K) が試料 [B] ( $\theta_E = 56$  K) に比べて大きく高振動数側にシフトしていることが分かりました。このような熱的挙動を見る限り、“C<sub>60</sub> 重合体” モデルは素直に受け入れることができます。すなわち、重合によって格子は硬くなり、分子の回転運動は著しく阻害されると考えられるからです。しかしながら、その結合性については様々な議論があります。NMR による研究などでは、C<sub>60</sub> の分子間に共有結合が形成され、文字どおり “C<sub>60</sub> 重合体” が形成されているように見えます。しかし一方で、「600 K で処理しただけで簡単に共有結合が切れるだろうか」という疑問も残ります。

今回の試料は、熱膨張係数や熱伝導率も測定され、X線回折や NMR, Raman, IR と様々な手法によって調べられた結果、分子が一次的に重合して C<sub>60</sub> の鎖ができたものと考えられています。再処理によって完全に元の C<sub>60</sub> に戻らなかったのは、何か物理的な欠陥などが関与しているのかもしれませんが、実は、作成条件を変えれば別の種類の “C<sub>60</sub> 重合体” もできることが分かっています。そのひとつは二次的に重合したものです。このように、分子固体 C<sub>60</sub> だけでなく “C<sub>60</sub> 重合体” が続々と現れてくるようでは、炭素の相図は当分のあいだ決まりそうにありません。

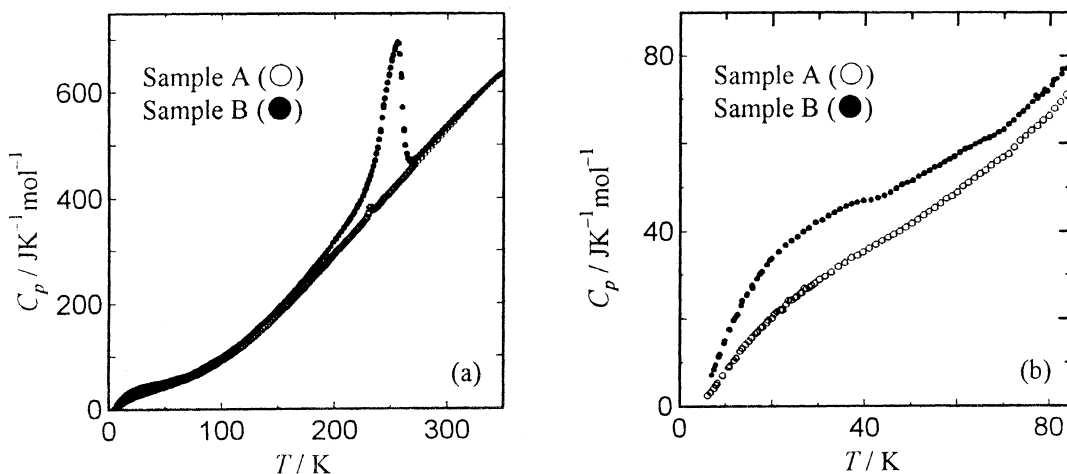


Fig. 1 Heat capacity of the solid  $C_{60}$  (sample A), which was obtained by treating the pristine  $C_{60}$  under high pressure (11 kbar) and at high temperature (500 K), has been measured at low temperatures. It showed no phase transition (a) and the low temperature heat capacity became quite small (b), which is consistent with the fact that a  $C_{60}$  polymer phase appears. The sample B, which was obtained by retreating the sample A at high temperature (600 K), exhibited a phase transition around 260 K (a) but showed no glassy transition at 90 K.

一時のフラーレンフィーバーが過ぎ去った現在，その基礎研究はこれからが正念場のような気がします。

(稲葉 章)

#### 参考文献

- 1) 稲葉章, Å. Fransson, 松尾隆祐, 分子構造総合討論会 (仙台) 4E02 (1995).
- 2) B. Sundqvist *et al.*, Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials, Vol. 3, 1014 (1996).