

C₆₀ のガラス転移

一つの化合物がこれほど短期間にこれほど多数の研究論文を生み出すことはC₆₀の他に例が無い。これとって応用の無い分子がどうしてこれ程までに関心と呼ぶのであろうか？ 分子の形が面白い、その化学結合は？ 結晶構造は？ 反応性は？ 今になってグラファイト、ダイヤモンド、ガラス性炭素に次ぐ同素体が発見されるとは！ 等などの興味から多数の化学者、物理学者がこの物質を研究している。1985年にC₆₀が発見されて以来の論文数の伸びは伝染病患者の数と同じモデルで記述される (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31, 588 (1992))。本稿の執筆者は以前から結晶中の原子、分子の無秩序性とその秩序化—相転移—に興味をもっている。C₆₀もその一つとしてほどほどに面白い物質だとおもいつつ、皆の熱狂ぶりをはたから眺めていた。その理由は熱量測定には多量の試料が必要であり、分光学やX線回折のように少量ではすまないの、C₆₀に関与しようが無いからであった。熱容量測定は現在では約1 cm³の試料で行えるが、それでも分光学やX線構造解析に必要なmg量にくらべて格段の差がある。これは感染症に対する強い免疫性と言うべきである。ところがここにもう一つ多量の試料を要する実験法がある。それは粉末中性子回折である。中性子回折では核分裂で発生する中性子を減速して、適当な波長の中性子束をつくり、それを試料に当てて得られる回折パターンから結晶構造を解析する。X線とちがってフラックスを細く強く絞ることが難しいので、中性子線回折では幅広いビーム全体に試料がさらされるよう多量の試料を用いる。

さてイギリスのラザフォード・アップルトン研究所で中性子線回折を使って研究するビル・デイヴィッド博士から連絡があり、C₆₀の結晶構造が温度の関数として異常な振舞いをするとのことである。260 Kより上の温度では面心立方構造を、それより下では単純立方構造をとる。転移温度で格子定数に明瞭な不連続がある。また90 K付近に格子定数の微妙な変化がある (図1, David *et al.*, *Europhys. Lett.*, 18, 219 (1992))。260 Kの転移は以前から熱測定を含むいろいろ

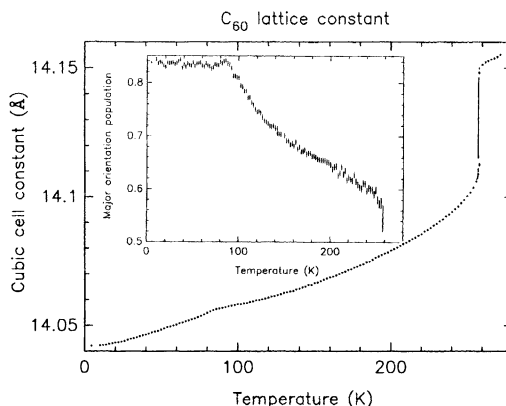


Fig.1 Lattice constant and site occupancy of the Fullerene C₆₀ as functions of temperature (David *et al.*, *Europhys. Lett.* 18, 219 (1992)).

な方法で研究されてきた。しかし90Kの異常は中性子回折で初めて発見され、高次転移の様であるし、ガラス転移と思える節もあるから熱測定で詳しく調べると面白いことがわかるのではなかろうかと言うのである。中性子回折の実験が出来るのなら熱測定も可能な量の試料があるということであるし、ラザフォードの高分解能回折装置で不純物ピークがまったく検出されないということは、非晶質の不純物は別として、相当よい試料があるということだから、よるこんでこの球状ウイルスに感染することにした。

早速試料を送ってもらって熱容量を測定した結果を図2に示す。単純立方から面心立方への転移は257.6Kに非常に大きいピークとして現れた。転移温度の低温側では大きい過剰熱容量が見られるが、高温側では熱容量はほぼ直線的に温度変化をする。これをベースラインと見なして転移のエンタルピーとエントロピーを計算すると、7.57 kJmol⁻¹と30.0 JK⁻¹mol⁻¹が得られた。さて熱容量を測定しているとき、温度が80 K付近にさしかかったところで試料が自発的に発熱をはじめた。その様子を図3に示す。この温度のすこし上では試料は逆に吸熱した。連

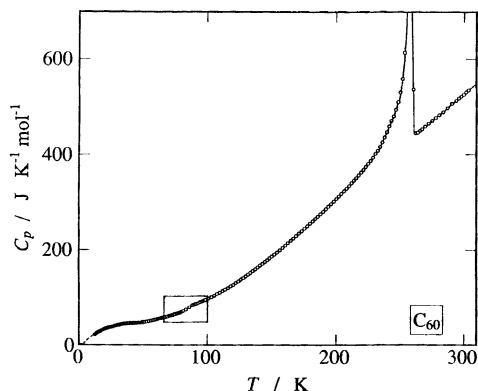


Fig.2 Heat capacity of the Fullerene C_{60} as a function of temperature.

続いて起こる発熱と吸熱はガラス状態にある物質がガラス転移を挟んで示す典型的な挙動である。そこでいくつかの温度で発熱曲線を決定しその解析から緩和時間を計算した。緩和時間のアレニウスプロット(図4)で活性化エネルギー 22 kJmol^{-1} 得た。緩和時間が1000秒になる温度をガラス転移とすると、図4から $T_g = 86.8 \text{ K}$ が得られる。ガラス転移温度より上ではフラレンは全体として熱力学的平衡にある。しかし低温では分子運動が遅くなるために最も安定な状態に到達できず不安定なまま凍結してしまうのである。統計力学の言葉を使って、高温では系はエルゴード的に振舞う、そして低温では非エルゴード的だと言うこともある。熱容量も詳しくみれば86 K付近で不連続に増大することがわかる。

中性子回折によると低温相で分子はエネルギー的に異なる二つの配向をとりうる。安定方向を向く分子の数は冷却にともなって増加するが90 K以下の温度では変化しなくなる。これがガラス転移として観測されたのである。サイト占有率の温度変化から安定方向と準安定方向のエネルギー差が 1.12 kJmol^{-1} と決定された。

熱測定でガラス転移が見出されると、もっと速い緩和現象が高い温度でおこることが予想される。実際、超音波吸収や誘電分散が観測され、 ^{13}C NMR の緩和からも分子運動が認められている。これらの緩和時間をアレニウスプロットすることによって10 ksから1 nsにいたる幅広い時間スケールで同一の緩和過程が分子運動を支配することがわかった。(図4)

分子配向の乱れた結晶は多数知られており、

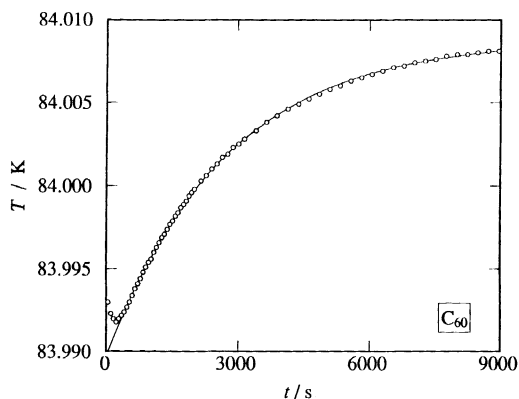


Fig.3 Spontaneous heating of the Fullerene C_{60} at its glass transition.

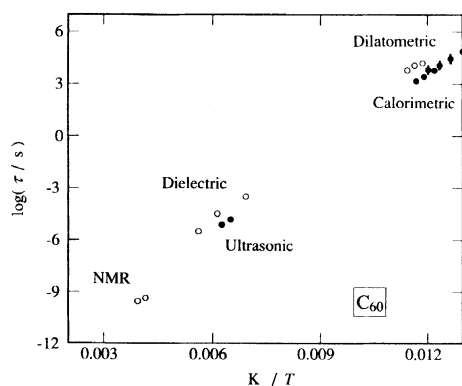


Fig.4 An Arrhenius plot of the relaxation times of molecular reorientation in the Fullerene C_{60} determined by various experimental methods.

固体物理化学の分野の非常に興味深い研究テーマをなしている。またガラス状態も長い研究の歴史があるが、低分子物質のガラス状態はごく最近になって研究が始まったばかりである。分子配向の無秩序性とガラス状態という、実用性には欠けるが学問的に興味深い現象がともにフラレンに現れたおかげでより広い分野の研究者に知られるようになるのはフラレン現象の好ましい帰結の一つと言えるだろう。

参考文献

T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David, R. M. Ibberson, P. Bernier, A. Zahab, C. Fabre, A. Rassat and A. Dworkin, *Solid State Commun.*, **83**, 711(1992).