

C₆₀ 結晶の二酸化炭素吸収

フラーレン結晶の物性は、フラーレンの特異な分子構造と関わってたくさんの研究者の注目を集めてきました。当研究センターからも、既に C₆₀ 結晶の熱容量、C₆₀ 結晶、C₇₀ 結晶の燃焼熱の測定結果が報告されています。C₆₀ 結晶は最近になって通常の試薬なみの価格で薬品会社から購入できるようになりましたが、物性研究でまず問題になるのはその化学的純度です。「99%以上」に精製されたという C₆₀ を手にしても、モル比にして数%のベンゼン分子などが、しばしば取り込まれています。これらは C₆₀ を分取クロマト等によって他の高次フラーレンから分離生成するときに使われた溶媒分子が結晶中に取り込まれたものです。最近、これらの結

晶中に吸蔵された分子が C₆₀ の様々の物性に大変に大きな影響を及ぼすことがわかってきました。真の C₆₀ 結晶の物性を知るためには、これらを完全に取り除く必要があります。ところが厄介なことに、吸蔵された分子は真空中で少々温度を上げた位では取り除くことができません。

C₆₀ の精製法として考えられるのが、昇華精製と小さい分子の超臨界流体による再結晶です。私たちは当初、超臨界状態の二酸化炭素に溶解させて再結晶させようと試みましたが、C₆₀ は二酸化炭素にほとんど全く溶けないことがわかりました。そこで二酸化炭素で C₆₀ を洗浄する作戦に切り換えました。ところが、超臨界二酸化炭素で処理する内に、通常の吸着よりもはる

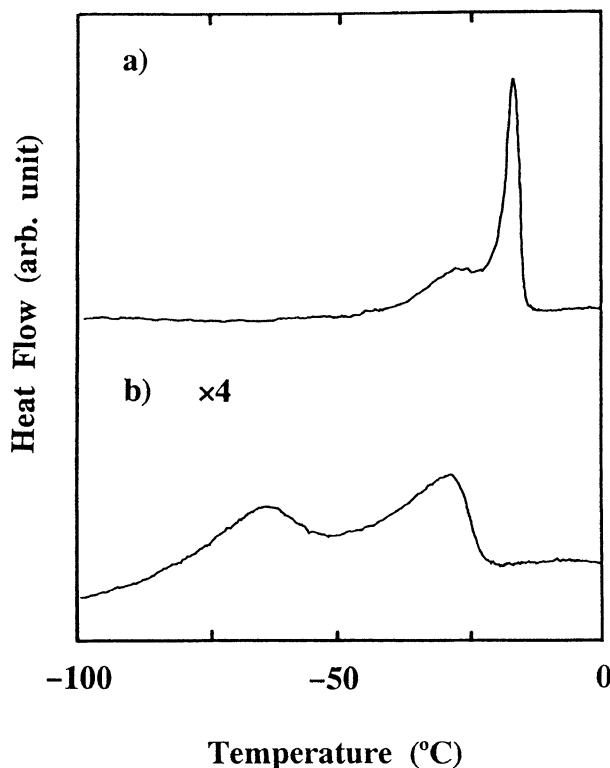


Fig.1 DSC Thermograms of the crystalline C₆₀ (a) before and (b) after the treatment with the supercritical CO₂.

かに多くの二酸化炭素が結晶中に取り込まれる現象を見いだしました。

二酸化炭素の吸収過程は数時間の単位でたいへんゆっくりと起こりますが、最終的には C_{60} 1 分子あたり二酸化炭素 1 分子近くまで取り込まれます。吸収は温度と圧力を上げることによって促進されます。また、結晶は二酸化炭素を吸収して膨潤します。これらのことから、この吸収過程は C_{60} の結晶格子を押し広げながら進行していることが予想されます。また、二酸化炭素を吸収した C_{60} 結晶の赤外吸収スペクトルには、 C_{60} との相互作用によって大きくシフトした二酸化炭素の分子振動を見ることができます。

C_{60} 結晶は柔粘性結晶で、250 K 付近に分子の等方的回転の始まる一次相転移があります。この相転移は結晶中の不純物に著しく影響されることが知られています。DSC で調べてやると、トルエンを含む結晶では低温側に幅の広い第 2 の転移ピークが現れます (図 1 (a))。この転移を分裂させる機構はまだわかっていません。この結晶に二酸化炭素を十分に吸収させると、転移ピークはブロードになり、積分強度も小さ

くなります。これは二酸化炭素の侵入によってもとの結晶ドメインが小さくなり、二酸化炭素の侵入した結晶相では転移が消失するためと思われれます。しかし、二酸化炭素が結晶から抜けて行くにしたがって、別の広幅の転移ピークが元の転移の 45 K も低温側に現れてくるのが観測されます (図 1 (b))。さらにこの結晶を熱処理してやると、低温側のピークは成長しつつ高温側に移動し、やがてもとの二酸化炭素吸収前の転移ピークに戻ります。このように二酸化炭素の吸収によって、転移の様子が大きく変化することがわかりました。

二酸化炭素は吸収、脱離が容易なので、酸素と並んで C_{60} 結晶の不純物効果のおもしろい研究材料になると期待されます。また、結晶構造の変化をともしう多量の二酸化炭素吸収は超臨界流体による C_{60} 結晶の精製法についてヒントを与えているように思われます。

(長野八久)

参考文献

Y. Nagano, T. Kiyobayashi and T. Nitta, *Chem. Phys. Lett.* (投稿中).