

C₆₀ 巨大単結晶の熱容量

炭素の新しい同素体として、1985年にKrotoらがC₆₀分子を発見して以来、C₆₀を代表とする「フラーレン」の研究が世界中で爆発的に行われるようになりました。特にC₆₀分子を発見して以来、C₆₀に関しては、多量の合成が可能になったために、バルクでの研究が進み、いろいろな興味深い物理的性質を示すことが知られるようになりました。

C₆₀結晶は260 K付近にC₆₀分子の回転に関する秩序—無秩序相転移が観測されています。またこの相転移は、結晶の化学的純度や結晶性に対して非常に影響を受けやすいことが報告されています。一方、90 K付近にはC₆₀分子の回転運動の凍結過程であるガラス転移が見出されています。最近では昇華法により、非常に高純度のC₆₀結晶が得られるようになりました。今回パリ南大学のSzwarc教授のグループによって、

約0.47 gという非常に大きなC₆₀単結晶が作られました。私たちはこの単結晶1個のC₆₀結晶の熱容量測定を行って、結晶性の相転移やガラス転移に及ぼす効果について調べました。

C₆₀単結晶の質量が小さいので、熱容量測定は微量試料用断熱型熱量計を用いました。測定は6～350 Kの温度範囲で行いました。Fig. 1に熱容量の測定結果を示します。262.1 KにC₆₀分子の回転運動の無秩序化に基づく大きな一次相転移が観測されました。この相転移温度はこれまでに報告された中で最も高い値となりました。また相転移の熱容量ピークの高さは、約 $2.4 \times 10^5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と非常に大きな値となっています。さらに83 KにC₆₀分子の回転運動の凍結によるガラス転移が見出されました。

相転移により獲得されるエンタルピーおよびエントロピー変化を求めるために、通常よく行われるデバヤー—アインシュタイン関数を用いて、相転移およびガラス転移の影響のない温度範囲

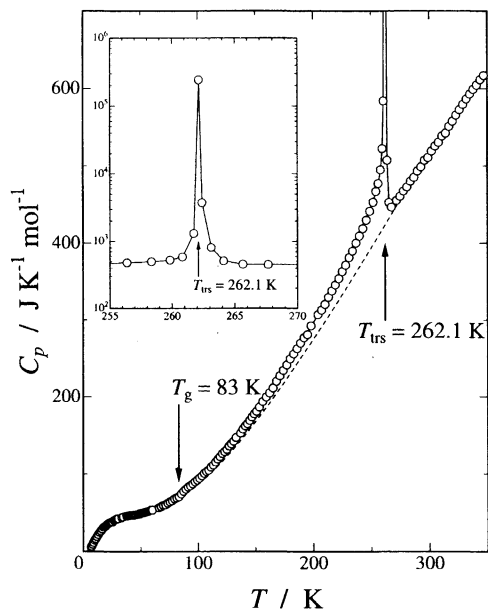


Fig.1 Molar heat capacities of a giant single crystal of C₆₀. Dashed curve indicates the normal heat capacity. Inset shows the heat capacities around the phase transition.

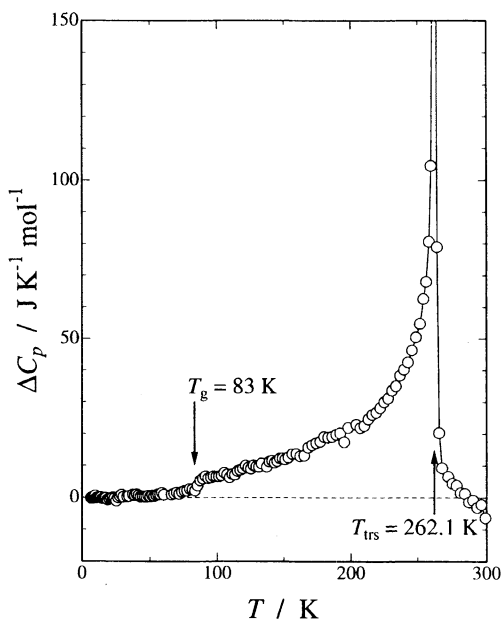


Fig.2 Excess heat capacities of the giant single crystal of C₆₀.

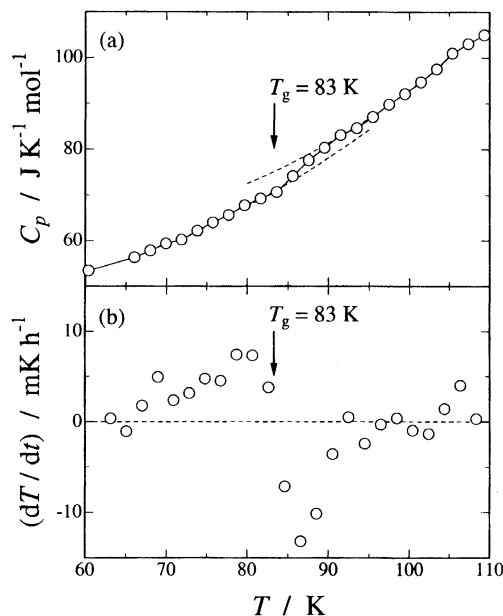


Fig.3 (a) Heat capacities and (b) spontaneous temperature drifts of the giant single crystal of C_{60} around the glass transition.

の熱容量から正常熱容量を決定しました。Fig. 2は全体の熱容量から正常熱容量を差し引いて計算された過剰熱容量を示したものです。この過剰熱容量から、転移エンタルピー・エントロピーの値はそれぞれ $11.5 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $49.7 \pm 0.8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。これらの値も、今までに報告された断熱法による熱容量測定結果と比べて最も大きな値となりました。

Fig. 3はガラス転移温度付近の熱容量と自発的温度ドリフトの温度変化です。ガラス転移温度付近で熱容量のジャンプが見られます。また通常のガラス転移に見られるように、ガラス転移温度の前後で、自発的温度ドリフトが発熱から吸熱に変化しています。この自発的発熱温度ドリフトから緩和時間を求めました。Fig. 4はその発熱緩和時間のアレニウスプロットです。

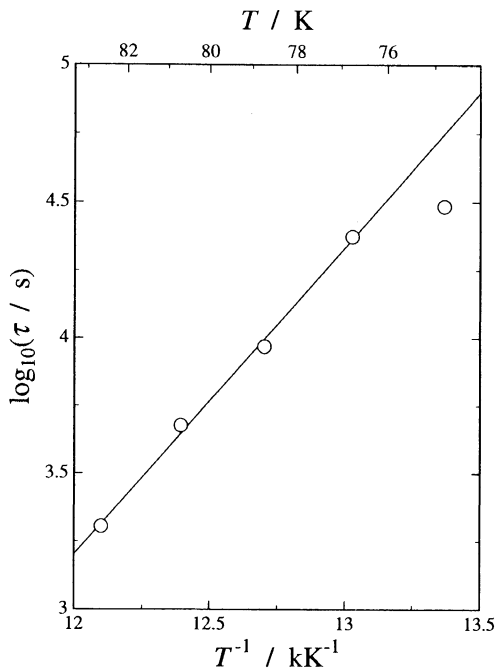


Fig.4 Arrhenius plot of exothermic relaxation times.

この傾きから活性化エンタルピーの値が 21.7 kJ mol^{-1} と決定されました。この値は過去に報告された値とほぼ一致しています。

今回の研究結果は、 C_{60} 結晶における相転移が結晶性に対して非常に敏感であることを示しています。しかし、ガラス転移に関しては、特にこの結晶性が影響を及ぼしているようには見えません。近い将来、この単結晶を用いた中性子回折実験が行われることになっています。今後の研究成果に注目したいところです。

(宮崎裕司)

参考文献

宮崎裕司, 林 瑞森, 徂徠道夫, A. Dworkin, H. Szwarc, 日本化学会第74春季年会(田辺), 2J304(1998).