

C₆₀ の二次元重合体結晶の熱力学的性質

分子結晶であるC₆₀を高温高压で処理すれば重合が起こり、分子間に新たな共有結合が生じます。昨年の「研究紹介」ではその重合体の熱的挙動について述べました。実は、そのときの試料は一次元的に重合したC₆₀結晶でした。最近、その処理条件を変えれば二次元的に重合したC₆₀も、三次元的に重合したC₆₀も作成できることが分かってきました。いずれの場合も結晶ができます。今回は二次元重合体の熱力学的性質について調べました。

これまでに分かっている作成条件をまとめると次のようになります。8 GPa以下の圧力の場合、750 K以下の温度で熱処理すれば、元のC₆₀結晶(FCC)の<110>方向に一次元的に重合が起こり、その結晶は斜方晶となります。ところが同じ圧力条件下でも、より高温で処理すれば(111)面内、もしくは(001)面内で重合が起こり、それぞれ三方晶、正方晶の結晶ができ、ふつうはその混合物が得られます。8 GPa以上の高压で、しかも高温で処理すれば三次元的に重合したダイヤモンドのように硬いC₆₀結晶ができることも知られています。今回用いた試料は、元のC₆₀結晶を2 GPaの圧力下、830 Kで6時間処理したものです。X線回折測定の結果、得られた結晶は三方晶と正方晶の混ざった、いずれにしても二次元的に重合したC₆₀結晶であることが分かりました。特徴的な振動バンドをラマン散乱によってとらえる方法でも、試料のキャラクタリゼーションを行いました。ここで試料作成時には昇温する前に加圧しておくこと、処理後は室温に戻すまで加圧したまま置いておくことが重要と考えられています。

つぎに結合の性質について考えてみます。C₆₀分子内の結合はグラファイト面内の共有結合(sp²)を基本としています。ただし、グラファイトと違って曲率をもっている分だけダイヤモンドで見られるsp³性が幾分混ざった結合と理解することができます。いずれにしても分子は強い(硬い)結合で構成されています。これに対して、元のC₆₀結晶での分子間結合は、基本的

にはグラファイトの面間に見られるπオービタルの重なりによるものと同じで、弱くて非調和性を帯びた結合と考えられています。そこで、重合によって分子間に形成される結合は、基本的にはsp³で、幾分sp²の混ざった、いずれにしても非常に硬い結合であろうと考えられています。

すでに、C₆₀単量体結晶と一次元および二次元の重合体結晶について、その熱膨張係数の温度変化が測定されています(Fig.1)。それによれば、絶対値がもっとも大きいのは分子間に軟らかい結合を数多くもつ単量体で、90 K近傍のガラス転移で異常を示した後、260 K付近での分子配向の乱れによる転移に伴い大きな異常が観測されています。一次元重合体では250 K付近で僅かな異常が残っており、これは完全には重合せず残された元のC₆₀によるものと解釈されています。二次元重合体ではこれらの異常は全く消失しています。室温以下での単結晶を用いた測定では、二次元重合体の熱膨張係数の異方性が見事に観測されています(Fig.1)。

ところで、分子間に形成される共有結合の数が増えるに従って、結晶格子の動力学にも大き

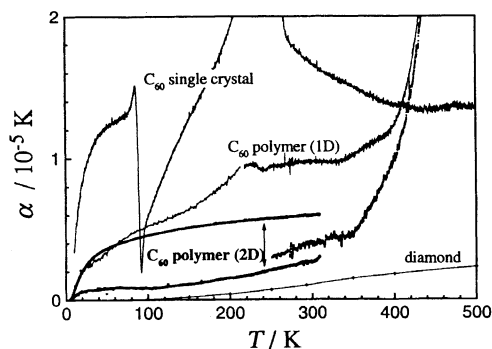


Fig.1 Linear thermal expansion coefficient α as a function of temperature for pristine C₆₀, 1D C₆₀ polymer, and 2D C₆₀ polymer. Data for diamond are shown for comparison.

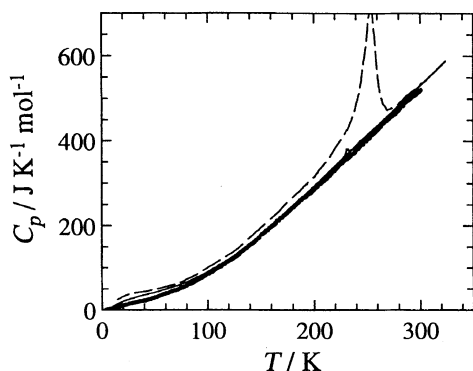


Fig.2 Heat capacity as a function of temperature for 1D C_{60} polymer (full curve), 2D polymer (dots) and "normal" C_{60} obtained by heat treatment of the 2D polymer (dashed curve).

な変化が現れてくるはずで、それを熱容量測定によって観測してみました (Fig.2). 熱膨張測定の結果と同様、90 Kでも260 Kでも熱異常は全く見られませんでした。転移による過剰熱容量を除いて3つの試料の熱容量を比較すれば、大雑把に言って100 K以上では C_{60} の分子内振動の励起が反映してほぼ等しい熱容量を示しています。一方、100 K以下では (Fig.3) 格子振動の寄与が支配的です。重合が一次元から二次元に進むにつれて分子間を結ぶ共有結合の数が増加し、結晶全体のデバイ温度が引き上げられるため、熱容量の絶対値は小さく、格子は硬くなっていく様子が手に取るように分かります。中性子の非弾性散乱でも、これに対応した状態密度の変化が観測されています。

一連の測定が終了後、試料を取り出し600 Kで50時間熱処理することにより (このとき加圧はしない) 元の単量体の分子結晶 C_{60} に戻ることを確かめました。その挙動は一次元重合体の場合とほぼ同じで、つまり、260 Kの相転移が再

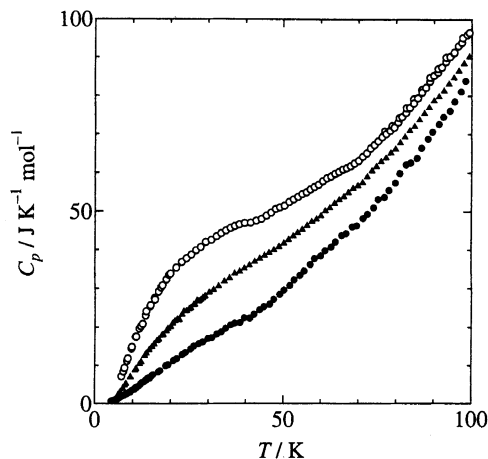


Fig.3 Low temperature heat capacity of pristine C_{60} (○), 1D C_{60} polymer (▲), and 2D C_{60} polymer (●).

び現れることを確認しました。このように、NMRやラマン散乱などの測定から推定される結合の性質から考えて、重合すれば分子間に共有結合が生成するのは間違いなく、それが加熱処理によって消失するという不思議な性質を備えているわけです。分子結晶でありながら研磨剤にも潤滑剤にもなりうる物質、これも C_{60} の特性のひとつなのです。 C_{60} の宝石を眺めてみたい気もしますが、ダイヤモンドと違ってちょっと熱するだけで真っ黒に変質するのでは興醒めで、きっと人気は出ないことでしょう。

(稲葉 章)

参考文献

- B. Sundqvist, A. Fransson, A. Inaba, C. Meingast, P. Nagel, V. Pasler, B. Renker and T. Wagberg, *Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Vol. 6, ed. K.M. Kadish and R.S. Ruoff, in press.