

C₆₀ の 1 次元および 2 次元重合体 — その格子振動の特異性と熱力学的な安定性 —

分子結晶 C₆₀ の熱力学的性質については阪大化学熱学レポート No.16, p.52 (1995) でその特異性が解説されています。この分子では、調和振動とみなせる堅い振動が起こっています。一方、分子間は軟らかで非調和的な格子振動が実現されています。このような C₆₀ を高温、高圧で処理すれば分子間に共有結合が発生して重合体が生成すること、条件によってはほぼ純粋な 1 次元や 2 次元のものができていることが分かっています (阪大化学熱学レポート No.18, p.46 (1997) および No.19, p.74 (1998) 参照)。ここでは、熱容量を解析することによって得られる格子振動に関する知見を示します。また、これら重合体が元の C₆₀ に比べて熱力学的に安定かどうか興味のあるところです。

まず、熱容量測定の結果を Fig. 1 にまとめおきます。重合体ではいずれも、C₆₀ で見られた分子配向の乱れに伴う相転移は消滅します。つまり、分子間に共有結合ができたため室温でも分子の配向は乱れることを許されないという状況です。では、格子振動はどれほど変化しているでしょうか。元の C₆₀ 結晶が等方的であるのに対して、格子振動に異方性が現れるはずで、また、C₆₀ 結晶で強かった非調和性は、分子間に共有結合が導入された結果、調和的になっているのでしょうか。すべてを熱容量解析に託しました。

1 次元重合体の熱容量解析によれば (Fig. 2, Table 1) 並進振動は 1 自由度分だけ振動数が上昇し、回転振動は 2 自由度分が堅くなっています。分子が共有結合によって 1 次元的に繋がった状況を考えれば極めて自然な結果です。(C_p - C_v) 項については、C_p - C_v = A C_p² / T によって係数 A を決定しました。ここで、A = β² V / κ C_p² の関係があり、β は熱膨張係数、V はモル体積、κ は等温圧縮率です。ここで得た値は、元の C₆₀ 結晶で得られたものにほぼ等しく、格子振動の非調和性は一向に解消されていないことが分かりました。

同様の解析を 2 次元重合体についても行いま

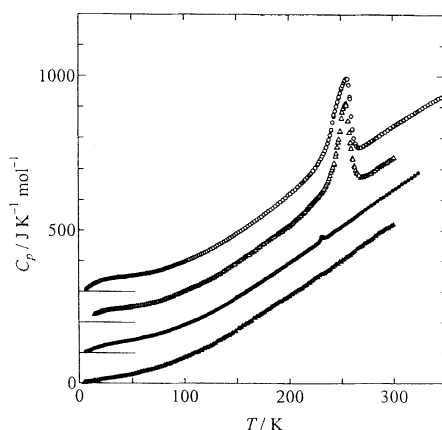


Fig. 1. Molar heat capacities of the 2-D polymerized C₆₀ (closed triangles), the 1-D polymerized C₆₀ (closed circles), the normal C₆₀ recovered from the 2-D polymerized C₆₀ (open triangles), and the normal C₆₀ recovered from the 1-D polymerized C₆₀ (open circles). Note that the plots are shifted upwards.

した (Table 2)。今度は、並進振動が 2 自由度分だけ堅くなり、回転振動は 3 自由度とも堅くなっています。この状況を想像するのも簡単です。振動の非調和性はまだ残っているようです。実は、その後これら重合体の熱膨張係数が精密測定されグリュナイゼン定数を求めた結果、C₆₀ 結晶と似て依然として非調和性は、解消されていないという結論を得ています。実験的に得られた熱容量を解析するだけでこれほど詳細な議論ができたのは驚きです。

最後に、熱容量測定によって得られたエントロピー値をもとに、これら重合体の熱力学的な安定性について考察しました。なお、C₆₀ 結晶は 4.7 J K⁻¹ mol⁻¹ の残余エントロピーをもつ (絶対ゼロ度でも配向の乱れをもつ) ことが分かっています。重合体では恐らくそのような乱れはないでしょう。相関係についてはいくつかの状況が考えられますが、Fig. 3 のようになっているものと考えています。高温、高圧のある条件下では重合体が安定であって、特定の重合

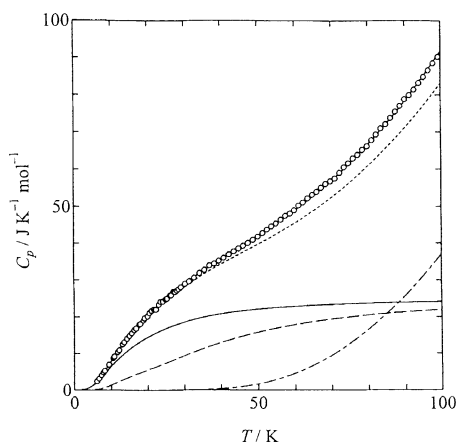


Fig. 2. Heat capacities for the 1-D polymerized C_{60} separated into contributions from the translational vibrations (solid curve), rotational vibrations (dashed curve), intramolecular vibrations (dot-dashed curve), and the $C_p - C_v$ correction term. The dot curve represents the sum of the all contributions excluding the correction term.

Table 1. Best-fit values of the Debye (Θ_D) and Einstein temperatures (Θ_E) and the coefficient A for the 1-D polymerized C_{60} .

$$\begin{aligned}\Theta_D(2N) &= (50.0 \pm 1.3) \text{ K} \\ \Theta_D(N) &= (123.5 \pm 6.0) \text{ K} \\ \Theta_E(2N) &= (150.6 \pm 2.3) \text{ K} \\ \Theta_E(N) &= (50.5 \pm 3.4) \text{ K} \\ A &= (2.88 \pm 0.03) \times 10^{-5} \text{ J}^{-1} \text{ mol} \\ \Sigma \Delta^2 &= 4.3 \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ mol}^{-2}\end{aligned}$$

体が生成される。それを冷却し圧力を解放しても常温常圧下では準安定相として存在し、昇温によって（常圧下でも）元の C_{60} 結晶に戻るといふものです。しかし、これを近い将来に実証

Table 2. Best-fit values of the Debye (Θ_D) and Einstein temperatures (Θ_E) and the coefficient A for the 2-D polymerized C_{60} .

$$\begin{aligned}\Theta_D(2N) &= (121.0 \pm 1.9) \text{ K} \\ \Theta_D(N) &= (51.7 \pm 1.2) \text{ K} \\ \Theta_E(3N) &= (218.3 \pm 2.3) \text{ K} \\ A &= (3.31 \pm 0.11) \times 10^{-5} \text{ J}^{-1} \text{ mol} \\ \Sigma \Delta^2 &= 16.7 \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ mol}^{-2}\end{aligned}$$

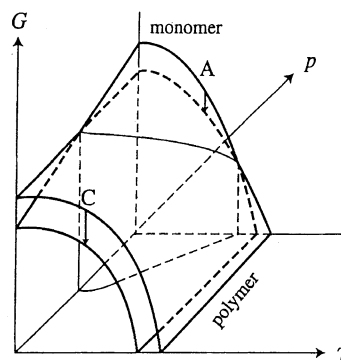


Fig. 3. A possible phase diagram for monomeric and polymeric C_{60} .

する必要があります。

(稲葉 章)

発表

A. Inaba, T. Matsuo, A. Fransson and B. Sundqvist, *J. Chem. Phys.* **110** (24), 12226 (1999). P. Nagel, V. Pasler, S. Lebedkin, A. Soldatov, C. Meingast, B. Sundqvist, P-A. Persson, T. Tanaka, K. Komatsu, S. Buga and A. Inaba, *Phys. Rev.* **B60** (23), (1999) in press.

Lattice Vibrations and Thermodynamic Stability of Polymerized C_{60} Deduced from Heat Capacities

Heat capacities of 1-D and 2-D pressure polymerized C_{60} as well as the thermally depolymerized C_{60} have been measured between 4 and 350 K. It was found from the low-temperature heat capacity ($T < 100$ K) that on polymerization (1) the lattice vibrations, both translational and rotational, stiffen substantially, (2) an anisotropic nature emerges in response to the lower dimensionality, and (3) an anharmonicity still remains as in pristine C_{60} . The thermodynamic stability is considered with a possible phase diagram.

(by A. Inaba)