



Title	赤外吸収から見たC60の相転移
Author(s)	原田, 義之; 大山, 忠司; 大塚, 頴三
Citation	大阪大学低温センターだより. 1993, 83, p. 11-15
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/5608">https://hdl.handle.net/11094/5608</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 赤外吸収から見たC<sub>60</sub>の相転移

教養部 原田義之・大山忠司・大塚穎三（豊中5242）

## 1. はじめに

炭素は昔からいろいろと研究されてきた物質の一つであるが、C<sub>60</sub>をはじめとする炭素フラーレン系分子が発見されて以来、その構造的、電子的性質に再び関心がもたれてきた。このC<sub>60</sub>分子は建築家Buckminster Fullerの名前にちなんで「Buckminsterfullerene」と呼ばれている。もともと、C<sub>60</sub>は星間塵中の炭素クラスターの研究<sup>1)</sup>で発見され、その後C<sub>60</sub>の大量生産法の確立<sup>2)</sup>によって急速に研究が進んできた。さらにアルカリ金属のドーピングによって超伝導特性を示す<sup>3)</sup>ということがわかり、ますますその物質に対する興味は膨らんできている。C<sub>60</sub>以外ではC<sub>70</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>……というように特定の数の炭素からなる分子が発見されているが、その性質についてはまだ未知の部分が多い。

C<sub>60</sub>に関しては様々な実験的、理論的アプローチがなされており、しだいにその物性が明らかにされつつあるが、特にその相転移については最近注目を集めている。実験的にはX線回折<sup>4)</sup>、NMR<sup>5)</sup>などの温度変化の測定などから、C<sub>60</sub>の相転移挙動についてかなりのイメージがわかってきた。中でも、振動スペクトルは具体的な構造変化および分子等の運動特性などを知る上で、きわめて重要な情報を与えてくれる。ラマン散乱の測定に関しては、相転移の前後の温度変化も詳細に調べられ、群論に基づく解析とあわせて議論されてきた<sup>6)</sup>。さらにアルカリ金属を含むフラーレンについても調べられており、研究はかなり進んでいる。しかし、ラマンスペクトルと相補的関係にある赤外吸収スペクトルについては、基準振動モードの周波数解析や特定バンドの温度変化<sup>7)</sup>などに限られ、詳細なスペクトル解析はあまり行なわれていない。

以上をふまえて我々は今回、C<sub>60</sub>の振動特性、さらには相転移の一端を探るために広い範囲にわたる赤外吸収スペクトルの測定を通してこの物質を眺めてみた。

## 2. C<sub>60</sub>の構造と振動モード

C<sub>60</sub>の分子構造は図1に示すように、12個の正五角形と20個の正六角形をもつ切頭二十面体構造をとっている。さらに、C<sub>60</sub>結晶はこれらの分子が互いにファンデア・ワールス力を介して結合し、常温では面心立方格子を組む。炭素には今までに二次元ネットワークをもつグラファイトとsp<sup>3</sup>混成軌道による3次元ネットワークをもつダイヤモンドが知られているが、このC<sub>60</sub>はそれ自身で閉じた分子構造をとっ

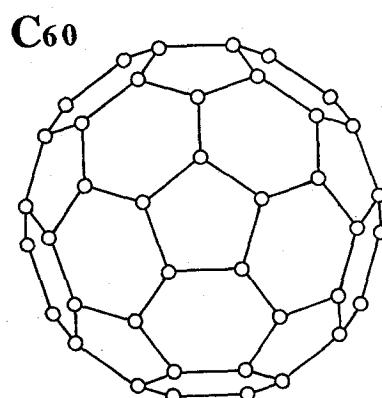


図1 C<sub>60</sub>の分子構造

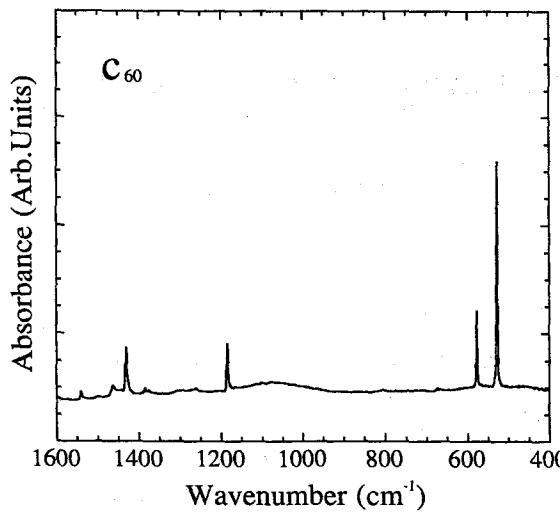


図2 常温におけるC<sub>60</sub>の赤外吸収スペクトル

ており、第3の新しい形態をもつということで重要である。

C<sub>60</sub>構造にみられる特異な対称性は様々な物理的性質に反映されるものと考えられる。孤立したC<sub>60</sub>分子は点群でいえばI<sub>h</sub>に属し、以下のように46のノーマルモードが存在する。

$$\Gamma = 2A_g + 3T_{1g} + 4T_{3g} + 6G_g + 8H_g$$

$$A_u + 4T_{1u} + 5T_{3u} + 6G_u + 7H_u$$

選択則により、赤外活性なモードはこの中で4つのT<sub>1u</sub>モードで、ラマン活性なモードは2つのA<sub>g</sub>と8つのH<sub>g</sub>モードである。結晶においても同様なT<sub>1u</sub>モードが赤外活性であり、これに相当する常温での赤外吸収スペクトルを図2に示す。

図3にはC<sub>70</sub>の常温での赤外吸収スペクトルを示す。C<sub>60</sub>の場合とは異なり、構造が異方性をもちラグビーボール状になることが知られている。構造は点群D<sub>5h</sub>に属し、それを反映して31本の吸収線がみら

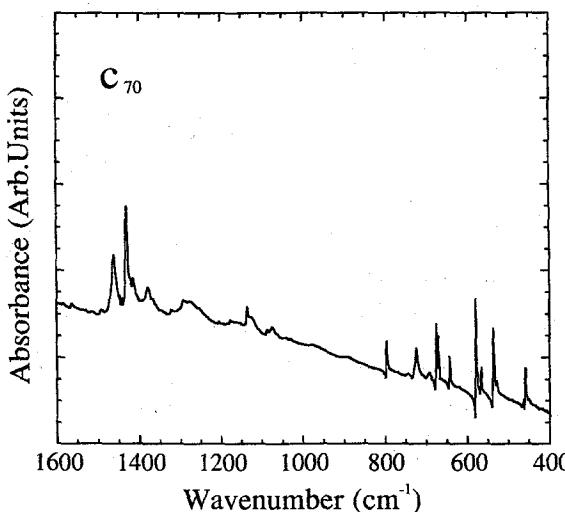


図3 常温におけるC<sub>70</sub>の赤外吸収スペクトル

れるとされているが、スペクトルとの対比に基づく同定は行なっていない。

### 3. 実験方法

媒 (Soot) 中にフラーーゲンが多く含まれている試料は、適当な圧力のHe雰囲気中の炭素棒電極アーケで得られる。この試料にはC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>が多く含まれているが、それらのフラーーゲンがベンゼンに溶けることを利用して抽出する。さらに、液体クロマトグラフィーを用いてC<sub>60</sub>のみを分離する。最終的に純度99.8%のC<sub>60</sub>試料を得る。純度は紫外領域での光吸収や質量分析によって評価されるが、松尾らによつて測定された質量スペクトルを図4に示す。<sup>12</sup>Cのみによる分子量720のピークと、<sup>12</sup>Cがいくつか<sup>13</sup>Cと置換したときの信号がみられ、同位体の存在比に相当するデータが得られている。このデータから粉末試料としては高品質であることがわかる。

赤外吸収スペクトルの測定には、フーリエ変換赤外(FTIR)分光計を用いた。分解能は1cm<sup>-1</sup>であり、400～4,000cm<sup>-1</sup>の範囲で測定を行なった。約150mgのKBr粉末中に約1mgの粉末試料を混入し、圧力を加えてペレット状にしたもの測定に使用した。このペレットの透過信号をI、何も混入していないKBrペレットの透過信号をI<sub>0</sub>として、 $\ln(I_0/I)$ 、すなわちAbsorbanceという量を得た。

なお、温度変化については、クライオスタットを用いて100K～315Kの間で測定を行なった。

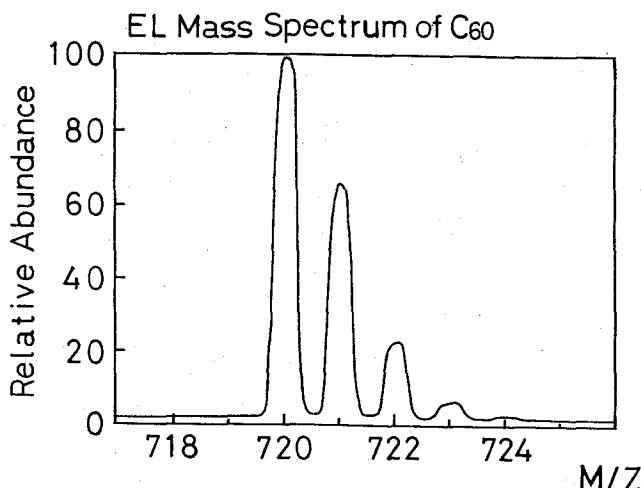


図4 C<sub>60</sub>の質量スペクトル (松尾らによる)

### 4. 実験結果および考察

図5にC<sub>60</sub>のKBrディスクについて測定した4つのT<sub>u</sub>モードに対する赤外吸収スペクトルの温度変化を示す。(a)における1,429cm<sup>-1</sup>のバンドに関しては低温になるに従い、3本のバンドに分裂することがわかる。さらに(d)における527cm<sup>-1</sup>のバンドでも同様に分裂がみられる。残りのバンドについては分裂は観測されなかった。

C<sub>60</sub>は常温付近では非常に高速で自由回転(>10°/sec)していることが知られている<sup>5</sup>。ところが温度が下がり、250K付近ではこの分子の回転が停止する。この現象はNMRの測定から詳細に調べられて

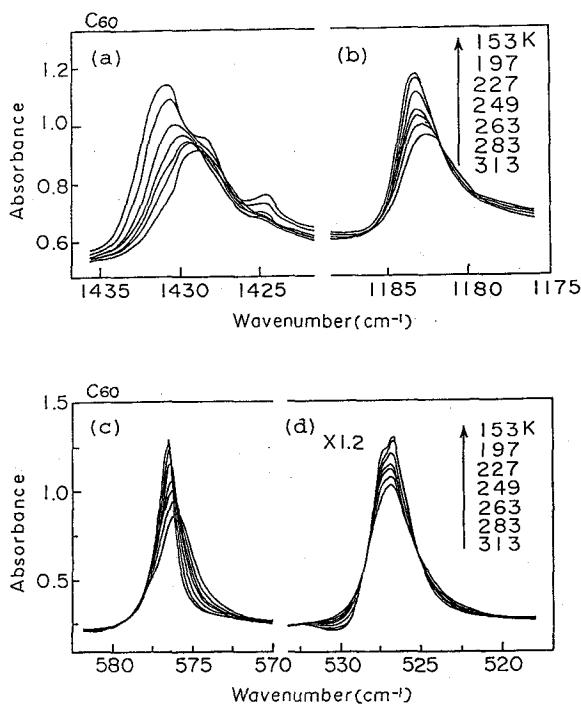


図5  $C_{60}$ の赤外吸収スペクトルの温度変化  
 (a)  $1429\text{cm}^{-1}$  (b)  $1183\text{cm}^{-1}$  (c)  $576\text{cm}^{-1}$   
 (d)  $527\text{cm}^{-1}$

分解能の範囲内で分裂はみられなかったことから解析上1つのバンドとして取り扱った。250K付近の転移点では、強度の減少が起こるとともに、バンド幅も狭くなっている。さらに、ピーク位置についても屈曲点が観測される。これらの傾向は他のバンドでもみられる。ここでは詳しく振れないが、190K付近においても多少の変化がみられた。

これらの結果はNMR<sup>6)</sup>、X線回折<sup>4)</sup>、特にラマン散乱<sup>7)</sup>の結果とよく一致する。ラマンスペクトルの温度変化においてもバンドの急峻化、ピークシフトが観測されている。バンドの急峻化については回転停止に伴ってフォノンのlifetimeが長くなっていることを示唆し、ピークシフトに関しては秩序化に伴う相変化を表している。以上、我々の結果は $C_{60}$ の相転

る<sup>5,6)</sup>。この回転停止に伴って $C_{60}$ 結晶が「Orientational ordering transition」とよばれる相転移をおこし、転移点を境にして“面心立方格子型”から“単純立方格子型”へ変化する。この相転移は1次のオーダーであることが知られている。したがって低温でのスペクトルにみられる分裂は、この回転停止に伴い、 $C_{60}$ の各サイトでの対称性の低下によって引き起こされたものであると考えられる。実際には、 $T_{10}$ モードが $A_u$ と $E_u$ に分裂することに起因している。さらに、ラマンスペクトルの温度変化の測定においても相転移によるバンドの分裂が明瞭に見いだされている<sup>7)</sup>。

図6に $576\text{cm}^{-1}$ のバンドについて評価した面積強度、バンド幅およびピーク位置の温度依存性を示した。このバンドは

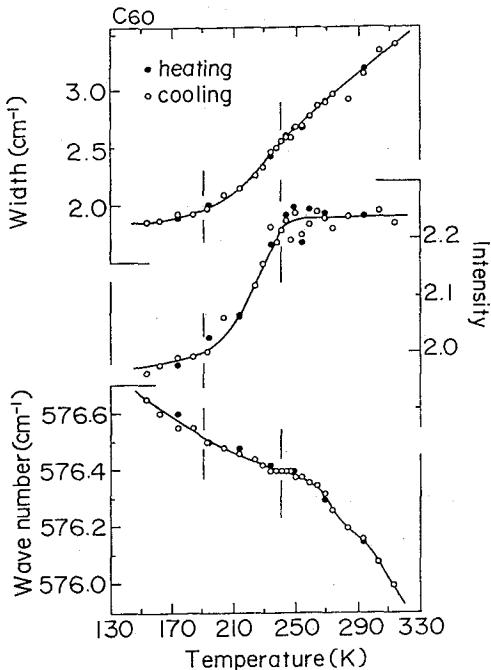


図6  $576\text{cm}^{-1}$ のバンドにおけるバンド幅、面積強度、およびピーク位置の温度依存性（白丸がcooling、黒丸がheatingのデータ）

移が250K近傍で出現していることを明瞭に示しているものと考えられる。

なお、今回は予備的実験として粉末のC<sub>60</sub>試料を用いたわけであるが、他の測定においては単結晶と粉末試料の場合で結果が多少異なるという報告もあり、今後試料の選択にも注意を要するであろう。

## 5. ま と め

C<sub>60</sub>は特殊な対称性を反映してその物理的性質に対しては非常に興味がもたれている。本研究では赤外吸収という手段を通してC<sub>60</sub>の相転移挙動についてアプローチした。C<sub>60</sub>の回転停止に伴う対称性の低下、さらには転移点での構造変化についていくつかの知見を得ることができた。

## 6. 謝 辞

この研究はいくつかの研究グループによる共同研究プロジェクトの一端であり、実験の遂行や解析にあたって多くの助言をいただいた理学部高分子学科の田代孝二先生、小林雅通先生、教養部物理教室の伊藤啓行先生、松尾武清先生、および試料を提供してくださった三重大学工学部の斎藤弥八先生、篠原久典先生に心より感謝いたします。なお、この研究の一部は笹川科学研究助成による援助を受けて行ないました。

## 参考文献

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley: *Nature (London)* **318**, 162 (1985).
- 2) W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman: *Nature (London)* **347**, 354 (1990).
- 3) A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, *Nature (London)* **350**, 600 (1991).
- 4) P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith, III, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- 5) C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, and J. R. Salem, *J. Phys. Chem.* **95**, 9 (1991).
- 6) R. Tycko, G. Dabbagh, R. M. Fleming, A. V. Makhija, and S. M. Zahuraku, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991).
- 7) P. H. M. van Loosdrecht, P. J. M. van Bentum, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1176 (1992).
- 8) L. R. Narasimhan, D. N. Stoneback, A. F. Hebard, R. C. Haddon, and C. K. N. Patel, *Phys. Rev. B* **46**, 2591 (1992).