

C₆₀ フラーレンに内包された Li⁺イオンの熱容量

昨年度の本レポートで、C₆₀ フラーレンに内包された Li⁺イオンの回転運動をテラヘルツ分光測定で調べた結果を報告しました (No. 37 (2016) 研究紹介 12). この研究では、[Li⁺@C₆₀](PF₆⁻) 結晶において、Li⁺イオンが C₆₀ フラーレン内部で量子力学的に回転していることが示唆されました. また、100 K 以下の低温では Li⁺イオンが 2 箇所にも局在化するため、高温で自由回転に近い運動であったモードが低温で (回転的な) 振動モードに移行することも示唆されました. 本レポートでは、分光測定で示されたこれらの Li⁺イオンの運動モデルがどこまで妥当かを、熱容量測定によって検証した結果を報告します.

熱容量測定は 1.8 – 390 K の温度範囲で、断熱法と緩和法を用いて行いました. 得られた熱容量を Fig. 1 に示します. まず、目に付くのは 360 K 付近の大きな熱容量ピークです. 先行研究を踏まえると、これは C₆₀ フラーレンおよび PF₆⁻イオンの配向秩序化に関連する構造相転移であると考えられます. 転移のエンタルピーおよびエントロピーを見積もると、それぞれ $\Delta_{\text{trs}}H = 15.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{trs}}S = 43.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ でした. 同様の相転移は純粋な C₆₀ フラーレンにおいても観測されており、その転移エントロピーは $\Delta_{\text{trs}}S = 45.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です. [Li⁺@C₆₀](PF₆⁻) の場合、PF₆⁻イオンの配向秩序化も関連しているのですが、その転移エントロピーの値が純粋な C₆₀ に近いのは面白い結果と言えます. 高温相における C₆₀ フラーレンの配向の乱れの度合いが、純粋な C₆₀ の場合よりも小さい可能性が考えられます.

次に、24 K 付近に観測された小さな熱容量ピークに注目します (Fig. 1 挿入図). 先行研究より、このピークは Li⁺イオンの秩序化に関連する相転移と考えられます. 24 K 以上では 2 箇所にも局在化していた Li⁺イオンが 24 K 以下では 1 箇所へ秩序化するというものです. 転移エントロピーを見積もると $\Delta_{\text{trs}}S = 3.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と算出されました. この値は統計力学的に予想される値 $R \ln 2 = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ よりも少し小さくなっています. これは、ベースラインの取り方に依存している可能性も考えられますが、本質的であれば、低温で Li⁺イオンの秩序化が凍結していることを示唆します.

さて、最も興味があったのは「Li⁺イオンは C₆₀ 内部で本当に自由回転運動できるのか」という点でした. テラヘルツ分光測定では自由回転モードから局所振動モードへの転換は 100 K 付近で起きると示唆されました. そこで得られた熱容量から以下のような手順で Li⁺イオンの熱容量を取り出しました. はじめに、実験的に得られた純粋な C₆₀ の熱容量を差し引きます. 続いて PF₆⁻イオンの熱容量を、基準振動解析とテラヘルツ分光測定の結果から見積もり、差し引きます. 最後に、焦点となっている Li⁺イオンの周回運動 (2 モード) とは別の Li⁺イオンの動径方向の振動モード (1 モード) について、その熱容量を見積り差し引きました. この見積もりには先行研究の量子化学計算の結果を利用しました. 最終的に得られた Li⁺イオンの周回運動 (2 モード) に相当する熱容量を Fig. 2 に示します. 24 K 付近の鋭いピークは上述の相転移に相当しますので、それよりも高温側の熱容量が回転モードに相当するか検証する対象になります. 熱容量は 60 K 付近を中心とするブロードなピーク形状になっており、150 K 付近ではほぼ一定の値になります. ここで、昨年度のレポートでも採用した簡単なエネルギースキーム (Fig. 3) を採用して熱容量を計算すると、Fig. 2 の破線のようにになりました. 熱容量がブロードなピーク形状になる点や、高温で熱容量が一定になる点などは実測の結果をよく再現していると言えます. つまり、熱容量から見ても、やはり Li⁺イオンは周回運動しているように見えることが示されたわけです. 熱容量がピーク状になるのは、局在状態から回転状態への移行に関連していると考えられます. なお、モデル計算の結果と実験結果は完全に

は一致しませんでした。これはモデルが明らかに大雑把な前提を元に組み立てられているためと考えられます。

本研究は東北大学との共同研究です。

(鈴木 晴)

発 表

H. Suzuki, Y. Miyazaki, M. Nakano, and E. Kwon, the 8th International and the 10th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS-2017) (Fukuoka), 2B1640 (2017).

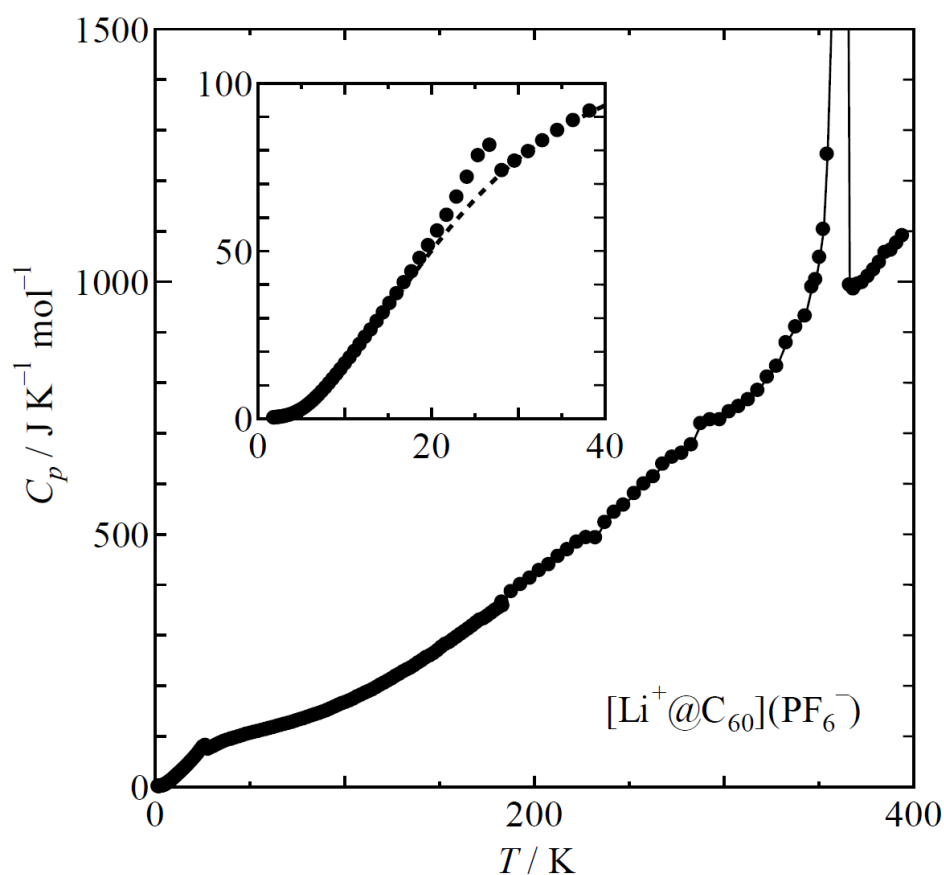


Fig. 1. Heat capacity of $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$ between 1.8 and 400 K. The inset shows the heat capacity in the vicinity of the transition at 24 K.

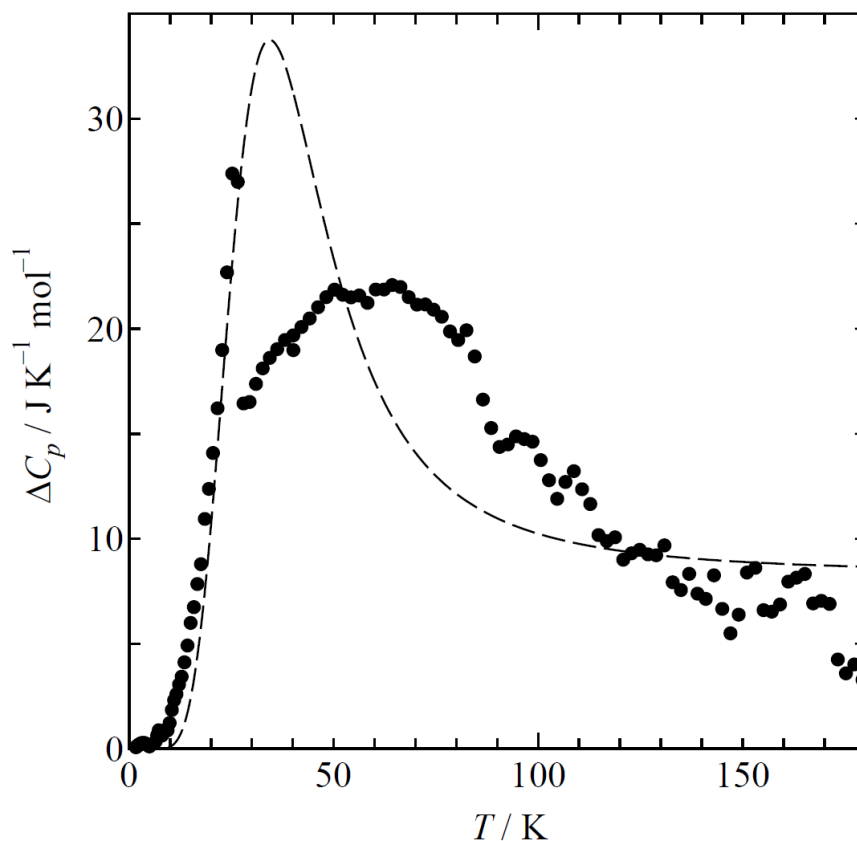


Fig. 2. Rotational heat capacity of Li^+ ions encapsulated in fullerenes C_{60} . The dashed curve shows the heat capacity estimated from the energy scheme in Fig. 3.

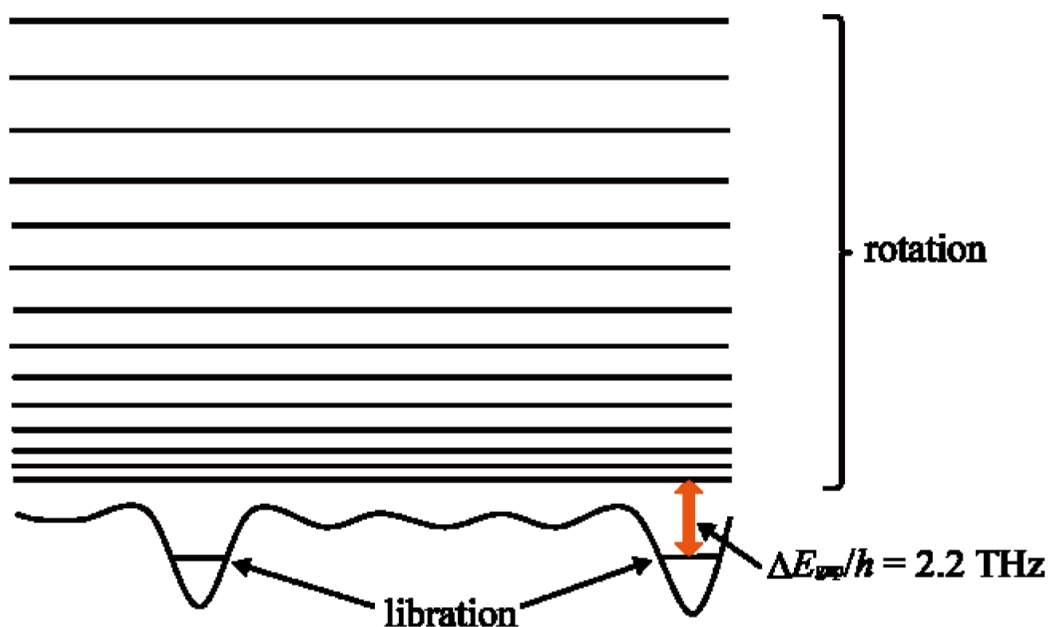


Fig. 3. A schematic energy diagram proposed to explain the terahertz absorption spectra. Two doubly degenerate librational levels exist beneath the free-rotational levels by $\Delta E_{\text{gap}}/h = 2.2$ THz.