

C₆₀ フラーレンに内包された H₂O 分子の熱容量

昨年度の本レポートでは、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(No. 37(2016)研究紹介 12)、本年度のレポートでは同 Li⁺イオンの回転熱容量の測定結果を報告しました(No. 38(2017)研究紹介 4)。いずれも、C₆₀ フラーレンという対称性が高くかつ比較的広い内部空間に Li⁺イオンが閉じ込められた場合に、Li⁺イオンの運動がどのように温度変化するかを調べたものでした。これらの研究で明らかになったことは、低温(24 K)で Li⁺イオンどうしの相互作用によって相転移が起こり、Li⁺イオンの位置に関する秩序化が進行するということでした。つまり、C₆₀ フラーレンという遮蔽ケージがあっても、低温になると Li⁺イオンどうしのクーロン相互作用が有効になり、協同的に秩序化が進行することが明らかになったわけです。では C₆₀ に取り込む対象がイオンではなく、より相互作用の小さい極性分子の場合はどうなるでしょうか。このような疑問からスタートしたのが本報告で取り上げる H₂O 分子内包フラーレンの研究です。

H₂O 分子内包フラーレンは、2011 年に京都大学の村田靖次郎先生の研究室で初めて合成に成功した新規化合物です。先行する X 線回折実験では、H₂O 分子の配向は 8 K でも秩序化せず乱れていることが示唆されており、遠赤外分光測定および中性子非弾性散乱測定では、10 K 以下で核スピン $I=1$ となるオルト H₂O と $I=0$ のパラ H₂O の回転準位間の遷移が観測されたと報告されています。つまり、Li⁺イオンの場合とは異なり、H₂O 分子は極低温でも量子化学的に回転し続けていることが示唆されていたわけです。もしこれが本当であれば、H₂O 分子の回転熱容量も測定されることになります。早速、村田先生にお願いして試料を分けていただき、熱容量測定を行いました。

測定は緩和型熱量計を使って 0.6 – 200 K の温度域で行いました。得られた熱容量にはピーク状の異常は観測されず、(少なくともこの温度範囲においては)相転移などを経て H₂O 分子の配向秩序化が進行しないことが確認されました。次に、H₂O 分子の回転熱容量を確認するために、低温の熱容量変化に注目しました。Fig. 1 に H₂O@C₆₀ について得られた熱容量の結果を両対数プロットで示します。5 K 以下でコブ状のブロードな熱容量ピークが観測されていることがわかります。これは、H₂O 分子の回転熱容量の一部と考えられ、オルト H₂O の基底準位(3 重縮重)が分裂して、その分裂準位間の熱励起が Schottky 型の熱容量として観測されたものと考えられます。この熱容量ピークは、試料を低温で長時間放置(アニール)すると、徐々に小さくなっていくことが明らかになりました。Fig. 1 には、2.5 K においてアニールした試料を 0.6 K にまで急冷後、昇温方向で測定して得られた熱容量を示しています。アニール時間が長くなると 5 K 以下の熱容量が小さくなっていくことがわかります。これは、オルト H₂O がパラ H₂O に変換したためと考えられます。この結果は、先行研究で明らかになっている H₂@C₆₀ の熱容量のふるまいと大きく異なります。H₂ 分子が C₆₀ フラーレンに内包された場合は、オルト–パラ変換は非常に遅く、存在比率が室温の 3:1 を保持したまま低温まで不変でした。H₂O 分子のオルト–パラ変換の詳細を明らかにする目的で、H₂O@C₆₀ 試料をある一定の温度に保持したときの熱容量の時間変化を調べたところ、明瞭な緩和曲線が得られました。Fig. 2 に 1.8 K における結果を示します。緩和曲線は単緩和モデルではうまく再現できず、2 種類の緩和成分が 1:1 の比率で存在するモデルでうまく再現できました。緩和時間は、2.5 K において $\tau_1 \sim 5600$ s, $\tau_2 \sim 39000$ s でした。このような緩和挙動を様々な温度域について調べ、それぞれの緩和時間の対数値と温度の逆数をプロットした図を Fig. 3 に示します。Fig.

3 より, 緩和時間の温度変化には, 温度に依存する成分と依存しない成分の 2 種類が存在することが明らかになりました. この傾向は τ_1 , τ_2 の両方に見られる傾向です. つまり, 熱活性型のオルトーパラ緩和過程とトンネルのような非熱活性型の緩和過程が存在することが示されたこととなります. 今後は, これらの緩和過程が外部環境の変化にどのように影響されるかを調べていく予定です.

本研究は京都大学との共同研究です.

発表

鈴木 晴, 中野元裕, 橋川祥史, 村田靖次郎, 第 53 回熱測定討論会(福岡), 1A1600(2017).

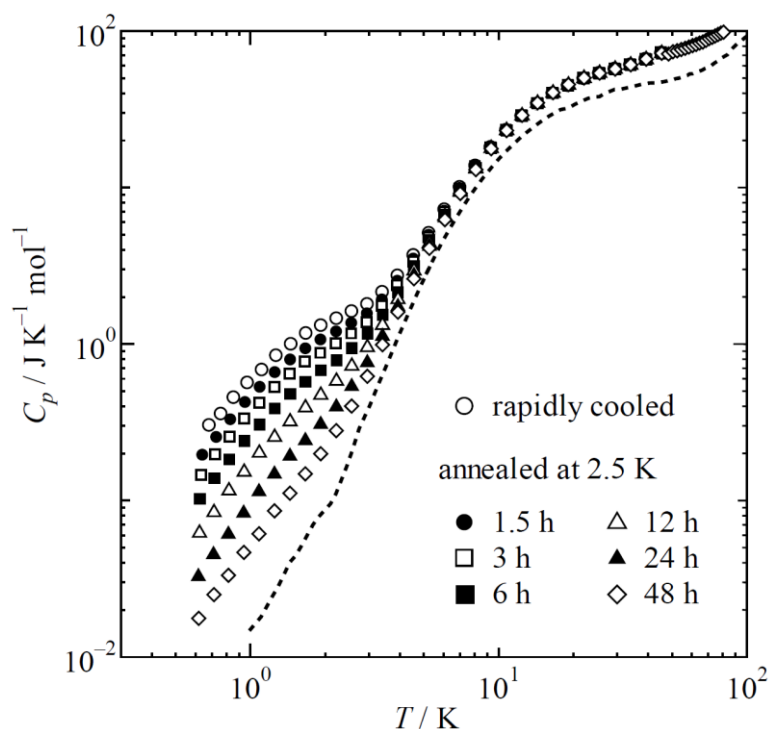


Fig. 1. Heat capacity of $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$. The results after annealing at 2.5 K are also given. The dashed curve shows the heat capacity of pure C_{60} as a reference.

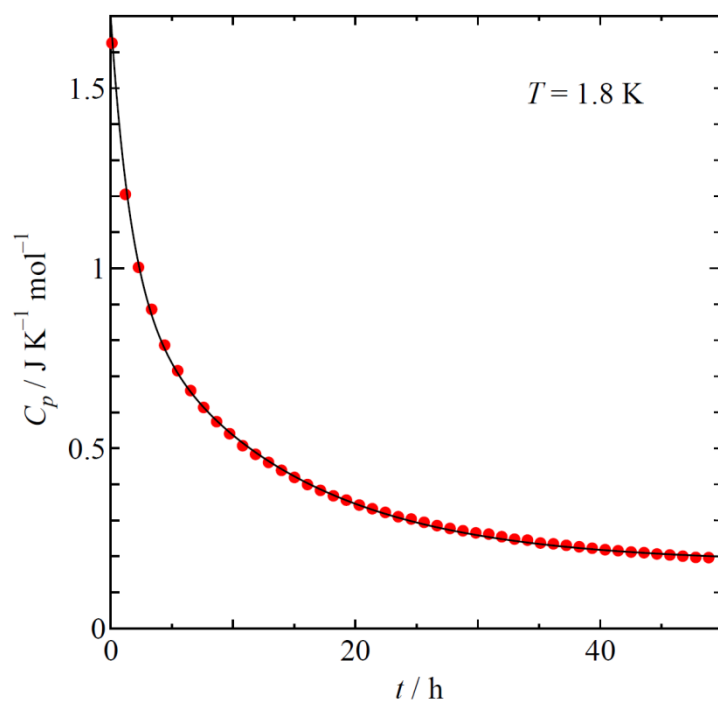


Fig. 2. Time-dependent heat capacity of $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ at 1.8 K. The relaxation curve is well reproduced by a double exponential model (solid curve).

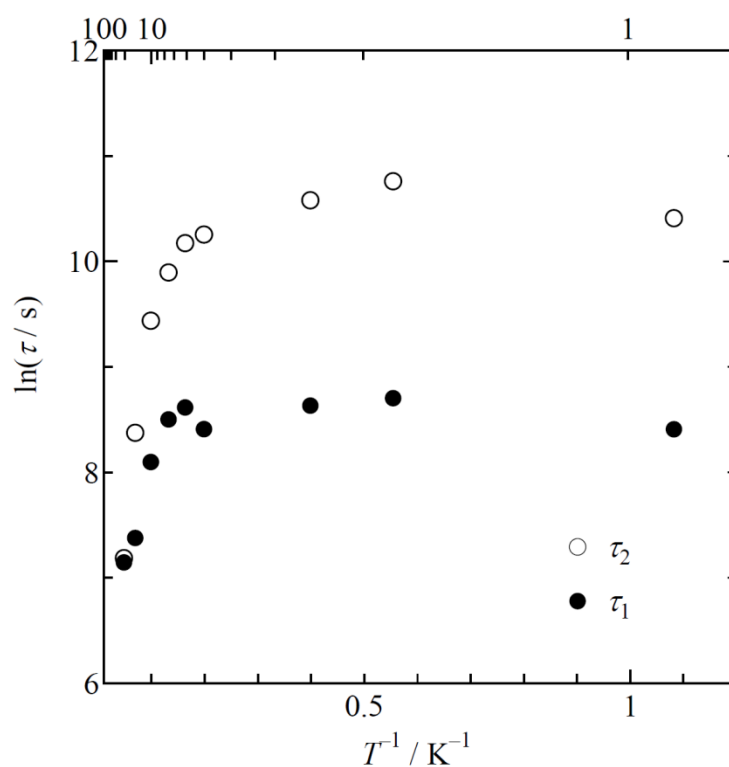


Fig. 3. Temperature dependence of the relaxation times obtained from the time-dependent heat capacities for $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$.