

C₆₀ フラーレンに内包された H₂O 分子の熱容量 続報

昨年度の本レポートでは、C₆₀ フラーレンに内包された H₂O 分子の回転運動を低温熱容量から調べた結果を報告しました (No. 38 (2017) 研究紹介 5)。これは、「対称性が高い C₆₀ の内部空間に閉じ込められた H₂O 分子は極低温で量子的な回転運動をするのか？」という興味からスタートした研究課題です。昨年度のレポートでは 1 K 付近に Schottky 型の熱容量を観測したこと、これがオルト H₂O の基底準位 (3 重縮重) の分裂に起因すること (つまり H₂O 分子は量子的に回転している)、H₂O 分子のオルト-パラ変換によって熱容量の大きさが時間とともに徐々に変化することなどを報告しました。また、熱容量の時間変化の解析から 2 種類の変換モードが存在することも示しました。

本レポートでは、昨年に引き続き H₂O@C₆₀ について行った研究結果について報告します。まず、昨年のデータでは H₂O の熱容量の絶対値に問題がありましたので、不純物による影響を考慮して *o*-キシレン中で再結晶化した試料について熱容量の再測定を行いました。また C₆₀ 結晶の熱容量は結晶性の影響を受けやすいため、C₆₀ に由来する熱容量差をなるべく小さくするために、H₂O@C₆₀ 試料と同様の精製処理をした C₆₀ 結晶を準備して測定を行い、それらの熱容量を差し引くことで $C_p(\text{H}_2\text{O}) (= C_p(\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}) - C_p(\text{C}_{60}))$ を得ました。Fig. 1 に得られた結果を示します。100 K 以上で熱容量が温度に依存しなくなることがわかります。これは、H₂O 分子の並進モードと回転モードが十分に励起されたためと理解できます。並進モードを 3 次元調和振動モデルで近似して、アインシュタインモデル ($\Theta_E = 124$ K) で並進の熱容量 C_{trans} を見積もると、Fig. 1 の点線で示す結果となりました。この熱容量に分光研究から示唆されている回転準位から見積もった回転の熱容量 C_{rot} を加えると、Fig. 1 の実線 (または破線) のようになり、実測値と比較的良好な一致を得ることができました。なお、破線は、オルト-パラの変換が非常に速いと仮定した場合の熱容量で、実線はオルト:パラ比が 3:1 で固定されている場合の計算結果です。実測値はより後者に近い結果となっており、オルト-パラ変換にかかる時間が熱容量 1 点を測定するのにかかる時間よりも長いことが示されました。

次に、アニール効果による熱容量カーブの変化について再検討を行いました。2.5 K で 1.5, 3, 6, 12, 24 時間アニールした試料についてそれぞれ熱容量測定を行い、48 時間アニールした試料との差分を示したのが Fig. 2 (a) になります。10 K 付近を境界にして低温側で 2 個のピークが観測されており、高温側では値が負になっているのがわかります。この熱容量差は、オルト H₂O とパラ H₂O の熱容量差そのものに対応しますので、それぞれの C_{rot} の差分 ΔC_p を計算することで、モデルの妥当性を検証することができます。ここでは、分裂したオルト H₂O の基底準位の縮重度がどのようになっているかに注目しました。Fig. 2 (b) にエネルギーの高い準位が 2 重縮重した場合に計算される ΔC_p を、Fig. 2 (c) に低い準位が二重縮重した場合の ΔC_p をそれぞれ示します。2 K と 7 K のピークの相対的な大きさの違いに注目すると、エネルギーの高い準位が 2 重縮重していれば 2 K のピークが大きくなり、エネルギーの低い準位が 2 重縮重していれば 2 個の大きさは同程度になります。実験結果を見返すと、興味深いことに、急冷試料や 2.5 K で 1.5 時間アニール試料では明らかに 2 K のピークサイズが大きいのですが、24 時間アニールした試料の場合は 2 個のピークサイズは同程度であることがわかりました。これは、時間経過とともに ΔC_p の形が変わったことを意味しており、どうやら分裂したエネルギー準位の縮重度が異なる 2 種類の H₂O 分子が存在しており、それぞれの核スピン変換の速度が異なることが原因のように考えられます。

そこで、もう一度、一定温度における熱容量の時間変化からオルト-パラ変換の速度論を丁寧に調べ直すと、昨年の報告と同様に 10 K より低温では 2 種類の緩和モードが存在することが再確認されました。つまり、先ほどの 2 種類の H_2O 分子の存在は、緩和曲線からも示唆されていたことになります。改めて先行研究の非弾性中性子散乱実験の結果を丁寧に見直しますと、帰属がされないまま残っていたピークがあり、そのピーク強度の温度依存性をみても、今回のような 2 種類の分子の存在を支持するように再解釈されました。

本研究は京都大学化学研究所の村田研究室との共同研究です。

(鈴木 晴, 中野元裕)

発表

鈴木 晴, 中野元裕, 橋川祥史, 村田靖次郎, 第 54 回熱測定討論会(横浜), 1A1320(2018).

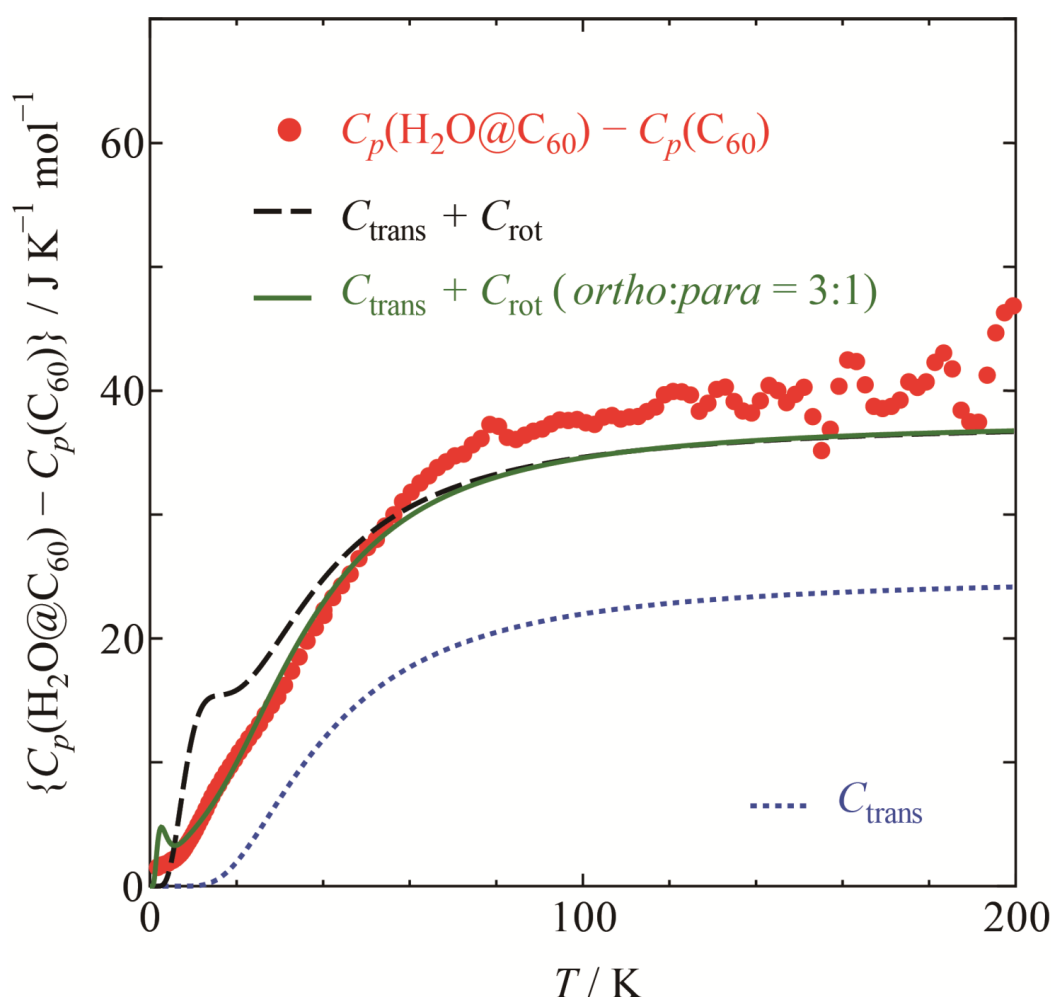


Fig. 1. The excess heat capacity of $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ after subtracting the C_p of empty C_{60} . The blue dotted curve shows the translational heat capacity (C_{trans}) of the H_2O calculated by using Einstein model ($\Theta_E = 124$ K). The black dashed curve is the sum of the rotational heat capacity (C_{rot}) and C_{trans} calculated under assumption that the conversion between the *ortho*- H_2O to *para*- H_2O is quick. The solid green curve is the $C_{\text{trans}} + C_{\text{rot}}$ calculated by assuming the constant ratio of *ortho*- H_2O : *para*- $\text{H}_2\text{O} = 3 : 1$.

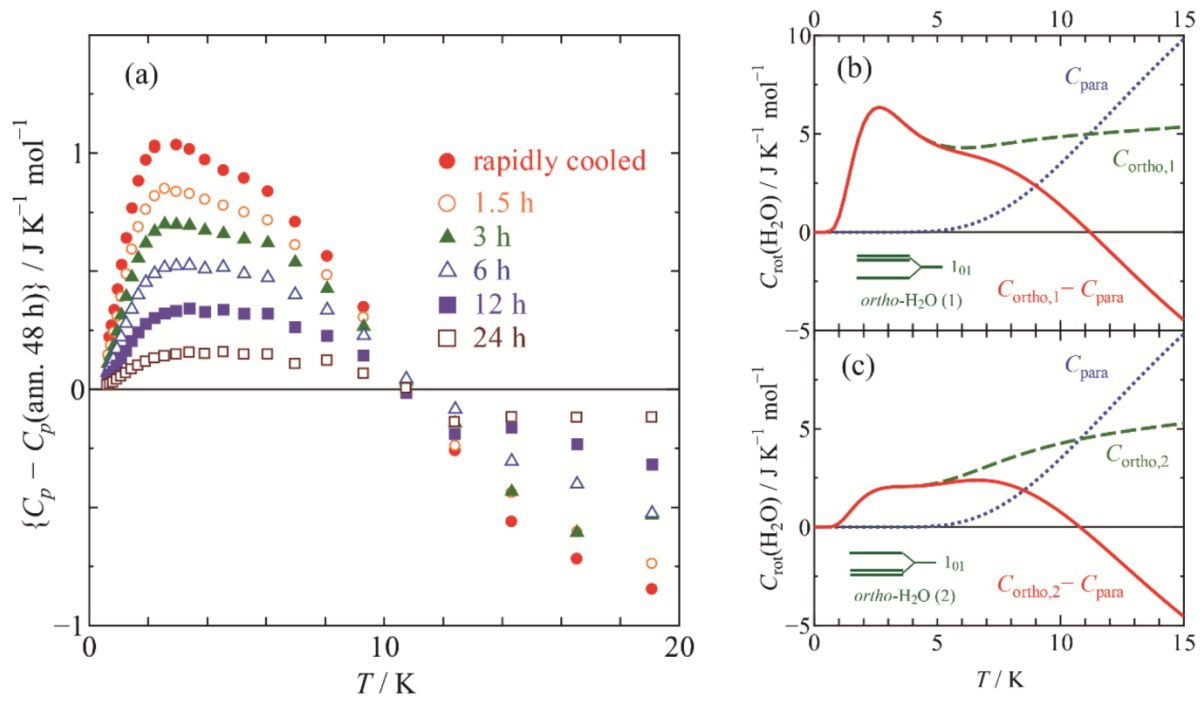


Fig. 2. (a) The excess heat capacities obtained by subtracting the C_p after annealed at 2.5 K for 48 h, which have a positive peak at ~ 2 K and ~ 7 K, zero-cross at ~ 10 K, and negative values above 10 K. The data of the samples annealed at 2.5 K for 1.5, 3, 6, 12, and 24 h are also given, showing that the not only the size of the excess C_p but also the shape of the C_p curve changes with increasing the annealing time. (b), (c) C_{para} (dotted blue curves), C_{ortho} (dashed green curves), and $C_{\text{para}} - C_{\text{ortho}}$ (solid red curves) of H_2O calculated from the rotational energy scheme with different degeneracy in the split ground *ortho*- state as shown in the inset.