

NO 分子を内包した開口フラーレンの低温熱容量

水素貯蔵や高効率なガス分離等への需要の高まりから、多孔性配位性高分子 (Porous coordination polymer PCP) へのガス吸着が盛んに研究されています。ガス吸着には、PCP 表面とガス分子間のファンデルワールス力に由来した物理吸着と、PCP の配位サイトとガス分子との化学結合形成による化学吸着があります。物理吸着の場合、PCP 表面上のガス分子は一般には周期構造をもたないため、これを単結晶 X 線構造解析で観測するのは困難です。一方で、村田らにより報告されている開口型フラーレン類縁体 (**1**) は、ガス分子を吸着可能なケージを有しており、開口部へストッパーを導入することでガス分子内包フラーレンを安定に単離することができます (*Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 12804–12808 (2018))。また、単結晶 X 線構造解析によって内包分子の構造を観測することも可能なため、物理吸着したガス分子の良いモデル物質と捉えることができます。今回、我々は Fig. 1(a) に示す **1** および一酸化窒素 NO を内包した NO@**1** について磁場下での低温熱容量測定を行いました。これまでの熱学レポートにおいて、非磁性の Li⁺ イオンや水分子がフラーレン内で回転準位を形成することを報告していますが、今回の NO@**1** では、NO の不対電子による磁性と分子運動の両者が共存していると期待されます。

Fig. 1(b) に NO@**1** の低温熱容量を示していますが、10 K 以下で印加磁場に大きく依存するブロードな熱容量ピークを観測しました。ゼロ磁場における C_p から磁場下のデータを差し引いた磁気熱容量 C_{mag} は、 $S = 1/2$ のスピンを仮定したショットキーモデルでうまく再現され、 g 値および NO 内包率 n_{NO} はそれぞれ $g_{zz} = 0.59$, $g_{xx} = g_{yy} = 1.42$ および $n_{\text{NO}} = 0.55$ と見積られました。この g 値は自由電子スピンの値 ($g = 2.0023$) と比較して著しく小さく、異方性が大きいことから、NO 分子の軌道角運動量 L の寄与を含んでいることが示唆されました。そこで、**1** に内包された NO 分子の磁性を計算から検証しようと、無料で利用可能な量子化学計算ソフト ORCA を用い、はじめに孤立 NO 分子について Complete active space self-consistent field method (CASSCF 法) を用いた Ab-initio 計算を行いました。孤立 NO 分子は、二重縮重した反結合性の $2\pi_x$, $2\pi_y$ 軌道に不対電子が存在しているので (Fig. 2(a))、これらの軌道に電子を一つだけ入れた場合の配置間相互作用を CASSCF(1,2) により計算したところ、 L と S が打ち消し合って非常に小さな g 値を示すという結果が得られました (Table 1)。したがって、NO 分子の基底準位はほとんど磁性を示さないことになり、実験的に得られた g 値が小さくなる原因は NO 分子そのものにあったことがわかりました。なお、今回の計算は第一励起準位が 112 cm^{-1} に存在することも示唆しており、NO 分子は L と S が逆方向に結合した基底状態 $2\Pi_{1/2}$ と、同方向に結合した第一励起状態 $2\Pi_{3/2}$ (123 cm^{-1}) を有する先行研究の結果とも良く一致しています (*Radicals for Life*, pp. 3–16 (2007))。このように考えると、NO@**1** の実験結果は、小さいながらも g 値が観測されたことを面白がるべきと言えます。これは NO 分子を内包する開口フラーレン **1** の影響と考えるのがもっともらしく、その検証のために NO@**1** の磁性についても計算で調べました。NO 分子の反結合性 π 軌道とフラーレンケージとの混成によって 5 つの軌道が生じていたため (Fig. 2(a))、CASSCF(1,5) 計算を行ったところ、**1** との軌道混成により NO の $2\pi_x$ および $2\pi_y$ が分裂し、 L の一部が消失することで差分の S が現れて、孤立 NO 分子と比較して大きな磁気モーメント (大きな g 値) を示すことが示唆されました (Table 1)。なお、 g テンソルの主値は、 C_{mag} のフィッティングより得られた g 値とおおむね一致しました。 L の消失による磁性の変化は遷移金属錯体において良く知られた現象ですが、今回の研究では、NO 分子と **1** の弱い相互作用によっても L の消失が起こるということを実験および理論計算の両側面から明らかにすることが

できました. 最後に, NO 分子のケージ内の運動に関して, 低温熱容量から何か言えないか考えてみました. ゼロ磁場における **1** と NO@**1** の C_p を比較すると, NO@**1** において 1 K 付近に小さな熱容量の盛り上がりがあることがわかり, 2 つの熱容量の差分 ΔC_p をとると, 1.8 K 付近にピークをもつ過剰熱容量であることがわかりました (Fig. 1). ΔC_p の立ち上がりを n モルの 2 準位系シュottキー型モデルでフィッティングしたところ, 励起エネルギー $\Delta\varepsilon = 3.2 \text{ cm}^{-1}$, $n = 0.030$ を得ました. この値は C_{mag} から求めた内包率 n_{NO} よりも著しく小さく, 2 K 以上の ΔC_p との一致も良くありません. まだまだモデルに問題がありそうですが, 低エネルギーの振動が熱容量異常として現れていると考えられます. 本研究は京都大学との共同研究です.

(堀井洋司, 鈴木 晴, 宮崎裕司)

発表

鈴木 晴, 堀井洋司, 宮崎裕司, 中野元裕, 長谷川翔大, 橋川祥史, 村田靖次郎, 第 55 回熱測定討論会 (東大阪), P73 (2019).

Table 1. Principal values of g -tensor.

	NO(calc)	NO@ 1 (exp)	NO@ 1 (calc)
g_{xx}	0.0669	1.42	1.515
g_{yy}	0.0669	1.42	1.515
g_{zz}	0.00344	0.59	0.723

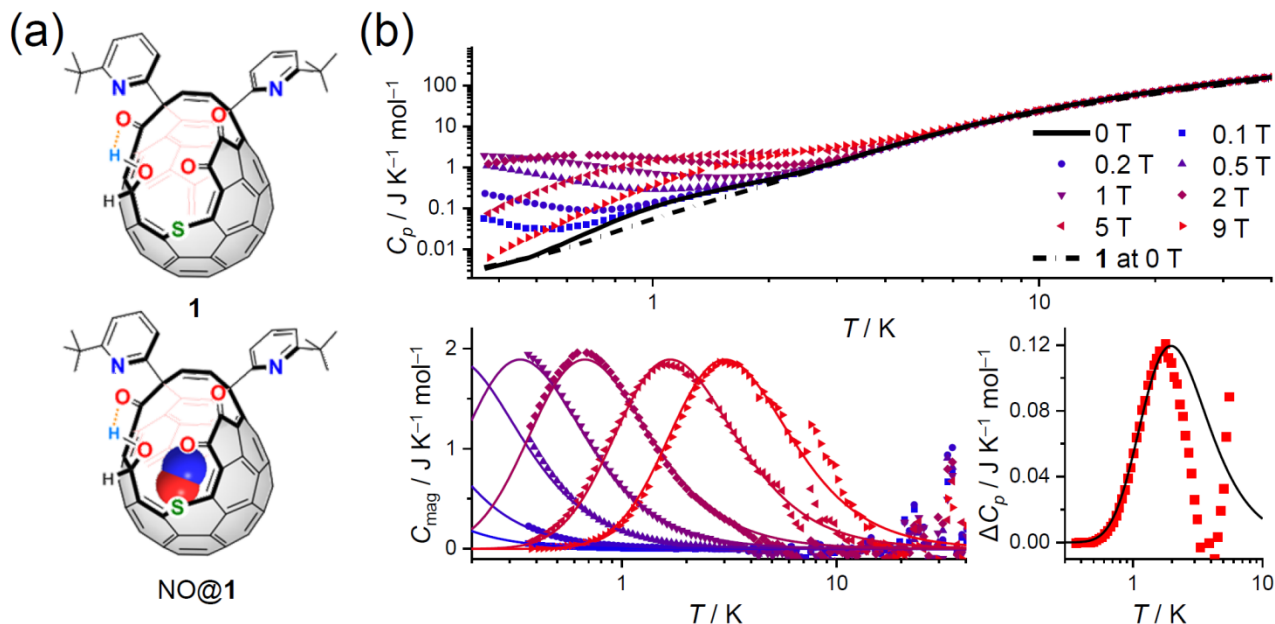


Fig. 1. (a) Molecular structures and (b) heat capacities of **1** and NO@**1**.

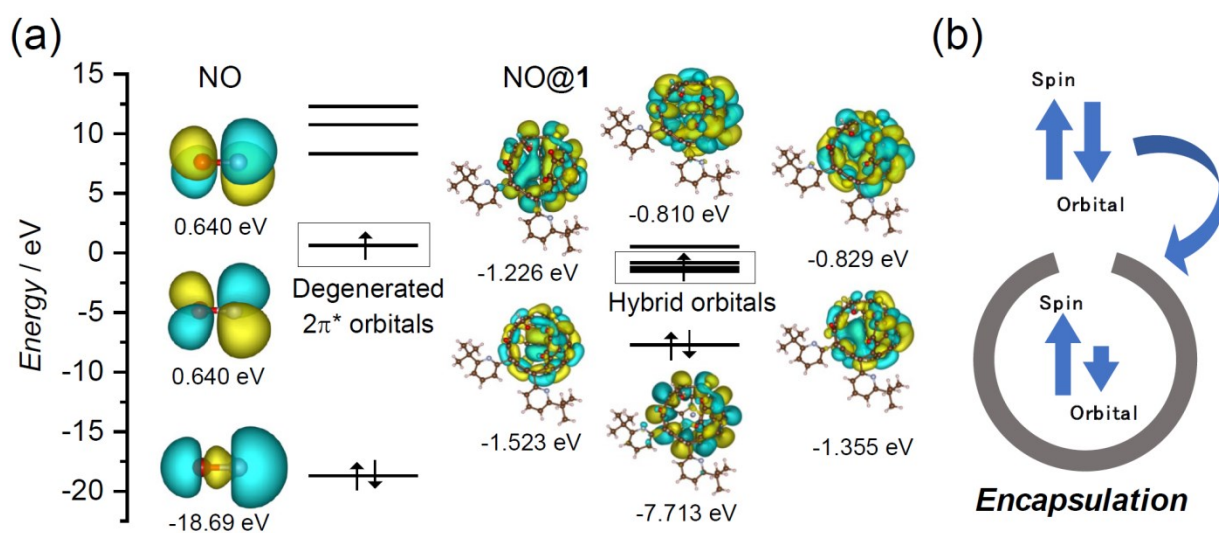


Fig. 2. (a) Active orbitals and their energy levels of NO and NO@1. (b) Quenching of the orbital angular momentum by the encapsulation.