

プレスリリース:

ナノケージに捕獲したイオンの回転と振動を精密計測 ～C₆₀ フラーレンに閉じ込めた リチウムイオンの運動状態を解明！～

サッカーボール型の炭素分子フラーレン(C₆₀)の内部空間に 1 個のリチウムイオンが閉じ込められた「エンドフラーレン」の熱力学的性質については、すでに熱学レポートNo. 37(2017)およびNo. 38(2018)の研究紹介記事で解説していますが、今回、テラヘルツ波から赤外線までの広帯域にわたる吸収分光と理論計算により、リチウムイオンの詳細な運動状態を明らかにし、その研究成果を「Physical Reviews B」誌上で報告しました。この論文について、2025 年 8 月 22 日に大阪大学 HP でプレスリリースされたのでご紹介します。

本論文は、名古屋市立大学の青柳忍教授、モスクワ物理工科大学のボリス・ゴルシュノブ教授、熱・エントロピー科学研究センターで学位を取得後、特任研究員としても活躍いただいた現・近畿大学の鈴木晴准教授、熱・エントロピー科学研究センターの中野元裕教授らによる共同研究で、「Physical Review B」で 8 月 20 日(水)に公開されました。

C₆₀ ケージ内の 1 個のリチウムイオンの運動状態を詳しく調べるため、リチウムの同位体(⁶Li および ⁷Li)を用いて、質量の異なるリチウムイオンを内包した 2 種類の Li⁺@C₆₀ を準備しました。それぞれヘキサフルオロリン酸イオン PF₆⁻と組み合わせることで、同じ結晶構造をもつ 2 種類の試料を得ました。Li⁺@C₆₀ は、特定の波長の電磁波(吸収線)を選択的に吸収することで、リチウムイオンの特定の運動を励起します(図 1)。2 種類の試料についてテラヘルツ波から赤外線までの広帯域な吸収スペクトルを測

定し、比較した結果、いくつかの吸収線でリチウムイオンの質量の違いによる明瞭な波長変化を観測しました。また吸収スペクトルの温度変化を測定した結果、リチウムイオンの運動状態の温度変化に伴う吸収線の波長変化や、透過係数の増減などを観測しました(図 2)。

測定された吸収スペクトルの同位体効果と温度変化を、X 線結晶構造解析や理論計算の結果と比較して解析した結果、観測された多数の吸収線がそれぞれどのような原子の運動に起因するものなのか、ほぼ全て解明できました。そして、C₆₀ 内の 1 個のリチウムイオンの運動として、以下のことが実験的に立証されました。100 K 以上の高

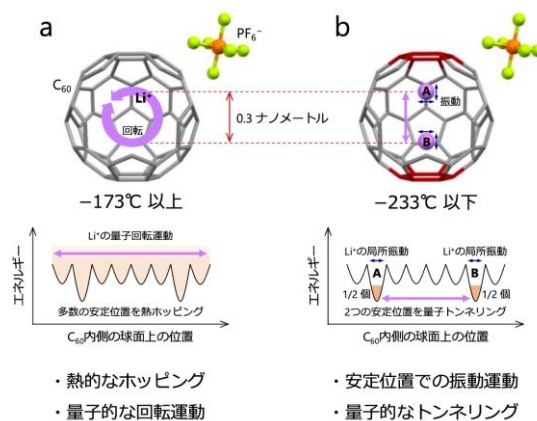


図 1. C₆₀ ケージに閉じ込めた 1 個のリチウムイオンの運動の温度変化. a: 100 K 以上の高温での挙動, b: 40 K 以下の低温での挙動.

温で、リチウムイオンは炭素ケージの内壁に沿って回転するように、直径 0.3 ナノメートルの球面上を、熱的なホッピング運動または量子的に非局在化した回転運動をしています(図 1a). 100 K より低温では、この運動は温度低下とともに徐々に抑制され、リチウムイオンは結晶中で安定化した 2 つの 6 員環の中心近傍の安定位置に等確率で局在化していきます. 40 K 以下の低温で、2 つの 6 員環の中心近傍に局在化したリチウムイオンは、6 員環平面に平行な方向および垂直な方向に異なる振動数で振動運動しており、さらに 0.3 ナノメートル離れた 2 つの安定位置間を量子的なトンネリング運動により移動することで同時占有しています(図 1b).

今回の実験で観測された C_{60} に閉じ込めたリチウムイオンの運動形態は、温度だけでなく、炭素ケージの形状や陰イオンの配置などによっても変化することから、今後イオンの運動を制御することで、分子サイズのスイッチや素子などに応用できる可能性があります. また、このイオンの運動は、他にない固有の波長の電磁波吸収により起こるため、この電磁波吸収を利用することで、高分解能なイメージングやセンサー、暗号技術などに応用できる可能性があります.

(中野元裕)

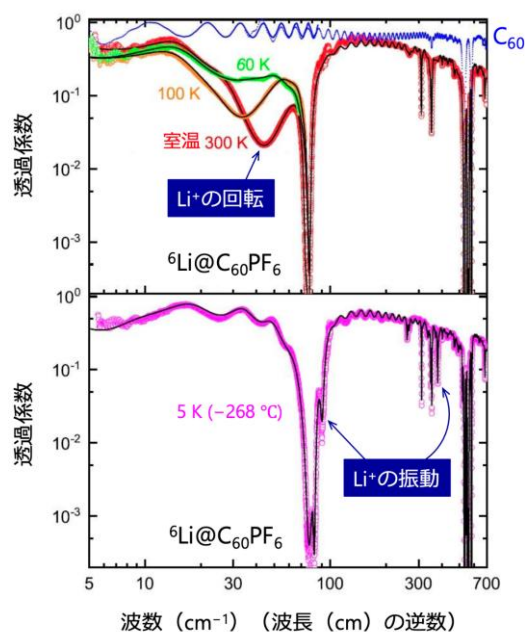


図 2. ${}^6\text{Li}@C_{60}\text{PF}_6$ 結晶のテラヘルツ赤外吸収スペクトルの温度変化. 上: 300~60 K (青線は C_{60}), 下: 5 K.

プレスリリースサイト: https://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2025/20250822_1

論文: S. S. Zhukov *et al.*, *Phys. Rev. B* **112**, 075421 (2025)

DOI: 10.1103/49zf-yp13