

## 解 説

低温結晶中における  
分子の量子的回転と配向秩序化

鈴木 晴

近畿大学 理工学部

(受取日: 2021年1月9日, 受理日: 2021年1月21日)

Quantum Rotation and Orientational Ordering  
of Molecules in Crystals

Hal Suzuki

Department of Chemistry, Kindai University

(Received Jan. 9, 2021; Accepted Jan. 21, 2021)

According to the third law of thermodynamics, the entropy of crystals tends to zero as  $T \rightarrow 0$ . In many molecular crystals, the configurational entropy  $S_c$  is zero and the remaining vibrational entropy  $S_v$  decreases with decreasing temperature, which vanishes as  $T \rightarrow 0$ . However, in some crystals, molecules can move around even in the crystalline states, where  $S_c$  remains non-zero. In this study, we focused on two types of such compounds, one with partially deuterated methyl groups and endohedral fullerenes, and have investigated how the  $S_c$  in those crystals approach to zero as  $T \rightarrow 0$ . In the first system, the locations of H and D atoms in a partially deuterated methyl group are exchangeable even in the crystalline phase, which remains  $S_c = R \ln 3$ . The  $S_c$  is released at around 10 K where Schottky type anomalies are observed in heat capacity. This is caused by the splitting of the triply degenerated ground states due to the symmetry breaking by the partial deuteration. In the second system, a  $\text{Li}^+$  ion circulates quantum mechanically in a  $\text{C}_{60}$  fullerene at 300 K, which localizes into two pockets below 100 K, and into one pocket below 24 K due to the Coulombic interactions with the neighboring ions. A  $\text{H}_2\text{O}$  encapsulated in a  $\text{C}_{60}$ , on the other hand, rotates quantum mechanically even at 1 K.

Keywords: quantum rotation, orientational ordering, heat capacity, configurational entropy, partially deuterated methyl groups, endohedral fullerenes

## 1. はじめに

物質のエントロピー  $S$  は温度降下に伴って減少し、完全結晶では絶対零度で  $S=0$  になる (熱力学第三法則)。多くの低分子化合物では、結晶化の段階で分子の配置 (配向) エントロピー  $S_c$  を失い、残された振動エントロピー  $S_v$  が温度低下とともに減少して  $S=0$  に向かう。しかし、分子種によっては結晶中であっても分子の部分的な配置や配向が確定しないケースがあり、このような結晶を冷却すると、残された配置 (配向) エントロピーは、物質固有のプロセスで  $S_c=0$  に向かう。例えば、ある特定の温度で協同的に分子の位置や配向が 1 箇所に落ち着くことがあり、これは秩序-無秩序型相転移と呼ばれる。<sup>1)</sup> また、結晶によっては、分子配向や原子位置が確定しないまま凍結してしまう場合もあり、これはガラス性結晶と呼ばれる (このとき、絶対零度においても  $S_c=0$  にはならない)。<sup>2)</sup> 分子結晶の多くは上記 2 つのどちらかをとるが、稀に分子位置や配向

が絶対零度においても確定しないケースがある。これは、分子の配置や配向が量子力学的に乱れた (非局在化した) 状態であり、物質中の電子のふるまいに似ている。分子は電子と比べると質量が桁違いに大きいので、このような量子力学的な挙動が観測されるのは大変珍しく、運動する分子 (原子) の質量が小さく、運動空間が広く対称性が高いという複数の条件を満たすような化合物においてのみ観測される。量子力学的な特性ゆえに、運動体の質量やポテンシャルの大きさ、対称性が僅かに変化すると運動挙動が劇的に変わり、配置エントロピー  $S_c$  が  $S_c=0$  に向かうプロセスも付随して変化する。精密熱容量測定は、このようなエントロピーの温度変化を追究するのに適している。

本稿では、著者がこれまで研究を進めてきた 2 つの分子結晶系について  $S_c=0$  に向かうプロセスの詳細を紹介し、量子力学的な非局在化と古典力学的な秩序-無秩序型転移の競合について解説する。

## 2. 部分重水素化メチル基の配向秩序化

結晶中の量子力学的な分子（原子）運動としてよく知られているのは、水素（H）原子のトンネル現象である。H 原子は質量が小さいため、波動関数がポテンシャル障壁を通り抜けて非局在化できる場合がある。例えば、5-bromo-9-hydroxyphenalenone という化合物では、分子内で水素結合を形成することができ、H 原子が等価な 2 箇所を量子力学的に行き来できる。<sup>3)</sup> この H 原子を重水素（D）原子に置き換えると、質量が 2 倍になることでゼロ点エネルギーが低くなり、波動関数の局在化が進行して 30 K 付近で秩序—無秩序型転移を起こす。これは、重水素化によって量子力学的な非局在状態から古典力学的な秩序—無秩序型転移へと移行する典型的な例である。

メチル基の回転トンネルは、水素原子が関連する量子力学的な非局在現象の別の一例である。<sup>4)</sup> メチル基は 3 回対称性をもつ回転体と考えることができ、回転ポテンシャルも 3 回対称性をもつ。ポテンシャル障壁が十分に高い場合は、3 個の H 原子の基底波動関数はポテンシャルの底に局在化するため、3 つの回転基底準位は縮重する。ポテンシャルが小さく（薄く）、波動関数の染み出しが顕著な場合は、3 つの波動関数が重なり合い、エネルギー準位が *A* と *E* に分裂する。これをトンネル分裂と呼び、そのエネルギー差が大きいほど波動関数の重なりが大きいと評価できる。このような物質の温度を絶対零度近くにまで下げると、すべてのメチル基がよりエネルギーの低い *A* 状態に移ることで *S* = 0 となる。ただし、実際には *A* ↔ *E* の励起は核スピン反転を伴い、その熱的な反転には時間がかかるため、短時間で測定された熱容量には *A* ↔ *E* の励起は反映されない。<sup>5)</sup> このような量子回転が顕著なメチル基の H 原子を D 原子に置き換えると、メチル基配向に関する秩序—無秩序転移の誘発が期待された。

4-methylpyridine はピリジン環にメチル基がついた単純な分子であるが、結晶中ではメチル基が向かい合ってギアのように噛み合う構造をとる。<sup>6)</sup> メチル基の回転は対向するメチル基によって阻害されるが、両方が同期して回転できれば、二量化メチル基の回転を阻害できる障壁は極端に小さくなる。中性子非弾性散乱 (INS) 実験で求められた 4-methylpyridine のトンネル分裂は 519 μeV であり、この値はメチル基のトンネル分裂としては最大であった。<sup>7)</sup> このような 4-methylpyridine のメチル基の H 原子を 1 個ずつ D 原子に置き換えた化合物について低温熱容量測定を行ったところ Fig.1 のような結果になった。●印で示したデータはメチル基の水素が全て H 原子の化合物の結果であり、■印のデータが全て D 原子の化合物である。重水素化によって 8 K 付近に相転移が出現したことがわかり、この転移エントロピーを見積もると 3.0 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> となった。この値は、二量化メチル基が 2 配向から 1 配向に秩序化するエントロピー (1/2)Rln2 ≈ 2.88 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> とよく一致している。つまり、5-bromo-9-hydroxyphenalenone と同様に、メチル基の回転においても重水素化誘起相転移が観測されたことになる。一方、メチル基の H 原子を 1 個または 2 個を D 原子に置き換えた場合 (Fig.1 の▲および◆印)、相転移ピークに加えてこぶ状のブロードな熱容量異常が出現した。過剰エントロピーを見積もると、それぞれ 7.9, 10.1 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> となり、-CD<sub>3</sub> 化合物よりも大きい値となった。この原因は、部分重水素化物ではメチル基の 3 回対称性が崩れており、余分の配向エントロピーが生じたためと考えられたが、理論的に予想された値 (1/2)Rln18 ≈ 12.02 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> よりも小さな値となった。つまり、*S* = 0 に向かう途中で秩序化が部分的に凍結した可能性が示唆された。

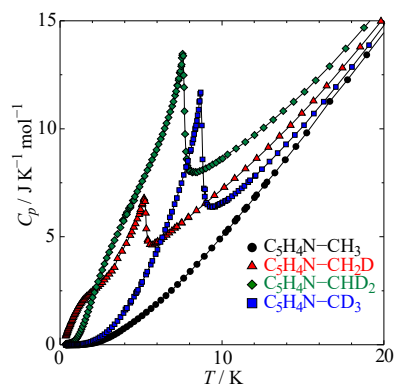


Fig.1 Molar heat capacities of 4-methylpyridine and its methyl deuterated derivatives.

以上の結果は、部分的な重水素化メチル基 (-CH<sub>2</sub>D, -CHD<sub>2</sub>) では、配向秩序化に伴うエントロピー放出がブロードな過剰熱容量として観測されることを示していた。つまり、回転対称性の低下に伴って出現する秩序化挙動は、-CD<sub>3</sub> で観測されたような質量増加に伴って出現する相転移と特徴が異なることが示唆された。続いて行った 2,6-dichlorotoluene の測定結果には、この違いがさらに顕著に現れた。

2,6-dichlorotoluene は、ベンゼン環にメチル基が 1 個結合しており、その両脇に Cl 原子が 2 個配置されている。メチル基の両脇にかさ高い Cl 原子を配置することで、隣接する分子がメチル基に近づくのを阻み、メチル基が回転しやすい環境を生み出すことが目的であったが、中性子非弾性散乱実験によれば、トンネル分裂は 1.56 μeV と 4-methylpyridine の 500 分の 1 程度であった。<sup>8)</sup> 2,6-dichlorotoluene とそのメチル基重水素化物の熱容量測定結果を Fig.2(a) に示す。この化合物では、-CD<sub>3</sub> 化合物には秩序—無秩序相転移は観測されなかった。これは、トンネル分裂が小さいことから予想できた結果であった。しかし、-CH<sub>2</sub>D および -CHD<sub>2</sub> 化合物ではブロードな過剰熱容量が観測され、そのエントロピーは Rln3 ≈ 9.13 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> に近い値になった。つまり、対称性の低下に伴う配向エントロピー *S<sub>c</sub>* が単独で観測されたことになる。この過剰熱容量は、3 準位 Schottky モデルで上手く解析でき、エネルギー差は -CH<sub>2</sub>D で 267 μeV, 2950 μeV, -CHD<sub>2</sub> で 2400 μeV, 2700 μeV と見積もられた (Fig.2(b))。このエネルギー準位間隔は、-CH<sub>3</sub> 化合物のトンネル分裂幅 (1.56 μeV) よりも桁違いに大きく、別の起源を考える必要があった。エントロピーの議論より、メチル基の回転対称性の低下が原因であることは明白であったが、問題は「同位体置換が、なぜこのような劇的な変化をもたらすのか」という点に受け継がれた。当初は、この答えはメチル基の回転運動を見ればわかり、その直接的な

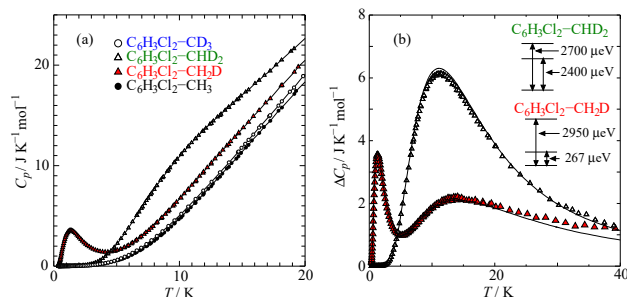
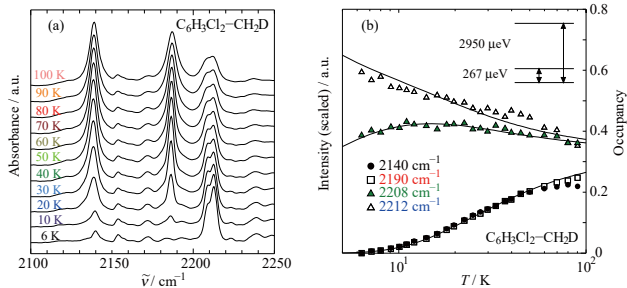


Fig.2 (a) Molar heat capacities of 2,6-dichlorotoluene and its methyl deuterated derivatives. (b) The excess heat capacities of -CH<sub>2</sub>D and -CHD<sub>2</sub> compounds. The curves are Schottky-type heat capacities calculated using the energy schemes given in the figure.

観測には低波数帯のテラヘルツ (TH) – 遠赤外 (FIR) 分光法が適していると考えられたが、重要なヒントは意外にも分子内振動の知見を与える中赤外 (MIR) 分光法によって得られた。

**Fig.3(a)**に2,6-dichlorotoluene の-CH<sub>2</sub>D 化合物の MIR 吸収スペクトルを示す。波数範囲は 2100–2250 cm<sup>-1</sup> であり、温度範囲は 6–100 K である。観測されているのは、いずれも -CH<sub>2</sub>D の C-D 伸縮振動である。ここで興味深いのは、C-D 伸縮モードが複数のピークに分かれて観測されており、各ピークの吸収強度が温度とともに様々に変化している点であった。例えば、2140 cm<sup>-1</sup> 付近のピークは温度低下とともに吸収強度が小さくなるが、2212 cm<sup>-1</sup> のピークはその逆である。各ピーク強度を温度に対してプロットしたところ **Fig.3(b)** のような結果になり (温度変化の傾向を示すために縦軸は任意のファクターをかけてスケールしている)、C-D 伸縮振動には 3 種類の異なるモードが存在していることが明らかになった。低温熱容量が 3 準位 Schottky モデルで解析できたことは、3 準位の占有率が Boltzmann 分布に従って温度変化することを意味しており、これが MIR ピーク強度の温度変化に直接対応すると考えられたことから、MIR ピーク強度と 3 準位の占有率を重ねたところ見事に一致する結果となった (**Fig.3(b)**)。ここで強調しておきたいのは、**Fig.3(b)** の曲線は熱容量の解析結果から得られた 3 準位の占有率そのものであり、フィッティング解析の結果ではないという点である。では、なぜ 10 K 付近の低温で観測された熱容量異常と 2000 cm<sup>-1</sup> 付近の振動モードが直接関連するのか、という問題が次に解決すべき課題となった。ここでヒントになったのが **Fig.3(a)** で示したように、温度依存性が異なる振動ピークの波数 (振動数) が異なっていた点である。これを C-D 伸縮モード以外のモードについても調べると、同様のピーク分裂が観測され、D 原子が 3 方位のどこに来るかによって、各分子内振動モードの振動数が少しずつ異なることが明らかになった。



**Fig.3** (a) Temperature dependence of infrared absorption spectrum of C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>D. The peaks are assigned to the C-D stretching modes. (b) Temperature dependences of the absorption intensities at 2140, 2190, 2208 and 2212 cm<sup>-1</sup>. The curves are the occupancies of the three energy levels obtained from the heat capacity analysis.

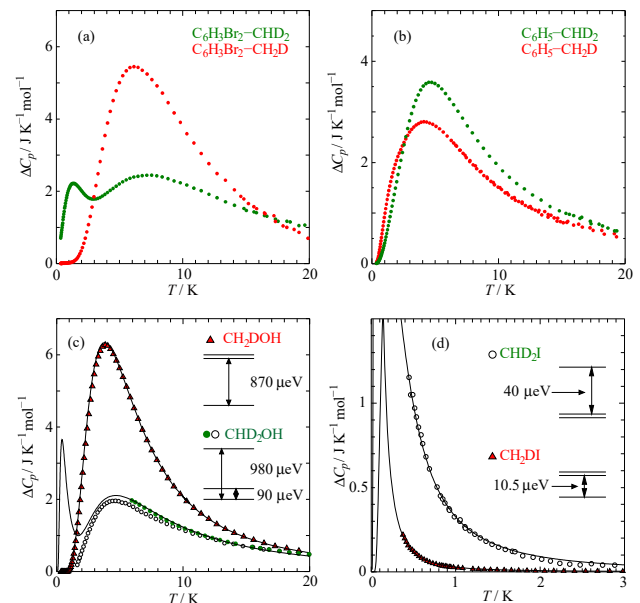
このような違いが結晶場の影響によるのか、それとも単分子内の議論で説明できるのかを調べるために、量子化学計算によって単分子の基準振動解析を行ったところ、メチル基の H 原子と D 原子を入れ替えると基準振動が少しずつ変化することが明らかになった。これは、H 原子と D 原子で質量が異なるため、部分重水素化メチル基をもつ化合物では D 原子の配置によって分子の重心位置が少しずつ変わり、基準振動座標と対応する振動数が変化したためである。D 原子の配置に依存して各モードの振動数が変われば各モードのゼロ点エネルギーも変わり、ゼロ点エネルギーの総和である分子全体の絶対零度における振動エネルギー

も D 原子の配置によって変化する。実際に、これを単分子について計算した結果が **Table 1** である。分子図において横棒線で示しているのがクロロベンゼンの面であり、この解析では、メチル基の配向として 2 種類 (1 個の水素が面内に来る場合 (**Table 1** の上段) とすべての水素が面外にある場合 (下段)) 仮定して計算を行った。結果を見ると、すべての水素が面外にある場合に、熱容量測定で得られた 3 準位スキームに近い計算結果が得られたことがわかる。

同様の現象を別の化合物について検証した結果を **Fig.4** にまとめて示す。**Fig.4(a)**は 2,6-dibromotoluene の過剰熱容量である。2,6-dichlorotoluene の Cl 原子が Br 原子に置き換わった化合物であり、過剰熱容量の形も 2,6-dichlorotoluene に似ているが、重要な相違点として -CH<sub>2</sub>D と -CHD<sub>2</sub> の対応関係が逆になっている。これは、上記の考察と照合すると、**Table 1** におけるメチル基配向が 2,6-dichlorotoluene と異なり、1 個の水素が面上に来る配向である (**Table 1** の上段) 可能性を示唆する。また、過剰エントロピーは Rln3 に近い値となったが、過剰熱容量は単純な 3 準位系の Schottky モデルでは再現されなかったことから、結晶格子の中で非等価なメチル基が 2 種類以上存在することが示唆された。

**Table 1** Differences in zero-point energies among three isotopic conformations at two orientations of methyl groups for partially methyl deuterated 2,6-dichlorotoluenes obtained by quantum mechanical computations.

	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> D			C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> -CHD <sub>2</sub>		
methyl orientation						
zero-point energy / μeV	0	2485	2485	2197	0	0
methyl orientation						
zero-point energy / μeV	3857	0	0	0	3538	3538



**Fig.4** Excess heat capacities of methyl partially deuterated compounds of (a) 2,6-dibromotoluene, (b) toluene, (c) methanol, and (d) methyl iodide. The open symbols of CHD<sub>2</sub>OH in (c) are the data obtained by relaxation calorimetry and those of filled symbols are by adiabatic calorimetry. The curves in (c) and (d) are the Schottky-type heat capacities calculated using the energy schemes given in the figures.



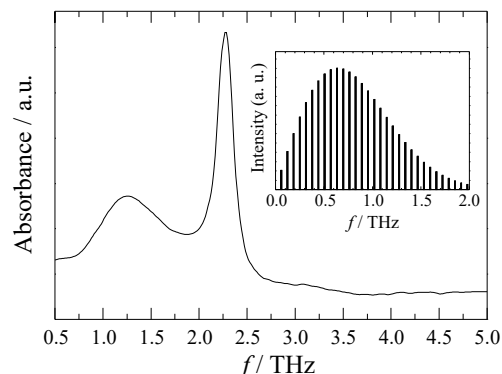
**Fig.4(b)**は toluene の過剰熱容量であり、この場合は $-\text{CH}_2\text{D}$ と $-\text{CHD}_2$ の差が明瞭でない。過剰エントロピーも  $R\ln 3$  に及ばず配向秩序化の途中で何らかのプロセスで凍結現象が起こった可能性が考えられる。toluene のメチル基のトンネル分裂は  $28.5 \mu\text{eV}$  および  $26.0 \mu\text{eV}$  と報告されており、4-methylpyridine より小さいが、2,6-dichlorotoluene より16倍程度大きい。<sup>8)</sup> メチル基が回転しやすい化合物ほど部分重水素化メチル基の秩序化が不十分になるのは興味深い結果であるが、この理由はまだ解明されていない。**Fig.4(c)**は methanol ( $\alpha$  相) の過剰熱容量である。 $-\text{CH}_2\text{D}$  化合物のエントロピーは  $R\ln 3$  に近い値になり、過剰熱容量も縮重度比 1:2 の Schottky モデルで上手く説明された。<sup>9)</sup> 一方、 $-\text{CHD}_2$  化合物は低温で時定数の長い緩和挙動が観測された。3 準位の中で、わずかに分裂した下の 2 準位間の熱励起に時間がかかる状況であったと考えられる。methanol は 160 K 付近に 1 次転移があり、高温の  $\beta$  相は過冷却する。<sup>10)</sup> 過冷却  $\beta$  相が一部混在した試料の測定も行ったところ、過剰熱容量のピークは 1 K 程度低温側にシフトしてエントロピーも僅かに小さくなった。これは、分子内の重心移動だけでなく分子間相互作用も秩序化挙動に少し関与していることを示唆する。**Fig.4(d)**は、methyl iodide の過剰熱容量である。低温限界が 0.35 K の測定では、熱容量ピークの高温側の裾だけが観測され、エネルギー分裂幅が非常に小さいことが明らかになった。<sup>9)</sup> これは、メチル基が結合しているフレームが球対称な I 原子であることが原因であり、D 原子の位置がどこであっても、methyl iodide 分子の重心には変化がないためと考えられる。言い換えれば、ここで観測された小さな分裂こそが結晶場の影響といえる。

### 3. フラーレン $\text{C}_{60}$ に内包された分子の配向秩序化

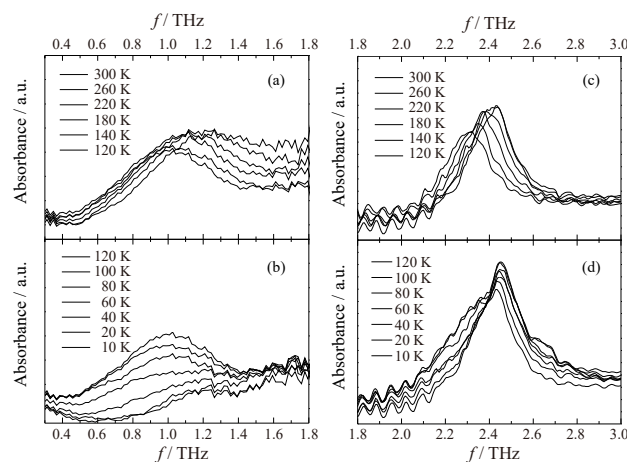
ここからは、2 番目の分子結晶系である原子 (分子) 内包フラーレンの研究結果について紹介する。結晶中で量子力学的な非局在状態を実現するには、原子や分子が動き回れる空間を確保する必要がある。また、空間の対称性が高くなれば、波動関数の特性が反映されやすい。フラーレン  $\text{C}_{60}$  は対称性の高い分子ケージとしては理想的である。フラーレン  $\text{C}_{60}$  の大量合成法<sup>11)</sup> が発見されて以降、内部空間に金属原子や単原子分子などを封入する試みが数多く行われてきた。<sup>12)</sup> 近年になって、mg オーダーの試料量が合成できるようになり、これまで限定的であった物性測定手法が多彩になった。多量の試料が必要な熱量測定分野でも、測定が行えるようになってきたことは貴重な機会といえる。以下では、 $\text{Li}^+$  イオン内包フラーレンと  $\text{H}_2\text{O}$  分子内包フラーレンの 2 つについて、取り込まれたイオンや分子が極低温でどのように  $S_0 = 0$  を目指すかを解説する。

$\text{Li}^+$  イオン内包フラーレンは、 $\text{C}_{60}$  ケージが電気的に中性であり、ケージの外側にカウンターイオンを配置することで結晶として単離することができる珍しい化合物である。<sup>13)</sup> カウンターイオンに  $\text{PF}_6^-$  を採用した  $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$  結晶では、 $\text{Li}^+@C_{60}$  と  $\text{PF}_6^-$  が岩塩型の結晶構造をとる。高精度な X 線回折実験より、 $\text{Li}^+$  イオンは、155 K でも  $\text{C}_{60}$  内部で非局在化しており、 $\text{C}_{60}$  の中心点から半径  $\sim 1.5 \text{ \AA}$  だけ外れた球殻面に広がっていることが示唆され、これが量子力学的な非局在によるものか、複数のポテンシャル極小位置を移動して回った結果なのか注目された。<sup>14)</sup> X 線回折実験で、温度を 100 K 以下まで下げると、 $\text{Li}^+$  イオンが次第に  $\text{C}_{60}$  内部の 2 箇所に局在化して、さらに 20 K 以下まで冷却すると 2 箇所のうち 1 箇所にその存在比が偏ることがわかり、高温で観測された非局在状態では  $\text{Li}^+$  イオンが動的に乱れた状態であることが明らかになった。<sup>15)</sup> 100 K 以下の 2 箇所への局在化は、 $\text{C}_{60}$  および  $\text{PF}_6^-$  イオンとの静電

相互作用に起因すると解釈され、1 箇所への局在化は、 $\text{Li}^+$  イオンと  $\text{PF}_6^-$  イオンとがつくる電気双極子モーメントが反強誘電的に秩序化する結果と理解されたが、ダイナミクスの詳細および熱力学的な配置エントロピー  $S_0$  の知見が必要であった。



**Fig.5** THz spectrum of  $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$  at room temperature. The inset shows the rotational spectrum calculated by assuming the  $\text{Li}^+$  ion circulates freely in the  $\text{C}_{60}$  cage.



**Fig.6** Temperature variation in THz spectrum of  $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$ .

そこで、 $\text{Li}^+$  イオンのダイナミクスを調べる目的で  $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$  結晶の THz 分光測定を行ったところ、1.3 THz に幅広のピークを 2.2 THz に鋭いピークをそれぞれ見出した ( $1 \text{ THz} \approx 33 \text{ cm}^{-1}$ ) (**Fig.5**)。<sup>16)</sup> 結晶性の低い試料で同様の測定を行ったところ、2.2 THz のピークが著しくブロードになったことから、このピークが格子振動由来であり、変化が小さかった 1.3 THz のピークが  $\text{C}_{60}$  ケージに隔離された  $\text{Li}^+$  イオンの運動と同定された。スペクトルの温度変化 (10–300 K) を調べたところ、1.3 THz のブロードなピークは、温度低下とともに低周波数側にシフト (レッドシフト) して、120 K 以下からピーク強度が小さくなり、10 K 付近で消滅することが明らかになった (**Fig.6(a)**)。一方、2.2 THz のピークは温度低下とともに高周波数側にシフト (ブルーシフト) して、120 K 以下では、ピークの両脇に別のピークが出現した (**Fig.6(b)**)。新たなピークは少なくとも 2 個 (2.2 THz と 2.6 THz) あることが確認された。これらの結果は、 $\text{Li}^+$  イオンの運動様式が 120 K 付近を境に大きく変化したことを示しており、X 線回折実験で示された  $\text{Li}^+$  イオンの 2 箇所への局在化と整合が取れる結果となった。1.3 THz のピークがブロードであるのは、励起準位が複数あ

ることを示しており、温度低下とともにレッドシフトするのは励起頻度の低下とともに、よりエネルギー間隔の小さな準位間の励起が主になったことを示唆した。多くの振動モードでは、ポテンシャルの非調和性が影響してエネルギー準位が低いほどエネルギー間隔が広がる傾向があるため、温度低下に伴ってピークがブルーシフトするが(2.2 THzのピークは実際にそうであった)、1.3 THzのピークはこれとは異なる特徴であった。そこで、高温ではLi<sup>+</sup>イオンがC<sub>60</sub>ケージ内の半径 ~1.5 Åの球殻面上を量子回転(量子周回)しているとするモデルを考え、気相における分子の純回転スペクトルの解析に用いられる以下のエネルギー準位式を用いてスペクトル計算をしたところ、

$$E_l = \frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2} l(l+1) \quad (l=0, 1, 2, \dots)$$

実測の THz スペクトルを比較的よく再現するスペクトル包絡線が得られた (Fig.5 挿入図)。ここで、 $h$  は Planck 定数、 $l$  は回転量子数、 $\mu$  は Li<sup>+</sup>イオンの換算質量、 $r$  は回転半径 ~1.5 Å を指す。これは、Li<sup>+</sup>イオンが量子力学的に C<sub>60</sub> 内部を周回していることを示唆した。実測結果では純回転スペクトルのような微細構造が観測されなかったが、これは Li<sup>+</sup>イオンが感じるポテンシャルが完全な球対称ではなく C<sub>60</sub> 内部の凹凸構造や PF<sub>6</sub><sup>-</sup>からの Coulomb 引力が影響するためと推察された。一方、このモデルは 120 K 以下で 1.3 THz にスペクトルが消滅した結果を説明できないことから、X 線回折実験で示唆されたような 2 箇所のポケットで局在状態が最安定になるような基底準位を回転準位群の下に想定したところ、定性的なスペクトル変化の説明が可能になった。つまり、120 K 以下では、Li<sup>+</sup>イオンの大部分が基底準位を占有するため、回転スペクトルが消滅して、代わりに基底準位からすぐ上の励起準位への回転的振動モードが 2.2 THz に観測されたと考えられた。

以上のように構造とダイナミクスの基本情報が明らかになったところで  $S_6$  が低温でどのように変化するかを調べるために [Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>](PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) 結晶の熱容量測定を行ったところ、Fig.7 に示すような結果となった。<sup>17)</sup> 365 K 付近に観測された大きな熱容量ピークは、C<sub>60</sub> および PF<sub>6</sub><sup>-</sup>イオンの配向秩序-無秩序転移である。100 K 付近には明瞭な相転移ピークは観測されず Li<sup>+</sup>イオンの 2 箇所への局在化は相転移ではなく Boltzmann 分布を満たす形で進行したことが示唆された。一方、24 K には小さな相転移ピークが観測され、

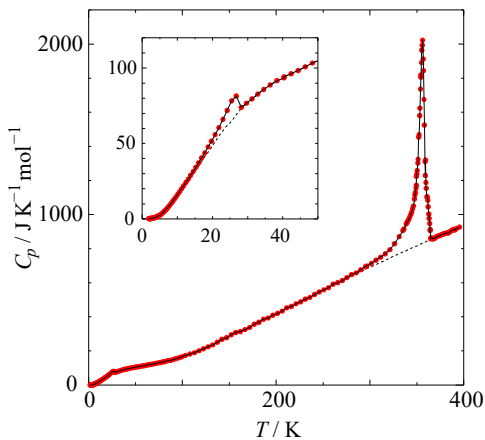


Fig.7 Molar heat capacity of [Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>](PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). The inset show the heat capacity at  $T < 50$  K, where a small transition peak is observed. The dotted curves are the normal heat capacities at phase transitions.

その転移エントロピーを見積もったところ  $4.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となり、Li<sup>+</sup>イオンが 2 箇所から 1 箇所に秩序化すると想定した場合のエントロピー  $R \ln 2 \approx 5.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  と同程度の値になった。つまり、これまでに X 線回折実験と THz 分光法で示唆されていた描像が熱力学の観点からも支持され、Li<sup>+</sup>イオンは C<sub>60</sub> 内部で量子力学的に周回運動するが、低温では周囲の PF<sub>6</sub><sup>-</sup>や Li<sup>+</sup>イオンとの相互作用の影響で古典的な秩序-無秩序型相転移を経て 1 箇所に局在化することが確認された。

続いて、C<sub>60</sub> ケージに H<sub>2</sub>O 分子が内包された H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> について、その配向秩序化について調べた。H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> は分子手術法<sup>18)</sup> によって合成された化合物であり、H<sub>2</sub>O 分子が周囲の H<sub>2</sub>O 分子と水素結合を形成することができず、低温でも結晶になることがない水として注目された。X 線回折実験では 8 K でも O 原子の位置しか定まらず、誘電緩和測定でも H<sub>2</sub>O 分子が 10 K で再配向運動をしていることが示唆された。<sup>19)</sup> また、THz-FIR 分光測定や INS 測定より気体の回転スペクトルに類似するスペクトルが得られ、ピーク強度の時間変化などから核スピンの反転とカップルした H<sub>2</sub>O 分子の量子力学的な回転運動と同定された。<sup>20)</sup> H<sub>2</sub>O の分子サイズ (直径 0.32 +) と C<sub>60</sub> の内部空間 (内径 0.37 +) を考えたときに、H<sub>2</sub>O 分子が自由に回転するというこれらの主張は大変興味深く、別の角度からの検証が必要であった。そこで、熱力学的な知見を得るために H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> の低温熱容量測定を行った。

Fig.8 には、H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> と C<sub>60</sub> の熱容量を並べて示している。<sup>21)</sup> H<sub>2</sub>O の配向秩序化による相転移などの熱容量ピークはどこにも観測されなかったが、H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> は C<sub>60</sub> よりも熱容量が著しく大きいことが明らかになった。これは、H<sub>2</sub>O 分子の運動が大きく熱励起されていることを示している。H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> の熱容量から C<sub>60</sub> の熱容量を差し引いた H<sub>2</sub>O のみの熱容量 (Fig.8(b)) は、80 K 以上で約  $40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  の一定値になっており、これは H<sub>2</sub>O 分子の並進および回転モードが十分に熱励起していることを示していた。各種分光法によって提示されてきた回転エネルギー準位から計算される回転熱容量と Einstein 温度  $\theta_E = 124 \text{ K}$  で近似した並進熱容量を加えると、実験データを比較的よく再現することができた。つまり、H<sub>2</sub>O 分子が確かに C<sub>60</sub> 内部で自由回転していたことが熱容量からも確認できたことになる。

H<sub>2</sub>O 分子が自由回転していたことが確認されると、次に注目されたのが回転運動と核スピン変換の関りである。3 回対称性をもつメチル基の回転準位が A と E に分かれ、その間の励起に核スピン変換が必要であったように、2 回対称性をもつ H<sub>2</sub>O 分子の回転準位も *ortho* と *para* 状態に分か

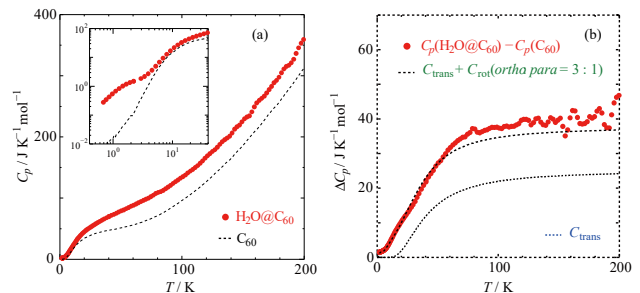
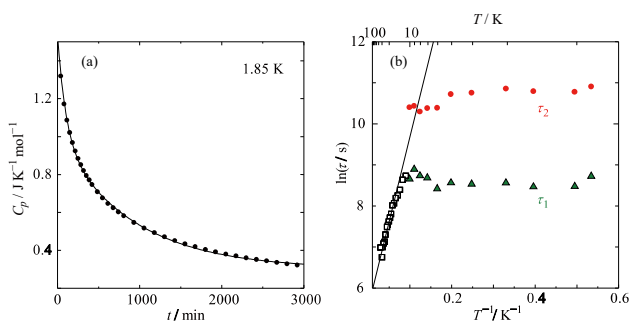


Fig.8 (a) Molar heat capacity of H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub>. The dashed curve is the heat capacity of empty C<sub>60</sub>. The inset is a double-logarithmic plot of  $C_p$  below 40 K. (b) Excess heat capacity of H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> obtained by subtracting the  $C_p$  of empty C<sub>60</sub>. The dotted blue curve is the translational heat capacity of H<sub>2</sub>O calculated using the Einstein model ( $\theta_E = 124 \text{ K}$ ). The solid green curve is the  $C_{\text{trans}} + C_{\text{rot}}$  sum calculated assuming that the *ortho-to-para* conversion is slow.

れ、その間の励起には核スピンの変換が必要となる。 $H_2$ 分子の場合は、この核スピン変換に非常に長い時間がかかるため、実測される熱容量は *ortho* と *para* 状態をあたかも別種の分子として足し合わせた結果となる。<sup>22)</sup>  $C_{60}$  に取り込まれた  $H_2O$  分子ではどのようになるか調べたところ、 $H_2O$  分子の核スピン変換は比較的速く、数時間かかる熱容量測定の間 *ortho* と *para* 状態の比率が刻々と変化することが明らかになった。*ortho* - *para* 変換の指標となるのは、1 K 付近に観測される *ortho* 体の過剰熱容量であり (Fig.8(a) 挿入図)、これは3重縮重した *ortho* 体の基底準位が僅かに分裂することが原因であった。*para* 体にはこの過剰熱容量は存在しないため、試料を 40 K から急冷して 1–10 K のある温度点に置き、熱容量の時間変化を追究したところ Fig.9(a) に示すような時間依存性が得られた (Fig.9(a) は 1.85 K における結果を示す)。これはある種の緩和曲線と捉えることができ、指数関数モデルでフィットしたところ、13 K 以上では単純な単緩和モデルで緩和時間を得ることができたが、13 K 以下では、単緩和モデルでは良い再現が得られず、2種類の緩和時間を仮定したモデルで上手く再現することに成功した (Fig.9(a) の曲線)。このようにして得られた緩和時間  $\tau$  の自然対数を温度の逆数に対してプロットした結果が Fig.9(b) である。興味深いことに、13 K 以上では Arrhenius 型の熱励起モデル (活性化エネルギー  $E_a \approx 3.2$  meV) で説明されたのに対して、13 K 以下では緩和時間が温度に依存しないことが明らかになった。これは、単分子磁石などで観測されている緩和時間の温度依存性とよく似ており、<sup>23)</sup> 13 K 以下では量子トンネリングなどの熱活性型とは異なる機構で核スピン変換が進行していることが示唆された。



**Fig.9** (a) Time dependence variation in heat capacity of  $H_2O@C_{60}$  at 1.85 K. The red curve is the result of fitting using double exponential model. (b) Temperature dependence of the time constant of nuclear spin conversion from *ortho*- to *para*- $H_2O$ . The data above 13 K are fitted to an Arrhenius equation (solid line). The data below 13 K are temperature-independent.

#### 4. おわりに

本稿では、結晶中でも分子の配置や配向が動的に乱れた2種類の系について、極低温で配置 (配向) エントロピー  $S_c$  がどのように  $S_c = 0$  に向かうかを概説した。

メチル基をもつ化合物では、4-methylpyridine のようにメチル基が非常に回転しやすい化合物に限り、重水素化によって秩序-無秩序型の相転移が誘起される。一方、メチル基を部分的に重水素化して回転対称性を崩した場合は、分子重心の僅かなズレが原因となって3重縮重していた分子のゼロ点エネルギーが分裂して、分裂準位間の熱励起という形で  $Rln3$  だけの過剰配向エントロピー  $S_c$  が放出される。この熱励起は、古典的な描像では  $-CH_2D$  の D 原子の位置 (または  $-CHD_2$  の H 原子の位置) が1箇所から3箇所に乱れることに対応するが、この励起 (メチル基配向変化)

が 10 K 程度の極低温でも滞りなく進行するのは興味深い。化合物によっては、観測される過剰エントロピーが  $Rln3$  よりも小さいことから冷却途中での秩序化の凍結が示唆されるが、その傾向はメチル基の回りやすさ (トンネル分裂幅の大きさ) とは直接関連しているようには見えない。

フラーレン  $C_{60}$  に  $Li^+$  イオンや  $H_2O$  分子が内包された系では、 $Li^+$  イオンの場合には 155 K で量子力学的に回転していた  $Li^+$  イオンが 100 K 以下で2箇所、24 K 以下では1箇所に秩序化しており、その秩序化プロセスは2箇所への秩序化は Boltzmann 分布を満たすように、1箇所への秩序化は秩序-無秩序型の相転移として進行する。前者は、もともと結晶構造の対称性を考慮したときに2箇所の等価な位置が  $C_{60}$  内部に存在していたためであり、後者の秩序化は隣接する  $Li^+$  イオンとの協同的な作用が起源と考えられる。一方、 $H_2O@C_{60}$  では、 $H_2O$  分子は極低温においても量子力学的に回転しており、核スピン変換とカップルした時定数の長い回転準位間の励起 (脱励起) が観測される。 $Li^+$  イオンでは強いクーロン相互作用が秩序-無秩序転移を引き起こしたが、双極子-双極子相互作用が主である  $H_2O$  分子では、 $C_{60}$  ケージによる強い遮蔽効果によって、極低温でも量子力学的な回転運動が維持されたと考えられる。

以上を総括すると、極低温で配置 (配向) エントロピー  $S_c$  が  $S_c = 0$  に向かう過程は、相互作用の強さとポテンシャルの対称性が大きく影響することが明らかになった。結晶中で動き回る分子間の相互作用が大きければ、協同的な秩序-無秩序型の相転移が誘起され、ポテンシャルの非対称性が顕著になればエネルギー準位の分裂という形で  $S_c = 0$  に向かう。これは、磁性体などで見られる電子スピンの低温における配列挙動と類似しているが、分子が受ける相互作用の種類は多様であるため、その変化の種類も多彩になることが示された。

#### 謝 辞

本稿の前半部分にあたる部分重水素化メチル基の配向秩序化に関する研究は、恩師である稲葉 章 名誉教授 (大阪大学) のご指導の下で進めた。ここに深く感謝申し上げる。また、本研究は以下に示す多数の共同研究者の助けを得て進めることができた。François Fillaux 教授 (フランス国立科学研究所)、村田 道雄 教授 (大阪大学)、大石 徹 教授 (九州大学)、大濱 光央 氏 (大阪大学)、大谷 知行 チームリーダー (理化学研究所)、山下 将嗣 上級研究員 (理化学研究所)、石田 美咲 氏 (東北大学)、権 根相 教授 (東北大学)、笠間 泰彦 氏 (イデア・インターナショナル)、河地 和彦 氏 (イデア・インターナショナル) 宮崎 裕司 准教授 (大阪大学)、中野 元裕 教授 (大阪大学)、橋川 祥史 助教 (京都大学)、村田 靖次郎 教授 (京都大学)。ここに感謝申し上げる。本研究の一部は、日本学術振興会の特別研究員奨励費 (課題番号 10J01817) および科研費基盤研究 (C) (課題番号 15K05404)、挑戦的研究 (萌芽) (課題番号 17K19102) の支援を受けて行われた。

#### 文 献

- 1) M. Sorai, *Pure Appl. Chem.* **77**, 1331-1343 (2005).
- 2) K. Adachi, H. Suga, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 1073-1087 (1968).
- 3) T. Matsuo, K. Kohno, A. Inaba, T. Mochida, A. Izuoka, and T. Sugawara, *J. Chem. Phys.* **108**, 9809-9816 (1998).
- 4) D. Lister, J. MacDonald, and N. L. Owen. *Internal rotation and inversion: An introduction to large amplitude motions in molecules.* Academic Press Inc: 1978.



- 5) R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, and W. V. Steele, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **31**, 323-337 (1999).
- 6) F. Fillaux, B. Nicolai, W. Paulus, E. Kaiser-Morris, and A. Cousson, *Phys. Rev. B* **68**, 224301 (2003).
- 7) C. J. Carlile, S. Clough, A. J. Horsewill, and A. Smith, *Chem. Phys.* **134**, 437-440 (1989).
- 8) M. Prager and A. Heidemann, *Chem. Rev.* **97**, 2933-2966 (1997).
- 9) H. Suzuki and A. Inaba, *J. Chem. Phys.* **146**, 174501 (2017).
- 10) H. G. Carlson and E. F. Westrum, *J. Chem. Phys.* **54**, 1464-1471 (1971).
- 11) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354-358 (1990).
- 12) S. Yang and C.-R. Wang, *Endohedral Fullerenes*. WORLD SCIENTIFIC: 2013; p 448.
- 13) Y. Matsuo, H. Okada, and H. Ueno, *Endohedral Lithium-containing Fullerenes*. Springer Singapore: 2017.
- 14) S. Aoyagi, Y. Sado, E. Nishibori, H. Sawa, H. Okada, H. Tobita, Y. Kasama, R. Kitaura, and H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3377-3381 (2012).
- 15) S. Aoyagi, A. Tokumitsu, K. Sugimoto, H. Okada, N. Hoshino, and T. Akutagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 094605 (2016).
- 16) H. Suzuki, M. Ishida, M. Yamashita, C. Otani, K. Kawachi, Y. Kasama, and E. Kwon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 31384-31387 (2016).
- 17) H. Suzuki, M. Ishida, C. Otani, K. Kawachi, Y. Kasama, E. Kwon, Y. Miyazaki, and M. Nakano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 16147-16153 (2019).
- 18) K. Kurotobi and Y. Murata, *Science* **333**, 613-616 (2011).
- 19) S. Aoyagi, N. Hoshino, T. Akutagawa, Y. Sado, R. Kitaura, H. Shinohara, K. Sugimoto, R. Zhang, and Y. Murata, *Chem. Commun.* **50**, 524-526 (2014).
- 20) C. Beduz, *et al.*, *PNAS* **109**, 12894 (2012).
- 21) H. Suzuki, M. Nakano, Y. Hashikawa, and Y. Murata, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 1306-1311 (2019).
- 22) Y. Kohama, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 073001 (2009).
- 23) T. Yamabayashi, K. Katoh, K. B. Breedlove, and M. Yamashita, *Molecules* **22**, 999(1-11) (2017).



鈴木 晴  
Hal Suzuki  
E-mail: h\_suzuki@chem.kindai.ac.jp