

令和元年6月14日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19102

研究課題名(和文) リチウムイオン内包フラーレン結晶における「周回イオン常磁性」の検証

研究課題名(英文) Examination of "orbiting-ion paramagnetism" in endohedral lithium(+) fullerene [Li@C60](PF6)- crystal

研究代表者

中野 元裕 (Nakano, Motohiro)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：00212093

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン内包フラーレン [Li@C60](PF6) は NaCl 型のイオン結晶で、室温において C60 ケージ内の球形領域に閉じ込められたリチウムイオンがほぼ自由に周回運動すると考えられている。正電荷を帯びたリチウムイオンの運動は一種の環電流と解釈できるので、それに付随する磁気モーメントが期待される。このような磁性は固体中で検出された例がなく、まったく新しい磁性であることから、この「周回イオン常磁性」の性質を調べることにした。本研究では、強磁場中にこの物質において、「周回イオン常磁性」に起因する磁気共鳴信号の検出を試みたが、予備的実験では信号を検出することができなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまでに知られている、核スピンや電子スピン、電子の軌道運動に起因する磁性などとはまったく異なる、「周回イオン常磁性」をターゲットとした。イオンの周回運動が環電流として磁気モーメントを発生する「周回イオン常磁性」が確立されれば、極めて新奇性の高い磁性材料の可能性を与えるとともに、人類の普遍的な知的財産として分子磁性の教科書のページを占めるものと考えている。

研究成果の概要(英文)：Endohedral lithium(+) fullerene [Li@C60](PF6)- is an ionic crystalline substance, in which the lithium ion encaged in a C60 inner space enjoys almost free orbital motion at room temperature. The motion of positively-charged lithium ion should be regarded as a ring current associated with a magnetic moment. Such magnetism of molecular species is a completely novel concept and not reported yet for crystalline substances. We temporarily named it "orbiting-ion paramagnetism" and tried to clarify this interesting property. In this project, the detection of magnetic resonance signal due to "orbiting-ion paramagnetism" in [Li@C60](PF6)- under very strong field was attempted, but failed in a series of preliminary measurements.

研究分野：物理化学

キーワード：周回イオン常磁性 フラーレン 磁気共鳴 強磁場 テラヘルツ分光 回転スペクトル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、金属内包フラーレンが多数合成され、興味深い性質が報告されているが、中でもリチウムイオン内包フラーレン化合物 $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$ はユニークな物質である。Li⁺イオンを内包した $[\text{Li}^+@C_{60}]$ カチオンが PF_6^- アニオンと NaCl 型のイオン結晶を形成し、とくに Li⁺イオンがフラーレン C_{60} との間で電荷移動することなく、正電荷を帯びた状態で内包されているのが特徴である。室温では、フラーレンケージの中で Li⁺イオンがほぼ自由に円運動している (図 1) と期待され、実際に、結晶試料を用いたテラヘルツ分光により Li⁺イオンのラポルテ許容 ($\Delta L = \pm 1$) な軌道遷移による回転スペクトルが観測されている (図 2)。

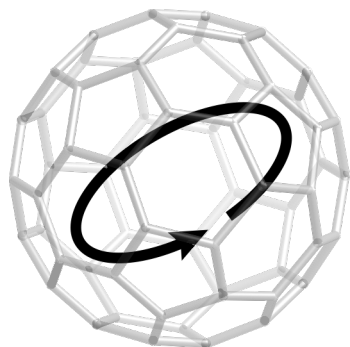


図 1 フラーレンケージの中での Li⁺イオン環電流の模式図。

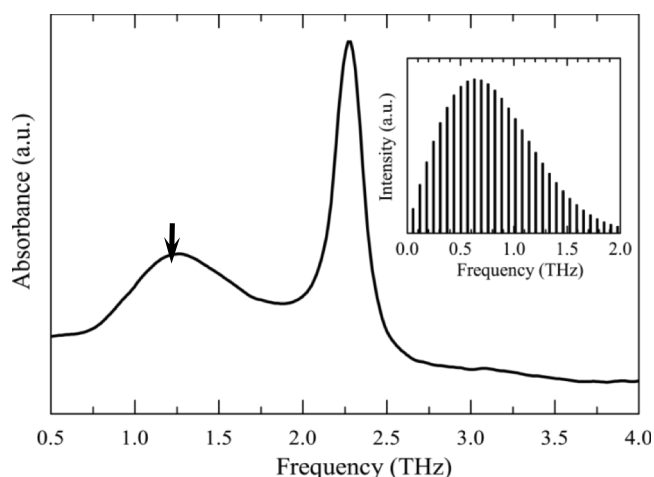


図 2 Li⁺イオンの軌道運動に帰属された吸収スペクトル (DOI: 10.1039/c6cp06949e).

2. 研究の目的

本課題では、この荷電粒子である Li⁺イオンのケージ内での円運動、すなわちイオン環電流に着目し、磁性の観点からこの運動を検出し、その磁気モーメントの大きさを評価することを目的とした。

これまでに知られている、核スピンや電子スピン、電子の軌道運動による磁性とは異なり、このようなイオンの運動による磁性が結晶性物質の中で観測された例はなく、極めて革新的な概念といえる。本課題ではこの磁性を「**周回イオン常磁性 (orbiting-ion paramagnetism)**」と名付けた。イオンの軌道角運動量に付随する磁気モーメントは核スピンと同じオーダーであると期待されるので、実験手段としては広幅の核磁気共鳴分光器を用いることとした。

3. 研究の方法

まず、この Li⁺イオンの軌道運動がフラーレンケージのサイズで軌道半径が規定された円運動であると仮定する。これは、詳細な構造解析によると、Li⁺イオンの存在確率がフラーレン殻の内側直近の半径 1.5 Å に極大を有し、ケージ中心付近には観測されないためである。おそらく、ケージ外部に対称的に配置された 6 個のアニオン PF_6^- から及ぼされる静電ポテンシャルにより、軌道がフラーレン殻に引きつけられているものと解される。

円運動する質量数 7 の素電荷 +e が環電流をなすとき、そこから発生する磁気モーメント μ は、

$$\mu = \frac{e\hbar}{2m_{\text{Li}}} L \approx \frac{1}{7} \mu_{\text{N}} L$$

と表すことができる。ここで、 μ_{N} は核ボーア磁子、 L は周回運動の演算子を示す。この自由な回転運動のハミルトニアンは、軌道の半径を r として

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar^2}{2I} L^2 = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{Li}} r^2} L^2$$

で与えられるので、回転準位のエネルギー固有値は角運動量量子数 L を使って

$$E(L) = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{Li}} r^2} L(L+1) = B_{\text{Li}} L(L+1)$$

となる。回転定数 B_{Li} は、 $m_{\text{Li}} = 7 m_{\text{p}}$ および $r = 1.5 \text{ \AA}$ を用いると 1.5 K 程度の値となり、室温付近では $L = 10$ を中心とする準位に分布している (図 2)。

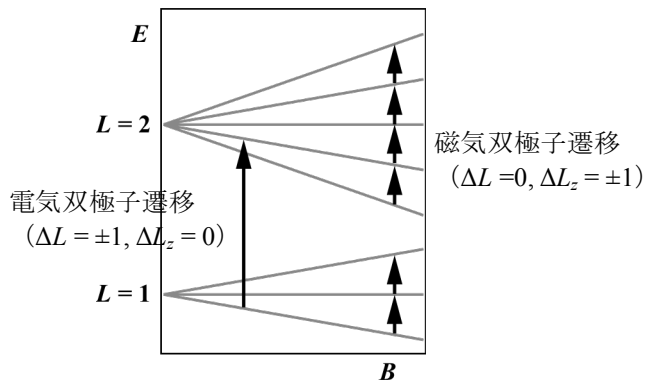


図 3 回転準位のゼーマン分裂と遷移の選択律

この回転準位が外部磁場 B のもとでゼーマン分裂する様子を図 3 に模式的に示したが、テラヘルツ分光 (図 2) で観測された吸収帯は、ラポルテ許容 ($\Delta L = \pm 1$) な電気双極子遷移と解釈されている。そして、イオン環電流にともなう磁気双極子モーメント μ は、すでに示したように核スピンと同程度の大きさをもつことから、ゼーマン分裂した副準位間の磁気双極子遷移は広幅核磁気共鳴分光器により検出できると期待される。この周回イオン常磁性共鳴を評価することが本課題の要である。

試料物質の精製は、取扱いに習熟した研究分担者により、再結晶により行なわれた。磁気共鳴の測定は、国立高磁場実験施設 (NHMFL, 米国) の Arneil P. Reyes 博士に依頼し、強磁場下で行なわれた。

4. 研究成果

実験に用いる試料として、リチウムイオン内包フラーレン $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{PF}_6)$ 粉末 (同位体組成 ${}^7\text{Li}$ 92.5%, ${}^6\text{Li}$ 7.5%) ならびにその同位体置換化合物 $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{PF}_6)$ を用意した。磁気共鳴実験を担当する、国立強磁場実験施設 (NHMFL, 米国) の Arneil P. Reyes 博士のもとへ、約 100 mg の粉末試料を送付し、磁気共鳴実験を試みた。まず予備的な測定として、温度 200 K において、7 MHz, 10.7 MHz, 18 MHz, 20 MHz の 4 つの周波数で磁場を 0 T から 12 T まで掃引してシグナルを探索したが、これらの条件においては共鳴を検出することができなかった。さらに、温度 208 K において、23 MHz で 20-22 T の磁場掃引、また 33 MHz で 29-31 T の掃引を行ったが、この条件でもシグナルを発見することができなかった。この原因はシグナルが小さく、低周波数域では分光器の感度が充分でないためであろうと考えられたため、より高い磁場での実験を計画した。

磁気共鳴実験を行っている国立強磁場実験施設では、2017 年夏に実験装置をすべてシャットダウンし、二ヶ月間をかけて建屋の全面改修を行った。そのため、実験装置が稼働したのち、測定予約が殺到する状況にあり、マシンタイムを即時確保することが困難であった。しかし、36 T 級ハイブリッドマグネット (SCH) の 2018 年夏の課題申請において予約がとることができない、秋から初冬の時期に実験できる予定であったが、設備の故障によりマシンタイムが再度延期さ

れ、研究期間内に実験を完結するに至らなかった。

その間、日本サイドではフラーレンケージ内でのリチウムイオンの運動が冷却により秩序化していく過程を熱容量測定によって調べ、図4のような結果を得た。

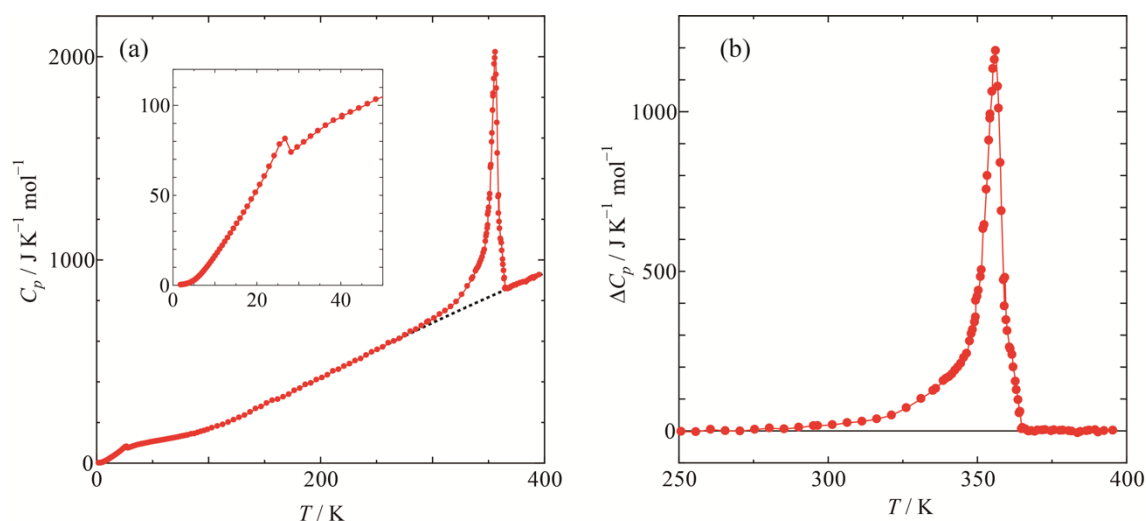


図4 [Li⁺@C₆₀](PF₆⁻)結晶の定圧モル熱容量。

ここで、356.1 Kに観測された大きなピークは転移エントロピー $40.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ をもつ秩序無秩序相転移で、これより高温側で配向無秩序状態にあるC₆₀分子ならびにPF₆⁻アニオンの再配向運動が冷却によって停止する過程に相当し、本課題の対象とした内包リチウムイオンの運動にはほとんど影響しない熱異常である。100-300 Kの温度域で期待される、リチウムイオンの自由な周回運動が熱励起される過程は、格子熱容量との分離が困難で、熱容量寄与としては確認できないが、最低温域でリチウムイオンのケージ内での運動が完全に停止する反強誘電秩序への構造相転移が24 Kに高次相転移として見いだされ、ほぼ期待される値 $R \ln 2$ ($= 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)に近い、 $4.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の転移エントロピーをもつことが明らかになった。

また、類縁物質である水分子内包フラーレン H₂O@C₆₀ についても熱容量測定を行い、フラーレンケージ内での水分子の回転運動を熱容量寄与として観測することができた (図5)。

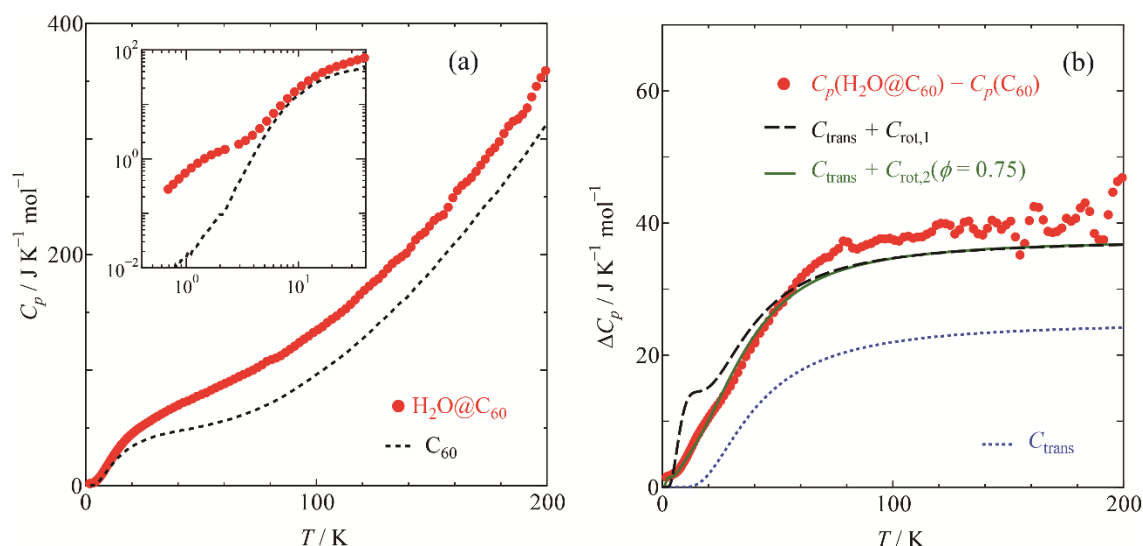


図5 (a) H₂O@C₆₀ 結晶の定圧モル熱容量. (b) 内包水分子の回転および秤動に対応する熱容量。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① Rotational Motion and Nuclear-Spin Interconversion of H₂O Encapsulated in C₆₀ Appeared in the Low-Temperature Heat Capacity

H. Suzuki, M. Nakano, Y. Hashikawa, and Y. Murata, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 1306-11 (2019).
DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b00311

- ② Thermodynamic Properties and Molecular Dynamics of $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$ Associated with Structural Phase Transitions
H. Suzuki, M. Ishida, C. Otani, K. Kawachi, Y. Kasama, E. Kwon, Y. Miyazaki, and M. Nakano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* accepted (2019).

〔学会発表〕 (計 4 件)

- ① C_{60} に内包された水分子の低温における回転運動
鈴木 晴, 中野元裕, 橋川祥史, 村田靖次郎, 第 54 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (東京), 2018 年 3 月 10-12 日
- ② フラーレン C_{60} に内包された水分子の低温における回転運動と核スピン変換
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), 2018 年 10 月 31 日-11 月 2 日
- ③ 水分子内包フラーレンの低温熱容量
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), 2017 年 11 月 4-6 日
- ④ Thermodynamic Properties of $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$ Crystal
H. Suzuki, Y. Miyazaki, M. Nakano, and E. Kwon, The 8th International and the 10th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS-2017) (Fukuoka), 2017 年 11 月 2-4 日

〔その他〕

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/micro/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：鈴木 晴

ローマ字氏名：(SUZUKI, hal)

所属研究機関名：近畿大学

部局名：理工学部

職名：講師

研究者番号 (8 桁)：50633559

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。