

単結晶電子密度解析により解明されたりチウム内包 C₆₀ フラーレンの分子構造

青柳 忍 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻応用物理学分野
〒464-8603 名古屋市千種区不老町

西堀英治 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻応用物理学分野
〒464-8603 名古屋市千種区不老町

澤 博 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻応用物理学分野
〒464-8603 名古屋市千種区不老町

要旨 高エネルギー放射光を用いた単結晶 X 線回折により、Li 内包 C₆₀ フラーレン Li@C₆₀ の電子密度解析を行った。Li を X 線で観測することは一般に困難であるが、C₆₀ ケージの 6 員環の中心近傍に Li の弱い電子密度ピークをはっきりと観測することに成功した。Li@C₆₀ の分子構造は、H₂@C₆₀ などのガス分子内包フラーレンの分子構造とは大きく異なることが明らかになった。

1. はじめに

本稿で取り上げる単結晶 X 線回折法は、古くから使われてきた結晶構造決定の一般的な手法であるが、極めて精度の高い実験と解析を行うことで、対象物質内の電子密度分布を高分解能に観測できる可能性を秘めている。実験で得られた電子密度分布からは、原子や分子の荷電状態、電子軌道の状態、原子間の結合状態など、対象物質の物性と密接に関連した電子状態の情報を得ることができる。単結晶 X 線回折により得られる電子密度分布の分解能は、X 線光源及び測定技術の発展とともに向上してきた。では、現在世界最高性能を誇る SPring-8 の放射光を X 線光源に用いた場合、単結晶 X 線回折によりどれだけの分解能で電子密度分布を観測することができるのだろうか？

筆者らは SPring-8 の放射光を用いた単結晶 X 線回折により、例えば、強相関電子系で現れる多彩な電荷整列や軌道整列状態の直接観測や、本稿で述べるフラーレン分子などのナノ空間に閉じ込められた水素やリチウムなどの軽元素の電子密度分布の観測などが可能な、世界最高分解能の電子密度分布解析を実現できるのでないかと考え、近年 SPring-8 BL02B1 の大型湾曲イメージングプレート (IP) カメラ¹⁾ (Fig. 1) を用いた実験及び解析方法の開発と工夫に取り組んできた。本稿では、その現状を 2. で述べ、次にその最近の成果のひとつとしてリチウム内包 C₆₀ フラーレンの単結晶電子密度解析の結果²⁾ を 3 以降で紹介する。



Fig. 1 A photograph of large cylindrical imaging plate (IP) camera installed at SPring-8 BL02B1.

2. 単結晶 X 線回折による高分解能電子密度解析

2.1 単結晶 X 線回折のメリット

結晶の電子密度分布 $\rho_{(xyz)}$ は、指数 h, k, l で定義された結晶面の X 線回折強度 $I_{(hkl)}$ から求められる結晶構造因子 $F_{(hkl)}$ をフーリエ係数とした次の無限フーリエ級数で記述できる。

$$\rho_{(xyz)} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{(hkl)} \exp [2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (1)$$

ここで V は単位格子体積である。この式から、高分解能

な $\rho_{(xyz)}$ を得るためには、可能な限り多くの $F_{(hkl)}$ を可能な限り精度よく測定することが要求される。 h, k, l の次数が大きくなるほど回折角 2θ は大きくなるため、得られる電子密度分布の分解能を上げるためには、必然的に高角度領域の微弱な回折強度を精度よく測定しなければならない。得られる電子密度分布の分解能は、測定が行われた回折角 2θ の最大値からブラッグの式で求まる面間隔 $d = \lambda / 2 \sin \theta$ を使って評価することができる。ここで 2θ の測定範囲が同じならば、X線の波長 λ を短くした方が、分解能の高い電子密度分布が得られることになる。

X線回折強度 $I_{(hkl)}$ は、単結晶 X線回折のほかに粉末 X線回折によっても測定することができる。粉末 X線回折に対する単結晶 X線回折の強みとして、回折ピークの重なり合いが殆どないことが挙げられる。粉末 X線回折では 2θ が大きくなるにつれ回折ピークの重なり合いが甚大になるため、個々の回折ピークの $I_{(hkl)}$ を求めるにはピーク分離を行う必要があるが、単結晶 X線回折ではピークの重なり合いがないためピーク分離を必要としない。また、単結晶 X線回折では粉末 X線回折に比べて X線回折強度が強いため、高角度領域の微弱な回折ピークを測定するのに適している。

以上の理由から、単結晶 X線回折は高分解能な電子密度分布を求めるのに効果的と言えるが、単結晶 X線回折では以下に述べるような数々の困難がつきまとう。逆に、粉末 X線回折では以下に述べる問題が軽減または解決されるという大きな利点があり、これまで電子密度解析にその威力を発揮してきた³⁻⁵⁾。

2.2 要求される実験条件

吸収効果と消衰効果は、後で述べるフラーレンのような分子性の物質では比較的問題にならないが、重元素を含み結晶性の良い無機物では大きな問題となる。吸収効果は、X線が結晶中を通過する間に吸収され強度が減衰してしまう現象である。X線の透過係数は $e^{-\mu T}$ で与えられるので、吸収効果を減らすにはX線の吸収係数 μ とX線の結晶内の通過距離 T の積 μT を小さくすればよい。消衰効果は、X線が結晶中で多重散乱することで強度が減衰してしまう現象であり、結晶内の単一のモザイクブロック内の多重散乱に起因する1次消衰効果と、複数のモザイクブロック間での多重散乱に起因する2次消衰効果に分けられるが、通常2次消衰効果が大きな問題になる。2次消衰効果による強度減衰は、簡単な式で表わすと $(1 + 2gQT)^{-1/2}$ に比例し^{6,7)}、これを減らすにはX線の散乱能 Q とX線の結晶内の通過距離 T の積 QT を小さくすればよい。ここで g は結晶のモザイク性の大きさを表し、 g が大きいほど結晶の完全性は高い。 Q と μ はX線の波長 λ を短くすることで、 T は結晶体積(サイズ)を減らすことで小さくすることが可能である。従って、吸収、消衰効果を軽減するには短波長の入射X線を用いることと結晶

サイズを小さくすることが効果的である。ただし、結晶サイズを小さくしていくと、X線回折強度が弱くなり、上に述べた回折強度が強いという単結晶を用いる利点が損なわれてしまうので、適度な結晶サイズで実験を行わざるを得ない。また、吸収、消衰効果を軽減しつつ高い精度のX線回折強度を得るためには、第三世代放射光のような短波長でも強度の強いX線光源が必要不可欠となる。

単結晶のある方位からX線を入射させたとき、複数の結晶面が同時に回折条件を満たした場合(同時反射と呼ばれる)、ひとつの結晶面のみで回折された場合に比べて、各結晶面の回折X線強度は弱くなる。回折条件を同時に満たした結晶面の数(Ewald球の球面に同時に接する逆格子点の数)が多いほど、また回折に寄与する各結晶面の散乱能 Q が大きいほど同時反射の効果は大きくなる。Ewald球の球面に同時に接する逆格子点の数は $\Delta\lambda/\lambda^4$ に比例し、 Q は λ^2 に比例するので、同時反射の効果を減らすには、これらの積である $\Delta\lambda/\lambda^2$ (Ewald球の球殻の厚み)を減らせばよい。先ほど吸収、消衰効果を軽減するには、X線の波長 λ を短くすることが効果的であることを述べたが、これは同時反射効果に対しては逆効果となる。従って、同時反射を軽減するにはX線の波長分散 $\Delta\lambda$ を減らすことが要求される。このことは、エネルギー分解能 $\Delta E/E$ (単色性)の高いX線光源が必要であることを意味している。

粉末X線回折では膨大な数の結晶粒子の回折像の平均を観測するのに対し、単結晶X線回折ではたった一粒の結晶の回折像を観測する。従って、単結晶X線回折で統計的に確からしい回折強度を得るためには、同一の、または結晶学的に等価な回折ピークを何度も繰り返して測定することが極めて重要になってくる。ここまでに述べた吸収、消衰、同時反射の効果はX線が結晶内をどのように通過するかで大きく変動するので、同一の回折ピークを繰り返し測定する際には、異なる実験配置(結晶面の法線ベクトル周りに結晶を回転した配置)で測定を行い、その統計平均を得る方がよい。尚、吸収、消衰効果の等価反射間及び実験配置による変動は、結晶外形を球形に整形することで大きく改善することが可能である。高分解能の電子密度分布を得るためには、何千、何万もの独立な回折ピークに対して、例えば10回以上の繰り返し測定をして、その平均を求める必要がある。そのため、十分な測定には長時間を要し、結晶の放射線損傷による回折強度の減衰が問題になる場合がある。また時間的に変動の少ない安定なX線光源が必要となる。

2.3 光の最適化

以上のことから、単結晶X線回折による高分解能電子密度分布解析を実現するためには、SPring-8から発生される高輝度高エネルギーで且つ、トップアップ運転により時間的にも安定化された放射光の利用は極めて効果的であ

る。我々はこれまで、高分解能電子密度分布解析に適した放射光を得るために、SPring-8 BL02B1の偏向電磁石を光源とする放射光に対して光学素子の見直しや調整方法の最適化を行ってきた。

様々な検討の結果、現在はSi(311)の二結晶分光器を用いて、第二分光結晶のサジタル集光により、エネルギー分解能 $\Delta E/E$ の高い高輝度な35 keV ($\lambda = 0.35 \text{ \AA}$) の放射光を安定に取り出すことができるようになってきた。当初、強度の強いX線を得るためにSi(111)のサジタル集光結晶を用いて実験していたが、その場合アンチクラスティック (anticlastic) ベンド⁸⁾によるエネルギー分解能の悪化が問題になった。アンチクラスティックベンドとは、分光結晶を湾曲させたときに結晶表面がポアソン比に応じた鞍型の変形を起こすことを言い、これにより第一分光結晶と第二分光結晶の平行性は失われる。集光点(試料位置)が固定されている場合、集光に必要な分光結晶の曲率半径は分光結晶の傾斜角におよそ比例する。Si(111)で35 keVのX線を取り出す場合、分光結晶の傾斜角は3.2度であるのに対し、Si(311)では6.2度である。従って、Si(311)の方が分光結晶の曲率半径を2倍程度大きくでき、アンチクラスティックベンドによるエネルギー分解能の悪化を軽減できる。またバンド幅についてもSi(311)の方がSi(111)に比べて2倍程度狭いため、Si(311)を使うことでエネルギー分解能は改善される。分光器にSi(111)とSi(311)を用いた場合を比較した結果、取り出した35 keVのX線のエネルギー分解能はSi(311)の方が高く、強度には大きな違いがないことがわかった。またSi(311)を用いた方が、分光結晶の曲率半径が大きいいためか、調整の再現性が大きく改善された。以上のことから現在Si(311)のサジタル集光結晶を用いて実験を行っている。なお、集光された光の試料位置での水平方向のビームサイズは半値幅で0.15 mm程度である。Si(311)を使うことでSi(111)よりも短波長のX線を取り出すことができるというメリットもあり、今後より短波長のX線を用いた実験も予定している。

2.4 単結晶X線回折強度の測定

SPring-8 BL02B1の大型湾曲IPカメラ¹⁾(Fig. 1)は、 10^6 のダイナミックレンジを持つ半径191.3 mm高さ350 mmの円筒型IP検出器により、 $2\theta < 145^\circ$ の多数の回折ピークの回折強度を短時間で迅速に測定できる。35 keVのX線を用いた場合には、 $d > 0.18 \text{ \AA}$ の範囲で回折強度の測定が可能である。測定角度範囲内に測定され得る $I_{(hkl)}$ を不足なく測定するために、結晶方位を制御する回折計には ω 軸($-130 \sim 220^\circ$)、 χ 軸($-5 \sim 60^\circ$)、 ϕ 軸($-180 \sim 360^\circ$)を備えた3軸回折計が採用されている。また、低温Heガス吹付装置が常設されており、容易に20 Kまでの低温で測定を行うことが可能である。この回折装置は2008年3月にSPring-8 BL02B1に設置され、筆者らはこれまでパワーユーザーとして装置の整備と高度化に協力し

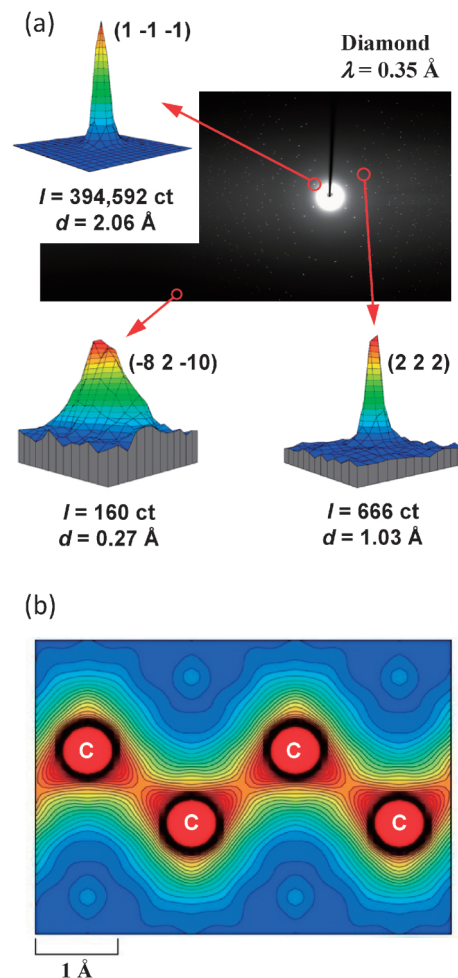


Fig. 2 (a) An x-ray oscillation photograph of diamond ($50 \times 40 \times 20 \mu\text{m}^3$) taken by the large cylindrical IP camera (Fig. 1) ($\lambda = 0.35 \text{ \AA}$, $\Delta\omega = 90^\circ$, exposure time = 30 min). (b) MEM charge density contour map of diamond obtained from the x-ray oscillation photograph in (a). The contour lines are drawn from 0.0 to $4.0 e/\text{\AA}^3$ at intervals of $0.1 e/\text{\AA}^3$.

てきた。

結晶サイズ $50 \times 40 \times 20 \mu\text{m}^3$ のダイヤモンド単結晶に対して35 keVのX線を用いて測定したX線振動写真をFig. 2(a)に示す。室温(300 K)でX線露光時間を30分、露光中の試料振動角を $\Delta\omega = 90^\circ$ 、振動速度を $1.5^\circ/\text{秒}$ として測定した。低角の最も強い回折ピークの強度は40万カウントである。それと同時に、 $d = 0.27 \text{ \AA}$ の高角度領域の100カウント程度の微弱ピークがはっきり観測されている。また、結合電子の存在によって現われる禁制反射(222)もはっきりと観測されている。

高分解能な電子密度分布解析を行うには、測定したX線振動写真から精度の高いX線回折強度 $I_{(hkl)}$ を抽出しなければならない。そのために、我々は強度積算処理の方法についても様々な検討を行ってきた。詳細については省略するが、IP上の各回折ピークの $I_{(hkl)}$ を求めるときに、単純に回折ピーク周囲のある領域の強度を積算するだけでは

なく、例えば回折ピークの強度に応じた積算範囲の最適化や、フェーディング効果⁹⁾や斜め入射効果¹⁰⁾といったIPを用いた検出器特有の物理現象に対する強度補正などを行って、 $I_{(hkl)}$ の精度が向上するように強度積算処理を行っている。例えば、Fig. 2(a)に示したダイヤモンドのデータに対してそのような手法で強度積算処理を行なった場合、 $I_{(hkl)}$ から得られた観測結晶構造因子と結晶構造モデルから計算した計算結晶構造因子の一致度は、吸収、消衰、同時反射効果の補正なしで $R1 = 1.73\%$ ($d > 0.25 \text{ \AA}$)と良好である。

2.5 電子密度分布の導出

電子密度分布は、回折強度 $I_{(hkl)}$ から求めた結晶構造因子 $F_{(hkl)}$ を用いて(1)式より逆フーリエ変換によって求めることができる。しかしながら、(1)式は無限級数であるのに対し、実験で得られる $F_{(hkl)}$ は有限個に限られるため、級数の打ち切り効果による電子密度分布の変形が問題になる。そのため筆者らは、最大エントロピー法(MEM)^{4,5,11)}や多極子展開解析^{3,12)}を用いて電子密度分布を求めている。MEMは有限個の観測結晶構造因子から、それと矛盾が無く且つ、情報エントロピーが最大の電子密度分布を求める手法である。このとき測定されていない結晶構造因子については情報エントロピーを最大にする値が推定されることになる。多極子展開解析は、各原子の電子密度分布を、球状の等方的な分布を持った閉殻の電子密度と、多極子展開によって球状から変形した価電子の電子密度との和によってモデル化し、観測結晶構造因子と矛盾のない電子密度分布モデルを最小二乗法によって構築する方法である。

Fig. 2(a)のダイヤモンドの振動写真から観測結晶構造因子を求め、MEMにより推定した電子密度分布をFig. 2(b)に示す。炭素原子間の midpoint の電子密度の高さは $1.68 e/\text{\AA}^3$ であり、この値は粉末X線回折⁴⁾や理論計算¹³⁾で得られた値とよく一致している。尚、この解析では観測結晶構造因子に対して吸収、消衰、同時反射効果の補正は全く行っていない。このことから、ダイヤモンドのような完全性が高く消衰効果が比較的大きい結晶に対してでも、 $50 \mu\text{m}$ 程度の結晶を準備し、 35 keV のX線を用いて実験すれば、消衰効果は大きな問題にならないことが分かる。吸収効果については、ダイヤモンドは吸収係数が小さくこの測定では透過係数が99%以上になっており補正が不要であるが、重元素を含む試料では結晶外形と吸収係数に応じた補正が必要になる場合がある。同時反射効果については正確な評価が難しいが、これまで行ってきた様々な試料に対する数多くの測定において、同時反射の補正が必要になったケースはない。

以上に述べたような手法を用いて、筆者らは現在、遷移金属酸化物、分子性導体、クラスレートやフラーレンなどの多岐に渡る物質群に対して、物性と関連した電子状態の

情報を得るべく高分解能な電子密度分布解析を進行中である。その中から以下に、最近*Nature Chemistry*誌に掲載された、リチウム内包 C_{60} フラーレンの電子密度解析の結果²⁾を紹介する。

3. リチウム内包 C_{60} フラーレンとは

リチウム内包 C_{60} フラーレン $Li@C_{60}$ とは、読んで字の如く、サッカーボール型の球状分子 C_{60} フラーレンにリチウム原子を内包させた分子のことである。 C_{60} にリチウムなどの金属原子 M を内包させた金属内包フラーレン $M@C_{60}$ は、金属内包による新しい物性の発現が期待され、1985年の C_{60} の発見¹⁴⁾以後注目され続けてきた¹⁵⁻²¹⁾。しかしながら $M@C_{60}$ は、合成収量が微量なことに加え、各種溶媒に不溶で単離が困難であるために、その性質と分子構造は長年不明なままであった。そのような中、東北大学と俣イデアルスターは近年、プラズマシャワー法という独自の手法により $Li@C_{60}$ の大量合成に成功した。更にその生成物から $Li@C_{60}$ を適切な酸化剤で酸化することで、 $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ という“塩”の形で完全に単離することに成功した。

単離された試料に対し、リチウムが本当に C_{60} に内包されていることを証明するためには、X線結晶構造解析による分子構造の決定が必要不可欠である。しかしながら、リチウムは原子番号3の軽元素であり、X線によって観測するのが困難な元素のひとつである。中性子回折はリチウムを観測するのに有効な方法であるが、一般に大きな単結晶が必要であり、この場合は得られる試料が微量の上に単結晶が得られにくいことから適用が不可能である。また、フラーレンの結晶構造解析では、分子が球状であるがゆえに分子配向の自由度が問題になり、分子構造を決定できない場合が多い。このような構造決定が容易でない系に対して、2.で述べたSPring-8の放射光を用いた単結晶X線回折はその威力を発揮する。筆者らは $Li@C_{60}$ の分子構造を明らかにするために、SPring-8の放射光を用いて $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ の単結晶電子密度分布解析を行った。

4. $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ の単結晶X線回折

$[Li@C_{60}](SbCl_6)$ の単結晶は、 $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ の飽和溶液中から蒸気拡散法によって得られた。実験に用いた単結晶の写真をFig. 3(a)に示す。単結晶X線回折による電子密度解析では試料に良質の単結晶を必要とするため、結晶成長がその成功の大きな鍵を握る。様々な結晶成長条件を検討した結果、ようやくFig. 3(a)に示す $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ の単結晶を得ることができた。結晶サイズは $60 \times 40 \times 10 \mu\text{m}^3$ である。

精密な原子位置を求めるためには、試料を低温にして原子の熱振動を抑えた状態でX線回折実験を行う方がよい。

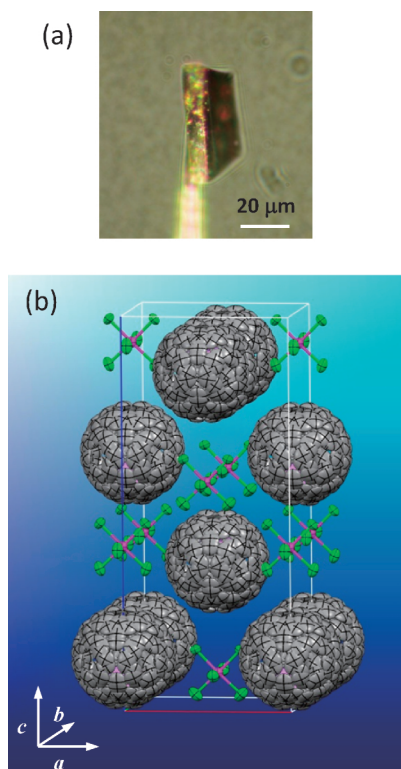


Fig. 3 (a) A photograph of a single crystal of $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{SbCl}_6)$ used for x-ray diffraction measurements. (b) Final crystal structure model of $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{SbCl}_6)$ at 370 K.

Fig. 3(a)の結晶に対し SPring-8 BL02B1 で低温での X 線回折実験を行った結果、 $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{SbCl}_6)$ は室温以下で単斜晶系に属し、 c 面を共有した双晶構造を形成していることが分かった。双晶の X 線回折パターンは、結晶方位の異なる単結晶の X 線回折パターンの重ね合わせになるため、回折ピークが複雑に重なり合う。このような場合、通常の強度積算の方法では、各回折ピークの回折強度を精度よく抽出することができない。そのため、現在双晶の解析に有効な新しい強度積算の方法の開発を進めているが、現状では $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{SbCl}_6)$ の低温での精密な結晶構造決定には至っていない。

高温領域まで結晶構造の温度変化を調べた結果、320 K 付近で単斜晶から斜方晶への構造相転移が観測された。双晶構造はしばしば構造相転移に伴って現れるが、高温相では双晶構造が解消され、単一の結晶の X 線回折パターンを得ることができた。高温相の空間群は $Amm2$ 、格子定数は $a = 12.30$, $b = 9.95$, $c = 29.05$ Å (370 K) と決定された。

斜方晶の $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{SbCl}_6)$ に対して 370 K で X 線振動写真を 47 枚測定した ($\lambda = 0.35$ Å, 露光時間 20 分/枚, $\Delta\omega = 4^\circ$, 振動速度 $0.3^\circ/\text{秒}$)。 $d = 0.75$ Å まで回折ピークが観測され、合計で 9,976 本の回折ピークを測定できた。 $d > 0.75$ Å の範囲に測定され得る結晶学的に独立な回折ピークは 2,485 本であり、そのうち 95% にあたる 2,362 本を測定

できた。結晶学的に等価な回折強度の一致度の指標である R_{merge} はデータ全体で 3.95% ($d > 0.75$ Å) であった。独立ピーク 1 本あたり平均で $9,976/2,362 = 4.2$ 回繰り返し測定を行なったことになるが、2.2 で述べたように統計的に精度の高い回折強度を得るには、より数多く繰り返し測定を行なって回折強度の統計平均を得ることが望ましい。とは言うものの、この測定には合計で 20 時間以上を要しており、ビームタイムの制約という放射光実験の性格上、この測定を行なったときにはこれが限界であった。

得られた回折強度を用いて $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{SbCl}_6)$ の結晶構造解析を行なった。 $\text{SIR2004}^{22)}$ を用いた直接法により、 SbCl_6 と C_{60} ケージの大まかな配列を決定した後、 $\text{SP}^4)$ を用いて分子剛体モデルにもとづく分子座標の精密化を行なった。その後 $\text{ENIGMA}^{23)}$ によって求めた MEM 電子密度分布を元に $\text{Li}@\text{C}_{60}$ の分子構造モデルを構築した。最後に、 $\text{SHELXL-97}^{24)}$ を用いて非等方性温度因子を含めた結晶構造の精密化を行なった。最終的に得られた結晶構造モデルの信頼度因子は $R1 = 4.69\%$ ($|F| > 4\sigma$, $d > 0.8$ Å) である。**Fig. 3(b)** に示すように $[\text{Li}@\text{C}_{60}]^+$ と SbCl_6^- が交互に配列した結晶構造モデルが得られた。

5. $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{SbCl}_6)$ の結晶構造

5.1 C₆₀ ケージの配向

MEM 電子密度分布から、 C_{60} ケージは結晶中で 4 種類の分子配向をとっていることがわかった。**Fig. 4(a)(b)** に $[\text{Li}@\text{C}_{60}]^+$ の $2.0 e/\text{Å}^3$ の等電子密度面と、それに当てはめた 4 種類の配向の C_{60} 骨格を示す。(a) と (b) の配向はお互いに結晶学的に独立である。(a) と (b) それぞれの図中に一緒に描いた 2 つの配向は結晶学的に等価であり対称操作によって現われる。この 4 種類の配向は結晶中にはほぼ等確率に存在しており、結晶中で C_{60} ケージは配向が制限された回転運動 (ラチェット回転) をしているものと考えられる。

以上のように、 $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{SbCl}_6)$ における C_{60} ケージの複雑な分子配向を決定することに成功したが、370 K の高温で C_{60} ケージが自由に回転していないのは驚くべきことである。何も内包していない空の C_{60} の結晶では、室温以上で C_{60} は自由回転している²⁵⁾。低温にしていくと、260 K 付近の相転移を境に 2 種類の分子配向のみが許された一軸性のラチェット回転になり、更に低温にしていくとその 2 種類のうちの 1 種類の分子配向が優勢になっていく²⁶⁾。 $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{SbCl}_6)$ において 370 K でも C_{60} ケージが自由回転していない事実は、 C_{60} ケージの回転を制限するなんらかの相互作用が結晶内に存在することを示している。この相互作用については後ほど 5.3 で述べる。

5.2 Li の内包状態

MEM 電子密度分布から、Li は C_{60} ケージの中心から

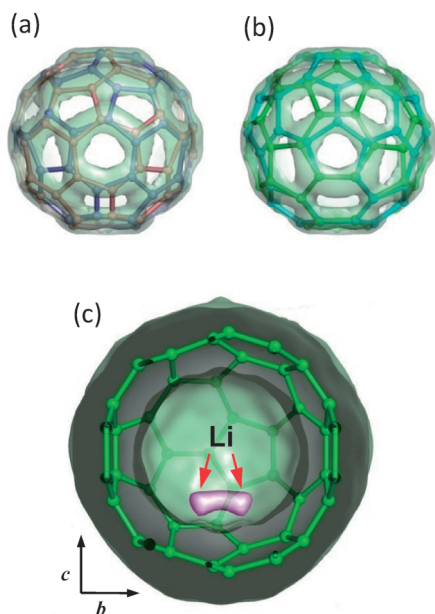


Fig. 4 MEM charge density distributions of a Li@C_{60} cation in $[\text{Li@C}_{60}](\text{SbCl}_6)$ crystal (370 K). (a) (b) $2.0 e/\text{\AA}^3$ equi-charge density surfaces and C_{60} cages with four kinds of orientation. Two kinds of crystallographically independent orientations are separately depicted in (a) and (b). (c) A $0.25 e/\text{\AA}^3$ equi-charge density surface and a C_{60} cage with one molecular orientation. The charge density at the peak of the encapsulated Li cation (red arrow) is $0.38 e/\text{\AA}^3$. A Li cation occupies in two sites near the centers of six-membered rings.

変位した2サイトを占有していることが分かった。 $[\text{Li@C}_{60}]^+$ の $0.25 e/\text{\AA}^3$ の等電子密度面を**Fig. 4(c)**に示す。矢印で示した C_{60} ケージの中心から 1.3\AA 変位した2つの位置に、内包されたLiの電子密度ピークが観測された。電子密度ピークの高さは $0.38 e/\text{\AA}^3$ と低く、この2サイトは結晶学的に等価である。ガス分子内包 C_{60} フラーレン Ar@C_{60} や $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ では、内包されたガス分子と C_{60} ケージとの間に相互作用はほとんどなく、ガス分子は C_{60} ケージの中心に局在する^{27,28)}。一方 Li@C_{60} はそれとは大きく異なり、Liは C_{60} ケージの中心から変位した位置を占有していることが分かった。

Liの占有位置(**Fig. 4(c)**)と C_{60} ケージの配向(**Fig. 4(a)**)(**b**)との関係を調べると、興味深いことに、 C_{60} ケージが4種類の分子配向のうちどの配向をとっても、必ずLiは炭素の6員環の中心近傍に位置することが分かった。**Fig. 4(c)**には4種類の C_{60} ケージの分子配向のうちの一つを一緒に描いてあり、Liの電子密度ピークが6員環の中心近傍にあることが分かる。この事実は、 C_{60} ケージの6員環の中心近傍に内包Liの安定点があることを意味している。尚、この実験事実は、過去の理論計算の結果²⁹⁾とも矛盾がない。しかしなぜ、内包Liは C_{60} ケージの中の2サイトのみを占有しているのだろうか？ C_{60} は20個の6員環を持つため、内包Liは例えば20サイトを占有してもよいように思われる。

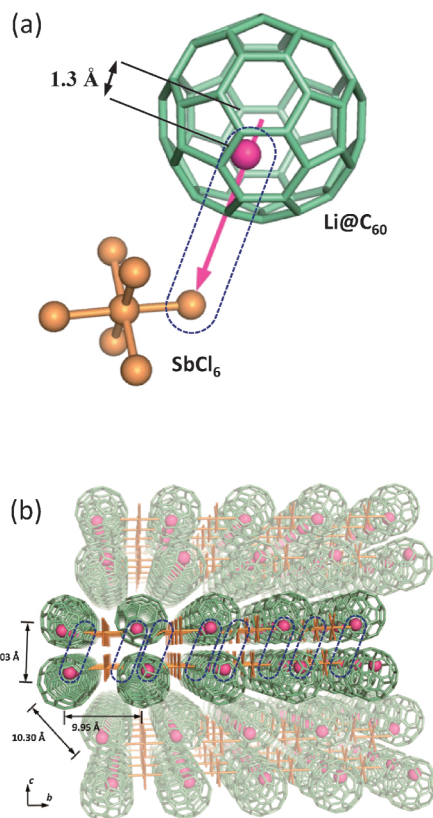


Fig. 5 (a) Geometrical relationships between a Li@C_{60} cation and an adjacent SbCl_6 anion. The structure of one molecular orientation for a Li@C_{60} cation extracted from a disordered structure is shown. The nearest Li-Cl distance (blue dashed line) is 5.58\AA . (b) Layered crystal structure of $[\text{Li@C}_{60}](\text{SbCl}_6)$. Slabs formed by two dimensional arrays of the $[\text{Li@C}_{60}](\text{SbCl}_6)$ units in (a) are stacked along the c -axis. The two nearest inter-molecular distances of the Li@C_{60} cations in the slab, 9.95 and 10.03\AA , are shorter than the inter-slab distance of 10.30\AA .

5.3 $[\text{Li@C}_{60}]^+$ と SbCl_6^- との相互作用

この疑問に対し、 $[\text{Li@C}_{60}]^+$ とその周囲の SbCl_6^- との間の静電的な相互作用に注目した。 $[\text{Li@C}_{60}]^+$ の外側には7つの SbCl_6^- が近接している(**Fig. 3(b)**)。内包Liと SbCl_6^- との距離を調べた結果、内包Liはそのうち2つの SbCl_6^- に接近するように、 C_{60} ケージ内の2サイトに局在していることが分かった。 $[\text{Li@C}_{60}]^+$ と内包Liに最近接の SbCl_6^- との関係を**Fig. 5(a)**に示す。 $[\text{Li@C}_{60}]^+$ は結晶中で SbCl_6^- とイオン対を作っており、内包されたLiは+1価の Li^+ 陽イオンとして、 SbCl_6^- 陰イオンのCl原子の方向に引き寄せられていることが分かる。

内包された Li^+ と SbCl_6^- との相互作用は C_{60} ケージの配向にも影響を及ぼしていると考えられる。すなわち、5.2で述べたように C_{60} ケージの6員環の中心近傍に内包Liの安定点があるので、 SbCl_6^- のつくる静電場によって Li^+ が2サイトに局在すると、それに伴って、6員環の中心が Li^+ の近傍になるように C_{60} の配向も制限されることになる。これが、5.1で述べた370 Kの高温でも C_{60} ケ-

ジが自由に回転していないことの原因である。

[Li@C₆₀]⁺ と SbCl₆⁻ との静電的相互作用は結晶構造の形成にも大きく影響している。Fig. 5(a) に示した [Li@C₆₀]⁺ と SbCl₆⁻ とのイオン対に着目すると、Fig. 5(b) に示すように静電的に引き付けあった強固な 2 次元の層状構造が形成されていることが分かる。その層状構造が弱いファンデルワールス力によって積み重なって 3 次元の結晶構造を形作っていると言える。

5.4 構造から期待される [Li@C₆₀]⁺ の物性

以上に述べた [Li@C₆₀]⁺ (SbCl₆)⁻ の構造の特徴から、[Li@C₆₀]⁺ は印加した外部電場の大きさや向きに応答して、Li⁺ の占有位置や [Li@C₆₀]⁺ の分子配向が変化するものと考えられる。このような電場応答特性は、[Li@C₆₀]⁺ の単分子デバイスとしての可能性を示唆しており、例えば超高密度メモリーや単分子スイッチ³⁰⁾、強誘電薄膜³¹⁾ への応用が期待できる。今後、[Li@C₆₀]⁺ の詳しい物性の解明と共に、価数の異なる金属原子の内包や陰イオンの置換、化学的な修飾による構造と物性の変化に興味を持たれる。尚、すでに SbCl₆⁻ 陰イオンを PF₆⁻ 陰イオンに置換した [Li@C₆₀]⁺ (PF₆)⁻ について結晶構造解析を進めており、陰イオンの置換に伴う分子配列と内包構造の変化が明らかになってきている。

6. おわりに

以上、リチウム内包 C₆₀ フラーレンの電子密度解析を例に挙げて、我々が開発してきた単結晶高分解能電子密度解析の有効性について述べた。大きさ数十ミクロンの結晶に対して、X 線では非常に見えにくい Li⁺ イオンが C₆₀ ケージ内の複数サイトに局在している様子や、複雑な C₆₀ ケージのラチェット回転の様子を捉えることに成功した。この成果は、M@C₆₀ の分子構造を世界で初めて決定した快挙であり、M@C₆₀ の研究において大きな一歩と言える。得られた結晶構造からは、産業応用にもつながるような [Li@C₆₀]⁺ の特異な電場応答特性を垣間見ることができた。今後の M@C₆₀ の応用開発につながるものと期待できる。

本稿で紹介した SPring-8 の放射光を用いた単結晶電子密度解析は、様々な物質に適用が可能であり、現在筆者らは遷移金属酸化物、分子性導体などの多岐にわたる物質に対して、高分解能な電子密度解析を進行中である。例えば、*d* 電子軌道の秩序状態と関係した内殻電子の異方的な分布や、電荷秩序化に伴う微小な電荷移動が捉えられ始めている。今後、また機会があればそれらの成果をこの紙面上で紹介したい。

本稿で述べた SPring-8 での放射光実験は全て、高輝度光科学研究センターの杉本邦久研究員、理化学研究所の高田昌樹主任研究員の協力のもと行なわれた。実験に用いた [Li@C₆₀]⁺ (SbCl₆)⁻ 試料は、(株)イデアルスターと東北大学

飛田博実研究室の共同研究グループにより合成、単離された。実験及び解析結果の解釈について、名古屋大学の篠原久典教授より多くの助言と指導を頂いた。以上の方々に厚くお礼を申し上げる。尚、本研究の一部は科学研究費補助金の助成のもと行なわれた。

参考文献

- 1) K. Sugimoto, H. Ohsumi, S. Aoyagi, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Sawa and M. Takata: AIP Conf. Proc. **1234**, 887 (2010).
- 2) S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro and H. Tobita: Nature Chem. **2**, 678 (2010).
- 3) H. Svendsen, J. Overgaard, R. Busselez, B. Arnaud, P. Rabiller, A. Kurita, E. Nishibori, M. Sakata, M. Takata and B. B. Iversen: Acta Crystallogr. A **66**, 458 (2010).
- 4) E. Nishibori, E. Sunaoshi, A. Yoshida, S. Aoyagi, K. Kato, M. Takata and M. Sakata: Acta Crystallogr. A **63**, 43 (2007).
- 5) M. Takata: Acta Crystallogr. A **64**, 232 (2008).
- 6) W. H. Zachariasen: Acta Crystallogr. **23**, 558 (1967).
- 7) A. Palmer and W. Jauch: Acta Crystallogr. A **51**, 662 (1995).
- 8) J. P. Quintana, V. I. Kushnir and G. Rosenbaum: Nucl. Instrum. Meth. A **362**, 592 (1995).
- 9) Y. Amemiya: J. Sync. Rad. **2**, 13 (1995).
- 10) J. Zaleski, G. Wu and P. Coppens: J. Appl. Crystallogr. **31**, 302 (1998).
- 11) M. Sakata and M. Sato: Acta Crystallogr. A **46**, 263 (1990).
- 12) N. K. Hansen and P. Coppens: Acta Crystallogr. A **34**, 909 (1978).
- 13) A. Fukumoto: Phys. Rev. B **42**, 7462 (1990).
- 14) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: Nature **318**, 162 (1985).
- 15) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel and R. E. Smalley: J. Am. Chem. Soc. **107**, 7779 (1985).
- 16) Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford and R. E. Smalley: J. Phys. Chem. **95**, 7564 (1991).
- 17) M. D. Diener and J. M. Alford: Nature **393**, 668 (1998).
- 18) T. Ogawa, T. Sugai and H. Shinohara: J. Am. Chem. Soc. **122**, 3538 (2000).
- 19) T. Inoue, Y. Kubozono, S. Kashino, Y. Takabayashi, K. Fujitaka, M. Hida, M. Inoue, T. Kanbara, S. Emura and T. Uruga: Chem. Phys. Lett. **316**, 381 (2000).
- 20) R. Tellgmann, N. Krawez, S.-H. Lin, I. V. Hertel and E. E. B. Campbell: Nature **382**, 407 (1996).
- 21) E. E. B. Campbell, R. Tellgmann, N. Krawez and I. V. Hertel: J. Phys. Chem. Solids **58**, 1763 (1997).
- 22) M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori and R. Spagna: J. Appl. Crystallogr. **38**, 381 (2005).
- 23) H. Tanaka, M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, T. Iishi and M. Sakata: J. Appl. Crystallogr. **35**, 282 (2002).
- 24) G. M. Sheldrick: Acta Crystallogr. A **64**, 112 (2008).
- 25) P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstien, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith, III and D. E. Cox: Phys. Rev. Lett. **66**, 2911 (1991).
- 26) W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare and K. Prassides: Europhys. Lett. **18**, 219 (1992).

- 27) K. Yakigaya, A. Takeda, Y. Yokoyama, S. Ito, T. Miyazaki, T. Suetsuna, H. Shimotani, T. Kakiuchi, H. Sawa, H. Takagi, K. Kitazawa and N. Dragoe: *New. J. Chem.* **31**, 973 (2007).
- 28) Y. Kohama, T. Rachi, J. Jing, Z. Li, J. Tang, R. Kumashiro, S. Izumisawa, H. Kawaji, T. Atake, H. Sawa, Y. Murata, K. Komatsu and K. Tanigaki: *Phys. Rev. Lett.* **103**, 073001 (2009).
- 29) M. Zhang, L. B. Harding, S. K. Gray and S. A. Rice: *J. Phys. Chem. A* **112**, 5478 (2008).
- 30) Y. Yasutake, Z. Shi, T. Okazaki, H. Shinohara and Y. Majima: *Nano Lett.* **5**, 1057 (2005).
- 31) C. J. Nuttall, Y. Hayashi, K. Yamazaki, T. Mitani and Y. Iwasa: *Adv. Matter.* **14**, 293 (2002).

● 著者紹介 ●



青柳 忍

名古屋大学大学院工学研究科 助教
E-mail: aoyagi@mcr.nuap.nagoya-u.ac.jp
専門：放射光 X 線回折

【略歴】

博士（理学）（岡山大学）。2002年高輝度光科学研究センター協力研究員。2004年名古屋大学大学院工学研究科助手。2007年より現職。



西堀英治

名古屋大学大学院工学研究科 准教授
E-mail: eiji@mcr.nuap.nagoya-u.ac.jp
専門：X 線結晶学

【略歴】

博士（工学）（名古屋大学）。1997年名古屋大学大学院工学研究科助手。2003年名古屋大学大学院工学研究科講師。2005年名古屋大学大学院工学研究科助教。2007年より現職。



澤 博

名古屋大学大学院工学研究科 教授
E-mail: eiji@mcr.nuap.nagoya-u.ac.jp
専門：X 線構造解析（構造物性）

【略歴】

理学博士（青山学院大学）。1989年青山学院大学理工学部助手。1991年東京大学物性研究所助手。1996年千葉大学理学部物理学科助教。2001年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所助教授。2005年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所教授。2008年より現職。

Molecular structure of C₆₀ fullerene containing lithium atom determined by single-crystal charge density analysis

Shinobu AOYAGI Department of Applied Physics, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan
Eiji NISHIBORI Department of Applied Physics, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan
Hiroshi SAWA Department of Applied Physics, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan

Abstract Charge density analysis by single-crystal x-ray diffraction using high-energy synchrotron radiation reveals molecular structure of C₆₀ fullerene containing lithium atom, Li@C₆₀. Although it is very difficult to observe lithium atom by x-ray diffraction, weak charge density peaks of the lithium atom are clearly reconstructed near the centers of six-membered rings of the C₆₀ cage. The molecular structure of Li@C₆₀ is quite different from that of C₆₀ fullerene containing gas molecule such as H₂@C₆₀.