

放射光を用いたフラーレン内の軽原子の観測

(KEK 物構研, 総研大) 澤 博

原子が骨格を作るケージ状の空間内に閉じ込められた原子や分子の状態を、放射光を用いて観測した結果について報告する。

過去に報告されてきたフラーレンケージ中に内包された物質の X 線による構造研究は、比較的高次のフラーレンに主に金属を内包させた粉末結晶についてであった。この理由のひとつは、内包フラーレンの作成方法が、金属酸化物を練りこんだ炭素棒のアーキ放電という過激な手段で原料を生成していたことによる。得られた原料に含まれる極めて僅かな金属内包フラーレンを、抽出することによって得たほぼ 100% の内包率の粉末試料について、放射光を用いた粉末回折実験でいくつかの論文が報告されている。また、単結晶の作成や物性測定などには比較的多くの原料が必要であることが、精密な測定によるこの分野の発展の大きな障害のひとつとなっていた。両方の理由からも内包フラーレンをデザインして多量に得ることがこの分野での重要な課題であった。

サッカーボール型フラーレン C_{60} を原料として合成的に開口した [1] 京都大学化学研究所の小松研究室との共同研究で、我々はこの開口 C_{60} に内包した水素分子を、KEK PF の BL-1A で観測することに成功した。反射強度の収集は広い回折角までカバーするように湾曲させたイメージングプレートを用いた回折装置で行い、窒素ガス吹き付けで 200K の冷却を行った。波長は約 1.0\AA で、 $2\theta < 140^\circ$ までの反射データを測定した。構造解析を行いフーリエによる電子密度を見ると、ケージの中央に約 $0.5 \text{ electron}/\text{\AA}^3$ のピークが存在する。一方、水素ガスによる処理を行っていない場合にはこのピークは全く観測されない。しかしケージの中央に位置する電子密度は薄く、内包水素分子を仮定した最小二乗法による精密化では結晶学的な情報を得ることは難しい。そこでマキシマム・エントロピー法 (MEM) による精密解析を行った。この方法ではユニットセルを分割してその中の電子数を決めていくので、内包された分子の電子状態を観測するには大変有効である。この解析によって、室温においてさえケージの中央に電子密度が観測されることがわかった。200K の測定データではケージを構成する原子の温度因子も抑えられ、内包水素分子の様子もさらにはっきりわかる (図 1)。ほぼ中央に浮かんでいる電子密度の電子数を見積もったところ、ほぼ水素分子 1 個分が存在していることがわかった [2]。講演ではさらにこの手法をどのように展開していくかについても述べる。

1. Y. Murata, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7152-7153, (2003); *Chem. Eur. J.* **9**, 1600-1609 (2003).
2. H. Sawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1981-1983 (2005)

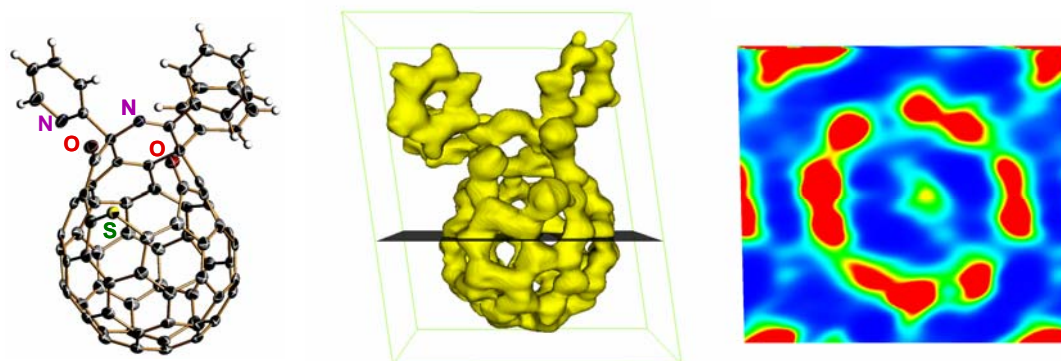


図1. 開口 C_{60} の構造式(左), MEMによる 3次元図(中)と断面図(右)