

## トピックス

## MEM/Rietveld 法による金属フラーレンの構造研究

高田 昌樹, 西堀 英治, 坂田 誠

名古屋大学大学院工学研究科\*

## X-ray Structure Determination of Endohedral Metallofullerenes and Alkali-Metal Doped Fullerenes by MEM/Rietveld Analysis

Masaki TAKATA, Eiji NISHIBORI and Makoto SAKATA

School of Engineering, Nagoya University

Endohedral metallofullerenes are novel forms of fullerene-related materials, which encage metal atoms inside a carbon cage. The recent X-ray structural studies of metallofullerenes,  $\text{Sc}@C_{82}$ ,  $\text{Sc}_2@C_{84}$  and  $\text{Sc}_3@C_{82}$  by the synchrotron powder diffraction experiment are presented to illustrate the usefulness of the MEM/Rietveld analysis, which is a self-consistent iterative way in combination with the MEM (Maximum Entropy Method) and Rietveld analyses. The results of alkali metal doped fullerenes are also presented. In the MEM charge densities of  $\text{Li}_2\text{CsC}_{60}$ ,  $\text{Na}_2\text{RbC}_{60}$ ,  $\text{K}_2\text{RbC}_{60}$  and  $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ , the distinct differences relating to their superconductivity were revealed for the rotational behavior of  $C_{60}$  molecule and the charge transfer from doped metals to  $C_{60}$ . The obtained MEM charge densities of endohedral metallofullerenes clearly reveal the distinct features of encapsulated metals inside the fullerene cages as well as endohedral cage structures for  $\text{Sc}@C_{82}$ ,  $\text{Sc}_2@C_{84}$  and  $\text{Sc}_3@C_{82}$ .

## 1. はじめに

近年, フラーレン関連物質, 巨大磁気抵抗効果を示す CMR 関連物質等, 様々な新奇構造及び物性を示す物質の創製が盛んに行われるようになってきた。それらの物質科学研究の基盤をなすものとして, 物質の構造研究は, ますます, その重要性を増してきた。我々は, この10年間, 物質の物性と関連した電子密度レベルでの構造研究, すなわち精密構造物性の研究手法としてマキシマムエントロピー法 (MEM) を用いた電子密度解析法<sup>1,2)</sup>と, それに適した X 線回折実験法の開発研究を行ってきた。その過程において, 1995年に MEM/Rietveld 法という粉末 X 線回折データを用いる新しい精密構造解析法を開発し, 金属内包フラーレンの世界初の構造解析に成功した<sup>3)</sup>。この成功には, 放射光という強力な X 線源を用いた高分解能粉末回折法が非常に大きな役割を果たした。その後, MEM/Rietveld 法により放射光粉末回折データから様々な物質の電子密度を明らかにし<sup>4-7)</sup>, この方法が, 構造と物性との精緻な関係を明らかにする, 精密構造物性の研究に, 非常に強力な手段であることがわかってきた。特に, 単結晶

を得ることの難しい物質合成の初期の段階で, 粉末試料から得た詳細な 3 次元電子密度を基に, 3 次元的な物性予測も可能になる事が期待される。本稿では, この MEM/Rietveld 法の詳細について紹介し, アルカリ金属ドープフラーレン, 金属内包フラーレンの研究成果も含めて, 放射光粉末回折法による精密構造研究の一端を紹介する。

## 2. 放射光粉末回折実験

MEM によるモデルフリーな構造解析が成功するか否かは, データの信頼性の高さに大きく依存する。その様な精度の高いデータ測定の手法として, 放射光粉末法が最適であると考え, これまで, 高分解能放射光粉末法の精度向上について検討を行ってきた。その結果, 放射光実験施設において, イメージングプレート (IP) を用いたカメラ法<sup>8)</sup> (Fig. 1) と長尺ソーラースリットを用いた平行ビーム光学系 (BL-3A)<sup>9,10)</sup>の2つの方法を確立し, 目的に応じて使い分けてきた。フラーレン化合物の場合, 大量の試料の生成単離が困難で, 微量の試料しか得られないこと, 吸収係数が比較的小さいことから, Fig. 1 に示したような IP

\* 名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻 〒464-8603 名古屋市千種区不老町  
TEL/FAX: 052-789-4455 E-mail: takata@nuap.nagoya-u.ac.jp

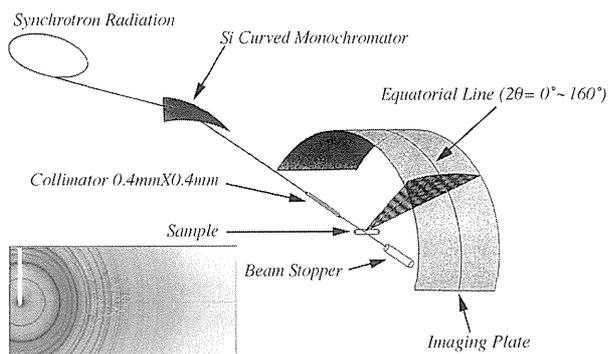


Figure 1. The experimental arrangement of Synchrotron X-ray powder experiment using Imaging Plate (IP) as a detector (BL-6A<sub>2</sub> Photon Factory). The Debye-Scherrer pattern recorded on IP is inserted.

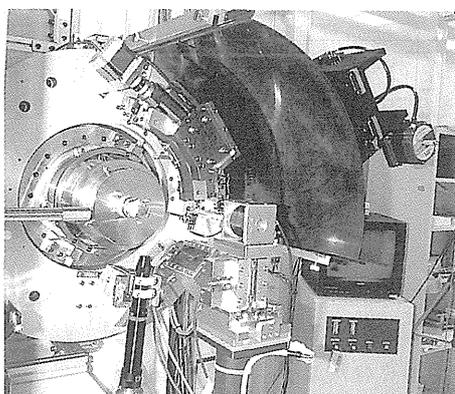


Figure 2. The Large Debye-Scherrer camera in the experimental hut of BL02B2 at SPring-8.

を用いた透過法で測定を行った。試料はガラスキャピラリー中に封入されたものを用いる。粉末回折データの測定は、PF, BL-6A<sub>2</sub>, -16で巨大分子用ワイセンベルグカメラ(半径286 mm)と我々が自作した大型デバイシェラカメラ(半径572 mm)を用いて行われた。また、一部SPring-8でも測定を行った。入射X線の波長は1.0 Å, 露出時間はデータの統計性を出来るかぎり上げるため、イメージングプレートのダイナミックレンジをフルに活用できる長時間露出(数十分から1時間程度)に設定した。

最近、我々は、SPring-8のビームラインBL02B2において、SPring-8利用者懇談会の精密構造物性サブグループのメンバーと共に大型デバイシェラカメラを建設した(Fig. 2)。第3世代放射光源の高エネルギービームを利用することで、フラーレンのような吸収係数の小さい物質からマンガン酸化物のような吸収係数の大きな物質まで、IPを用いた透過カメラ法で、高分解能の粉末回折データを測定可能にしている<sup>11)</sup>。

### 3. MEM/Rietveld法

MEMは測定されたX線回折データに合うように物質の結合電子の情報を含む詳細な電子密度分布を求めることができるモデルフリーな解析方法である<sup>1)</sup>。このことか

ら、我々はMEMによる電子密度解析を「回折データのイメージング」として位置付けている<sup>12)</sup>。このMEMによるイメージングの考え方は、簡単な構造モデルからスタートして、最終的な構造モデルを予測できる、構造予測性という特性に着眼した、MEM/Rietveld法の発案の契機となった。そして、この方法の登場は、複雑な構造を持ち平均構造の原子配列モデルを予測するのが非常に困難な金属内包フラーレンの様なフラーレン分子を含む化合物の構造解析にとってブレイクスルーとなった<sup>13-16)</sup>。また、粉末回折データに含まれる結合電子等の分布の様子を、モデルフリーにありのままにイメージングすることが、容易となった<sup>4-7)</sup>。この章では、この新しい方法について紹介を行う。MEMそのものに関する詳細な解説は過去に本学会誌に「物質の電子密度」という解説<sup>17)</sup>が掲載されているのでそちらを参考にさせていただきたい。

Figure 3に、解析のフローチャートを示す。この図からわかるように、この方法は、リートベルト解析のプロファイル分離の機能を利用して、MEMによりイメージングされた電子密度から、基となったPreliminaryなモデルを改良し、構造の精密化を繰り返していく方法である。

まず、ある程度分かっている予備的な構造モデルを基にリートベルト解析を行う。この時のリートベルトフィッティング結果は、例えばFig. 4(a)の様になる。この図では、2本の粉末回折線が重なり合っている場合を模式的に示してある。この時、構造モデルは最終的なものではないので、“+”で示してある観測強度と実線で示してある計算プロファイルは、図の様に、一致しない状況が生じる。ここで、この予備的なフィッティングの結果を基に、各測定角度、 $\theta$ , での観測強度、 $Y_{obs}(\theta)$ , を、式(1)により、各反射の計算強度、 $Y_{1cal}(\theta)$ ,  $Y_{2cal}(\theta)$  の比率で測定強度 $Y_{1obs}(\theta)$ ,  $Y_{2obs}(\theta)$  に振り分け“仮の”観測構造因子を決定する。

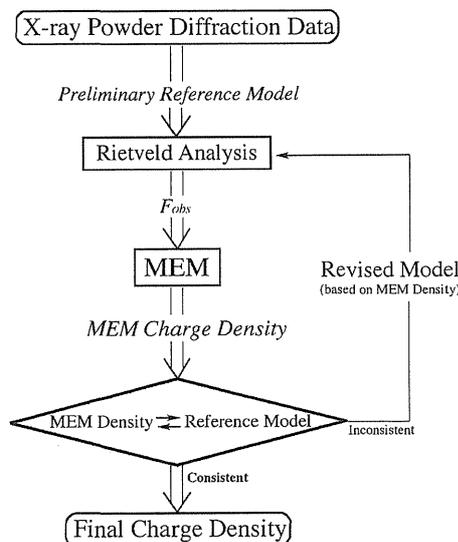


Figure 3. Flow chart of the MEM/Rietveld analysis.

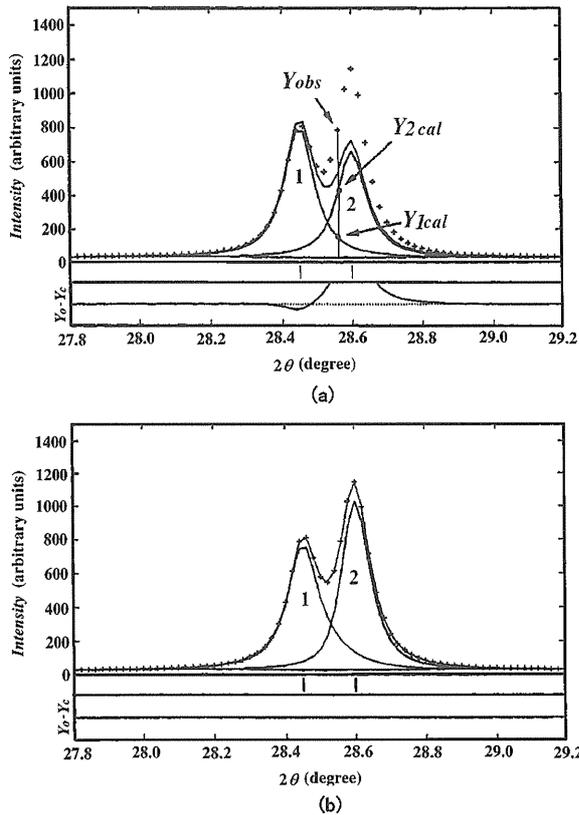


Figure 4. The process of estimation of observed intensities in MEM/Rietveld analysis.

$$Y_{1obs}(\theta) = Y_{obs}(\theta) \times \frac{Y_{1cal}(\theta)}{Y_{1cal}(\theta) + Y_{2cal}(\theta)} \quad (1)$$

その結果, Fig. 4(b)に示したように, 観測強度をそのまま用いた, 観測構造因子の見積もりが行われる事になる。その観測構造因子を用いてMEMにより電子密度分布を求める。得られた電子密度に一致するように, リートベルトの予備解析で用いた構造モデルを改良する。そして, 新しく求められたモデルを基にリートベルト解析を再び行う。この過程を, モデルとMEM電子密度がほとんど一致するまで行う。これにより, リートベルト解析でのフィッティング精度も向上し, (1)式による強度の振り分けも無理なく行われるようになる。この様に, MEM/Rietveld法は, MEMの構造予測性を利用したセルフコンシステントな“構造精密化”の方法である。

### 3.2 Intrinsicに重なり合った反射の取り扱い

MEM/Rietveld法では, リートベルト解析のプロファイル分離機能を導入する事で, 観測データ中の反射の観測構造因子を求める事ができ, より精度の高い電子密度分布を求める事ができるようになる。しかし, その一方で, 観測強度の見積もりにリートベルト法を用いる事によって現れる新たな問題もある。それは, Intrinsicに重なり合った反射について, 個々に分離された反射の観測強度のモデル

依存性である。実際の電子密度から得られる, これらの反射の観測強度には, 結合電子等による電子密度の変形の情報も含まれている。しかし, リートベルト解析で用いる自由原子モデルにはその様な情報は含まれていない。そのため, モデルからの計算強度の比で分割された強度では, これらの情報の一部が失われたものになってしまう。にもかかわらず, その観測構造因子を用いてMEMによって得られる電子密度分布には結合電子等の描像も明確に現れている。よって, その電子密度分布から計算された結晶構造因子は, リートベルト解析のモデルに比べて, より結晶内の電子密度分布に忠実なものであると考えられる。これは, その他の重なり合っていない反射の観測強度にも, そのような構造情報が含まれているからである。そこで, MEM/Rietveld法では, 面間隔が等しいIntrinsicに重なり合った反射の構造因子については, その合成構造因子 $^{18)}$ ,  $G$ , の大きさを変えずにMEMによって推定された結晶構造因子の比に再分割し, 観測構造因子の精密化を行うプロセスが最終段階で必要となる $^{19)}$ 。その方法を2本の面間隔の等しい反射が重なっている場合を例に以下に述べる。

ある角度 $2\theta$ に観測された面間隔が等しい反射を, モデルの計算強度を基に分割し, 得られた観測構造因子を $F_{obs}(\mathbf{h})$ ,  $F_{obs}(\mathbf{k})$ とし, MEMによって推定された電子密度分布から計算された反射の結晶構造因子を $F_{MEM}(\mathbf{h})$ ,  $F_{MEM}(\mathbf{k})$ とする。観測値, MEMによる推定値両方について, 合成構造因子は次の様になる。

$$G_{obs} = \sqrt{\frac{m_h |F_{obs}(\mathbf{h})|^2 + m_k |F_{obs}(\mathbf{k})|^2}{m_h + m_k}} \quad (2)$$

$$G_{MEM} = \sqrt{\frac{m_h |F_{MEM}(\mathbf{h})|^2 + m_k |F_{MEM}(\mathbf{k})|^2}{m_h + m_k}} \quad (3)$$

ここで,  $m_h$ ,  $m_k$ は $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{k}$ 反射の多重度因子である。 $F_{MEM}(\mathbf{h})$ ,  $F_{MEM}(\mathbf{k})$ ,  $G_{obs}$ ,  $G_{MEM}$ を用いて,  $F_{obs}(\mathbf{h})$ ,  $F_{obs}(\mathbf{k})$ を次のように再分割する。

$$\hat{F}_{obs}(\mathbf{h}) = F_{MEM}(\mathbf{h}) \frac{G_{obs}}{G_{MEM}} \quad \hat{F}_{obs}(\mathbf{k}) = F_{MEM}(\mathbf{k}) \frac{G_{obs}}{G_{MEM}} \quad (4)$$

この新たに得られた観測構造因子,  $\hat{F}_{obs}$ , を用いてMEM解析を行う。精密化の収束は, 精密化に用いたすべての反射(本数:  $N$ )の変化量が誤差( $\sigma$ )の範囲に収まった時とし, 次式を収束条件としている。

$$\frac{1}{N} \sum_k \frac{|\hat{F}_{obs}(\mathbf{k}) - F_{obs}(\mathbf{k})|^2}{\sigma^2(\mathbf{k})} \leq 1 \quad (5)$$

この条件を満たした観測構造因子を用いてMEM解析を行い, 得られた電子密度分布が, 最終結果となる。

### 3.3 解析例

MEM/Rietveld 解析の具体例として、アルカリ金属ドーブフラレン  $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$  の解析を例に説明する。 $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$  の基本構造は、Fig. 5 に模式的に示したように  $\text{C}_{60}$  分子の FCC 格子の四面体隙間に Rb、八面体隙間に Cs が位置することまでは分かっている<sup>20)</sup>。この時、 $\text{C}_{60}$  分子が単位胞中で、どの方向に向いて配向しているかは、多くのモデルを仮定する事ができる。しかし、この  $\text{C}_{60}$  分子の配向を決定するのは非常に困難である。そこで、配向についての情報はわからないとして、MEM/Rietveld 法の最初の Preliminary Model として、 $\text{C}_{60}$  が自由回転をしていて均

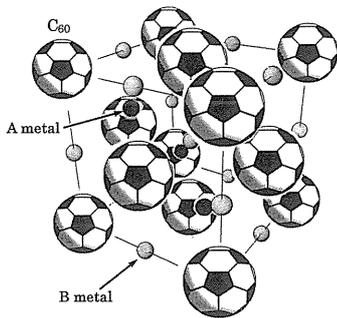


Figure 5. The schematic representation of crystal structure for  $\text{A}_2\text{BC}_{60}$  fulleride.

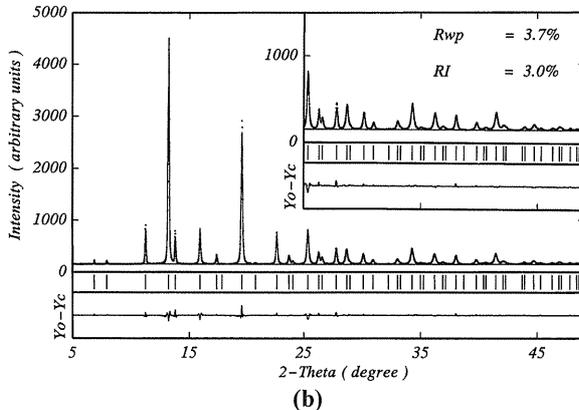
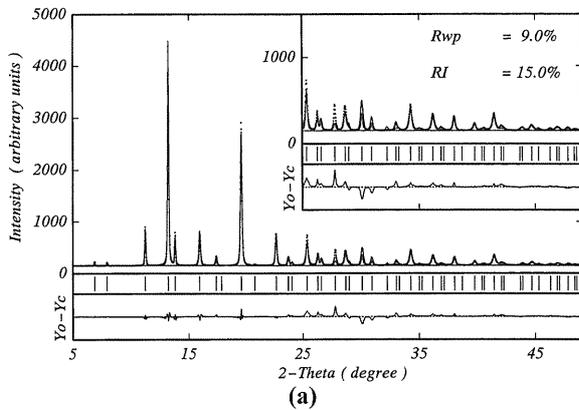


Figure 6. (a) Preliminary Rietveld fitting of  $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$  based on the homogeneous spherical shell density model for  $\text{C}_{60}$ . (b) Final Rietveld fitting of  $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ .

一な球殻の電子密度分布を持つという最も簡単なモデルを仮定した。このモデルにより、まず予備的なリートベルト解析を行った。その結果を Fig. 6(a) に示す。積分強度に基づく信頼度因子  $R_I$  は 15% で、モデルが不十分で、構造が決まっていない事が分かる。実際に、高角部分にわたって計算強度と測定強度は一致していない。しかしながら、この予備的なリートベルト解析を基に MEM による電子密度を得る事ができる。それが、Fig. 7(a) である。図には (110) 面の断面の等高線図が示してある。等高線は電子密度の低い領域のみ書かれている。ドーブした金属の原子位置は、電子密度が非常に高くなっている。図の中央に見られるのは、 $\text{C}_{60}$  の断面である。等高線図を見ると、電子密度は一部が高くなっており、自由回転による均一な電子密度の描像にはなっていない。むしろ、 $\text{C}_{60}$  の回転は止まった描像になっている。即ち、測定強度に基づく新たな構造モデルを MEM 電子密度は我々に教えてくれている。そこで、この得られた電子密度に見られる球殻上の電子密度の高い位置に、炭素原子を仮定してモデルを作り直す。すると、各  $\text{C}_{60}$  分子が六員環を最近接の Rb 原子の方向に向けて、お互いに 90 度回転して 1/2 の確率で配位する Merohedral Disorder といわれる構造モデル (Fig. 8) に一致する事が分かった。そこで、Merohedral Disorder に構造モデルを改良して再びリートベルト解析を行うと Fig. 6(b) の様にフィッティングの結果はドラマティックに改善し  $R_I$  が一気に 3% まで下がった。この結果は通常のリートベルト解析としては最終解として受け入れる事ができるものである。この事は、MEM による構造予測性

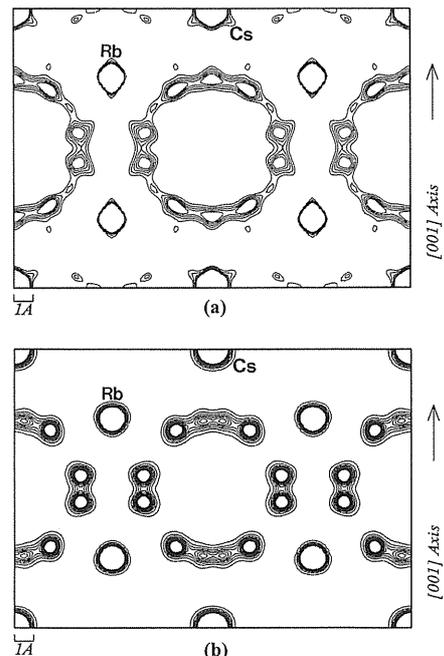


Figure 7. (a) The preliminary MEM charge density of  $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$  based on the first Rietveld fitting of Fig. 6(a). (b) The final MEM charge density of  $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ . Contour lines are drawn from 1.0 to 3.0 ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ) with 0.5 ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ) intervals for (110) plane.

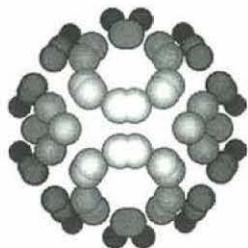


Figure 8. The merohedral disorder model of  $C_{60}$  molecule.

が、構造解析にとって如何に強力であるかを示している。

このリートベルト解析の最終結果に基づく電子密度分布を Fig. 7(b) に示す。Figure 7(a) と比較して電子密度分布はスムーズになり、ゴーストと思われるアーティフィシヤルな細かなピークは消えている。中央の  $C_{60}$  ケージの断面は Merohedral Disorder の描像をはっきりと再現している。この  $C_{60}$  ケージ上のピークの3次元的分布を見るために、等電子密度面を Fig. 9(a) に示した。Figure 8 の Merohedral Disorder のモデルと良い一致を示しているのが良く分かる。MEM によって得られた電子密度分布に基づく X 線強度と観測強度のフィッティング結果を、Fig. 10 に示す。観測された粉末回折強度は MEM 電子密度から計算された各反射のブラッグ強度と非常に一致を示し、観測強度に基づく R-factor は 1.6% であった。これは、最終的な MEM 電子密度分布の信頼度因子が 1.6% であることを意味する。

#### 4. アルカリ金属ドーブフラレンの構造研究

アルカリ金属ドーブフラレンでは、これまでイオン半径の大きな金属原子をドーブする事によって  $C_{60}$  分子間の距離が広がり、格子定数が大きくなり、超伝導転移温度が上昇する事が知られていた<sup>20)</sup>。Figure 11 に、その格子定数と超伝導転移温度の関係のグラフを示す。しかし、ドーブした金属原子と炭素ケージとの結合形態の違い等、詳細

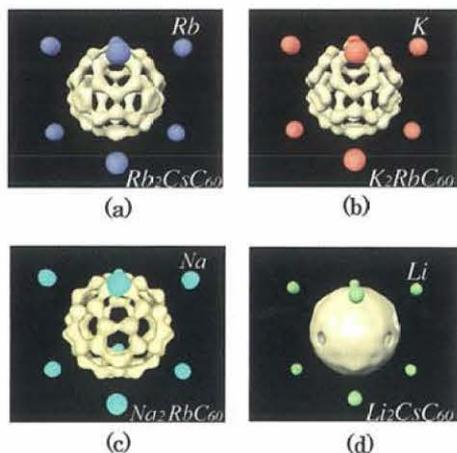


Figure 9. (Color) The equi-contour ( $2.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) density surface for the MEM charge densities of (a)  $Rb_2CsC_{60}$ , (b)  $K_2RbC_{60}$ , (c)  $Na_2RbC_{60}$  and (d)  $Li_2CsC_{60}$ .

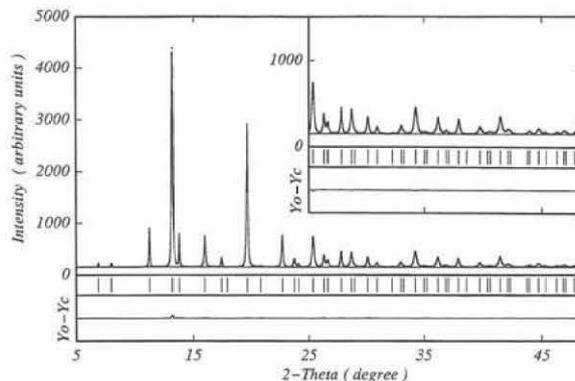


Figure 10. Fitting for  $Rb_2CsC_{60}$  based on the calculated intensities from the final MEM charge density of Fig. 9 (a).

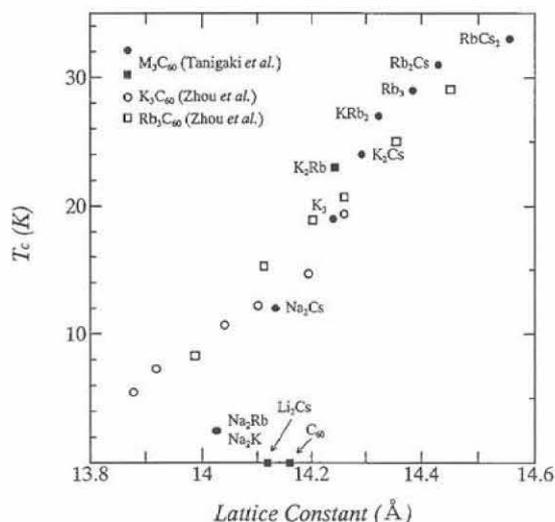


Figure 11. Relation between  $T_c$  and lattice constant for  $A_2BC_{60}$  (Tanigaki, *et al.*, 1991). The open circles and squares are  $T_c$ -lattice constant relations for  $K_3C_{60}$  and  $Rb_3C_{60}$  in pressure experiments.

な電子密度レベルでの構造までは議論されなかった。

MEM/Rietveld 法で解析した、アルカリ金属ドーブフラレンの MEM 電子密度分布を Fig. 9(a), (b), (c), (d) に示す。 $Rb_2CsC_{60}$ ,  $K_2RbC_{60}$ ,  $Na_2RbC_{60}$ ,  $Li_2CsC_{60}$  の電子密度を、 $C_{60}$  分子及び Li, Na, K, Rb 原子の等電子密度面 ( $2.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) について 3 次元的に示したものである。超伝導を示さない  $Li_2CsC_{60}$  ではフラレンケージ上の電子密度は Li 原子のある方向にわずかに集中し、Cs 原子の方向では電子密度が薄くなりケージに穴があいてしまっているが、自由回転に近い描像になっていることが分かる。一方、超伝導を示す  $K_2RbC_{60}$  ( $T_c=23 \text{ K}$ ) と  $Rb_2CsC_{60}$  ( $T_c=31 \text{ K}$ ) では、 $C_{60}$  ケージの回転は、ほとんど止まり、Merohedral Disorder であることを示している。 $Na_2RbC_{60}$  ( $T_c=3.5 \text{ K}$ ) も  $C_{60}$  ケージの Disorder の様子は違うが、同様に  $C_{60}$  ケージの回転はほとんど止まっている。これは、超伝導を示す物質では、 $C_{60}$  ケージとドーブしたアルカリ金属の間に強い相互作用が働いている事を示している。実際に MEM 電子密度から、原子サイトに局在した

電荷を見積もったところ、超伝導を示さない  $\text{Li}_2\text{CsC}_{60}$  は Li, Cs 共に、ほとんど中性に近い電子数が原子サイトに局在する一方、金属原子からケージへの電荷移動量が多くなるにつれて、Tcが高くなるという正の相関があることを見出した。このように、超伝導の発現に関係していると思われる電子レベルでの構造の違いを MEM/Rietveld 法により明らかにする事ができた<sup>16)</sup>。これらの結果は、 $\text{C}_{60}$  分子について特別な構造モデルを仮定する事なく、純粋に実験データを MEM により電子密度分布をイメージングすることにより、得ることが出来た結果である。この様な MEM の特長が金属内包フラーレンの構造解析に非常に威力を発揮した。

## 5. 金属内包フラーレンの金属内包構造の決定

前述のとおり、1995年、我々は MEM/Rietveld 法を用いて  $\text{Y@C}_{82}$  の放射光粉末回折データを解析し、得られた電子密度分布から、Y 原子が実際に  $\text{C}_{82}$  ケージに内包されている様子を直接観察することに世界で初めて成功した<sup>3)</sup>。得られた MEM 電子密度分布 (Fig. 12) から、イットリウムはケージの中心ではなくケージの内壁近傍に存在していることが実験的に明らかになった。それまで金属内包フラーレンの詳細な構造研究は理論的な予測が先行し、様々な構造モデルが提唱されていた。この構造解析の成功により、金属原子位置についての論争は、日本の理論グループの予測した構造モデルが実験結果に一致することで決着が付けられた。そして、この結果を基に W. Andreoni たちは、 $\text{La@C}_{82}$  メタロフラーレンの La 原子位置について、フラーレンケージ内の準安定位置をランダムに移動させていた従来のモデルを修正し、 $\text{Y@C}_{82}$  とほぼ同様の構造モデルを新たに提唱する<sup>21)</sup>など、我々の結果は理論的な安定構造予測及び物性研究にも重要な情報を与えつつあった。しかし、構造解析の結果としては、まだ分解能が不十分で、金属内包フラーレンのケージ構造及び、内包された金属原子のケージとの位置関係等の精密な構造を、実験的に明らかにする必要がある。特に  $\text{Sc@C}_{82}$  の例のように、 $^{13}\text{C}$ -NMR による対称性の決定が、Sc の常磁性的性質により不可能であるため、X 線構造解析がケージ構造決定の唯一の実験手段である金属内包フラーレンもあった。また、複数個 (~4 個) 金属原子を内包していると考え

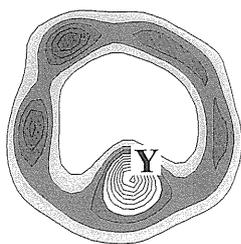


Figure 12. The section of MEM charge density of  $\text{Y@C}_{82}$  molecule. Contour lines are drawn with  $0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  intervals.

えられている金属内包フラーレンも合成されていたが、複数個の内包構造についても、確認されていなかった。

最近、我々は、ケージ内に Sc をそれぞれ 1~3 個内包していると考えられている、 $\text{Sc@C}_{82}$ ,  $\text{Sc}_2@C_{84}$ ,  $\text{Sc}_3@C_{82}$  の詳細な電子密度分布を求め、金属内包フラーレンのケージ構造、また、実際に 2 個、3 個ともカーボンケージに内包されているのか、また、内包されているとすればどのような形態で金属原子内包されているのかを明らかにした<sup>13-15)</sup>。

### 5.1 $\text{Sc@C}_{82}$ , $\text{Sc}_2@C_{84}$ , $\text{Sc}_3@C_{82}$ の MEM 電子密度分布

得られた粉末回折パターンはいずれも空間群  $\text{P2}_1$  (monoclinic:  $a=18.362(1) \text{ \AA}$ ,  $b=11.2490(6) \text{ \AA}$ ,  $c=11.2441(7) \text{ \AA}$  and  $\beta=107.996(9)^\circ$ ;  $\text{Sc@C}_{82}$ ,  $a=18.312(1) \text{ \AA}$ ,  $b=11.2343(6) \text{ \AA}$ ,  $c=11.2455(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta=107.88(1)^\circ$ ;  $\text{Sc}_2@C_{84}$ ,  $a=18.2401(9) \text{ \AA}$ ,  $b=11.1803(3) \text{ \AA}$ ,  $c=11.1698(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta=107.671(6)^\circ$ ;  $\text{Sc}_3@C_{82}$ ) の複雑なパターンであった。Figure 13 (a), (b), (c) に  $\text{Sc@C}_{82}$ ,  $\text{Sc}_2@C_{84}$ ,  $\text{Sc}_3@C_{82}$  のリートベルト解析によるパターンフィッティングの最終結果をそれぞれ示した。そして、MEM/Rietveld 法により、最終的に Fig. 14 に示した  $\text{Sc@C}_{82}$ ,  $\text{Sc}_2@C_{84}$ ,  $\text{Sc}_3@C_{82}$  の MEM 電子密度分布を得た。

Figure 14 (a), (b), (c) は  $\text{Sc@C}_{82}$ ,  $\text{Sc}_2@C_{84}$ ,  $\text{Sc}_3@C_{82}$  の  $2.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$  のレベルの等電子密度面を 3 次元的に示したものである。六員環や五員環によって形成されたフラーレンケージの中に 1 個、2 個、3 個の電子密度の固まりが存在しているのが見える。MEM によって得られた電子密度は全電子密度分布そのものであるから、この部分に局在する電子の数から、原子又はイオンを同定することができる。得られた電子密度から局在した電子数を見積もったところ、 $\text{Sc@C}_{82}$ ,  $\text{Sc}_2@C_{84}$  については、カーボンケージ中の電子密度の固まりは  $\text{Sc}^{2+}$  イオンであることが同定され、Sc 原子をカーボンケージに実際に内包し、それぞれ  $\text{Sc}^{2+}\text{C}_{82}^-$ ,  $\text{Sc}_2^{2+}@C_{84}^{4-}$  の電子構造を持つ事が明らかになった。特に、 $\text{Sc@C}_{82}$  については安定に内包された Sc が 2 価の状態であるか、3 価であるかは、理論計算による予測<sup>22)</sup>や、Electron Paramagnetic Resonance (EPR) の実験結果に基づく推定から<sup>23)</sup>、長い間論争になっていた。そして、我々は X 線回折法により  $\text{Sc@C}_{82}$  の電子構造について、直接的な実験証拠を提示する事ができた。また、9 個ある  $\text{C}_{82}$  フラーレンの異性体のうち<sup>24)</sup>  $\text{C}_{2v}$  の対称性を持つ  $\text{C}_{82}$  構造モデルと、六員環、五員環の配列が MEM 電子密度の結果と一致した。このことから、 $\text{Sc@C}_{82}$  のケージ構造は  $\text{C}_{2v}$  の対称性を持つ事が実験的に明らかになった。この結果は、理論的に予測された  $\text{Sc@C}_{82}$  の安定構造と一致し、金属内包フラーレンの構造安定性の支配因子が金属原子からフラーレンケージへの電荷移動であるとする安定構造の理論的解釈を裏付ける事になった (Fig. 15)。

Figure 14 (a) で分かるように、 $\text{Sc@C}_{82}$  では、Sc 原子

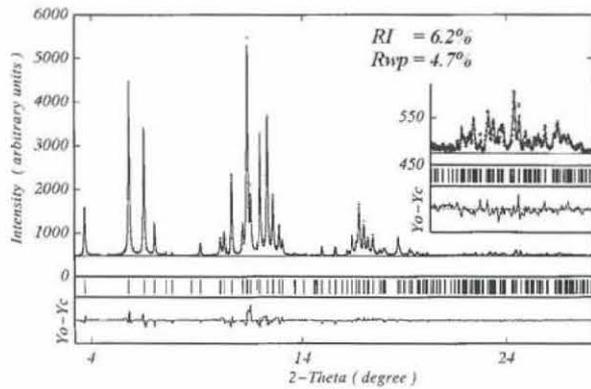
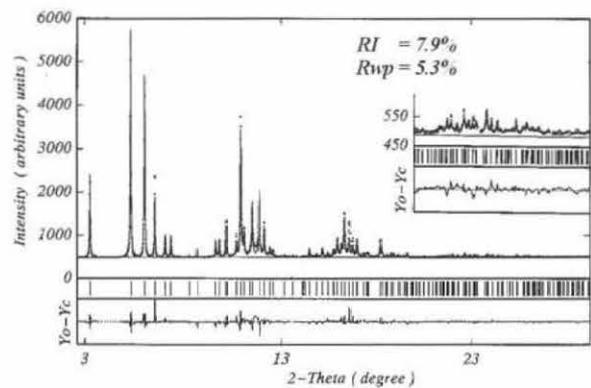
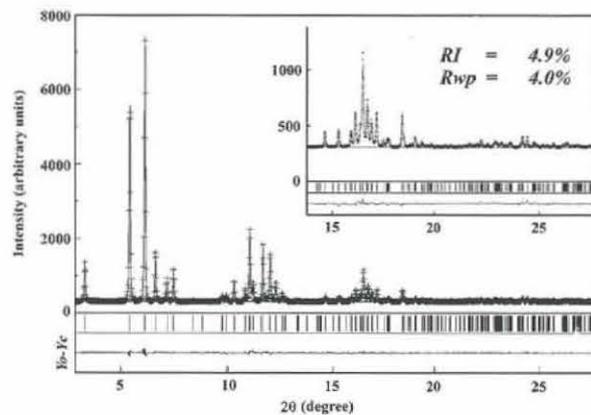
(a)  $\text{Sc}@C_{82}$ (b)  $\text{Sc}_2@C_{84}$ (c)  $\text{Sc}_3@C_{82}$ 

Figure 13. The Results of Final Rietveld Fitting of (a)  $\text{Sc}@C_{82}$ , (b)  $\text{Sc}_2@C_{84}$  and (c)  $\text{Sc}_3@C_{82}$ .

はケージの中心ではなく、ケージ側に近い偏った位置に安定に存在している。この事は、 $\text{Y}@C_{82}$ の結果とも一致する。一方、Fig. 14(b)の $\text{Sc}_2@C_{84}$ 場合は、2個のSc原子が $C_{84}$ ケージの $D_{2d}$ の $C_2$ 対称軸に沿ってケージの中心に対称に配位し、Fig. 14(b)の手前に見られる六員環に挟まれたC=C二重結合の直上に位置することが明らかになった<sup>14)</sup>。これらの、ケージ構造とSc原子の位置関係は理論計算による安定な金属内包構造と一致している。この様に、 $\text{Sc}@C_{82}$ ,  $\text{Sc}_2@C_{84}$ のMEM電子密度による金属内包構造の描像は、安定構造の理論的予測のための原理及び方

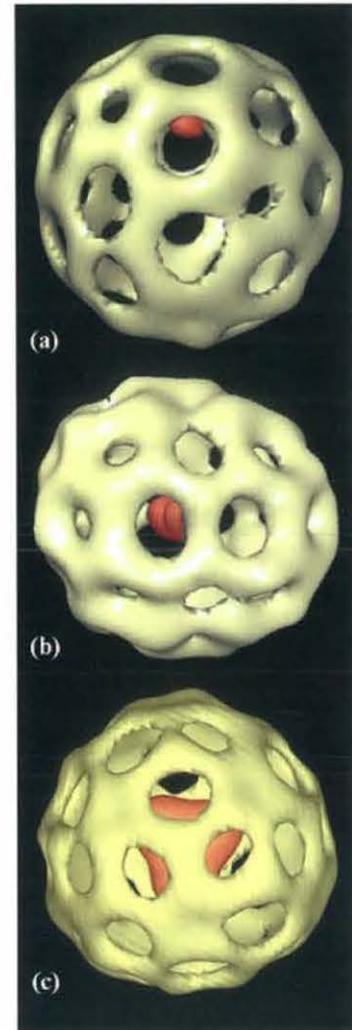


Figure 14. (color) The equi-contour densitymap for the MEM charge density of (a)  $\text{Sc}@C_{82}$  ( $2.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ), (b)  $\text{Sc}_2@C_{84}$  ( $1.3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) and (c)  $\text{Sc}_2@C_{84}$  ( $2.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ). Sc atoms are colored in red.

S.Nagase, K.Kobayashi, T.Akasaka, J.Comput. Chem.(1997)

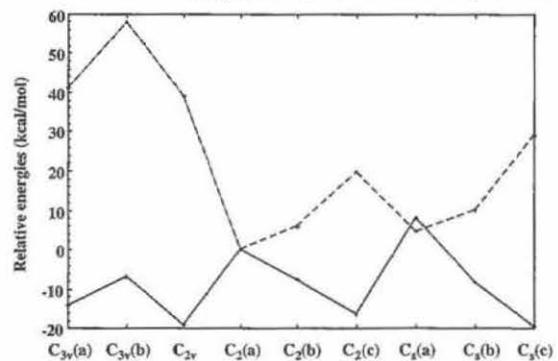


Figure 15. Relative stabilities of  $C_{82}$  (a dotted line) and  $C_{82}^{2-}$  (a full line) isomers. Each line represents the energies (kcal/mol) of the isomers relative to that of the  $C_2$  (a) cage.: K. Kobayashi: Dissertation for a Degree of Doctor of Science, Tokyo Metropolitan University (1997).

法論の妥当性を指示してきた。

しかし、3個のSc金属を内包すると思われていた  $\text{Sc}_3@C_{82}$  フラーレンについては、同じ手法では、理論的に安定構造を特定することができなかった。そのため、3個金属を内包するフラーレンは、もはや、安定なフラーレンケージを形成する上で重要な規則である孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule: IPR) を満たさない状態で、敢えて不安定なケージを作り、IPRの破れた部分の近傍に金属が内包されることで安定構造が生まれるのではないかとという方向に理論的研究が進み始めた。そして、IPRを満たさない、莫大な数の異性体の中から安定構造が選ばれるという、パンドラの箱を開けたような状況に研究の方向が移行しつつあった。確かに、理論計算上は、自由エネルギーの低い幾つかの安定構造を、膨大な絨緞爆撃的計算の中から探し当てていた。しかし、自然はもう少し単純であることを、Fig. 14(c)に示したMEM電子密度分布が明らかにしてくれた<sup>15)</sup>。Figure 16にケージの断面図と、3個のSc原子の位置をはば含んでいる格子面の等高線図を示す。Figure 16から、3個のSc原子は  $\text{Sc}_3^+$  クラスターを形成し、 $C_{3v}$ の対称性を持つ  $C_{82}$  ケージに内包されることが明らかになった。そして、その3つ葉のクローバー状のクラスターは、中心から外れた位置に、 $C_3$  軸に中心を突き抜かれる形で安定に存在する事が初めて明らかになった。Figure 17にその構造の模式図を示す。この様に、金属原子がカーボンケージのなかでクラスターを形成して内包されるという事実は、我々の実験結果により初めて明らかになったことで、理論的には予測されていなかった。このことは我々自身も予測していなかった。しかし、よく考えてみると、3つの原子をたまたま内包するというメカニズムよりは、 $\text{Sc}_3$  クラスターがまず存在し、一つの原子を内包する場合と同じように、ケージの中心から外れた場所に内包されていくと考えたほうが、微量ではあるが常に  $\text{Sc}_3@C_{82}$  の単離が可能な程度の収量があると言う点からも、自然である。実際、 $\text{Sc}_3$  クラスターが内包されている位置は  $C_{3v}$  ケージが3個のLa原子を内包するとした時の安定位置とほぼ一致している<sup>25)</sup>。

その後、分子を内包するフラーレンの単離の報告 (構造解析の結果は、信頼度因子が27%~22%という全く不十分なもので、最終結果とは言いがたいが) もされた<sup>26)</sup>。これらのことから、複数の原子をフラーレンケージの中に取り込む場合は、分子の形でケージの中に取り込まれやすいのではないかと内包のメカニズムについて、分子を取り込むことによる金属内包フラーレンの新機能材料デザインとしての可能性が広がったという点で、金属内包フラーレンの新しい展開が起こりつつある。

## 6. あとがき

以上示してきた様に、MEM/Rietveld法は、詳細なモデルを予測することが難しいフラーレン化合物の結晶構造解

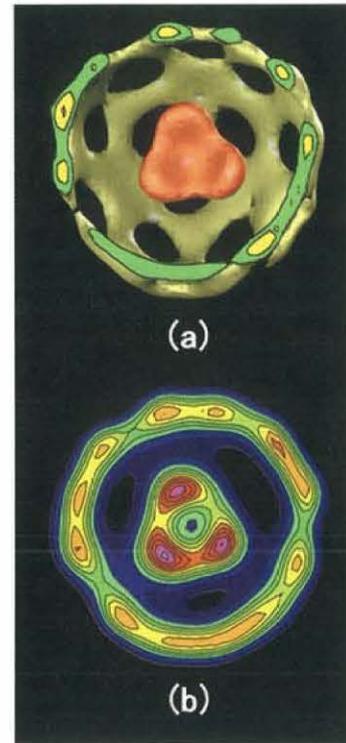


Figure 16. (color) (a) Equi-contour ( $2.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) density map of the MEM charge density of  $\text{Sc}_3@C_{82}$ . The Sc atoms are colored in red. The  $C_{3v}$  axis is almost perpendicular to the figure plane. (b) MEM electron density distribution of  $\text{Sc}@C_{82}$  for the (100) section. Contour lines are drawn from 0.0 to  $6.0 [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$  with  $0.3 [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$  intervals.

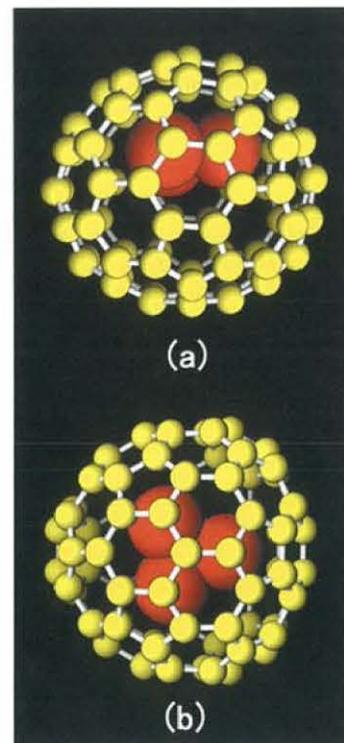


Figure 17. (color) A schematic representation of the structure model of  $\text{Sc}_3@C_{82}$  determined by Rietveld analysis. (a) and (b) show the side and top view, respectively.

析にとって強力な手段であることがわかった。海外でも、我々のMEM/Rietveld法や、それを参考とした研究成果が報告されはじめている<sup>27,28)</sup>。この方法を用いて、我々はフラーレン関連物質だけでなく、強相関係物質、ゼオライトの電子密度解析<sup>4-7,29,30)</sup>、そして、高圧下での電子密度レベルでの構造変化等の研究にも取り組んでいる。これらの研究を通じて筆者は、MEM/Rietveld法が、今後、放射光粉末回折データを用いた精密構造解析の可能性を大きく拡げていくものと確信している。

### 謝辞

金属内包フラーレンの研究は、篠原久典教授（名古屋大学大学院理学研究科）との共同研究である。永瀬茂教授、小林郁助手（東京都立大学理学部）からは、金属内包フラーレンの理論研究の立場から有益な御助言を頂いた。アルカリ金属ドープフラーレンの研究は、谷垣勝己教授（大阪市立大）、広沢一郎氏、小坂真由美氏（NEC株式会社）水木純一郎氏（SPring-8）、名古屋大学大学院生の梅田文太郎氏、町田尚紀氏、島根大学学生の新村真由氏との共同研究である。データ測定については高エネルギー加速器研究機構の坂部知平先生、渡邊信久氏に御助力頂いた。また、MEM/Rietveld法の構築の際には、Dave E. Cox教授（BNL, USA）からも有益な御助言を頂いた。又、実験装置の工作については、名古屋大学工学部応用物理学科工作室内の平野誠一氏、涌井義一氏、熊沢克芳氏、鷺見高雄氏、小塚基樹氏に協力して頂いた。

本研究は、文部省科学研究費補助金、未来開拓学術研究費、日本板硝子材料工学助成会、池谷科学技術振興財団、住友財団、村田学術振興財団、豊田理化学研究所の援助のもとに行われた。

### 参考文献

- 1) M. Sakata and M. Sato: Acta Cryst. **A46**, 263 (1990).
- 2) M. Takata and M. Sakata: Acta Cryst. **A52**, 287 (1996).
- 3) M. Takata *et al.*: Nature **377**, 46 (1995); 高田昌樹, 坂田誠, 篠原久典: 日本結晶学会誌 **38**, 244 (1996).
- 4) M. Fujimori, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **82**, 4452 (1999).
- 5) M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, M. Sakata and Y. Morito-

- 6) M. Takata *et al.*: Physica C **262**, 340 (1996).
- 7) E. Nishibori, D. Saso, M. Takata, M. Sakata and M. Imai: Jap. J. Appl. Phys. **38**, 504 (1999).
- 8) M. Takata, M. Yamada, Y. Kubota and M. Sakata: *Advances in X-Ray Analysis* **35**, 85 (1992).
- 9) M. Takata, M. Kisono, M. Sakata and S. Sasaki: Photon Factory Activity Report, #11, 39 (1993).
- 10) 平野誠一, 高田昌樹: 放射光 **6**, 51 (1993).
- 11) 高田昌樹, 山片正明: SPring-8 利用者情報 **5**, 88 (2000).
- 12) M. Sakata and M. Takata: High Pressure Research, **14**, 327 (1996).
- 13) E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Inakuma and H. Shinohara: Chem. Phys. Lett. **298**, 79 (1998).
- 14) M. Takata *et al.*: Phys. Rev. Lett. **78**, 3330 (1997).
- 15) M. Takata, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **83**, 2214 (1999).
- 16) M. Takata, *et al.*: Jap. J. Appl. Phys. **38**, 122 (1999).
- 17) 坂田誠, 高田昌樹: 放射光 **4**, 15 (1991).
- 18) M. Sakata, R. Mori, S. Kumazawa, M. Takata and H. Toraya: J. Appl. Cryst. **23**, 526 (1990).
- 19) M. Takata, T. Ikeda, E. Nishibori and M. Sakata: Proceedings of International Conference on Solid-State Phase Transformations '99 (JIMIC-3), M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, (Eds.) pp. 685-688. The Japan Institute of Metals (1999).
- 20) K. Tanigaki *et al.*: Nature **352**, 222 (1991).
- 21) W. Andreoni and A. Curioni: *Fullerens and Fullerene Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (Eds.), pp. 205-211. World Scientific, Singapore (1996).
- 22) S. Nagase and K. Kobayashi: Chem Phys. Lett. **231**, 319 (1994).
- 23) M. Rubsam, P. Schweizer and K.-P. Dinse: *Fullerens and Fullerene Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth (Eds.), pp. 173-177, World Scientific, Singapore (1996).
- 24) K. Kobayashi: *Dissertation for a Degree of Doctor of Science*, Tokyo Metropolitan University (1997); S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka: J. Comput. Chem. **17**, 232 (1997).
- 25) K. Laasonen, W. Andreoni and M. Parrinello: Science **258**, 1916 (1992).
- 26) S. Stevenson, *et al.*: Nature **401**, 55 (1999).
- 27) M. Schneider and S. Smaalen: *Maximum Entropy and Bayesian Methods*. W. von der Linden *et al.* (eds.), pp. 335-340. Kluwer Academic Publisher (1999).
- 28) R. J. Papoular and D. E. Cox: Europhysics Letters. **32**, 337 (1995).
- 29) K. Hasegawa, *et al.*: Jap. J. Appl. Phys. **38**, 65 (1999).
- 30) T. Ikeda, *et al.*: Jap. J. Appl. Phys. **38**, 93 (1999).

## キーワード

### 孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule: IPR)

フラーレンでは2つ以上の五員環が隣り合わせになる事はないという、フラーレンのトポロジーを考える上で最も基本的な原理。フラーレンでは5員環と5員環が必ず隣り合わせとなるとその部分の曲率が大きくなり、歪を生じ不安定になる。現在までに生成、単離されているフラーレンは例外なくこの経験則を満足している。IPRを満たす最小のサイ

ズのフラーレンはC<sub>60</sub>である。またIPRを満たす2番目に小さなフラーレンはC<sub>70</sub>である。これはC<sub>62</sub>, C<sub>64</sub>, C<sub>66</sub>, C<sub>68</sub>などのフラーレンは生成されていないという実験事実を説明する。

篠原久典, 斎藤弥八: フラーレンの化学と物理, 名古屋大学出版会 (1997)