

Huge crystal baffles chemists

化学者を当惑させる巨大結晶

Nature Vol. 451(383)/24 January 2008

Katharine Sanderson

これまでに作製された単一分子結晶の中で最も大きい球状の結晶が、化学者らを当惑させている。500個近い銀原子を含むこの結晶は、非常に大きく複雑であるため、生みの親たちもその構造を解明することができずにいる。

カールスルーエ大学（ドイツ）のDieter Fenskeらが作製した30個の結晶は、いずれも490個の銀原子を含み、これらが188個の硫黄原子と114個の有機基によって結びつけられた、 $\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{114}$ という物質であると考えられている。1月にこの結晶の構造を発表したFenskeは、エネルギー計算によると「これが理想的な構造なのです」と説明する（C.E. Anson et al. *Angew. Chem. Int. Edn* doi:10.1002/anie.200704249;2008）。

「これだけ大きい構造になると、結晶学的技術の限界に近いところで解析を行うこととなります」とバース大学（英国）の化学者Paul Raithbyは語る。けれども彼は、「結晶学と質量分析法により確認するがぎり、この構造は最大限に明確に立証されています」とも付け加える。

Fenskeの分子は「クラスター」とよばれ、直径約3ナノメートルの結晶を作る。結晶の外側にははっきりした「殻」があり、X線回折法により（容易ではないが）その構造を特定することができる。

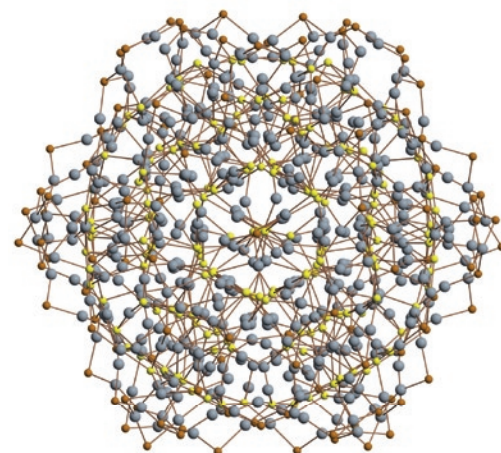
しかし、殻の内側の構造ははるかに複雑である。Fenskeのクラスターの内部には、典型的な結晶にみられるような規則正しい構造の代わりに無秩序がある。内部の空間は、銀原子と硫黄原子が無秩序に結合したものによって埋め

尽くされている。硫化銀（ Ag_2S ）分子は、立方体、8面体、12面体など、さまざまな形状に配列することができる。Fenskeのクラスターの内部は非常に乱雑なので、どのサンプルについても、どの形状をとっているのかはわからない。Fenskeは、クラスターの内部は「溶けている」ようにみえると表現する。

Fenskeのクラスターの性質を解明することは、いくつかの理由により困難である。これらは結晶のように成長するが、無秩序な中心部が問題となる。「粒子の内部が『流動的』であれば、それは結晶ではありません」とブラッドフォード大学（英国）の結晶学者Frank Leusenは指摘する。それでは分子なのだろうか？ そうだと答える人もいるが、明言を避ける人もいる。「これらの系は、分子化学とバルク材料化学の境界にあるのです」とRaithbyはいう。「適切な用語が見つからなくて、少々困っているのですが」とLeusenは付け加える。

Fenskeのクラスターは非常に大きいため、分子化学の範囲を超えて、巨視的粒子の領域に属する性質を示す可能性がある。例えば、これらは興味深い電気的特性をもっているかもしれない。

クラスターは大きくて複雑なので、その内部構造はX線回折法ではわからない。X線回折法では、回転する結晶内の原子によって反射されたX線がスポットパターンを生じる。これらのスポットを原子の周りの電子密度分布図へと変換し、最終的には分子の構造を計算する。しかし、分子が大きくなればスポットの数も増え、スポットどうしが近づき、重なってしまうこともある。また、分子



ごちゃごちゃした原子配列：この巨大結晶の正確な構造は決定不能と判明するかもしれない。

が大きくなると、個々のスポットの強度が低下してくる。

代替策としてFenskeは、 Ag_2S が既知の分子量の範囲内で取りうるさまざまな内部形状について、考えられる配列を計算した。彼が計算した中で最も密につまった配列は490個の銀原子を含むものであり、これまでに報告されたクラスターの中では圧倒的に大きい。

「この論文の研究はたいへんすばらしい」とニューカッスル大学（英国）の結晶学者Bill Cleggは語る。

しかし、Fenskeはさらに先をめぐしている。彼は、問題の黒色結晶が生成した混合物の中には800個の銀原子を含むクラスターも存在していると考えており、現在、その構造解析に取り組んでいる。「まず間違いなく、もっと大きな粒子が得られるでしょう」とFenskeは話している。 ■