

## 4B18

### 金属内包 14 族クラスターの電子・幾何構造とその特異的安定性

(慶大理工<sup>1</sup>, コンスタンツ大<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

○古瀬 駿介<sup>1</sup>, 跡部 純子<sup>1</sup>, 小安 喜一郎<sup>2</sup>, 三井 正明<sup>1</sup>, 中嶋 敦<sup>1,3</sup>

【序】シリコン(Si)クラスターに1個の遷移金属元素 (M = Sc, Ti, V) をドープした複合クラスター:  $\text{MSi}_n$  では、 $\text{ScSi}_{16}^-$ ,  $\text{TiSi}_{16}$ ,  $\text{VSi}_{16}^+$  が特異的に生成することが明らかにされており、これらが金属内包構造を有する安定クラスター (超原子) であることが報告されている[1]。これらのクラスターが特異的に安定である要因として、幾何的に安定なケージ構造体であることに加えて[2]、電子的安定性が大きく寄与しており、その一つとして総価電子数の閉殻電子構造が考えられている。最近では、中心金属-シリコン間における結合の数などの重要性が指摘されており[3]、 $\text{MSi}_{16}$  の安定性に関して現在様々な議論がなされている。そこで本研究では、 $\text{MSi}_{16}$  の幾何構造と電子構造が協同して得られる特異的安定性について更なる知見を得るため、同じ 14 族の元素のゲルマニウム(Ge)ならびにスズ(Sn)の複合クラスター ( $\text{MGe}_{16}$ ,  $\text{MSn}_{16}$ ) の安定性についても負イオン光電子分光法と量子化学計算から評価し、 $\text{MSi}_{16}$  の安定性の起源についての詳細な検討を行った。

【実験方法】Ge, Sn (X)および遷移金属(M)の試料棒に、それぞれ独立に $\text{Nd}^{3+}$ :YAGレーザーの第2高調波を照射し、生成した混合プラズマ蒸気をヘリウムガスで冷却して $\text{M}_n\text{X}_m^{+0/-}$ クラスターを生成した。生成したクラスターイオンは飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) により検出し、中性クラスターは $\text{F}_2$ レーザー (157 nm) で光イオン化することによって検出した。また質量選別した負イオンのクラスターに対し $\text{Nd}^{3+}$ :YAGレーザーの第5高調波を照射し、脱離した光電子の運動エネルギーを磁気ボトル型電子エネルギー分析器で測定して、負イオン光電子スペクトルを得た。

【結果と考察】図1に $\text{Ti}_m\text{Si}_n$ ,  $\text{Ti}_m\text{Ge}_n$ ,  $\text{Ti}_m\text{Sn}_n$ の質量スペクトルを示す。図中の示した○印は $m=1$ のシリーズを示しており、いずれにおいても $n=16$ で生成分布の極大を迎えていることが分かる。しかしながら、その特異的生成の程度はSi, Ge, Snと原子番号が大きくなるにつれて著しく低下していくことが分かる。

これらのクラスターの電子構造をについて検討するため、光電子スペクトルを測定した。図2に $\text{TiSi}_{16}^-$ ,  $\text{TiGe}_{16}^-$ ,  $\text{TiSn}_{16}^-$ の光電子スペクトルを示す。いずれのスペクトルにおいても低エネルギー側に余剰電子の脱離に帰属される弱いピークが観測された。このピークと高エネルギー側に観測されているピークはそれぞれクラスターのLUMOとHOMOに対応しており[1]、それらのエネルギーギャップ (HOMO-LUMO ギャップ) は $\text{TiSi}_{16}$ : 1.91 eV,  $\text{TiGe}_{16}$ : 1.77 eV,  $\text{TiSn}_{16}$ : 1.47 eV と

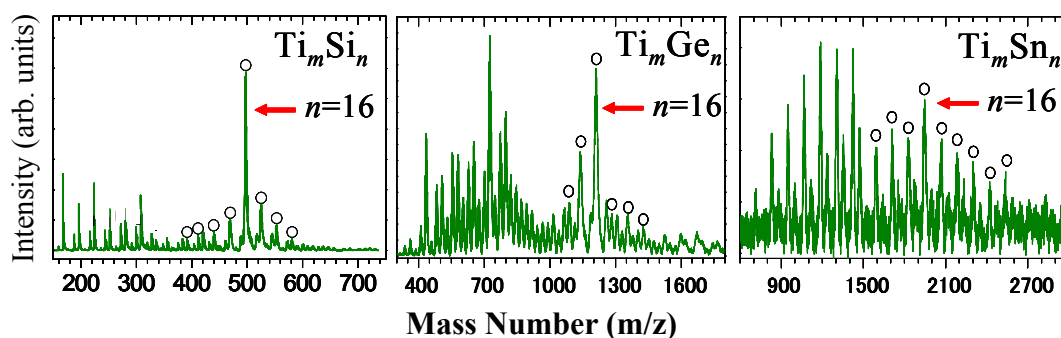


図1  $\text{Ti}_m\text{X}_n$  (X = Si, Ge, Sn) の質量スペクトル

非常に大きく、いずれも安定クラスターであることが分かる。しかしながら、Si、Ge、Sn へと HOMO-LUMO ギャップの小さくなっていくことが分かった。これは Ti の原子半径が Ge、Sn のケージに対して小さいため、幾何的な安定性の低下が反映されている可能性が考えられる。実際、Ti よりも原子半径の大きい Hf をドーピングしたクラスターでは、Ti の場合よりも大きな HOMO-LUMO ギャップ (HfGe<sub>16</sub>: 1.83 eV, HfSn<sub>16</sub>: 1.64 eV) が得られた。また、負イオンで閉殻電子状態を有していると考えられる ScGe<sub>16</sub><sup>-</sup>, ScSn<sub>16</sub><sup>-</sup>についても光電子スペクトルを測定したところ、ScSi<sub>16</sub><sup>-</sup>に類似した形状の閉殻電子状態を示すスペクトルが得られた[1]。以上のことから、TiGe<sub>16</sub> と TiSn<sub>16</sub> は、幾何的な不安定化が起こってはいるものの、TiSi<sub>16</sub>と同様、閉殻電子構造を有する安定な金属内包クラスターであると考えられる。

一方、Si、Ge、Sn は、同じ 14 族元素であっても、バルク状態での金属性に大きな違いが見られるように、その電子的特徴は異なっている。そこで、TiSi<sub>16</sub>, TiGe<sub>16</sub>, TiSn<sub>16</sub> の電子物性の違いを理論計算から評価した。用いた指標は NICS (nucleus-independent chemical shifts) というモデルで、ケージ状クラスターの芳香族性を評価する指標として知られている[4,5]。そこで、量子化学計算により X<sub>16</sub><sup>4+</sup> (X= Si, Ge, Sn, Pb) の芳香族性の度合い評価するため、ケージの中心の NICS を計算した。X<sub>16</sub><sup>4+</sup> は TiSi<sub>16</sub> と同様の Frank-Kasper 型の形状をしていると仮定し、X<sub>16</sub><sup>4+</sup> の構造を B3PW91 を汎関数に、Stuttgart グループの ECP 及び基底関数を用い、分極関数として d 関数を加え構造最適化を行った。この構造を元に GIAO 法によりケージ中心部の NICS を求めた。その結果を図 3 に示す。図 3 より Si から Pb に変化するにつれて NICS の値が急激に増大していることが分かる。芳香族分子の代表例であるベンゼンの NICS が -9.7 ppm [6]であるということを考慮すると、Si<sub>16</sub><sup>4+</sup>, Ge<sub>16</sub><sup>4+</sup> は芳香族性が極めて高いクラスターであると考えられる。しかしながら Sn<sub>16</sub><sup>4+</sup> の NICS の値は -5.65 ppm と芳香族性の度合いが小さくなる。従って、図 1 の質量スペクトルに見られた特異性および、HOMO-LUMO ギャップの縮小は、X<sub>16</sub><sup>4+</sup> の芳香族性の度合いの差にも由来するものであり、TiSn<sub>16</sub> は Sn<sub>16</sub><sup>4+</sup> が非芳香族性であることも寄与して特異的に生成しなかったと考えられる。

## References

- [1] K. Koyasu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4998 (2005).
- [2] V. Kumar *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 045503 (2001).
- [3] J. Ulises Reveles *et al.*, *Phys. Rev. B*, **74**, 035435 (2006).
- [4] Z. Chen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12829 (2006).
- [5] Z. Chen *et al.*, *Chem. Rev.*, **105**, 3842 (2005).
- [6] Schleyer, P. v. R *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6317 (1996).

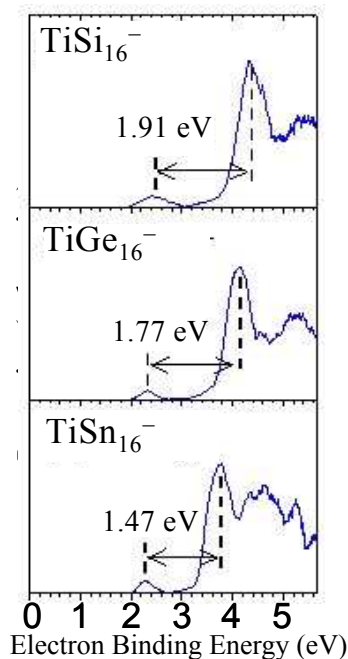


図 2 光電子スペクトル

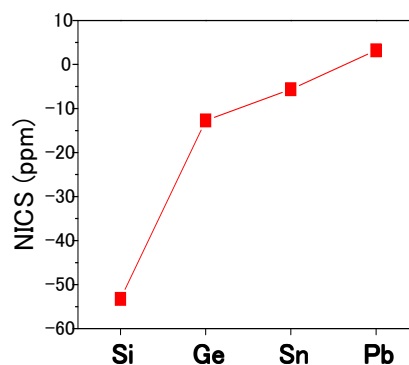


図 3 ケージ中心部の NICS