

1E18 金属内包シリコン多面体超原子 $M@Si_{16}$ ($M=Ti, Ta$) の大量合成と構造評価

(¹慶大理工・²JST-ERATO・³KiPAS・⁴京大化研) ○角山寛規^{1,2}・赤塚紘己¹・
渡田昌弘^{1,2,3}・岩佐豪^{1,2}・水畑吉行⁴・時任宣博⁴・中嶋敦^{1,2,3}

Large-scale synthesis and structure characterization of superatomic metal-encapsulating silicon-polyhedron $M@Si_{16}$ ($M=Ti$ and Ta)

(¹Keio Univ.・²JST-ERATO・³KiPAS・⁴ICR, Kyoto Univ.) H. Tsunoyama^{1,2}, H. Akatsuka¹,
M. Shibuta^{1,2,3}, T. Iwasa^{1,2}, Y. Mizuhata⁴, N. Tokitoh⁴, A. Nakajima^{1,2,3}

【背景】 気相レーザー蒸発法によって、フラーレン [1] や Met-cars (M_8C_{12}) [2]、金属内包シリコンケージ体 ($M@Si_{16}$) [3,4] などの新奇ナノ構造体が発見され、気相高感度分析手法を用いて物性が明らかにされてきた。しかしながらフラーレンを除けば [5]、これらの大量合成の報告はなく、ナノクラスター (NC) 特有の機能を基盤とした物質科学は、未だ発展途上である。中でも $M@Si_{16}$ ($M=3-5$ 族元素) は、金属シリサイドやケイ素クラスレート化合物 [6] ではみられない Si 骨格構造を有し、中心金属の置換によって、ハロゲン様、希ガス様、アルカリ金属様の超原子として振る舞うことから、機能性物質として有望な物質群である。本研究では、 $M@Si_{16}$ ($M=チタン (Ti)$, タンタル (Ta)) の大量合成法を開発し、構造評価を進めた。気相大量合成技術と液相分離精製技術を高度に組み合わせた新規合成法によって、 $M@Si_{16}$ のサブグラムスケールでの単離に成功し、²⁹Si NMR を用いた構造同定を達成した。

【合成手法】 ナノクラスター合成装置の概要を図1に示す。

(1) 気相高強度ナノクラスター合成 $M@Si_{16}$

ナノクラスターは、独自に開発した高強度ナノクラスター源 “nanojima®” [7] により生成した。高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法 (HiPIMS) を用いて、金属シリコン複合ターゲットからそれぞれの原子およびイオンを生成し、低温のヘリウム気流下で成長させることによって $M@Si_{16}$ を生成した。パルス波形、ピーク放電電力、動作ガス (アルゴン; Ar) 流量等のスパッタリング条件を最適化することによって、 $M@Si_{16}$ の選択性を高めた上で、数十 mg/h の合成量を実現した。Ti@ Si_{16} の正および負イオンにおいて 7% および 4% の選択性を達成した。Ti@ Si_{16} は、中性において総価電子数 68 個の閉殻電子構造をとり安定であるため、中性種の実験性はより高いと考えられる。正イオンで閉殻となる [Ta@ Si_{16}]⁺ は、10% 以上の選択性を達成した。これらの選択性は、既存の直流マグネトロンスパッタリング法に比べて向上している。

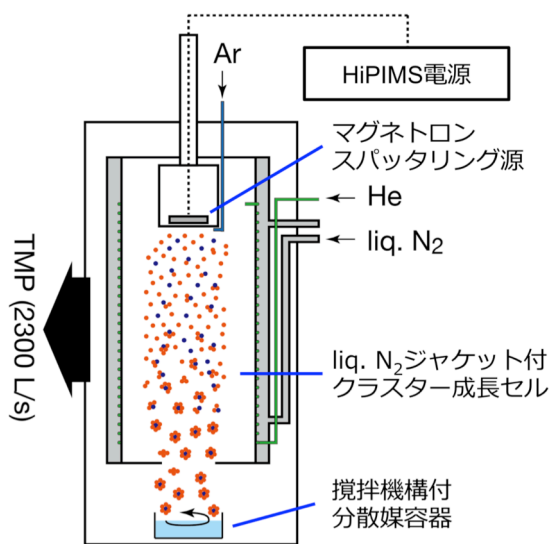


図1. ナノクラスター合成装置概略図

(2) 気相化学種の液相直接捕捉 分子線中に生成した全てのサイズおよび電荷状態の NC を真空中で難揮発性溶媒中に直接捕捉した。NC 源の下流に、難揮発性分散媒 (蒸気圧 0.1 Pa 以下) の入った容器を配し、攪拌子によって激しく攪拌しながら分子ビームを入射し、NC を媒体中に分散させた。非極性のパラフィンオイルや高極性のイオン液体では、入射後に沈殿が生成するのに対して、ポリエチレングリコール (PEG) ジメチルエーテルやジメチルポリシロキサンでは、良好な分散液を得ることに成功した。分散液は、Ar 雰囲気下で気密容器に移して、グローブボックス中に保管することで、数ヶ月以上にわたって良好な分散性を維持できる。

(3) 分画結晶化による単離 作製した分散液には、分子線中に存在する $Si_n^{(+0/-)}$ や $M@Si_n^{(+0/-)}$ ($n>16$) が含まれる。分画結晶化法を用いて、この混合物から $M@Si_{16}$ を分離した。全ての操作は、 O_2 および H_2O 濃度 1 ppm 以下のグローブボックス中で行った。(i) 分散液にヘキサン ($n-C_6$): テトラヒドロフラン (THF) = 4.5:1 の混合溶液を加え、高極性成分 (#A) を沈殿として回収し、余剰

の分散媒および低極性の NC (#A') を除去した。(ii) #A に $n\text{-C}_6\text{:THF} = 2:1$ の混合溶液を加え、サイズが大きく低極性の成分 (#B') を除去し、より高極性の成分 (#B) の沈殿を得た。(iii) #B を THF によって抽出し、可溶成分 #C を得た。

【単離成分の評価】 分画成分 #C のレーザー脱離イオン化 (LDI) 質量スペクトルには、 M@Si_n^- ($n=14, 15, 16$) が観測された (図 2)。これらのイオンは、LDI 過程で負イオン化された $[\text{Ti@Si}_{16}]^-$ (69 電子) および $[\text{Ta@Si}_{16}]^-$ (70 電子) において、高エネルギーの軌道に余剰電子が入り、総価電子数が 68 個以下になるように解離したものと考えられる。したがって #C に含まれる化学種は、Ti、Ta いずれの場合にも M@Si_{16} であると結論できる。X 線光電子分光 (XPS) 測定から、単離した成分は酸化されておらず、0 価のケイ素とほぼ 0 価の金属 (Ti, Ta) を含むことがわかった。Ti@Si₁₆ の Si 2p および Ti 2p ピークは、0 価のバルク成分とほぼ一致した。Ta@Si₁₆ の Si 2p および Ta 4f ピークは、超高真空下で C₆₀ 単層膜に固定化した Ta@Si₁₆ の XPS スペクトル[8] と定量的に一致しており、Ta の環境がケージ内で均一であり、 $[\text{Ta@Si}_{16}]^+$ の閉殻超原子が単離されたことを示している。また、#C は、4 K において反磁性を示し、2–300 K において常磁性成分が観測されないことから単離成分が閉殻電子構造であることが裏付けられた。以上の結果から、単離成分はそれぞれ Ti@Si₁₆ および Ta@Si₁₆⁺ と結論した。

【M@Si₁₆ の構造同定】 M@Si₁₆ の 100 mg スケールの合成に成功した結果、²⁹Si NMR による構造同定が可能になった。図 3 に Ti@Si₁₆ の ²⁹Si NMR および DFT 計算による化学シフト (CS) 値を示す。2 つの異性体の DFT 計算による CS 値は、それぞれ 3 つもしくは 2 つの成分に分類できる一方で、実測の NMR には、ブロードなピークが 2 本観測されている。これは、中心金属の核四極子との結合に加えて、Si 骨格の熱的揺動および配位環境によるサイトの均一化によって引き起こされたと考えることが妥当である。+30 ppm のピークは、別の分画成分 #A' においても観測されたことから、-80 ppm の主ピークが Ti@Si₁₆ 由来であると結論した。この CS 値は、FK-C_{3v} 構造の CS の平均値 (-102 ppm) とほぼ定量的に一致し、f-D_{4d} 構造とは大きく離れていることから、Ti@Si₁₆ は FK-C_{3v} 構造であると同定した。

【謝辞】 ナノクラスター源の製作においては、塚本恵三氏 ((株)アヤボ)、長岡修平博士に協力頂いた。²⁹Si-NMR の測定は、前野綾香氏、大嶺恭子氏 (京大化研) に、サンプル合成においては、朝田康子氏、小林清衣氏、伊藤真理氏に協力頂いた。この場を借りて感謝申し上げる。

参考文献

[1] H. W. Kroto *et al.*, *Nature* **318**, 162-163 (1985). [2] B. C. Guo *et al.*, *Science* **255**, 1411-1413 (1992). [3] M. Sanekata *et al.*, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **25**, 1003-1006 (2000). [4] K. Koyasu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4998-4999 (2005). [5] W. Kratschmer *et al.*, *Nature* **347**, 354-358 (1990). [6] S. Yamanaka, *Dalton Trans.* **39**, 1901-1915 (2010). [7] H. Tsunoyama *et al.*, *Chem. Lett.* **42**, 857-859 (2013). [8] T. Ohta *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **120**, 15265 (2016).

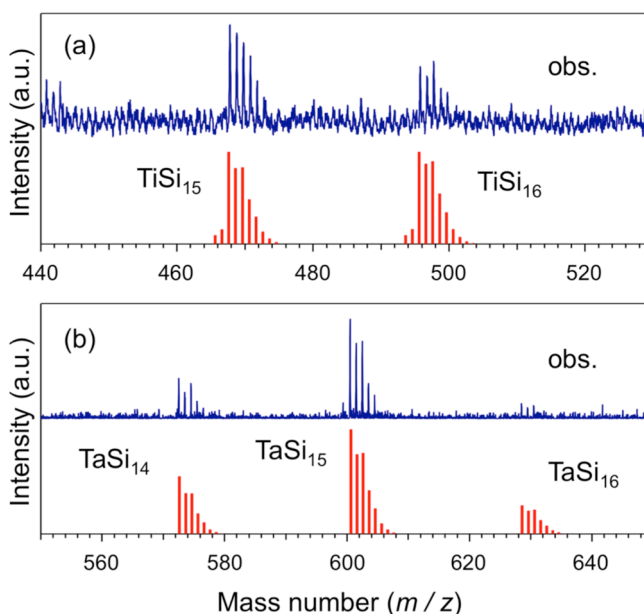


図 2. 分画成分 #C の負イオン LDI 質量スペクトル。(a) Ti@Si, (b) Ta@Si ナノクラスター. 赤線は同位体分布.

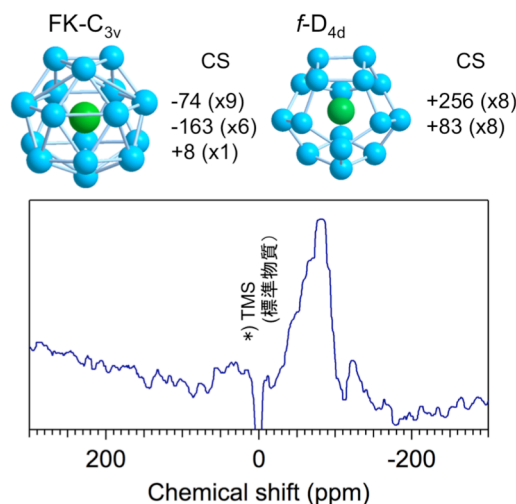


図 3. Ti@Si₁₆ の ²⁹Si-NMR スペクトルと DFT 計算 (B3LYP/def-SV(P))による化学シフト.

この CS 値は、FK-C_{3v} 構造の CS の平均値 (-102 ppm) とほぼ定量的に一致し、f-D_{4d} 構造とは大きく離れていることから、Ti@Si₁₆ は FK-C_{3v} 構造であると同定した。