

3-5族遷移金属内包シリコンケージ超原子ナノクラスターの 表面担持形態における化学的安定性

¹慶大理工, ²慶大KiPAS

○鴨志田 寿明¹, 渋田 昌弘², 太田 努¹, 角山 寛規¹, 中嶋 敦^{1,2}

Chemical Stability of Group 3-5 Transition Metals-Encapsulating Si₁₆ Cage Nanocluster Superatoms Supported on a Substrate.

○Toshiaki Kamoshida¹, Masahiro Shibuta², Tsutomu Ohta¹, Hironori Tsunoyama,¹ and
Atsushi Nakajima^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University

² Keio Institute of Pure and Applied Science, Keio University

【Abstract】 The chemical properties of metal-encapsulating Si₁₆ cage nanocluster superatoms (M@Si₁₆) can be controlled by changing the central metal atom towards the 68-electron shell closure. When the group 3(Sc, Y, Lu), 4(Ti, Zr, Hf), and 5(V, Nb, Ta) atoms are employed for the central metal atom, they show the halogen-, rare gas-, and alkali-like behaviors, respectively. Here, we have investigated the chemical properties and chemical stabilities for the series of M@Si₁₆ by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), where they are precisely synthesized and deposited on a fullerene (C₆₀) substrate. From the XPS analysis, the surrounding sixteen Si atoms and core metals of Ti@Si₁₆ and Ta@Si₁₆ have a uniform chemical state, both of which are stabilized by an electron transfer to a C₆₀ molecule. On the other hand, the XPS result for Lu@Si₁₆ shows that the chemical state of halogen-like Lu@Si₁₆ is different from those of Ti@Si₁₆ and Ta@Si₁₆ due to a high electron affinity of C₆₀.

【序】 金属内包シリコンケージナノクラスター(M@Si₁₆)は高い幾何学的対称性と 68 電子閉殻とに由来する超原子的な安定性を有しており, 3 族 (M = Sc, Y, Lu), 4 族 (M = Ti, Zr, Hf), 5 族 (M = V, Nb, Ta)の遷移金属原子を内包することで, それぞれハロゲン様, 希ガス様, アルカリ金属様の化学的性質を示すことから, ナノクラスター超原子による新たな周期律の創成が期待できる. M@Si₁₆ を新規機能性材料として展開する上では, これらを表面集積させて発現する化学的性質を系統的に理解することが重要である. 本研究では, 精密合成した 3-5 族 M@Si₁₆ を C₆₀ 薄膜基板上に蒸着し, 化学状態ならびに化学的安定性を X 線光電子分光(XPS)により評価した.

【方法 (実験・理論)】 基板の作製, M@Si₁₆ の蒸着, XPS 測定は一貫して超高真空(UHV)チャンバー内で行った. C₆₀ 薄膜基板は, 清浄化した HOPG グラファイト基板上に C₆₀ を 2 分子層(ML)蒸着することで作製した. M@Si₁₆ は, マグネトロンスパッタリング法 [1]によって M_nSi_m クラスターイオンを気相中で合成, 質量選別を経た後に C₆₀ 薄膜基板に 0.6 ML 蒸着した. なお, 蒸着時における M@Si₁₆ イオンの入射エネルギーは 1 eV/atom 以下に制御し, 非破壊蒸着させた. XPS 測定は Mg K α 線 ($h\nu = 1253.6$ eV)によって試料から放出された光電子を半球型電子エネルギー分析器により検出した. また, 表面担持された M@Si₁₆ の化学的安定性を評価するために, 段階的な酸素暴露を行い, XPS スペクトルの変化を追跡した.

【結果・考察】 Fig. 1 に 3-5 族金属を内包した M@Si₁₆ (M = Lu, Ti, Ta)蒸着薄膜の XPS スペクトルを示す. 内殻準位 (Si 2p および 金属内殻準位)由来のピークが明瞭に観測され, この結果は, 各 M@Si₁₆ が C₆₀ 薄膜基板に固定化されたことを示している.

Ti@Si₁₆ と Ta@Si₁₆ の Si 2p, Ti 2p, Ta 4f 軌道由来の内殻準位は、それぞれのスピン軌道分裂のパラメータと XPS 装置の分解能を考慮に入れたフィッティングによってほぼ 1 成分のスペクトルとして再現され、ケージ構造形成による極めて均一な化学的状态をとっていることがわかった。Si 2p のピーク位置はバルクの値とほぼ同じであり、両者を構成する Si 原子の価数はいずれも 0 価である。一方で、Ta@Si₁₆ における Ta 原子の価数は+1であったことから、Ta@Si₁₆ は全体として+1 価であると考えられる。さらに C₆₀ 由来の内殻準位(C 1s)は、Ta@Si₁₆ の蒸着により低束縛エネルギー側に新たなピーク成分が現れることから、Ta@Si₁₆ は電子親和力の高い C₆₀ と 1 : 1 の電荷移動錯体 (Ta@Si₁₆⁺C₆₀⁻)を形成することによって安定した担持形態をとっていると考えられる[2]。Ti@Si₁₆ も同様に C₆₀ との相互作用により C₆₀ 薄膜基板に固定化されていると考えられるが、Ti 原子の価数は 0 と +1 の中間程度であり、Ta@Si₁₆ に比べて C₆₀ 側への電子移動の程度が小さいことがわかった。このことは、Ti@Si₁₆ が有する希ガス様の性質に対応していると考えられる。Lu@Si₁₆ では、Si 2p ピークは幅が広く、高束縛エネルギー側にシフトしていることに加え、Lu の価数は+3であった。従って、ハロゲン様の化学特性をもつ Lu@Si₁₆ を C₆₀ 表面に担持した場合には、Ti@Si₁₆ や Ta@Si₁₆ の場合の電荷状態とは異なっていると考えられる。次に、Ti@Si₁₆ と Ta@Si₁₆ について、酸素暴露に対する化学的安定性をラングミュア (L: 1 L = 1 × 10⁻⁶ torr s) で規定して評価した。Fig. 2 に段階的な酸素暴露量の変化によって新たに現れた酸化成分の割合を示した。いずれも 30 L の暴露量では XPS スペクトルは殆ど変化せず、酸素に対する高い耐性を示した。さらに 1 × 10⁴ L 以上の暴露量での結果から、Ta@Si₁₆ が Ti@Si₁₆ より高い耐性をもつことがわかった。この違いは、希ガス様の Ti@Si₁₆ に比べて、アルカリ様の Ta@Si₁₆ が C₆₀ と安定な電荷移動錯体を形成することで、一層高い化学的安定性を示すことに由来すると考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Tsunoyama, *et al. Chem. Lett.* **42**, 857 (2013).
 [2] T. Ohta *et al. J. Phys. Chem. C.* **120**, 15265–15271 (2016).

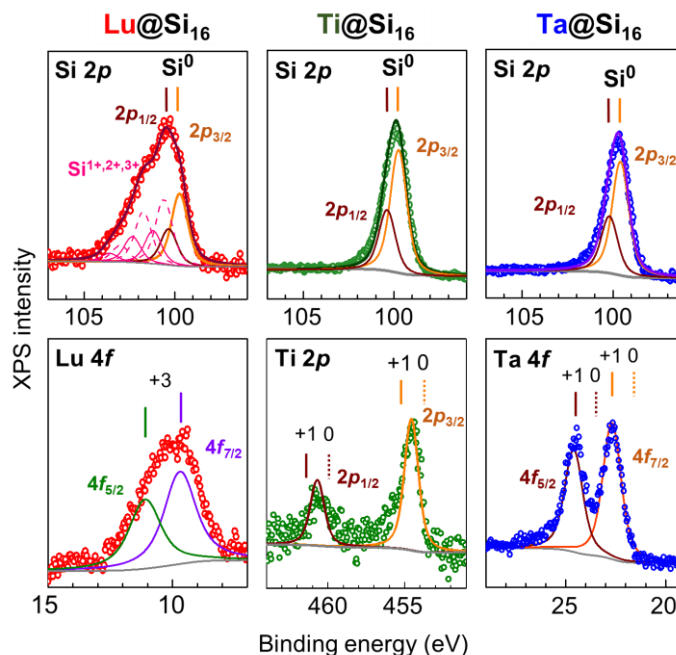


Fig. 1. XPS spectra for Lu@Si₁₆, Ti@Si₁₆, and Ta@Si₁₆.

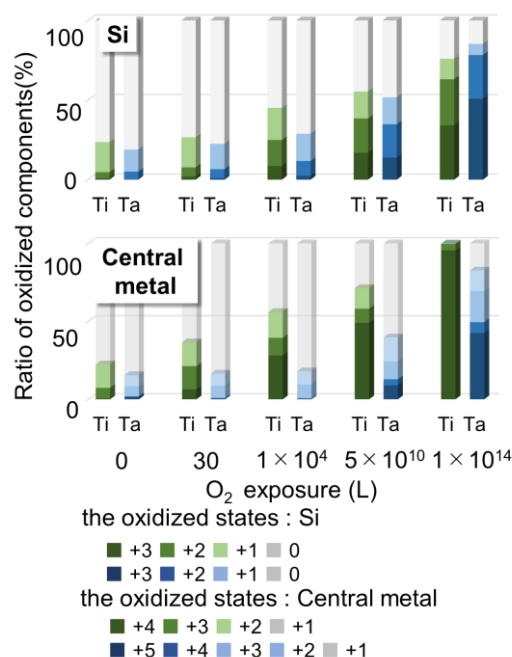


Fig. 2. The ratio of oxidized components. All original XPS spectra were deconvoluted into some oxidized states.