

### 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

<sup>1</sup>慶大理工, <sup>2</sup>慶大KiPAS

○鴨志田 寿明<sup>1</sup>, 渋田 昌弘<sup>2</sup>, 太田 努<sup>1</sup>, 角山 寛規<sup>1</sup>, 中嶋 敦<sup>1,2</sup>

### Chemical Stability of Group 3-5 Transition Metals-Encapsulating Si<sub>16</sub> Cage Nanocluster Superatoms Supported on a Substrate.

○Toshiaki Kamoshida<sup>1</sup>, Masahiro Shibuta<sup>2</sup>, Tsutomu Ohta<sup>1</sup>, Hironori Tsunoyama,<sup>1</sup> and Atsushi Nakajima<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University

<sup>2</sup> Keio Institute of Pure and Applied Science, Keio University

**【Abstract】** The chemical properties of metal-encapsulating Si<sub>16</sub> cage nanocluster superatoms (M@Si<sub>16</sub>) 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@Si<sub>16</sub> by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), where they are precisely synthesized and deposited on a fullerene (C<sub>60</sub>) substrate. From the XPS analysis, the surrounding sixteen Si atoms and core metals of Ti@Si<sub>16</sub> and Ta@Si<sub>16</sub> have a uniform chemical state, both of which are stabilized by an electron transfer to a C<sub>60</sub> molecule. On the other hand, the XPS result for Lu@Si<sub>16</sub> shows that the chemical state of halogen-like Lu@Si<sub>16</sub> is different from those of Ti@Si<sub>16</sub> and Ta@Si<sub>16</sub> due to a high electron affinity of C<sub>60</sub>.

**【序】** 金属内包シリコンケージナノクラスター(M@Si<sub>16</sub>)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@Si<sub>16</sub> 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@Si<sub>16</sub> を C<sub>60</sub> 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@Si<sub>16</sub> 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. C<sub>60</sub> 薄膜基板は, 清浄化した HOPG グラファイト基板上に C<sub>60</sub> を 2 分子層(ML)蒸着することで作製した. M@Si<sub>16</sub> は, マグネトロンスパッタリング法 [1]によって M<sub>n</sub>Si<sub>m</sub> クラスターイオンを気相中で合成, 質量選別を経た後に C<sub>60</sub> 薄膜基板に 0.6 ML 蒸着した. なお, 蒸着時における M@Si<sub>16</sub> 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 $\alpha$  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@Si<sub>16</sub> 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@Si<sub>16</sub> (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@Si<sub>16</sub> が C<sub>60</sub> 薄膜基板に固定化されたことを示している.

Ti@Si<sub>16</sub> と Ta@Si<sub>16</sub> の Si 2*p*, Ti 2*p*, Ta 4*f* 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 2*p* 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@Si<sub>16</sub> における Ta 原子の価数は+1であったことから, Ta@Si<sub>16</sub> は全体として+1 価であると考えられる. さらに C<sub>60</sub> 由来の内殻準位(C 1*s*)は, Ta@Si<sub>16</sub> 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@Si<sub>16</sub> は電子親和力の高い C<sub>60</sub> と 1 : 1 の電荷移動錯体 (Ta@Si<sub>16</sub><sup>+</sup>C<sub>60</sub><sup>-</sup>)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@Si<sub>16</sub> も同様に C<sub>60</sub> との相互作用により C<sub>60</sub> 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@Si<sub>16</sub> に比べて C<sub>60</sub> 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@Si<sub>16</sub> 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@Si<sub>16</sub> では, Si 2*p* 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@Si<sub>16</sub> を C<sub>60</sub> 表面に担持した場合には, Ti@Si<sub>16</sub> や Ta@Si<sub>16</sub> 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@Si<sub>16</sub> と Ta@Si<sub>16</sub> 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<sup>-6</sup> 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 × 10<sup>4</sup> L 以上の暴露量での結果から, Ta@Si<sub>16</sub> が Ti@Si<sub>16</sub> 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@Si<sub>16</sub> に比べて, アルカリ様の Ta@Si<sub>16</sub> が C<sub>60</sub> 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).

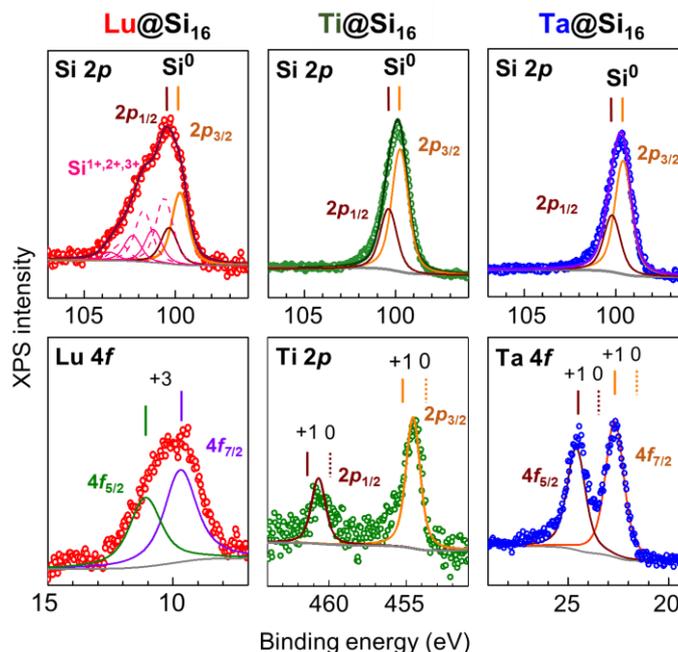


Fig. 1. XPS spectra for Lu@Si<sub>16</sub>, Ti@Si<sub>16</sub>, and Ta@Si<sub>16</sub>.

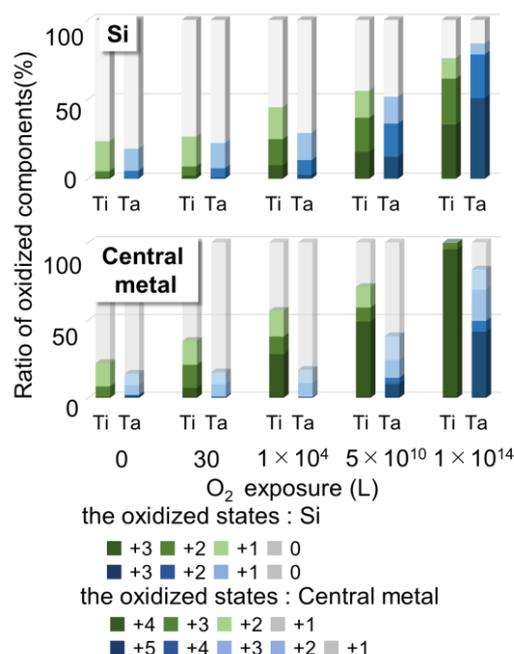


Fig. 2. The ratio of oxidized components. All original XPS spectra were deconvoluted into some oxidized states.