

金属内包ケイ素多成分クラスター $M@Si_{16}$ の特異的生成とその電子構造

(慶大理工¹, JST-CREST²)

○小安 喜一郎¹, 阿久津 稔¹, 跡部 純子¹, 三井 正明¹, 中嶋 敦^{1,2}

【序】 金属原子のドーピングにより、ケイ素クラスターに存在するダングリングボンドが減少するため、ケイ素クラスターをより安定化させることができる。これらの研究は、クラスターを単位とする材料の創製を目指すという観点から重要であり、数多くの実験・理論的検証が行われてきた。そして、金属原子を内包することで、ケイ素クラスターのみでは生成しない安定なカゴ型構造となることが発見された。しかし、これまでに提唱されてきた金属内包のサイズはさまざまであり、これらのクラスターが特定のサイズで安定に生成する要因については解明されていない点が多い。

本研究では、ケイ素(Si)-金属($M = Sc, Ti, V$)複合クラスター(Si_nM)を二重レーザー蒸発法と分子ビーム法を組み合わせ生成させ、サイズ分布や水分子(H_2O)との吸着反応性、光電子スペクトルによる検証から、複合クラスターの安定化には金属内包構造に加えて、価電子構造の閉殻による電子的安定化も重要であることを明らかにした¹。さらに複合クラスターの電子的安定性に対する価電子数の効果を検証するため、クラスターの電荷やドーピングする遷移金属の種類だけでなく、1電子を受容するフッ素(F_2)や、1電子を供与するセシウム(Cs)との反応によって価電子数を制御し、3成分複合クラスター($M-Si-F$, $M-Si-Cs$)を生成させた。そして、電子的安定性に基づいた安定なクラスター、いわゆる『クラスター塩』を生成させることに成功した。

【実験方法】 YAGレーザーの第2高調波(532 nm)を集光して、SiとMの試料棒(直径: 5 mm)を蒸発させた。生成させたプラズマ蒸気は、混合して反応させた後、高圧パルスバルブから噴射させたヘリウムキャリアガス(100 気圧)で冷却して、ケイ素-金属複合クラスター(Si_nM)を生成させた。

複合クラスターとの反応では、 H_2O , F_2 , Csをヘリウム(He)で希釈して、クラスター生成部に直結する反応槽(内径: 11.5 mm, 長さ: 10 mm)中に別に用意したバルブから噴射させ、 Si_nM を通過させた。なお、Csとの反応ではバルブを438 Kに加熱して蒸気圧(2.3×10^{-5} atm)を得て、さらに負イオンクラスターの生成を促進させるために、酸化イットリウム(Y_2O_3)のレーザー蒸発によって低速電子付着を行った。

生成した Si_nM を質量分析器に導入して質量選別(加速: -3.50 kV)を行い、質量スペクトルを測定した。また、質量選別した負イオンの複合クラスターにYAGレーザーの第5高調波(213 nm)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。

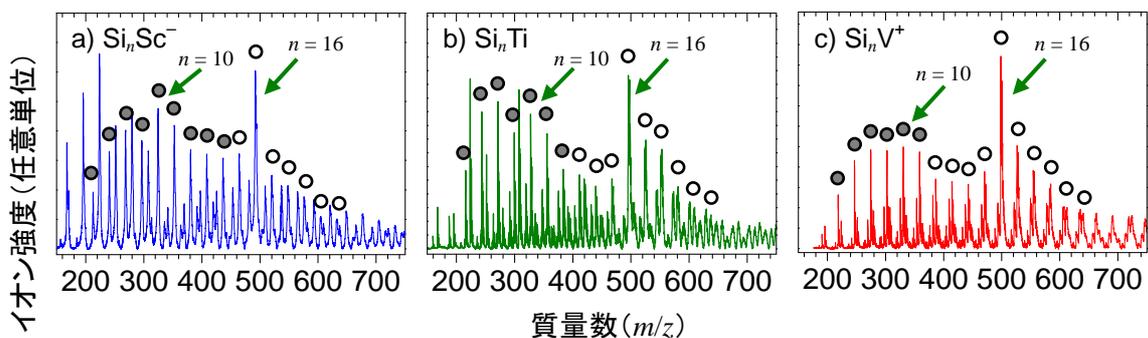


図1 Si_nSc^- , Si_nTi , Si_nV^+ の質量スペクトル(●; 領域①, ○; 領域②)

【結果と考察】 レーザー蒸発法を用いて Si_nM を生成させたところ、図 1 に示すような質量スペクトルが得られ、サイズが小さい領域① ($n = 10$ 周辺, ●) と、大きい領域② ($n = 16$ 周辺, ○) に 2 つの分布が観測された。領域①では金属をドーピングする前の Si_n と類似した生成分布であるが、領域②では金属のドーピングによって Si_n の生成分布が変化した。このような生成分布の変化は、ケイ素原子数の増加にともなう金属内包構造への構造変化に由来すると考えられる。

そこで、 Si_nM の幾何構造について検討するため水分子の吸着反応性を測定した。 H_2O はケイ素クラスターよりも金属と反応しやすいため、反応性の違いによってクラスターの構造について知見が得られる。 H_2O の吸着反応性実験から、全ての極性において Si_{16}Sc , Si_{16}Ti , Si_{16}V は金属内包構造であることがわかった。一方、電子状態の上からは、図 1 に示した極性において Si_{16}M が隣接する Si_nM よりも顕著に生成する ($\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$, Si_{16}Ti , Si_{16}V^+) ことから、 Si_{16}M が顕著に生成するためには M の価電子数が 4 であることが重要であると考えられる。M の価電子数が 4 ならば、Si が 1 原子あたり 1 電子を提供すると考えると Si_{16}M 全体で価電子数が 20 となり、ジェリウムモデルの閉殻電子数に合致している。

そこで、 Si_nM の電子状態について検討するため負イオン光電子スペクトル (PES) を測定したところ、顕著に生成した Si_{16}M の電子的閉殻を示唆するスペクトルが得られた。すなわち、負イオンで顕著に生成した $\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$ の PES は、閉殻電子状態を示唆するスペクトル形状であった (図 2a)。また、中性で特に顕著に生成した Si_{16}Ti の PES では低エネルギー側に孤立したピークが観測された (図 2b, 丸印)。このピークは、 Si_{16}Ti が中性で閉殻電子状態であるが、負イオンに対して測定を行ったために生じた余剰電子の存在を示唆している。

さらに Si_nM の閉殻電子状態について知見を得るため、Cs および F_2 を反応させて 3 成分複合クラスターを生成させた。アルカリ金属の Cs は価電子を 1 つ供与し、ハロゲンの F は価電子を 1 つ受容する。したがって、これらの原子の反応によって Si_nM の価電子数を制御し、電子的安定性についてさらに検証することができる。

負イオンで $n = 16$ が顕著に生成した Si_nSc に対して Cs を反応させると、サイズが小さい領域① ($n = 10$ 周辺) に Cs がドーピングされたクラスター Si_nScCs が生成した。中でも $\text{Si}_{10}\text{ScCs}^-$ の PES では低エネルギー側にピークが観測された (図 2d)。このことから Si_{10}Sc は、 Si_{16}Sc のような金属内包構造ではないものの閉殻電子配置であると考えられる。実際、反応前の $\text{Si}_{10}\text{Sc}^-$ の PES は $\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$ のそれと非常に類似した形状であり (図 2c), $\text{Si}_{10}\text{Sc}^-$ と $\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$ がともに閉殻電子配置であることを支持している。

また、電子を受容しやすい F_2 との反応では、顕著に生成した $\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$, Si_{16}Ti , Si_{16}V^+ は反応しなかった。これらが閉殻電子配置であると考えられる一方、それらより価電子が 1 つ多い $\text{Si}_{16}\text{Ti}^-$ および Si_{16}V は反応して $\text{Si}_{16}\text{Ti}\cdot\text{F}$ および $\text{Si}_{16}\text{V}\cdot\text{F}$ が生成した。そして、 $\text{Si}_{16}\text{Ti}\cdot\text{F}$ の PES では Si_{16}Ti において観測された低エネルギー側のピークは消失した (図 2e)。これは $\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$ の PES と類似しており、 $\text{Si}_{16}\text{Ti}\cdot\text{F}$ とともに負イオンで閉殻電子配置となる安定なクラスターであると考えられる。

以上のように、多成分ドーピングの複合効果によって価電子数を制御し、 $[\text{Si}_{16}\text{V}]^+\cdot\text{F}$ や $[\text{Si}_{16}\text{Ti}]\cdot\text{F}$ といった、電子的に安定な、いわゆる『クラスター塩』の生成に成功した。

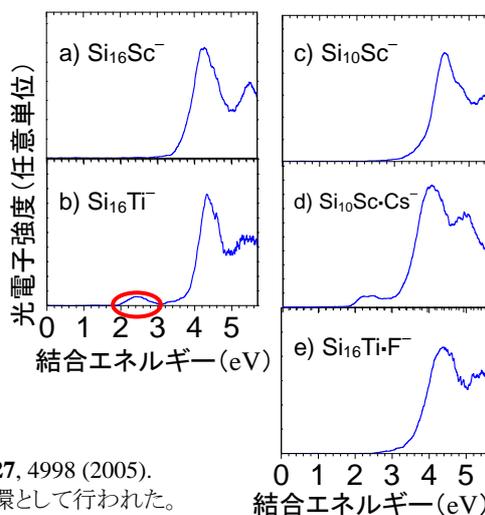


図 2 光電子スペクトル

1 K. Koyasu, M. Akutsu, M. Mitsui, A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4998 (2005).

※本研究は科学技術振興機構戦略創造プログラム「ナノ構造体」の一環として行われた。また、一部は 21 世紀 COE プログラム「慶應 LCC」の助成によって実施された。