

## ニオブ - ケイ素クラスターの構造と安定性 (産総研ナノテクノロジー部門) ○宮脇 淳・菅原孝一

**【序】** 金属とケイ素からなるクラスターの安定構造として、金属を内包したシリコンケージクラスターや、金属 - 炭素クラスターにおけるメトカークラスターに対応する構造が存在するかなど興味深い。我々は FTICR 質量分析法を用いて、金属クラスターカチオンとシランとの反応により、安定な金属 - ケイ素クラスターが生成しないか調べてきた。例えば  $W_n^+$  とシランとの多数回衝突反応により、特定の Si 原子数を持つクラスターのみが最終生成物として得られることを見出した。これは  $W_n^+$  が Si により、一層分取り囲まれるところまで速やかに反応が進行するためであると考えられる[1]。本研究では、ニオブクラスターカチオンとシランとの反応で生成するニオブ - ケイ素クラスターを FTICR 質量分析法により調べ、それらのクラスターの構造とエネルギーを量子計算により求め検討した。

**【実験】** レーザー蒸発法により生成したニオブクラスターカチオンを、FTICR 質量分析計の中にトラップし、シランガスと反応させた後、生成物の質量スペクトルを観測した。量子計算は、Gaussian98 により行った。基底関数として LanL2DZ を用い、B3LYP または PW91 により構造最適化とエネルギー計算を行った。

**【結果と考察】** ニオブクラスターカチオンとシランとの反応では、シランからの  $H_2$  分子放出を伴う初期反応が速やかに進行し、初期生成物として  $Nb_nSiH_2^+$  あるいは  $Nb_nSi^+$  を生成する。これらは後続のケイ素化反応により、さらに多くの Si を含有するクラスターとなる。特にニオブ<sub>3</sub>量体とシランとの反応では、 $Nb_3Si^+$  を経て  $Nb_3Si_2^+$  が生成するが、それ以降の反応性が低い(図)。量子計算から得られたニオブ<sub>3</sub>量体カチオンは、正三角形構造をとる。 $Nb_3Si^+$  は、その  $Nb_3^+$  平面を底辺とする正三角錐構造をとり、さらに  $Nb_3Si_2^+$  はその反対側から2つめのケイ素が付着した両三角錐構造をとることが判った。この  $Nb_3Si_2^+$  の構造は、Yang らにより報告されている  $Nb_3C_2^+$  の構造と類似している[2]。 $Nb_3^+$  に Si を付加する結合エネルギーは 3.54eV であるのに対して、2つめの Si の結合エネルギーは 5.31eV に増加しており、 $Nb_3Si_2^+$  がエネルギー的により安定であることが判る。これは、Si-Nb 間の結合距離が  $Nb_3Si^+$  の 2.66Å から  $Nb_3Si_2^+$  では 2.50 Å に減少することにも現れている。一方、Nb-Nb 間結合距離は  $Nb_3^+$  から  $Nb_3Si^+$ 、 $Nb_3Si_2^+$  に向けて、2.42、2.48、2.63 Å と増加する。このような  $Nb_3Si_2^+$  の安定性が、 $Nb_3^+$  とシランとの反応で  $Nb_3Si_2^+$  を多く生成する一要因となっていると考えられる。これらの計算結果を検証する為に、現在これらのニオブ - ケイ素クラスターのイオン化ポテンシャルを実験的に測定することを試みている。

[1] Negishi et al., Chem.Phys.Lett. 388, 463 (2004).

[2] Yang et al., J.Chem.Phys. 105, 10663 (1996).

