

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14106

研究課題名(和文) 孤立クラスターにおける結合転換の確立とボレンの創製

研究課題名(英文) Establish of Bonding Conversion in Isolated Cluster and Production of Boren

研究代表者

木村 薫 (Kimura, Kaoru)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：30169924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)： 金属結合クラスターの軌道エネルギーはWoods-Saxonポテンシャルの電子準位と良く対応し、一方、共有結合クラスターでは対応しなかった。Woods-Saxonポテンシャル中の電子は自由電子に相当し、このポテンシャルを使って、クラスターの金属結合を評価できることを明らかにした。また、Al<sub>13</sub>- は正20面体クラスターが安定構造となり、B<sub>13</sub>- は三角格子平面構造が安定になる理由を明らかにした。一方、ボレンの創製は、検討中に他の複数のグループにより報告があり諦めた。これに代わり、液体ボロン中の主たる結合が共有結合であることを発見した。

研究成果の概要(英文)： The orbital energies of metallic-bonded clusters correspond very well to electron energy levels in the Woods-Saxon potential, while those of covalent-bonded clusters do not. An electron in the Woods-Saxon potential is considered to be a free electron and a method of evaluation using this potential for metallic bonding of cluster has been given. The reason why an icosahedral structure is stable for Al<sub>13</sub>- and a triangle lattice planar one for B<sub>13</sub>- has been clear. On the other hand, production of boren has been given up, because other groups reported under our consideration. Instead of this, it has been discovered that the main bonding of liquid boron is covalent.

研究分野：材料物性学

キーワード：分子軌道計算 金属結合 共有結合 Wood-Saxonポテンシャル 水素吸蔵 液体ボロン コンプトン散乱

## 1. 研究開始当初の背景

これまで我々は、アルミ (Al) 系およびボロン (B) 系固体中の正 20 面体クラスターにおいて「金属結合 - 共有結合転換」や「金属結合 - イオン結合転換」が起こることを提案し、実験と (半経験的および第一原理) 計算により確立してきた [1,2]。Al の正 20 面体クラスターが、中心原子の有無によって金属結合から共有結合に転換することを実験的に明らかにしてきた。固体中の B の正 20 面体クラスターでも同様のことが起こる。一方、我々は、孤立クラスターでも「結合転換」が起こると考えているが、まだ確立していなかった。シリコン (Si) クラスターでは、水素 (H) によりボンドが終端されれば、 $sp^3$  共有結合によるダイヤモンド構造から切り出した構造が安定になる。一方、H が無いと充填率の高い金属結合的な構造になる。Al クラスターでは固体中と同様に、中心原子の有無で「金属結合 - 共有結合転換」が起こっていると考えていた。ところが、B クラスターでは、H でボンドが終端されれば中心原子の無い正 20 面体が安定になるが、H が無いと充填率の高い金属結合的な構造にはならず、三角格子の準平面構造が安定になる。これは、「結合 - 結合転換」であると考えていた。この三角格子は、グラフェンやシリセンの蜂の巣格子とは異なっており、どのような物性が出現するか興味深かった。

通常、「金属結合クラスター」と「金属クラスター」は区別されていないが、固体に対して「金属結合」と「金属」を区別して概念を構築してきた [1,2] 延長で、この 2 つを明確に区別した概念として確立させることが、本研究の斬新性であった。固体における典型的な例は、リン (P) や B をヘビー・ドープした Si であり、 $sp^3$  の「共有結合」を保ったまま、「金属」に転移する。「金属結合」の固体では自由電子近似が有効なので、「金属結合クラスター」でも自由電子近似が有効であると考えられる。固体では自由電子近似のポテンシャルは井戸型ポテンシャルであるが、クラスターでは端の効果が無視できないので、端が鈍って、井戸型ポテンシャルと調和振動子ポテンシャルの中間の Woods-Saxon ポテンシャルが良い近似となる。クラスター軌道のエネルギーの順番が、Woods-Saxon ポテンシャルにおける電子準位のそれと近いかどうかで、「金属結合クラスター」であるかどうかを判定することを試みた。一方、クラスター軌道の HOMO が完全に埋まっていれば「非金属クラスター」、中途半端に埋まっていれば「金属クラスター」と定義することにした。

B の一原子層 (本研究では、ボレンと名付けた) は、理論的には多くの研究があり安定な構造や電子状態が調べられているが、実験的には全く報告が無かった。孤立クラスターとして三角格子構造を作製してきた経験も生かして、実験的にボレンを創製することが、

本研究のチャレンジ性であった。原子数が数十個までは、三角格子が安定となるが、それ以上の原子数では、一部の原子が抜けて六角形になった  $-Sheet$  が安定になる [3]。これは半導体であるが、六角形を減らして行くと n 型から三角格子の金属へ、逆に増やして行くと p 型から蜂の巣格子の金属へ、物性を制御することができるはずであった。さらに、移動度はグラフェンより大きくなることが期待できた [4]。

## 2. 研究の目的

Si、Al、B 等の孤立クラスターにおける「金属結合 - 共有結合転換」や「結合 - 結合転換」の存在を提案し、確立する。さらに、安定性を確認したクラスターの水素吸蔵材料としての可能性を検討する。

結合により安定となる B の三角格子クラスターを、固体平面上で大きく広げて、B の一原子層 (ボレン) を創製する。さらに、B 融体中の結合を明らかにする。

## 3. 研究の方法

## 1) 第一原理計算によるクラスターの結合性と安定性の評価

これまでの Al や B のクラスター計算の経験 [5,6] から、計算プログラムは Gaussian を用い、基底関数は 6-31G(d) または 6-311+G(d) を、汎関数は B3LYP または PBE0 を使って、クラスター軌道とエネルギーを計算する。対象とするクラスターは、 $Si_{10}$ 、 $Si_{10}H_{16}$ 、 $Al_{13}^-$ 、 $B_{13}^-$ 、 $Al_{12}H_{12}^{2-}$ 、 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 、等と、これらの価数を変えたものである。 $Al_{13}^-$  と  $Al_{12}H_{12}^{2-}$  正 20 面体クラスターの軌道エネルギーと Woods-Saxon ポテンシャルにおける電子準位を比べる。典型的な「金属結合クラスター」である  $Al_{13}^-$  の軌道エネルギーは Woods-Saxon ポテンシャルにおける電子準位と良く対応していた。ところが、共有結合クラスターである  $Al_{12}H_{12}^{2-}$  では、f 軌道の分裂が非常に大きく、他の軌道とエネルギーが入れ替わっていた。この方法で、「金属結合クラスター」を評価できるかどうか、他のクラスターでも試した。

一方、 $Al_{13}^-$  と  $B_{13}^-$  正 20 面体クラスターで、軌道の形やサイズ依存性は両者でそっくりだが、違いは安定なクラスターの半径 (中心原子と周囲の原子間の距離) で、Al が約 2.7 Å であるのに対し、B は約 1.8 Å と、大きく異なっていた。そのため、Al では HOMO が結合軌道 (2p) であるのに対して、B では反結合軌道 (1fa) になっていた。 $B_{13}^-$  の 5 つの虚数振動方向への変形に対する軌道エネルギー変化の解析からも、HOMO が結合軌道である  $Al_{13}^-$  は安定であるのに対して、反結合軌道である  $B_{13}^-$  は不安定であることが示された。エネルギーと距離を規格化することで両者の違いを明らかにすることを試みた。

## 2) 安定性を確認したクラスターの水素吸蔵

### 材料としての可能性の検討

軽金属 Al は水素化物を形成し水素吸蔵媒体として 10.1w%という高質量密度を達成でき、120 程度で水素放出が可能であるが、合成の困難さが、水素吸蔵媒体としてのネックである。水素化反応を容易にする一つの方法が、Al クラスターの利用であり、量子サイズ効果といったクラスター特有の性質に伴う特徴的な水素反応特性の発現が期待できる。総価電子数が 40 個で金属結合クラスターとして安定な正二十面体構造  $Al_{13}^-$ 、および中心原子を N、Li で置換した  $Al_{12}N^+$ 、 $Al_{12}Li^3^-$  の H 原子また  $H_2$  分子吸着特性について調査するため、量子化学計算を用いた安定構造の決定とギブス自由エネルギーによる水素吸着、脱離反応が生じる温度圧力条件の検討を行った。

### 3) 実験による純および水素化クラスターの創製

B に関しては、すでに四重極イオントラップを用いて水素化 B クラスターの創製に成功している[5,6]。中心の四重極電極に印加する交流が斥力に、四重極と周囲のケージ電極に印加する直流が引力となり、四重極を中心とした同心円筒上にイオンをトラップできる装置である。ガス導入口から入れた原料ガスを電子銃で照射して生成したイオンをトラップし、ラジカルや中性分子との反応で、クラスター成長させる。トラップ位置は、クラスターの質量が重いほど中心に近くなり、所定の大きさまで成長したクラスターのみを、四重極の内側を通して外に取り出すことができる。取り出したクラスターは、質量分析器で質量(クラスター内の原子数)を調べたり、基板に堆積させたりできる。デカボラン( $B_{10}H_{14}$ )とジボラン( $B_2H_6$ )を原料ガスとして用いることにより、 $B_{12}H_n^+$ で  $n=4$  以上の正 20 面体クラスターと  $n=3$  以下の準平面クラスターの創製に成功している[5,6]。Al についても同じ装置を用い、原料ガスとして水素吸蔵合金として作製されている  $AlH_3$  を使って、 $Al_{12}H_n^+$ の創製を試みる。バッファガスの種類を変える等のクラスター生成条件を変えることにより、 $n$  のマジックナンバーや分布の変化を調べ、結合転換の起こる  $n$  を決定する。

### 4) 固体表面上の B の一原子層(ボレン)の創製

様々な固体(六方晶 BN や金属)の表面に、四重極イオントラップで創製した B の準平面クラスターを堆積させ、ボレンの創製を試みる。あるいは、デカボランを固体表面に堆積させて、水素化アモルファス・ボロン薄膜を作製し、熱処理により水素を脱離させて、ボレンの創製を試みる。ボレンの構造や電子状態は、第一原理計算により精力的に研究されている[4]。基板により、三角格子から蜂の巣格子までが安定になり、金属から半導体までが実現することが予測されている。しかし、

これまでに実験的にボレンを作製した報告例は無かった。作製した原子層の構造は原子間力顕微鏡や走査透過電子顕微鏡により、電子状態は走査トンネル顕微鏡や高分解の電子エネルギー損失分光測定により評価する。

### 5) ボロン融体中の結合状態の解明

B や Si などの元素は、周期表の中で金属と非金属の境界に位置する。こうした元素は、固体と液体で性質が大きく異なることが知られている。Si、炭素(C)、ゲルマニウム(Ge)などは、固体では典型的な半導体であるが融けると金属になる。半導体である B も融けると金属になると考えられてきた。しかし、B の融点は 2360 K と非常に高く、B 融体の反応性が極めて高いことが実験を妨げ、実際に B が融けると金属になるのかは明らかになっていなかった。B 融体の物性を調べる際に問題となるのが、反応性に富む B 融体の保持法、B 融体中の価電子の挙動の測定法、である。一般に、物質が金属かどうかを確認するとき、物質に 2 本以上の電極を取り付け電気伝導測定を行う。固体の場合、電極を取り付け測定することは容易である。液体であっても、融点が高くなく反応性に乏しい場合は、電極を液体に差し込んで測定を行うことができる。ところが、B 融体と反応しない物質がこれまでのところ見つかっておらず、差し込む電極材が存在しないために B 融体の電気伝導は測定できない。非接触の状態でも B 融体を保持し、その物性を測定する手法の開発が必要であった。B 融体の保持には静電浮遊溶解法を用いた。この手法は、クーロン力を用いて浮遊させた試料に対して高出力レーザーを照射し、材料を非接触の状態でも溶解保持することが可能である。ホウ素融体中の価電子の挙動解明に対しては、X 線コンプトン散乱測定法を用いた。電磁波である X 線は電子と強く相互作用する。物質中に X 線を照射し、散乱された X 線の詳細を調べることで、物質中の電子の挙動を知ることができる。実際の測定には、非常に強い X 線が必要であるため、大型放射光施設 SPring-8 を用いてコンプトン散乱と呼ばれる測定手法を用いた。共同研究者が開発した静電浮遊溶解装置一式を SPring-8 へ設置し、ボロン融体のコンプトン散乱実験を行った。

## 4. 研究成果

1)  $Si_{10}$  は  $Al_{13}^-$  と同様に、軌道エネルギーが Woods-Saxon ポテンシャルにおける電子準位と良く対応していた。一方、 $Si_{10}H_{16}$ 、 $B_{13}^-$ 、 $B_{12}H_{12}^{2-}$  は、 $Al_{12}H_{12}^{2-}$  と同様に、対応しない。これらの結果から、Woods-Saxon ポテンシャルを使って、クラスターの金属結合を評価ができることが明らかになった。さらに、球対称ポテンシャルにおける 3 次元シュレディンガー方程式を、極座標形式で計算するプログラムを作成した。そして、金属結合クラスターである  $Al_{13}^-$  と  $Si_{10}$  のクラスター軌

道を再現するパラメーターの調整に成功した。一方、 $Al_{13}^-$  は正 20 面体クラスターが安定構造となり、 $B_{13}^-$  は三角格子平面構造が安定になる理由として、B は内殻に p 軌道がないため最外殻の 2s 軌道と 2p 軌道の大きさが同じくらいであるのに対して、Al は内殻に 2p 軌道があるため最外殻の 3s 軌道に比べて 3p 軌道が外に張り出していることが挙げられることを明らかにした。現在、これらの成果を論文にまとめている。

2) 水素数 0 のクラスターから出発し、H 原子また  $H_2$  分子の吸着サイトへの付加、構造最適化を順々に繰り返し行い、水素吸着過程における安定構造  $MH_{x-a}(H)$ ,  $MH_{x-a}(H_2)$  ( $M = Al_{13}^-, Al_{12}N^+, Al_{12}Li^{3-}$ ) を決定した。x が一定の値に行き着いたら、水素の除去、構造最適化を繰り返し、水素脱離過程における安定構造  $MH_{x-d}(H)$ ,  $MH_{x-d}(H_2)$  を決定した。吸着、脱離過程での水素反応前後のギブスエネルギー変化を各々  $\Delta G \cdot a(x) = G(MH_{x+2-a}) - G(MH_{x-a}) - G(H_2)$ ,  $\Delta G \cdot d(x) = G(MH_{x-2-d})$

$+G(H_2) - G(MH_{x-d})$  と定め、温度、 $H_2$  の圧力を変化させて  $\Delta G < 0$  すなわち、自発的に反応が生じる条件を検討した。 $\Delta G < 0$  となる条件の検討から、H 原子吸着反応について、 $Al_{13}^-$  は室温程度で容易に生じうること、 $Al_{12}Li^{3-}$  は水素化途上で著しく進みにくい反応が存在することが推測された。 $Al_{12}N^+$  は H 原子一つ吸着した段階で構造が大きく崩れた。H 原子脱離反応については、 $Al_{13}^-$ ,  $Al_{12}Li^{3-}$  とともに高温条件でも進行しにくいことが推測された。 $H_2$  分子吸着反応については、 $Al_{13}^-$ ,  $Al_{12}N^+$ ,  $Al_{12}Li^{3-}$  共、室温程度では水素高圧条件を必要とすること、H 原子脱離反応については、室温程度で容易に生じうることを推測された。結果的に、 $Al_{12}N^+$  の分子吸着が最も実用目標に近いことを明らかにした。

3) 水素化 B と同様に、水素化 Al の創製を試みたが、成功しなかった。水素化 B の原料であるデカボラン ( $B_{10}H_{14}$ ) は、常圧では固体だが真空中では一部が気体となった。一方、水素化 Al の原料として  $AlH_3$  を使ったが、これは真空中で 150 の昇華点付近でも蒸気圧が非常に低く、十分な原料を供給できなかった。

4) ボレンの創製を検討している間に、2015 年末に最初の実験的作製の報告があり [7]、その後他のグループからも報告があり [8]、創製を諦めた。

5) 第一原理 MD 計算を用いて実験結果を解析した結果、実験と結果が非常に良く一致したことから、第一原理 MD 計算結果の信用性が担保されたとして、ワニ工関数解析と呼ばれる手法を用いて B 融体中の価電子の挙動を可視化した。半導体である固体 B 中の価電子の大部分は共有結合に寄与している。興味深い点は、溶融ホウ素中の価電子の遍歴分布は、固体 B の分布とかなりの割合で重なり合っ

ていることである。このことは溶融 B 中の価電子の多くが共有結合に寄与していることを示す。したがって、ホウ素融体は金属ではなく、半導体的な性質を保持していると考えられる。

#### <参考文献>

- [1] Y. Takagiwa, and K. Kimura, "Metallic-covalent bonding conversion and thermoelectric properties of Al-based icosahedral quasicrystals and approximants", *Sci. Tech. Adv. Mater.* **15**, 044802 (2014). (依頼論文、Review)
- [2] H. Hyodo, H. Iseki, S. Inoue, K. Soga, and K. Kimura, "Self-Compensation Property and Bonding Conversion of V-and-Mg- or V-and-Li-Codoped  $\beta$ -Rhombohedral Boron", *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 034803 (2014).
- [3] Y. Liu et al., "Probing the Synthesis of Two-Dimensional Boron by First-Principles Computations", *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 3156 (2013).
- [4] V. Bezugly et al., "Highly Conductive Boron Nanotubes: Transport Properties, Work Functions, and Structural Stabilities", *ACS Nano* **5**, 4997 (2011).
- [5] Y. Ohishi, K. Kimura, M. Yamaguchi, N. Uchida and T. Kanayama, "Formation of hydrogenated boron clusters in an external quadrupole static attraction ion trap", *J. Chem. Phys.* **128**, 124304 (2008).
- [6] Y. Ohishi, K. Kimura, M. Yamaguchi, N. Uchida and T. Kanayama, "Synthesis and formation mechanism of hydrogenated boron clusters  $B_{12}H_n$  with controlled hydrogen", *J. Chem. Phys.* **133**, 074305 (2010).
- [7] A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, M. J. Yacaman, A. Ponce, A. R. Oganov, M. C. Hersam, and N. P. Guisinger, "Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs", *Science* **350**, 1513 (2015).
- [8] B. Feng, J. Zhang, Q. Zhong, W. Li, S. Li, H. Li, P. Cheng, S. Meng, L. Chen, and K. Wu, "Experimental realization of two-dimensional boron sheets", *Nat. Chem.* **8**, 563 (2016).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計1件)

J.T. Okada, P.H.-L. Sit, Y. Watanabe, B. Barbiellini, T. Ishikawa, Y.J. Wang, M. Itou, Y. Sakurai, A. Bansil, R. Ishikawa, M.

Hamaishi, P.-F. Paradis, K. Kimura, T. Ishikawa, and S. Nanao  
"Visualizing the Mixed Bonding Properties of Liquid Boron with High-Resolution X-Ray Compton Scattering"  
*Physical Review Letters*, **114**, 177401 (2015).

〔学会発表〕(計3件)

山崎翔平、山村仁、木村薫  
正二十面体 Al クラスターの水素吸蔵媒体としての可能性  
日本金属学会 2017 年春期(第 160 回)講演大会、首都大学東京南大沢キャンパス(東京都八王子市)、2017 年 3 月 16 日  
岡田純平、石川毅彦、木村薫、七尾進  
ホウ素融体中の結合状態の解明  
第 10 回日本ホウ素・ホウ化物研究会、東京大学柏キャンパス(千葉県柏市)、2016 年 3 月 5 日  
木村薫  
ホウ素クラスターとクラスター固体・液体の結合転換と自己補償  
東北大学多元物質科学研究所 新機能無機物質探索研究センター シンポジウム(招待講演)同センター(宮城県仙台市) 2015 年 8 月 21 日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)  
取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ  
[http://www.k.u-tokyo.ac.jp/info/entry/22\\_entry394/](http://www.k.u-tokyo.ac.jp/info/entry/22_entry394/)  
<http://www.phys.mm.t.u-tokyo.ac.jp/>

## 6. 研究組織

- (1)研究代表者 木村 薫(KIMURA KAORU)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授  
研究者番号: 30169924
- (2)研究分担者 なし
- (3)連携研究者 内田紀行(UCHIDA NORIYUKI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス研究部門・主任研究員  
研究者番号: 60400636
- (4)研究協力者 山村 仁(YAMAMURA HITOSHI)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・博士課程  
  
研究協力者 山崎翔平(YAMAZAKI SHOHEI)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・修士課程