

Mo₆ クラスター錯体化合物の電子構造と組成の相関性

Structural Relationship with Electronic Properties of Octahedral Mo₆-Cluster Complex

○齋藤 典生^{1,2,3}, コーディエ・ステファン^{4,5}, 和田 芳樹^{2,3}, 大澤 健男^{2,3},

ルモワンヌ・ピエリック^{4,5}, グラッセ・ファビアン^{2,6}, クロス S. ジェフリー¹, 大橋 直樹^{2,3,7}

(¹東工大, ²物材機構, ³NIMS-SG-COE, ⁴仏 UMR6226, ⁵仏 レンヌ第一大, ⁶仏 UMI3629, ⁷東工大元素)

○Norio Saito^{1,2,3}, Stéphane Cordier^{4,5}, Yoshiki Wada^{2,3}, Takeo Ohsawa^{2,3}, Pierrick Lemoine^{4,5},

Fabien Grasset^{2,6}, Jeffrey S. Cross¹, Naoki Ohashi^{2,3,7} (¹Tokyo-Tech., ²NIMS, ³NIMS-SG-COE,

⁴UMR6226, ⁵UR1, ⁶UMI3629, ⁷MCES-Tokyo-Tech)

E-mail: SAITO.Norio@nims.go.jp

[Mo₆X₈X₆^a]²⁻で表される金属クラスター錯体は、6つの Mo 原子から成る 8 面体が骨格を形成し、その周囲に 14 のハロゲン陰イオン (X) が配位した負電荷の錯体である。ハロゲンイオン X は Mo₆ クラスターに対して面方向の Xⁱ と軸方向の X^a から成り、また錯体に対陽イオン (A) を配位させることで錯体結晶 A_m[Mo₆X₈X₆^a]を形成できる。この錯体結晶の特徴は良好な発光特性で、巨大なストークスシフトによって青色光のみを吸収して赤色光に変換できるため、白色 LED 用蛍光体として応用が期待できる。実応用への課題は高出力運用に適した発光効率・熱耐性をもつ組成の設計であるが、巨大なストークスシフトを含めた発光原理や発光特性と組成の相関性は未だ不明な点が多い。そこで本研究は、パルスレーザーによる高速分光や理論計算を用いた物性予測に基づき上記課題を検討している。今回は、対陽イオンにセシウムを用いた Cs₂[Mo₆X₁₄]を合成し、理論計算で実際の結晶・電子構造を再現できるか、また錯体組成と電子構造の関係を検討した。

Cs₂[Mo₆X₁₄]粉末 (X = Cl, Br, or I; 以下 Cs-X) を Healy et al.⁽¹⁾と同様な方法で合成し、X 線回折法 (XRD) で結晶相を確認した。理論計算は平面波基底の密度汎関数理論 (DFT) に基づき CASTEP を使い、構造緩和後の結晶構造を実測と比べた。電子構造の再現性は、バンドギャップ E_g と電子状態密度 (Projected-DOS: PDOS) を実測と比較して検証した。 E_g は紫外可視分光法 (UV-Vis) で評価し、また PDOS は AlK α (1486.6 eV) の光イオン化断面積で補正し、X 線光電子分光法 (XPS) スペクトルと比べた。

合成粉末は吸水性があり、特に Cs-Cl は格子体積が既報⁽²⁾より 1.0% 過大であった。そこで N₂ 雰囲気加熱処理し、文献⁽²⁾とほぼ同じ格子定数を得た。乾燥粉末の光学バンドギャップ E_g は 2.6 eV (Cs-Cl) 2.3 eV (Cs-Br) 2.0 eV (Cs-I) と組成によって大きく変化し、計算の E_g は実測より 0.1–0.3 eV 低い程度でおおよその値を再現した。PDOS の価電子帯上端 (VBM) は、XPS スペクトルに比べてバンド幅が 0.7–1.0 eV 狭いものの、波形やピーク強度比は実測とよく一致した (Fig.1)。Xⁱ と X^a の異なる結合状態も PDOS に反映されており、Cs₂[Mo₆X₁₄]の電子構造をよく再現できることが分かった。

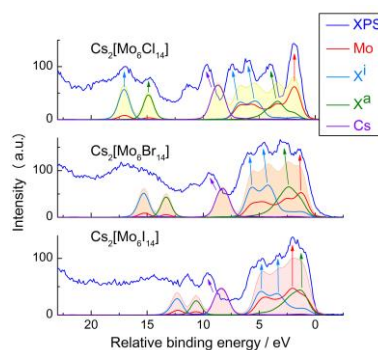


Fig.1 Comparison between XPS valence spectra and weighted PDOS for the Cs₂[Mo₆X₁₄].

(1) Healy et al. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1973**, 6, 646. (2) Potel et al. *Mater. Res. Bull.* **1986**, 21, 1239.