

テルルにおける鎖間相互作用の共有結合への影響 Effect of inter-chain interaction on covalent bond in tellurium

加藤翔悟¹、池本弘之¹、宮永崇史²

¹ 富山大学, 〒930-8555 富山市五福 3190 番地

² 弘前大学, 〒036-8561 弘前市文京町 3 番地

Shogo KATO¹, Hiroyuki IKEMOTO¹, and Takafumi MIYANAGA²

¹University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama, 930-8555, Japan

²Hirosaki University, 3 Bunkyou, Hirosaki, 036-8561, Japan

1 はじめに

VI 族元素である Te の安定相は、トリゴナル相 (t-Te) である。t-Te では、Te 原子は共有結合で結ばれて 3 回螺旋鎖を形成し、鎖間相互作用によりこの Te 鎖が並行に配列している。共有結合による 1 次構造と、鎖間相互作用による 2 次構造が共存する階層性が、Te の特徴である。結合に寄与しない価電子帯最上部の孤立電子対軌道 (LP 軌道) と、隣接鎖上の伝導帯最下部の反結合性軌道 (σ^* 軌道) の重なりによって鎖間相互作用が生じる (図 1)。これは鎖同士を結びつけるだけでなく、共有結合を弱める。

本研究では、単層カーボンナノチューブ (SWCNT: 内径 9.0Å) に包摂された孤立 Te 鎖 (Te@SWCNT) の共有結合長と Einstein 温度を EXAFS 解析から求めた。さらに、t-Te、Te ナノ粒子の値と比較して、鎖間相互作用の共有結合への影響を調べた。

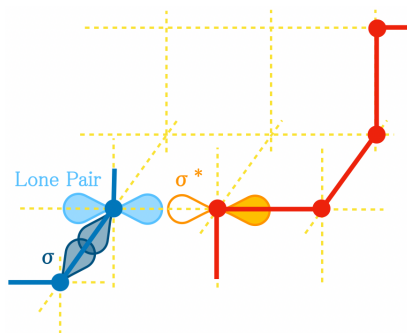


図 1: 鎖間の電子軌道モデル

2 実験

SWCNT はアーク放電法によって作製され、乾燥空气中 723K で加熱してその両端を開放させた。この SWCNT と Te ペレットを石英ガラス管に真空封入して、973K で 2 日間加熱した。その後、SWCNT 外部に付着した Te を除去するために、二硫化炭素に浸したサンプルを超音波洗浄器で 5 分洗浄し、過する作業を、3 回繰り返した。最後に真空中で 423K に加熱して、SWCNT 外側の Te をさらに除去した。

測定は、PF-AR NW10A で Te の K 吸収端の透過 XAFS 測定を、31.3~33.2keV のエネルギー範囲で行った。測定温度範囲は、20~300K である。

3 結果および考察

EXAFS 解析から求めた、共有結合のデバイ・ワラー因子の温度依存性を図 2 に示す。t-Te、Te@SWCNT 共に、50K 付近を境に温度上昇とともにデバイ・ワラー因子の上昇が見られる。すべての温度で Te@SWCNT の方が小さい。

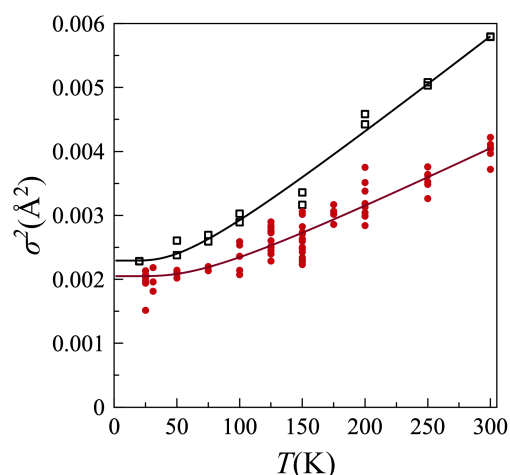


図 2: t-Te(□)、Te@SWCNT(●)のデバイ・ワラー因子。また Einstein モデルでフィッティングした結果はそれぞれ実線で示している。

デバイ・ワラー因子の温度依存性を、次の Einstein モデル(式 1)で解析して、Einstein 温度を求めた。

$$\sigma^2 = \sigma_s^2 + \frac{\hbar^2}{Mk_B\Theta_E} \coth\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right) \quad \text{式 1}$$

Θ_E : Einstein 温度 T : 温度 σ_s^2 : 静的因子

M : 原子質量 k_B : ボルツマン定数

さらに、Einstein 温度から次の式により、力定数を導出した。

$$k = \mu\omega_E^2 = \mu \frac{k_B^2}{\hbar^2} \Theta_E^2$$

k :力定数 μ :原子質量

表1に得られた Einstein 温度、力定数と供給結合長を示す。Einstein 温度は、t-Te の 157K に対し Te@SWCNT は 200K となり 43K 高い。力定数は、t-Te の 90.3N/m に対して、Te@SWCNT は 146.6N/m となり、1.6 倍大きい。このことから、t-Te に比べ Te@SWCNT の共有結合の方が 1.6 倍強いと考えられる。

表1：Einstein モデルを用いた解析パラメータ

試料	Einstein 温度 [K]	k [N/m]	r [Å]
t-Te	157	90.3	2.84
Te ナノ粒子 0.5nm	183	122.7	2.79
Te@SWCNT	200	146.6	2.76

表1に示した共有結合長と Einstein 温度の関係を図3に示す。図3には、Te ナノ粒子の結果も併せて示している。すでに報告されているように、Te ナノ粒子ではサイズが小さくなるとともに鎖間相互作用が減少する。一方、Te@SWCNT は孤立した3回螺旋鎖であるので、鎖間相互作用が消失した系である。図3から見られるように、鎖間相互作用の減少に伴って共有結合長が短くなり、Einstein 温度が上昇し、共有結合が強くなっている。

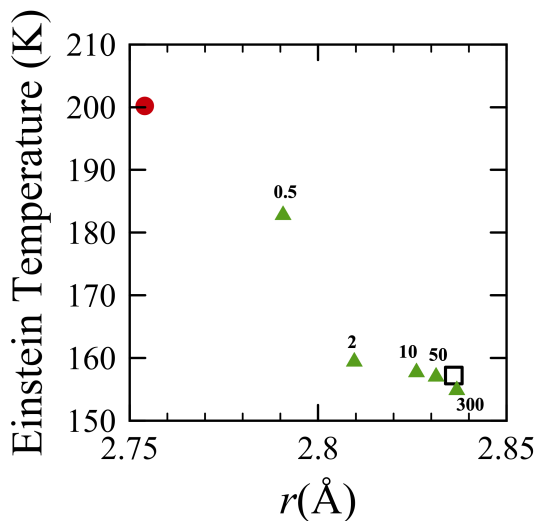


図3：結合長と Einstein 温度の関係。T-Te(□)、Te@SWCNT(●)、Te ナノ粒子(▲)。Te ナノ粒子の上部の値はナノ粒子のサイズ(nm)を示す。

図4(左)は t-Te の構造をでの隣接鎖どうしの関係をモデル化している。丸は原子、実線は共有結合である。孤立電子対軌道(LP 軌道)と隣接鎖上の反結合性軌道(σ^* 軌道)の2つの軌道の重なりが、2次

構造をもたらすと同時に、鎖間相互作用の起源であり共有結合を弱める。t-Te では LP 軌道が隣接鎖上の σ^* 軌道と重なって共有結合を弱める。しかしながら、Te ナノ粒子のサイズが小さくことによる鎖間相互作用の減少や、Te@CNT での消失は、鎖間相互作用が減少して、共有結合が強くなる。

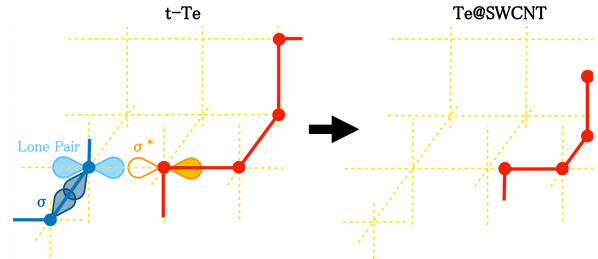


図4：鎖間の構造モデル。左は鎖間相互作用が存在しているのに対し、右は鎖間相互作用が消失している状態を示している。LP 軌道と σ^* 軌道の重なりが消失したことで共有結合が強くなり、結合長が短くなる。

4 まとめ

Te@SWCNT 内部の Te の構造は、t-Te の一次構造である3回螺旋鎖である。Einstein 温度は t-Te に比べ Te@SWCNT は 43K 高く、共有結合が 1.6 倍強い。これは鎖間相互作用に依存して共有結合の強さが変化することを示している。Te@SWCNT では、LP 軌道と σ^* 軌道の重なりが消失することで鎖間相互作用が消失し、共有結合が強くなり結合長が短くなる。

参考文献

- [1] Ikemoto, H.; Miyanaga, T. "Extended X-ray absorption fine structure study of local structure and atomic correlations of tellurium nanoparticles." Physical Review Letter 2007, **99**, 165503-1-4
- [2] H. Ikemoto, et al., "Size Dependence of the Local Structure and Atomic Correlations in Tellurium Nanoparticles", J. Phys. Chem. C 2011, **115**, 2931-2937