

輝安鉱 (Sb₂S₃) の結合性不活性電子対 Sb5s₂ が導くバンドギャップエネルギーの低下

Lower band gap energy of stibnite (Sb₂S₃) induced by orbital overlap of Sb 5s₂ inert pair electrons

興野 純[1], 木股 三善[2]

Atsushi Kyono[1], Mitsuyoshi Kimata[1]

[1] 筑波大・院・地球, [2] 筑波大・地球

[1] Institute of Geoscience, University of Tsukuba

[はじめに] 原子番号で遷移元素の後ろにくる重い元素、特に Tl, Sn, Pb, Sb, Bi 等は、不活性電子対効果と呼ばれる性質を持ち、その族の価数よりも 2 つ低い原子価となって安定化する(Cotton and Wilkinson, 1988)。その結果生じた不活性な ns₂ 孤立電子対(n = 5, 6)が立体化学的に活性となり、結晶構造中の配位環境に歪みを発生させる。これらの元素の配位環境は、その二次配位結合距離が著しく短くなる特徴が観察される。本来、化学結合に寄与しない不活性な ns₂ 孤立電子対は、周囲の配位環境と反発し、原子間距離は大きくなると考えられるが、輝安鉱(Sb₂S₃; Bayliss and Nowacky, 1972)や輝蒼鉛鉱(Bi₂S₃; Lukaszewicz et al, 1999)、Paakkonenite (Sb₂As₂S₂; Bonazzi et al. 1995)では、その距離がファン・デル・ワールス半径の総和よりも短く、結合に寄与している可能性が示唆される。本研究では輝安鉱に注目して、Sb5s₂ 孤立電子対の挙動と周囲の配位環境の変化を低温変化の下で観察し、さらにバンドギャップエネルギーの測定から、不活性な孤立電子対の新たな結合モデルを提案する。

[実験と結果] 輝安鉱[Sb₂S₃, Pnma, a = 11.314(2), b = 3.837(2), c = 11.234(3) Å, V = 487.7(3) Å³, Z = 4, R₁ = 0.0411, wR₂ = 0.1120, 293K]の基本構造は、[010]に平行な Sb₄S₆ リボン構造であり、SbS₃ の三方錐と SbS₅ の正方錐によって構成される。この Sb₄S₆ リボン間には Sb5s₂ 孤立電子対が存在し、電子対反発によりリボン間距離が大きくなることが予想されるが、実験の結果、3.375 Å, 3.644 Å であり、これらはファン・デル・ワールス半径の総和 (Sb-S = 4.03 Å; Bondi 1964) よりも短かった。従って Sb5s₂ 孤立電子対が周囲と結合している可能性が示唆された。さらに、輝安鉱の低温単結晶 X 線結晶構造解析を 230、173、128K で行った。本研究では孤立電子対を取り囲む 2 種類の SbS₇ 多面体を設定し、多面体の幾何学的変化を IVTON プログラム (Balic-Zunic and Vickovic, 1996) によって計算した。その結果、2 種類の SbS₇ 多面体体積は温度低下に従って収縮し、Sb5s₂ 孤立電子対の立体化学的效果も収縮していた。しかし配位形態を示す球形度の値は各温度で常に一定であり、全元素が等方的に収縮していることが判明した。これは、室温で結合状態にあった孤立電子対が、低温でも周囲の電子雲と配位状態を維持したまま変化していることを意味している。

次に、輝蒼鉛鉱(Bi₂S₃)、輝安鉱(Sb₂S₃)、方安鉱(Sb₂O₃)のバンドギャップエネルギーを測定した。その結果、1.28 eV (輝蒼鉛鉱)、1.64 eV (輝安鉱)、4.31 eV (方安鉱)であった。これらの結晶構造の Bi, Sb-S 二次配位結合距離は、輝蒼鉛鉱、輝安鉱では、ファン・デル・ワールス半径よりも短く、方安鉱はファン・デル・ワールス半径よりも長い。従ってバンドギャップエネルギーの低下は、この孤立電子対が周囲の電子雲と結合していることに起因する可能性がある。つまり、輝蒼鉛鉱、輝安鉱の不活性な ns₂ 孤立電子対は、活性となり周囲と結合関係にあると考えられる。さらに、この ns₂ 孤立電子対と周囲の電子雲との結合が、不活性電子対効果を持つ半導体物質は、そのバンドギャップエネルギーが著しく低下することに対し有効な説明を与える [AlSb = 1.5 eV と AlP = 3.0 eV, GaSb = 0.7 eV と GaP = 2.3 eV, InSb = 0.2 eV と InP = 1.3 eV 等 (West 1999)]。この場合には一般に、バンドギャップのエネルギー差は両者の電気陰性度の差が原因であるとされているが(West 1999)、それだけでは有効な説明にはならない[PbS (0.7) = 0.37 eV と CdS (0.8) = 2.45 eV, PbSe (0.6) = 0.27 eV と CdSe (0.7) = 1.8 eV, GaAs (0.4) = 1.4 eV と GaP (0.5) = 2.3 eV, PbTe (0.3) = 0.33 eV と CdTe (0.4) = 1.45 eV; (電気陰性度の差) (West 1999)]。従って、本研究の不活性な ns₂ 孤立電子対が、これらのバンドギャップエネルギーの低下に寄与していると考えると合理的な説明となる。