

CdS クラスターの電子状態と光学特性の表面配位子依存性.

電子状態計算による解析

(熊本大院自然科学¹, 北大院環境², 北大創成³)○杉本 学¹, 平谷 卓之^{2,3}, 小西 克明^{2,3}

1. 緒言

CdS、CdSe などの半導体微粒子あるいは半導体クラスターは、その特異な構造と特徴的な発光特性のために基礎、応用の両面で興味深い研究対象となっている。基礎的な観点からは、結晶状態と比較してどのような特異な性質が現れ、それがクラスターサイズとともにどのように変化するかに興味を持たれる。実用的には、クラスターサイズによる発光特性の変化を利用して従来にない表示素子を開発したり、クラスター表面の化学修飾によって実現されるセンサー機能を利用したバイオ・イメージング材料の開発が期待されている。

本研究では、半導体ナノクラスターの表面に由来する電子状態、および表面原子と有機分子との結合により実現される超分子素子の特異な物性に関する興味から、既に興味深い光学特性が報告されている $[\text{Cd}_{10}\text{Br}_4\text{S}_4(\text{SR})_{12}]^{4-}$ ($\text{R} = \text{p-MeC}_6\text{H}_4$) に関する電子論的解析を行った。

2. 計算方法

分子構造は B3LYP 汎関数による密度汎関数法を用いて最適化した。基底関数には、LANL2DZ および CEP-31G を用いた。電子励起状態は、すべての価電子軌道とすべての空軌道を Active space に含めた TDDFT 計算により求めた。この計算ではスピン 1 重項状態の 50 個の解を求めた。吸収スペクトルを得る際には、計算された遷移が 3000cm^{-1} の Gauss 型バンドであるとした。

3. 結果と考察

(1) 表面配位構造

実験的に報告されている構造を初期構造として、DFT 法による構造最適化を行ったところ、図 1 (a)の構造を得た。実験的には $[\text{1}]$ 、 NEt_4^+ (図 1 の点線で囲まれた部分) は正四面体構造をとる $\text{Cd}_{10}\text{S}_{16}$ クラスターの稜線に位置し、2つの面の異なるトリル基と相互作用したような構造となっている (図 1 (b))。一方、計算により得られた最適化構造では、 NEt_4^+ が $\text{Cd}_{10}\text{S}_{16}$ クラスターの一つの面にかなり接近したものとなった。 NEt_4^+ が接近した結果、同じ面に3つあるトリル基の1つが異なる面に垂直になる構造変化が起こった。官能基を H や Me に置き換え、配位位置の異なるクラスターの構造最適化および励起状態計算を行ったところ、異性体間にほとんどエネルギー差がなく、電子状態が類似していることが分かった。これらの計算結果から、表面配位子の結合は比較的柔軟であり、容易に配位構造を変えることができるものと思われる。

(2) 表面修飾クラスターの光学特性

最適化構造を用いて TDDFT 法による励起状態計算を行った (図 2)。本計算で求めた 50 個の励起状態への遷移は、励起波長では 290nm よりも長波長側のも

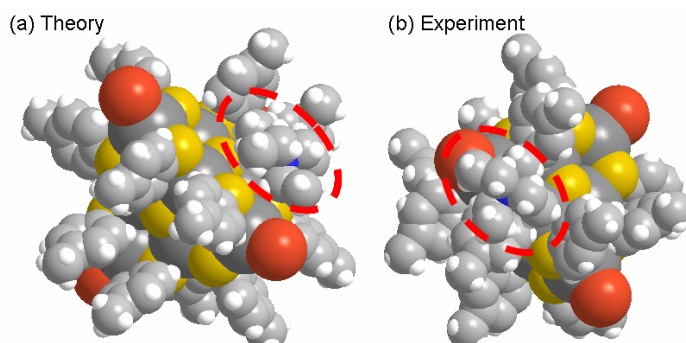


図 1 . NEt_4^+ と相互作用した $[\text{Cd}_{10}\text{Br}_4\text{S}_4(\text{SR})_{12}]^{4-}$ の (a)DFT 計算による最適化構造と (b)実験による構造

のに相当した。Gauss 関数型のバンドを仮定した図 2 のスペクトルでは、350nm 近傍でのショルダーが得られた。実験的にも 350nm 付近にショルダーが観測されている[2]。実験で報告された構造で TDDFT 計算を行ったところ、同じ数の解を求めても、かなり特徴の異なる励起スペクトルが計算された (図 2 破線)。特にこの構造では、350nm 付近の吸収がかなり弱く計算される。最適化構造での 290nm 付近のピークについては、今のところ計算されていない。構造によって吸収スペクトルが異なる理由は現在検討中である。

最適化構造における 350nm 付近のショルダーは、主に 3 つの強いピークからなる。それらの特徴づける電子配置を図 3 に示す。最も長波長側のピークは図 3 (a) の励起に帰属できる。これは、トリル基の π 軌道から Cd への電荷移動型遷移に相当する。次に低エネルギー側に現れるピークは 340nm 近傍に計算された。その電子励起は S から Cd へのクラスター内励起に帰属できる (図 3 (b))。第三のピークも同様にクラスター内での励起に対応づけられる (図 3 (c))。ただし、被占軌道には表面配位子の寄与が現れている。これら三種類の励起状態がエネルギー的に接近していること、被占軌道の成分に $\text{Cd}_{10}\text{S}_{16}$ クラスターの寄与と表面配位子の寄与の両方が見られることから、クラスター表面と表面配位子は互いに比較的強く電子的効果を及ぼし合っているものと思われる。

表面配位子の電子的効果を調べるために、表面配位子をすべて取り除いて励起状態計算を行った。この計算では、300nm 付近までの 350 個の解を求めた。図 4 に示すように、表面配位子を取り除くと低エネルギー領域に強い吸収バンドが予測された。高エネルギー側の 2 つのピークは図 2 のピークに対応している。従って、表面配位子はクラスター表面のダングリングボンドによる吸収を抑制する働きをするものと考えられる。

4. まとめ

$[\text{Cd}_{10}\text{Br}_4\text{S}_4(\text{SR})_{12}]^{4-}$ クラスターは表面に配位したトリル基と電子的に強く相互作用し、その特徴が励起スペクトルに反映されていることが、電子状態計算によって明らかとなった。

[1] C. J. Murphy, et al. *Chem. Commun.* 383(1999).

[2] T. Hiratani and K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 5943(2004); *ibid.*, 45, 5191(2006).

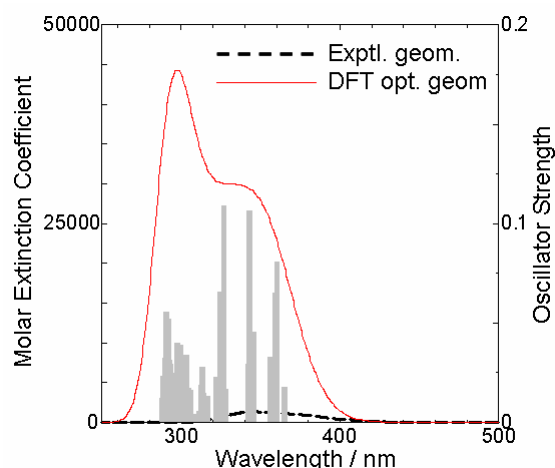


図 2. NEt_4^+ と相互作用した $[\text{Cd}_{10}\text{Br}_4\text{S}_4(\text{SR})_{12}]^{4-}$ の UV/Vis スペクトル (計算結果)

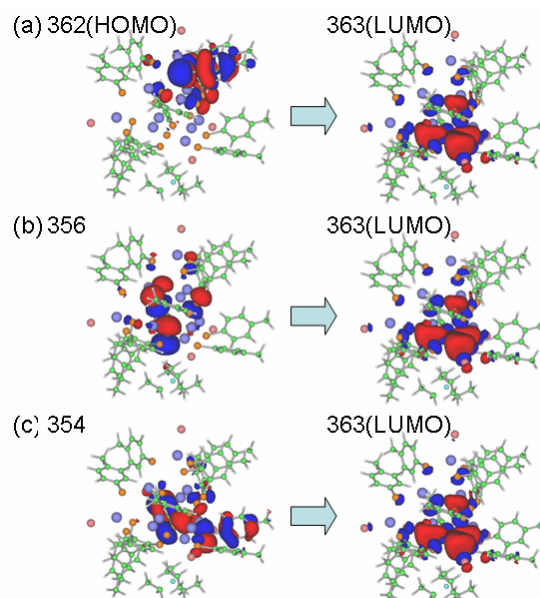


図 3. NEt_4^+ と相互作用した $[\text{Cd}_{10}\text{Br}_4\text{S}_4(\text{SR})_{12}]^{4-}$ の UV/Vis スペクトルにおける第一バンドの帰属

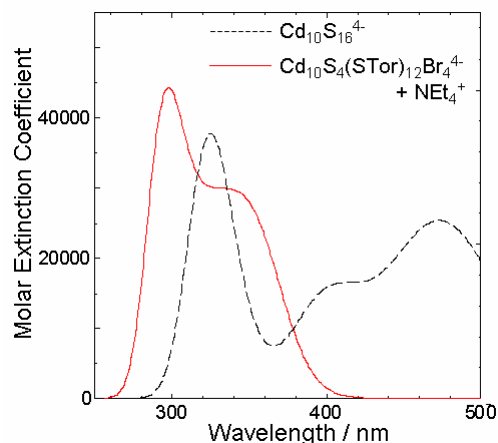


図 4. $[\text{Cd}_{10}\text{Br}_4\text{S}_4(\text{SR})_{12}]^{4-} + \text{NEt}_4^+$ と $[\text{Cd}_{10}\text{S}_{16}]^{4-}$ の UV/Vis スペクトルの比較 (計算結果)