

## 4A09

### 超原子ナノクラスターとその集積多量体の電子物性の理論的解明

(慶大理工, JST-ERATO) ○岩佐豪, 中嶋敦

### Electronic properties of superatomic nanoclusters and nanocluster assemblies

(Keio Univ., JST-ERATO) ○Takeshi Iwasa, Atsushi Nakajima

【序】多成分の原子クラスターはサイズに加えて元素を適切に選ぶことで構造、安定な電荷状態、電子物性、光物性、磁性、そして触媒反応性を制御できる化合物として多くの研究がなされている。球形の原子クラスターは、原子のような電子状態をとることから超原子と呼ばれる。たとえば正二十面体構造の  $\text{Si@Al}_{12}$  は、40 個の価電子が 1s, 1p, 2s, 2d, 2p, 1f 軌道を占有した閉殻構造をとるために希ガス型の超原子と見なすことができる。一方、 $\text{Al}_{13}$ 、あるいは  $\text{B@Al}_{12}$  は負イオンの時に 40 電子系、すなわち中性状態では 39 電子系となり 1f 軌道を最外殻とし、ハロゲン類似の電子構造をもつことが知られている。また、 $\text{P@Al}_{12}$  はアルカリ金属類似の電子構造をとることが報告されている[1]。このように多成分クラスターでは内包原子を変えることで、構造をおよそ保ったまま電子物性を変えることができるため、きわめて均一な異種原子のドーピングが可能となる新たな機能材料への展開が期待される。我々はこれまでに  $\text{M@Si}_{16}$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$ ) に対して、異なる内包金属をもつクラスターの異種集積による p-n 接合などの半導体デバイスへの応用の可能性を示した[2]。今回は、このような超原子の具体例として  $\text{X@Al}_{12}$  ( $\text{X}=\text{B}, \text{Si}, \text{P}$ ) [3]、 $\text{M@Si}_{16}$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$ )、および  $\text{B}_2\text{@Al}_{21}$  [4] の電子物性、および前二者による異種集積の電子物性を、超原子の観点から考察した結果を報告する。

【計算】超原子クラスター、およびその異種多量構造を RI-PBE/def-SV(P) の計算精度で、TURBOMOLE6.4 を用いて計算した。電子状態の解析のために、Kohn-Sham 軌道を実空間上で球面調和関数に射影し、状態密度を角運動量によって分類した。

【結果と考察】図 1 に  $\text{Si@Al}_{12}$ 、 $\text{Ti@Si}_{16}$ 、 $\text{B}_2\text{@Al}_{21}$  の構造と状態密度を示す。 $\text{Si@Al}_{12}$  は  $I_h$  対称性をもつが、群論から電子状態は  $A_g, T_{1u}, H_g, T_{2u}+G_u, H_g+G_g, T_{1u}+T_{2u}+H_u$  が、それぞれ原子の s, p, d, f, g, h 軌道に対応する。 $\text{Ti@Si}_{16}$  は  $D_{4d}$  対称性をもつ 68 電子系であり、1s, 1p, 1d, 1f, 2s, 1g, 2p, 2d 軌

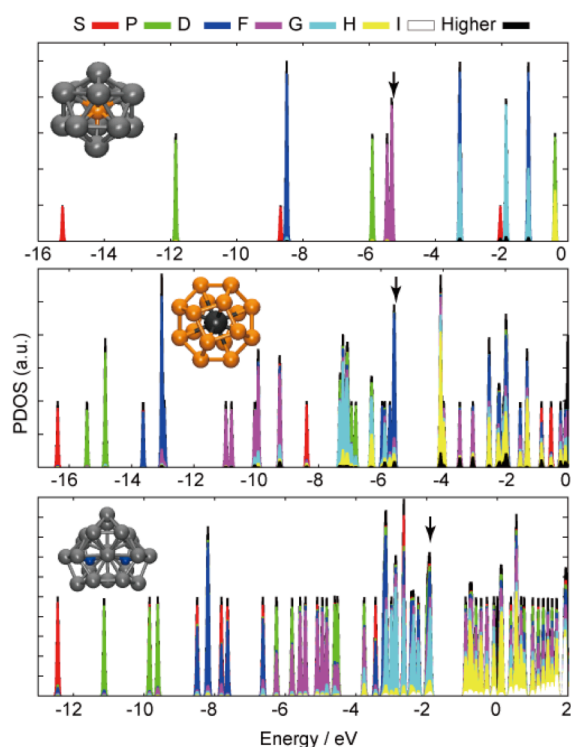


図 1.  $\text{Si@Al}_{12}$ 、 $\text{Ti@Si}_{16}$ 、 $\text{B}_2\text{@Al}_{21}$  の構造と状態密度。

道を占有した閉殻構造をとる。B<sub>2</sub>Al<sub>21</sub><sup>-</sup>は Cs 対称性をもつ 70 電子系であり、1s, 1p, 1d+2s, 1f+2p, 2d+1g+3s 軌道が占有された閉殻構造をとり、対称性の高低によらずどの超原子も似たような電子状態をとることが明らかとなった。

図 2 に B@Al<sub>12</sub>-P@Al<sub>12</sub> および Sc@Si<sub>16</sub>-V@Si<sub>16</sub> の構造と状態密度を示す。ここで B@Al<sub>12</sub>/Sc@Si<sub>16</sub> は閉殻電子状態から一電子不足しており、P@Al<sub>12</sub>/V@Si<sub>16</sub> は一電子過剰であるため、それぞれ原子で言えばハロゲン、アルカリ金属に対応し、一方、半導体物理の観点からすればそれぞれ p-型、n-型の物質と見なすことができる。各クラスター上の自然軌道解析による電荷を見ると [B@Al<sub>12</sub>]<sup>-0.17</sup>·[P@Al<sub>12</sub>]<sup>0.17</sup> および [Sc@Si<sub>16</sub>]<sup>0.15</sup>·[V@Si<sub>16</sub>]<sup>-0.15</sup> となり、これらをそれぞれ閉殻構造の Si@Al<sub>12</sub> と Ti@Si<sub>16</sub> クラスタを基準に示すと次のように [Si@Al<sub>12</sub>]<sup>0.83</sup>·[Si@Al<sub>12</sub>]<sup>-0.83</sup>、および [Ti@Si<sub>16</sub>]<sup>1.15</sup>·[Ti@Si<sub>16</sub>]<sup>-1.15</sup> と表現でき、キャリアの空乏化はほとんど起こっていない。アルミニウムクラスターとシリコンクラスターはどちらも大きな双極子モーメントをもつ。両者で分極の方向が違うが、これはアルミニウムクラスターでは最外殻の 1f 軌道が主に Al の 3sp 軌道から構成されている非局在型の軌道であるのに対し、一方でシリコンクラスターでは最外殻の 2d 軌道が主に中心金属の 3d 軌道に局在していることに起因すると考えられる。

これらの二量体では、電荷の局在の方向は違うものの、どちらも HOMO および LUMO が一方のクラスターに局在しており、光吸収スペクトルは図 3 に示すように電荷移動型の励起状態への遷移に基づく吸収が広いエネルギー範囲で実現することがわかった。以上の結果は、これらの超原子クラスターから構成される薄膜接合では大きな双極子モーメントをもつ誘電材料、あるいは光吸収による電荷分離材料としての可能性があることを示唆している。

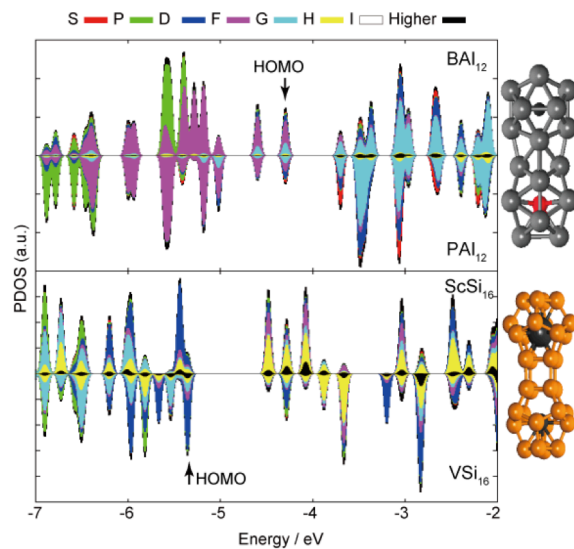


図 2. B@Al<sub>12</sub>-P@Al<sub>12</sub> および Sc@Si<sub>16</sub>-V@Si<sub>16</sub> の構造と状態密度。

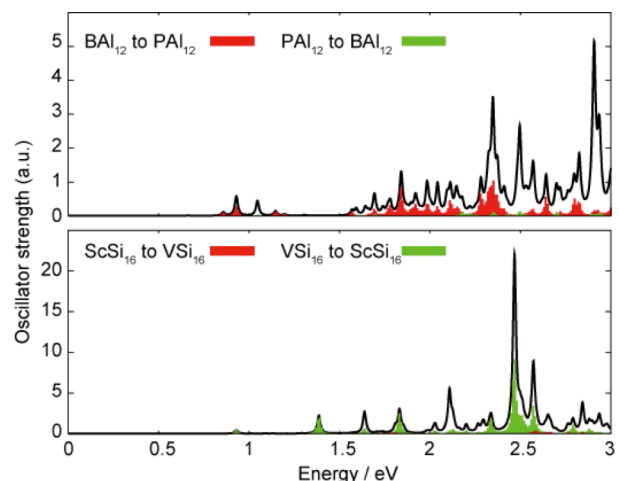


図 3. B@Al<sub>12</sub>-P@Al<sub>12</sub> と Sc@Si<sub>16</sub>-V@Si<sub>16</sub> の吸収スペクトルとクラスター間の電荷移動の割合。

[1] M. Akutsu, et al., J. Phys. Chem. A **110**, 12073 (2006). [2] T. Iwasa and A. Nakajima, J. Phys. Chem. C **116**, 14071 (2012). [3] T. Iwasa and A. Nakajima, J. Phys. Chem. C, under review. [4] T. Iwasa and A. Nakajima, Chem. Phys. Lett. in Press.