

2P095

量子化学に基づくゲルマネンの電子状態と反応性の研究

(横浜国大院・工)○星野 大輔,佐藤 浩太

A quantum chemical study on electronic state and reactivity of germanene

(Yokohama National University)○Daisuke Hoshino, Kota Sato

【序】 グラフェンは C 原子が平面六方格子状に配列されたハニカム構造をとっており、その電子的特性から近年注目されている。また、当研究室ではこのグラフェンの C 原子を同族元素である Si 原子で置き換えたシリセンについての理論研究も行っており、世界では実際に合成に成功した例も報告されている。そこで、本研究では周期表でさらに Si 原子の下に位置する Ge 原子で置き換えたゲルマネンの安定構造と電子状態、および反応性について、密度汎関数法による量子計算によって解析していく。

【方法】 まず、ベンゼンサイズのゲルマネンから徐々にサイズを大きくしていき、最終的にコロネンサイズまでの安定構造を計算によって求めた。グラフェンシートは完全な平面構造をもつが、シリセンの場合は Si 原子同士の共有結合がわずかに屈折した構造が熱力学的に安定となる。そのため、初期構造は平面から屈折させた状態に設定し、構造最適化計算と振動数解析計算を実行した。

次に、得られたゲルマネンの構造最適化データと、シリセンの構造最適化データとを比較した。

また、本研究ではさらに、以上の計算によって求めたゲルマネンの安定構造に、上から様々な原子を降らせた場合の反応性について計算をかけた。ゲルマネン内部の 2 ヲ所の Ge 原子(吸着させる原子から見て[1]が山の部分、[2]が谷の部分となる)の真上から原子を降らせた場合の計算を実行した。

なお、計算には、プログラムとして Gaussian03、近似法として密度汎関数法(DFT)、汎関数として B3LYP、基底関数としては周期表で第三周期以下の元素に対して有効内核ポテンシャルを扱う LanL2DZ を用いた。

【結果】 コロネンサイズのゲルマネンについての安定構造についての計算の結果を図1と表1に示す。シリセンと同様に平面から少しずれた安定構造を示したが、ゲルマネンにおいてはシリセン以上にそのずれが大きくなる結果となった。

次に、様々な原子との反応性についての計算の結果を表 2 に示す。H 原子を吸着させた場合、直下の Ge 原子と結合し、[2]への吸着ではゲルマネンの安定構造から H 原子に引き付けられるようにして歪む結果となった。また、B 原子を吸着させた場合、[1]への吸着では直下の Ge 原子ではなくその隣のエッジ部分の Ge 原子と置き換わり、[2]への吸着ではそのまま直下の Ge 原子と置き換わったが、それぞれは引き出された Ge 原子に引き付けられ構造が歪んだため、その Ge 原子を除いて再度構造最適化を行うと B-Ge 結合に近い部分では元々のゲルマネンよりも平面性を持つ結果となった。

【考察】 ゲルマネンについて、表 1 を見ると振動数が実数であることから、理論的には図 1 のような構造で安定に存在できるといえる。この構造は、完全な平面構造を持つグラフェンの結合角 120° からずれており、 sp^3 性を併せ持っている。

また、グラフェンのバンドギャップは 0 であるが、シリセンとゲルマネンにおいてはそれぞれバンドギャップを有しており、価電子制御が可能であると考えられる。

様々な原子の吸着に関して、H 原子と B 原子のどちらの吸着も発熱反応であり、熱力学的に有利な反応である。H 原子はゲルマニウム原子の結合に関与していない電子との共有結合によって結果のような安定構造を取ると考えられ、またシリセンにおける H 原子の吸着と反応性はほぼ同様である。B 原子は 13 族元素であり、直下の Ge 原子との結合を作るよりも、置き換わることで周りの 3 つの Ge 原子と結合した方がより安定となり、ゲルマネンへの B 原子のドーピングが起こりやすいと考えられる。

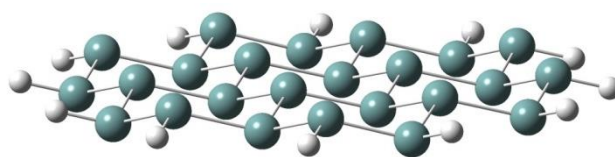


図 1 ゲルマネンの安定構造

表 1 ゲルマネンの安定構造のデータ

Ge-Ge 平均結合長[Å]	2.44
Ge-H 平均結合長[Å]	1.56
Ge-Ge 平均結合角	113.77
HOMO-LUMO 差[eV]	1.75
振動数[cm^{-1}]	13.01

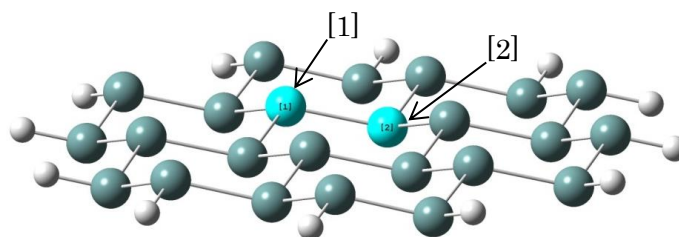


図 2 原子吸着箇所

表 2 原子吸着データ

	水素原子		ホウ素原子	
	[1]への吸着	[2]への吸着	[1]への吸着	[2]への吸着
反応中心の平均結合長[Å]	2.52	2.54	2.07	2.10
反応中心以外の平均結合長[Å]	2.44	2.44	2.44	2.44
ΔE [eV]	-2.01	-1.92	-0.57	-0.22