

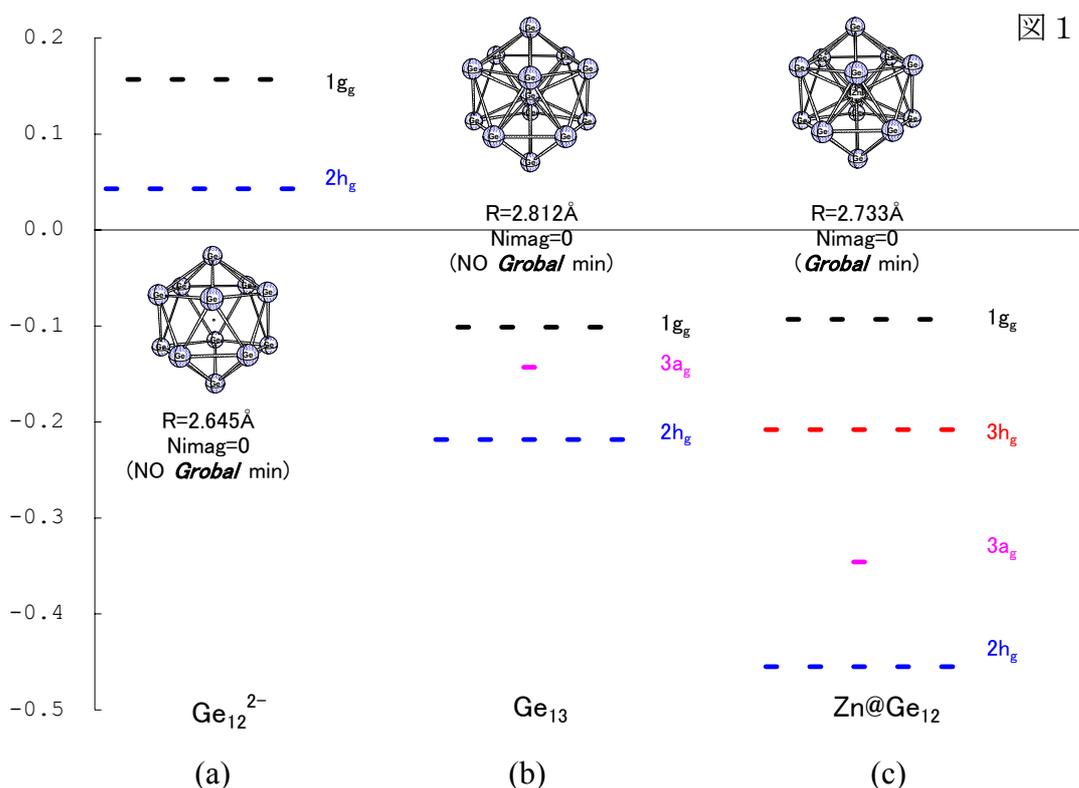
およびゲルマニウム・クラスターの理論的研究

(九大院総理工) 茂木孝一

[序] 希土類外包型のフラーレンが超伝導物性を示すことが注目されている。また、慶応大中島グループは、テリビウムをドープさせたシリコンクラスターTbSi_nにおいて、 $n \geq 10$ のクラスターでテリビウムがクラスター内に内包されていることを示唆している。炭素と同系列のシリコンおよびゲルマニウムでは、分子として最も対称性の高い I_h 構造をなすクラスターとして、M₁₂, M₂₀, M₃₂, M₆₀ などが候補に挙げられる。しかし、フラーレンと同じ Si₆₀ では、系は I_h 構造で安定構造とならず、これまで実験的にも観測されていない。本研究では、これらの問題を解決し、シリコンおよびゲルマニウムのクラスターに金属原子を内包させることにより、究極のナノサイズの光学、磁性、および伝導性をもつ半導体クラスターを、理論的に探求する。I_h 構造の美しさは、数学的な取り扱いが可能であり、この分野における複合的な理論の構築が可能になる。また、フラーレンと比較することにより、シリコンおよびゲルマニウム・クラスターの電子状態の相違点と物性を明らかにする。

[計算手法] 構造最適化および振動解析では、密度汎関数法の一つ B3LYP 法を用いた。基底関数として、ECP の一種である SBKJC 基底関数を用いた (Ln: 3111/3111/21/52)。さらに、Si に関しては d 分極関数を加えた (Si: 31/31/1, d=0.45)。安定化エネルギーおよび電子構造の決定には MRCI 法を用いた。

[結果および考察]



ゲルマニウム・クラスターで I_h 構造となるのは、 Ge_{12}^{2-} および Ge_{13} 、 Ge_{13}^{2+} である。 Ge_{12}^{2-} の電子構造は、図 1(a) に示す。ここで HOMO は $2h_g$ 軌道、LUMO は $1g_g$ 軌道となる。 -2 価のアニオン状態でのみ I_h 構造となることは、五重縮退した HOMO が全占有とならない電荷状態の場合には、Jahn-Teller 歪みを起こすことに起因する。すべての Ge は i 対称中心に対して、 2.645\AA となる。またこの Ge_{12} クラスターの i 対称中心の位置にもうひとつの Ge を挿入した Ge_{13} でも I_h 構造は準安定構造として存在する。図 1(b) に示すように、 Ge_{13} では HOMO が中心の Ge の $4s$ 価電子軌道に局在した $3a_g$ 軌道となっている。また、 Ge_{13} クラスターでは、 Ge_{13}^{2+} においても I_h 構造となる。この場合、 Ge_{13} の $3a_g$ 軌道の 2 電子が取れて LUMO になる。 Ge_{12}^{2-} と Ge_{13} の軌道エネルギーを比較した場合、 Ge_{12}^{2-} の HOMO ですら正の軌道エネルギーとなっており極めて不安定であること、それに比べて Ge_{13} の HOMO と LUMO が相対的に低くなっていることが分かる。シリコン・クラスターでも同じ傾向が見られるが、 Si_{12}^{2-} および Si_{13}^{2+} の準安定 I_h 構造があり、 Si_{13} では I_h 構造をなさない。ゲルマニウム・クラスターと比較した場合、(i) i 対称中心からの距離は Si_{12}^{2-} で 2.489\AA 、 Si_{13}^{2+} で 2.617\AA となり、シリコン・クラスターでは籠のサイズが小さくなり立体反発が強いこと、(ii) Si_{13}^{2+} では $3a_g$ 軌道が next LUMO になり、 Si_{13} の場合 $3a_g$ 軌道が HOMO に成りえない、ことが挙げられる。

ここで、 Ge_{12}^{2-} および Ge_{13} 、 Ge_{13}^{2+} いずれにおいても、 I_h 構造は準安定構造であり、最安定構造は歪んだ三方晶系となる。これらのクラスターで I_h 構造が準安定構造になってしまう問題を解決し、 I_h 構造が最安定構造になるようにするには、 i 対称中心に他の金属原子を内包させることである。クラスターが I_h 構造を成すには、中心金属は i 対称中心に留まればよい。 I_h 対称をなす場合、 i 対称中心に存在する中心金属の各軌道は、 s 軌道が a_g 、 p 軌道が t_{1u} 、 d 軌道が h_g 、 f 軌道が t_{2u} と g_g の対称性をなす。つまり、クラスターの電子状態と中心金属の各軌道の相互作用により、系の軌道準位が決まってくる。また、 I_h 構造となった場合のゲルマニウム・クラスターの籠の半径と中心金属のイオン半径を加味して、立体反発のない金属を選択する必要がある。これらの要件を満たす原子として亜鉛が決定された。 I_h 構造で最安定構造となる $Zn@Ge_{12}$ では、 i 対称中心にある Zn と各 Ge の距離は 2.733\AA となり、 Ge_{13} の場合よりも小さな値を示す。 $Zn@Ge_{12}$ のエネルギー準位図を図 1(c) に示した。ここで HOMO は $3h_g$ 軌道、LUMO は $1g_g$ 軌道となっている。 i 対称中心にある Zn の $4s$ 電子は $3a_g$ 軌道として局在化し、Zn の $3d$ 電子は Ge_{12} の $2h_g$ 軌道と相互作用して $2h_g$ および $3h_g$ 軌道となる。

それでは、金属内包型シリコン・クラスターで I_h 構造を成すものは、理論的に存在するであろうか？ Si_{20} が I_h 構造を保持した場合、HOMO が $2t_{2u}$ となるので、この軌道が全占有になるには -4 価のアニオン状態になるのが妥当である。しかし、 Si_{20}^{4-} では I_h 構造で最適化を行った場合に 2 つの虚の振動モード (g_g, t_{2u}) が出てきてしまう。 Si_{20}^{4-} の i 対称中心から各 Si の距離は 3.346\AA と Ge_{12} などに比べても大きい。したがって、イオン半径の大きいランタノイド原子を内包することにより、 I_h 構造を成す可能性がある。この要件を満たす系として、 $Ce@Si_{20}$ で I_h 対称構造をなすことを明らかになった。Ce は $+4$ 価に比較的容易になることからこの結果が肯ける。またアニオン状態ではあるが、 $La@Si_{20}$ も I_h 対称構造をなす。 I_h 構造の $Ce@Si_{20}$ での Ce と各 Si の距離は 3.317\AA 、 $La@Si_{20}$ での La と各 Si の距離は 3.358\AA であった。

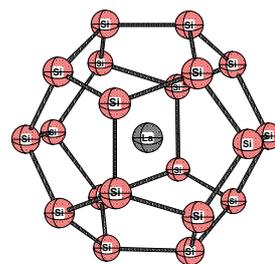


図 2

当日の発表では、これらの I_h 構造をなすクラスターについての物性を比較検討する。