

超球面探索法による低次元物質の構造探索

(和歌山大院・システム工¹, 和歌山大・システム工², 量子化学探索研究所³, 東北大院理⁴) ○澤田 裕¹, 山門 英雄², 大野 公一^{3,4}

Searching for structures of low-dimensional materials by the Scaled Hypersphere Search method

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.¹, Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.², Institute for Quantum Chemical Exploration³, Graduate School of Science, Tohoku Univ.⁴) ○Yu Sawada¹, Hideo Yamakado², Koichi Ohno^{3,4}

【序】結晶中の原子・分子の安定な配列（結晶構造）を理論計算で予測できれば実験をサポートする有力な情報となりうるため非常に有用である。しかし、その完全な方法は確立されていない。我々は結晶構造予測に超球面探索法(Scaled Hypersphere Search method: SHS 法)^[1]を適用し、共有結合結晶やイオン結晶について多形を含めた探索を行ってきた^[2]。

一方、低次元物質でもどのような構造が安定であるかを知ることは、グラフェンに代表されるようなそれらが持つ特徴的な物性から注目される。またケイ素は半導体素子に多用される物質であり、同族元素である炭素と比較して低次元でどのような構造を取り得るかといった興味を持たれる。今回、一般化した超球面探索法^[3]を低次元構造に適用し、炭素とケイ素それぞれの1次元および2次元の構造探索を行ったので、結果を比較し考察する。

【方法】1次元構造では直線上に、2次元構造では平面上に、それぞれ原子が存在するとして探索を行った。エネルギー計算は計算の速度を上げるため、半経験的なパラメーターを用いる SCC-DFTB法で行った。パラメーターは固体用の pbc-3-0 を用いた。1次元構造の探索は原子3,4,5個を1単位とした構造探索をそれぞれ行い、また2次元構造の探索は2,3,4個を1単位とした構造探索をそれぞれ行った。その後、炭素およびケイ素の2次元構造について、原子位置が平面上に存在するという制限を外して再度最適化計算を行った。また以下では、得られた平衡構造を EQ と呼び、得られたエネルギー値の安定な方から最安定のものを0番とし、通し番号を振った。

【結果と考察】1次元構造 C₃/chain の探索では均一な結合長を有する構造、C₄/chain の探索では交互に結合長が変化する構造が安定であった。2次元 C₂/sheet ではグラフェンが EQ0 で、現実の結果と一致している。また、EQ1 は直線の1次元鎖同士が一定間隔で並ぶ構造である (図1(a))。

Si₃/chain では等間隔の構造が独立に3種類見つかった。

Si₄/chain では等間隔の構造と交換がある構造を得て、等間隔

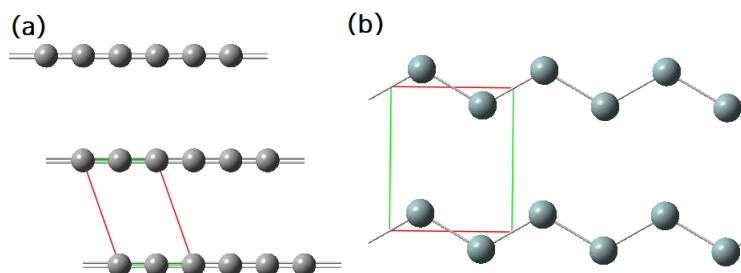


図 1 (a)C₂/sheet での探索で得た鎖状構造を含む平面構造(EQ1)
(b)Si₂/sheet での探索で得た鎖状構造を含む平面構造(EQ2)

の構造がエネルギー的に安定であった。

Si_2/sheet と Si_4/sheet ではグラフェン様構造が最安定であり、炭素と構造的な一致がみられた。

Si_2/sheet では EQ0 がグラフェン様、EQ1 が格子状構造、EQ2 はジグザグの Si 無限鎖が一定間隔で並ぶ構造であり、炭素において直線構造が並ぶ構造 EQ1 と対照的な特徴をもつ (図 1(b))。

Si_4/sheet において 2 種類の構造を得た (図 2(a),(b))。EQ0 は

炭素における最安定構造であるグラフェンと同様に六員環が無限に繋がっている構造である。

EQ1 は格子状に原子が存在する構造であり、炭素での探索結果には見られないものであった。

Si_4/sheet で得た EQ0、EQ1 の構造について、平面上に原子が存在する制限を外して構造最適化を行うと、元の平面構造ではなくジグザグ構造に収束した (図 2(c),(d))。EQ0 では六員環を維持しつつ、椅子型配座の歪みが生じ、EQ1 ではそれぞれの原子は四面体に近い構造を取っている。これは現実の結晶構造においても、ケイ素が同族の炭素のような層状構造を取らずにダイヤモンド構造を取る事実と一致している。また過去に理論及び実験について報告がなされているシリセンの構造とも一致している^[4]。一方で炭素の 8 員環-4 員環構造^[5]について、原子が平面外に存在できる構造最適化を行ったところ、同様の平面構造に収束した。これは炭素ではグラフェンに代表される平面を作る 2 次元構造が安定である事と対応していると考えられる。

【結論】結晶構造予測の手法として有用である SHS 法を用いて、炭素とケイ素において、3 次元の結晶構造と同様に低次元の物質も探索可能である事を示した。 Si_2/sheet の探索において Si 原子のジグザグ状の 1 次元鎖が平行に並んだ構造 EQ2 は、 C_2/sheet の探索において C 原子の直線状の 1 次元鎖が並行に並んだ構造 EQ1 と対照的であった。ケイ素について原子が平面上に存在する条件を外したところ、同様の構造に収束せず全体に歪みが見られた。これはケイ素の結晶構造はグラファイト構造を取らずにダイヤモンド構造を取ることと対応していると考えられる。

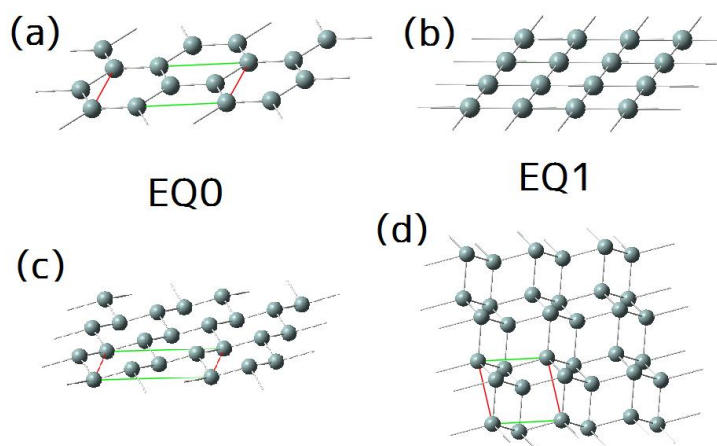


図 2 Si_4/sheet における (a),(b) 原子を平面上に制限した時の構造 (c),(d) 原子を平面外に存在できるようにし、最適化した構造

[1] K. Ohno, S.Maeda, Chem. Phys. Lett. 348 ,277 (2004); S.Maeda, K.Ohno, J.Phys. Chem.A109,5724(2005); K. Ohno, S. Maeda, J.Phys. Chem. A110, 8933 (2006).

[2] 山門英雄、時子山宏明、前田理、大野公一、分子科学討論会 2009、2P133; H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno, WATOC2011 (17-22 July 2011, Santiago de Compostela, Spain) PIII-065; Yu Sawada, Hiroaki Tokoyama, Hideo Yamakado, Satoshi Maeda, and Koichi Ohno, 14th ICQC (25-30 June, 2012, Boulder, Colorado, USA), IV.63 他

[4] K. Takeda and K. Shiraishi, Phys. Rev. B50, 14916(1994).; A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Y. Takamura, Phys. Rev. Lett.108, 245501 (2012).

[5] 山門 英雄、澤田 裕、大野 公一、分子科学討論会 2013、1E18