

1. 諸言

シリセンはケイ素(Si)からなる原子一層分の厚さしかないハニカム構造のシートである。近年、グラフェンのようなシート状の物質をケイ素で作ったシリセンの形成に関する報告があり、2010年にノーベル物理学賞を受賞した研究に代表されるグラフェンと同様に様々な研究の可能性が期待されている^[1]。さらに、シリセンは構造的特徴から、グラフェンにはない特性が隠されている可能性も考えられている。しかし、現在はシリセンの積層した状態が形成できたという報告はされていない。そこで、本研究では量子化学計算を用いて、シリセンの多層における安定構造を明らかにすることを目的とした。

2. 方法

本研究では、計算プログラムとしてGaussian09を使用し、近似法には分子間力の影響を考慮できる密度汎関数法のmPW1PW91法^[2]、基底関数には6-31G(d)を用いて計算を行った。

シリセンの構造モデルとして、平面構造とジグザグ構造のSiのコロネンサイズ($\text{Si}_{24}\text{H}_{12}$)を用いた。この計算で導出された安定構造をベースとして、2層の計算を行い、層間距離が2.0[Å]、4.0[Å]、6.0[Å]の3つの構造を、それぞれ層が完全に重なっている場合と、層がずれている場合の2つの初期構造で計算し、安定構造を求めた。また、シリセンとの比較としてグラフェンの2層の計算をシリセンと同様にコロネンサイズで行い、シリセンの安定構造との比較を行った。

3. 結果及び考察

1層におけるシリセンの安定構造を図1に示した。初期構造が平面構造だったモデルは、振動解析の結果、虚の振動数をもつために安定構造ではないことが分かった。初期構造がジグザグ構造だったモデルは振動解析の結果、実数の振動数のみをもつことから、安定構造だと判断した。Siは sp^3 性が強いいため、このようなジグザグな構造が安定構造となったと考えられる。Si-Si結合長は2.25[Å]、結合角は117.2[°]、二面角は33.9[°]、HOMO-LUMO差は2.11[eV]だった。この構造をベースに2層の計算を行った。

2層における安定構造の計算の結果、最も安定である構造は、層が完全に重なっている初期構造で、層間距離が4.0[Å]で計算をしたものであり、図2に示すような構造で収束した。周辺部分は層間で結合をしているが、中心部分は層間距離が大きく開いてしまっていて層間で結合していない。中心部分のSi-Si結合長は2.26[Å]、結合角は116.2[°]、二面角は38.3[°]、層間距離は4.48[Å]であり、周辺部分のSi-Si結合長は2.38[Å]、結合角は113.9[°]、二面角は0.0[°]、層間距離は2.39[Å]だった。図2を始めとして、どのような層間距離で計算をしてもシリセンは層間で結合をしてしまったため、2層の状態を保ったまま安定化した構造は1つもなかった。初期層間距離が2.0[Å]で層が重なっている構造の計算結果は、層間でSi-Siが全て結合しており、 sp^3 性が強いいため、HOMO-LUMO差が小さくなっていると考えられる。

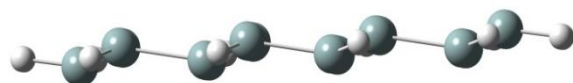


図1. 1層におけるシリセンの安定構造

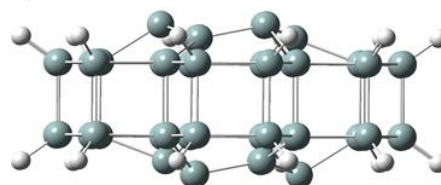


図2. 2層におけるシリセンの安定構造

図3と図4に層が完全に重なっていて初期層間距離が4.0[Å]から出発した2層におけるシリセンの安定構造のHOMOとLUMOを示す。HOMO-LUMOは中央付近に局在しているため、HOMO-LUMO差が大きくなっているのだと考えられる。

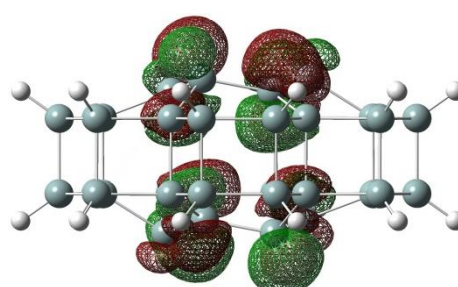
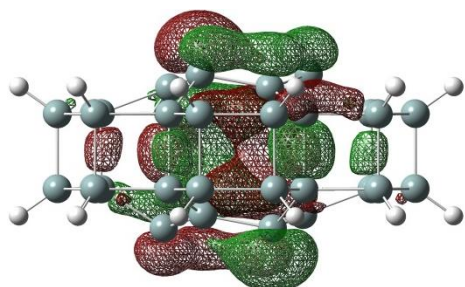


図3. 2層におけるシリセンの安定構造のHOMO 図4. 2層におけるシリセンの安定構造のLUMO

比較対象のグラフェンの2層の計算結果は、初期構造の状態に関係なく、図3に示すような構造で収束した。C-C結合長は1.40[Å]、結合角は120.0°、二面角は0.0°、層間距離は3.66[Å]だった。グラフェンはsp²軌道による結合であるため、平面構造が安定な構造となった。層間で結合はしておらず、エネルギーは分子間力によってΔE=-0.019[eV]安定化しており、グラフェンの相互作用による安定化はシリセンよりはるかに小さい。

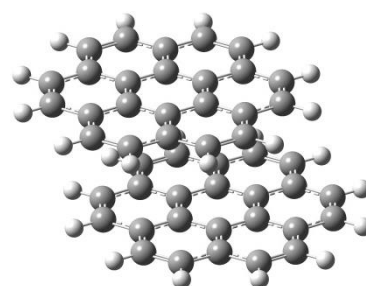


図5. 2層におけるグラフェンの安定構造

初期層間距離 [Å]	安定化 [eV]	HOMO-LUMO差 [eV]
2.0	-17.69	1.25
4.0	-18.50	2.59
6.0	-11.97	1.27

初期層間距離 [Å]	安定化 [eV]	HOMO-LUMO差 [eV]
2.0	-16.87	1.96
4.0	-16.60	1.35
6.0	-13.30	1.14

シリセンが1層のときは図1に示すようなジグザグな形が安定構造となった。2012年のシリセン生成の報告においても、シリセンの構造はジグザグな形であったため、この結果は信頼できるものである。2層におけるシリセンの安定構造はsp³軌道による構造を保とうとするため、pz軌道による寄与が大きく、層間で結合してしまった。層が完全に重なっていて初期層間距離が4.0[Å]から出発した2層におけるシリセンの安定構造のMulliken populationを見たところ、隣り合うSi-Siと層間で結合したSi-Siのpopulationはともに約0.27であり、層間の結合は分子間力による弱い結合ではなく、共有結合であることが分かった。以上の結果より、シリセンは1層では存在できるが、2層の状態を保った状態で安定化することは難しいと考えられる。

5. 参考文献

- [1] Antoine Fleurence, et.al. Physical Review Letters **108**, 245501,15 (2012).
 [2] Carlo Adamo, et.al. J.Chem.Phys. **108(2)**,8, (1998).