

低次元並進対称性のある SiC の構造探索

(和歌山大学大学院システム工学研究科¹、和歌山大学システム工学部²、量子化学探索研究所³、
東北大学大学院理学研究科⁴)

○箕土路 祐希¹、山門 英雄²、大野 公一^{3,4}

Exploration of structures of SiC having low dimensional and translational symmetry

(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)

○Yuuki Midoro¹, Hideo Yamakado², Koichi Ohno^{3,4}

【序】2004年に大野・前田によって超球面探索法(SHS法)¹が開発され、化学反応経路の自動探索が可能となった。またSHS法を一般化したGSHS法²も考案されている。GSHS法では極小点における放物面近似からのずれが極大となる方向に座標を追跡するADDF手順によって鞍点と、それに続く極小点を探索する方法である。

今回、炭素とケイ素からなるSiC化合物について、1次元並進対称性のある系と2次元並進対称性のある系について構造探索を行った。SiCのハニカム構造の欠陥やSiC鎖について、E. Bekaroglu³らが、SiCの構造の変化についてF. Shimojo⁴らが報告している。

【方法】擬1次元系では、並進ベクトルに1変数を与え、1つ目の原子を原点に固定、2つ目の原子に2変数、3つ目以降の原子に3変数を与えている。計算はGaussianプログラム⁵の周期境界条件(PBC)オプションを使用し、計算レベルはRHF/STO-3Gとした。またSCFのオプションとして、maxcyc=512, conver=7を設定した。

擬2次元系では2つの並進ベクトルに3変数を与え、1つ目の原子を原点に固定、2つ目以降の原子に3変数を与えている。計算はGaussianプログラムのPBCオプションを使用して、計算レベルはPBE/STO-3Gとした。

【結果】擬1次元系の計算では、直線・平面・立体構造が得られた。図1に各々の構造の例を示す。擬1次元系の探索においても、原子に3方向の自由度を与えることで立体的な構造を探索できた。

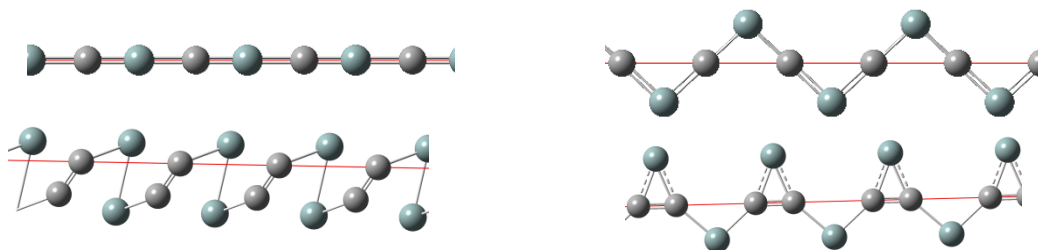


図1: 擬1次元構造の探索結果。ユニット中にSi原子、C原子を2つずつ配置している。左上が直線状、右上が平面状、左下が立体状、右下が今までの計算での最安定構造である。

今までに初期構造を含めて 13 個の極小構造が得られており、現在も計算は継続中である。計算においていくつか同一とみられる構造が発見されている。

擬 2 次元系の計算では、ハニカム構造と正方格子構造の 2 種類の構造が得られた (図 2)。エネルギー的にはハニカム構造の方が安定であった。澤田らのシート状 C_2 /unit の構造探索、シート状 Si_2 /unit の構造探索でもハニカム構造が最安定であったので⁶、Si, C 及びその化合物の 2 次元構造はハニカム型が安定であると言える。

ハニカム構造と正方格子構造間の遷移構造も得られたが、正方格子構造からの相対エネルギーはおよそ 1.1 kJ/mol であり、正方格子構造からハニカム構造への転移は比較的起こりやすいと考えられる。逆にハニカム構造からの相対エネルギーは 237.2 kJ/mol であり非常に高いエネルギー障壁を持つ。

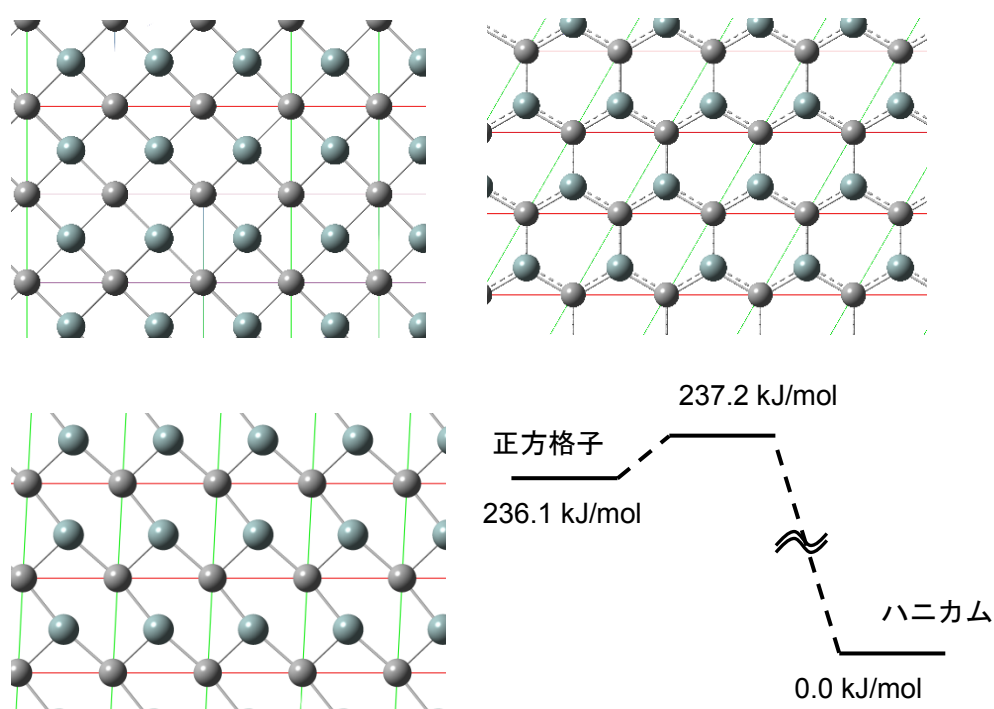


図 2: 擬 2 次元構造の探索結果。ユニットセル中に Si 原子と C 原子を 1 つずつ配置している。左上が正方格子、右上がハニカム、左下が 2 構造間の遷移構造である。最安定構造はハニカム構造で、もう一つの安定構造である正方格子構造に比べ 236 kJ/mol 安定である。

1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277-282. ; S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742-5753. ; K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933-8941.

2) 大野公一、長田侑人、前田理、分子科学討論会 **2010**, 1E15.

3) E. Bekaroglu, M. Topsakal, S. Cahangirov and S. Ciraci, *Phys. Rev. B*, **2010**, *81*, 075433-1-075433-9.

4) F. Shimojo, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, A. Nakano, J. P. Rino, and P. Vashishta, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, 3338-3341.

5) M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

6) 山門英雄、澤田裕、大野公一、分子科学討論会 **2013**, 1E18. ; 澤田裕、山門英雄、大野公一、分子科学討論会 **2013**, 1P116.