

シリコンクラスターの安定構造と自然分解

－ 結晶構造はどこからできるのか－

研究者名 橋本 和信

シリコンクラスターについて、中性ならびにイオン状態の凝集エネルギーを第一原理計算で求めた。その結果、

① 多価イオン化シリコンクラスター Si_N^M ($N=2-7, M=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$) がいくつかのクラスターに分解する過程 (フラグメンテーション) において、分解エネルギーが正または負になることから多価イオン化クラスターは自発的に分解する場合 (例えば、 $\text{Si}_5^{2+} \rightarrow \text{Si}_4^+ + \text{Si}^+$, $\text{Si}_5^{3-} \rightarrow \text{Si}_2^- + \text{Si}_2^- + \text{Si}^-$) があることがわかった。

② 中間サイズシリコンクラスター Si_N ($N=8-30$) は原子数 $N=20$ 程度を越えると球状の構造が伸びた構造よりも安定になることを確認し、アモルファス的構造の方が対称性の高い構造より安定であることを見いだした。

1. Hashimoto, K., Okamoto, M. & Takayanagi, K. Stability and fragmentation of multiply ionized Si_N^M clusters. *Eur. Phys. J. D.* **2**, 75-78 (1998).
2. Hashimoto, K., Okamoto, M. & Takayanagi, K. Fragmentation of Multiply Ionised Si_N^M Clusters. *Proceedings of International Centennial Symposium on the Electron*, 376-382 (1997).

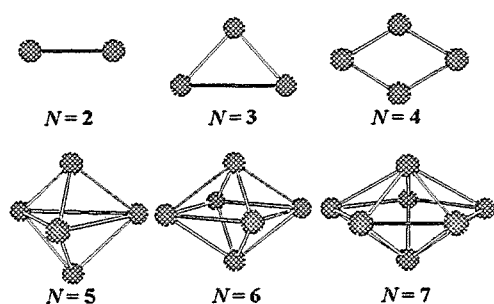


図1. シリコンクラスター ($N=2-7$) の安定構造

第一原理計算を用いて構造緩和した中性シリコンクラスターの安定構造 (原子数 $N=2-7$)。図のクラスターは中性クラスターであるが、イオン化してもシリコン原子の配置は大きくは変わらない。

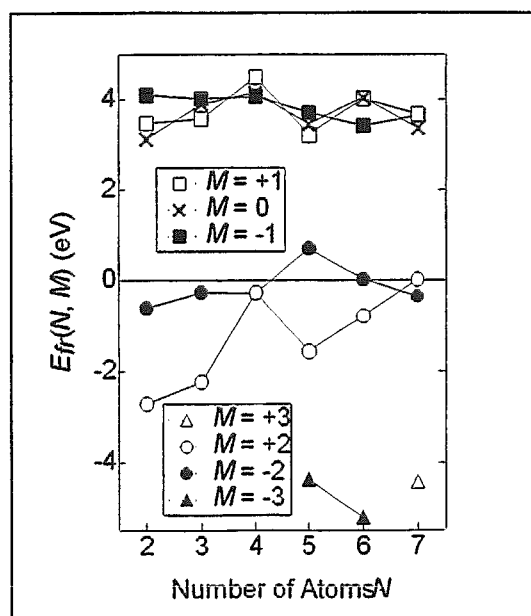


図2. 多価イオン化クラスターの分解エネルギー

横軸はシリコンクラスターの原子数、縦軸は分解エネルギーである。分解エネルギーは、可能なすべての分解チャンネルのなかで、分解前後のクラスターの凝集エネルギー差が最大であるものとして定義している。分解エネルギーが小さいクラスターが分解しやすく、また、分解エネルギーが負のクラスターは自発的に分解すると考えられる。今回の研究では正イオンについて Si_4^+ , Si_4^{2+} , Si_6^{2+} が分解しにくいという結果が得られており、このことは実験的に得られている質量スペクトルと一致している。

Parent Cluster $Si_{N,M}$ (N, M)	Fragmentation Channel	Fragmentation Energy (eV)
(2, 2+)	(1, 1+) + (1, 1+)	-2.719
(3, 2+)	(2, 1+) + (1, 1+)	-2.231
(4, 2+)	(3, 1+) + (1, 1+)	-0.277
(5, 2+)	(4, 1+) + (1, 1+)	-1.557
(6, 2+)	(4, 1+) + (2, 1+)	-0.808
(7, 3+)	(4, 1+) + (2, 1+) + (1, 1+)	-4.440
(2, 2-)	(1, 1-) + (1, 1-)	-0.626
(3, 2-)	(2, 1-) + (1, 1-)	-0.283
(4, 2-)	(2, 1-) + (2, 1-)	-0.297
(7, 2-)	(5, 1-) + (2, 1-)	-0.384
(5, 3-)	(2, 1-) + (2, 1-) + (1, 1-)	-4.368
(6, 3-)	(5, 2-) + (1, 1-)	-5.215

図3. 多価イオン化シリコンクラスターの

自然分解チャンネル

分解エネルギーが負であるクラスターの自然分解チャンネルとその分解エネルギー. 多価イオン化クラスターの自然分解にはこのような選択性があり, 多価イオン化クラスターの質量スペクトルを説明できる.

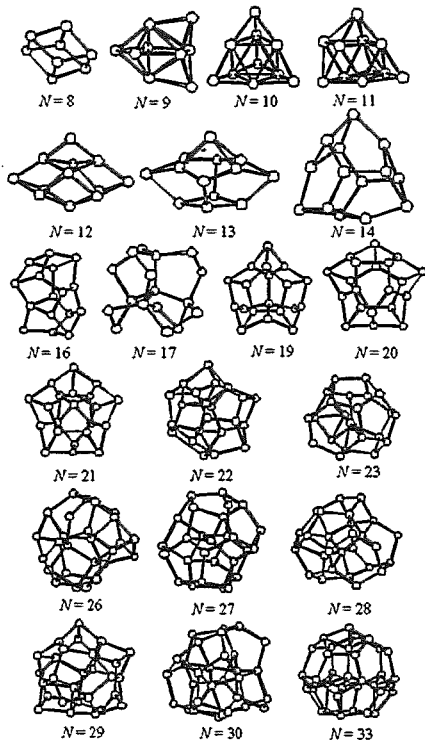


図4. 中間サイズシリコンクラスター (原子数 $N=8-30$) の構造

第一原理計算を用いて構造緩和したシリコンクラスターの構造 (原子数 $N=8-30$). $N=8-14$ の範囲ではコンパクトな構造, $N=16$ を越えるとアモルファス的な構造をとる. $N=14, 17$ の構造は対称性の高いが, これは緩和計算の途中で準安定な構造に安定化してしまったと考えられる. また, $N=33$ のクラスターについては, 従来いわれていた対称性の高い(Td)カゴ型構造は安定ではなく, より歪んで対称性の低いもののほうが安定であることがわかった.

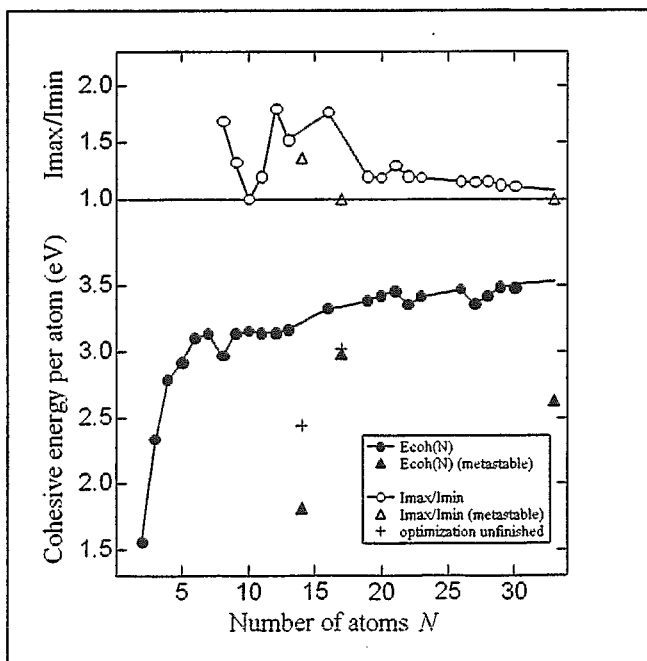


図5. 中間サイズシリコンクラスター

(原子数 $N=8-30$) の凝集エネルギー及び $Imax/Imin$.

$Imax, Imin$ はそれぞれクラスターの長軸, 短軸の周りの慣性モーメントである.

凝集エネルギーをみると, $N=14, 17$ の対称性の高い構造には, 凝集エネルギー的により安定な低い対称性を持つ構造が存在する. また $Imax/Imin$ をみると, 原子数 20 程度を過ぎると安定構造が球状になっていくことがわかる.