



平成 29 年 9 月 6 日

報道機関 各位

東北大学大学院農学研究科

シリセンをグラフェンのようにフラットにする構成単位を構築 — グラフェンを超える 2 次元材料の実現に期待 —

【発表のポイント】

- ジグザグ構造をとるシリセンをグラフェンと同じようにフラットにできる構成単位の構築に成功。
- 本成果により、グラフェンと同じように安定な単層シリセンの実現が期待される。
- シリコンテクノロジーを駆使したグラフェンを超える 2 次元材料の創出が期待される。

【概要】

東北大学大学院農学研究科高橋まさえ准教授は、これまでとは全く異なる着想によって、ジグザグ構造をとるケイ素 2 次元シート『シリセン』を、グラフェンと同じようにフラットにできる構成単位の構築に成功しました。

2010 年にノーベル物理学賞の対象ともなったグラフェンは、炭素原子で作られるフラットな 2 次元シートであり、その多彩な物性は多くの科学者を魅了してきました。そして、周期律表で炭素原子と同族で、従って同様の化学的特性を持つはずのケイ素原子でも、単層 2 次元シート『シリセン』ができると予想されました。しかしながら、多くの努力にもかかわらず、シリセンの単層フラット 2 次元シートは現在のところ実現されていません。これは、グラフェンの構成単位である六員環分子ベンゼンがフラットであるのに対し、そのケイ素版のヘキサシラベンゼンがシリセンのジグザグ構造を切り出した椅子型の形をしていることに起因しています。フラットで安定なシリセンの実現には、フラットな構成単位の構築が鍵となります。

今回の研究では、ベンゼンとヘキサシラベンゼンの相違を徹底的に調べ、それまで行われていたアプローチとは全く異なる着想をもって、フラットシリセンの構成単位の構築に成功しました。本成果により、グラフェンと同じように安定なシリセンの実現へ向けて大きく一歩踏み出したこととなります。さらに、シリコンテクノロジーを駆使することで、グラフェンを超える優れた物性を有する 2 次元材料の創出が期待されます。

本成果は、平成 29 年 9 月 7 日(木)午前 10 時(英国時間)に英国 Nature

Publishing Group のオンライン科学雑誌『Scientific Reports』に掲載されます。

【研究の背景】

グラフェンは、蜂の巣のように六角形の炭素環が 2 次元に敷き詰められた炭素原子一層からなるシートで、シートに垂直な軌道にあるパイ電子と呼ばれる動きやすい電子が共役する大変興味深い 2 次元材料です。シリセンは、グラフェンの炭素原子の代わりにケイ素原子で作った 2 次元シートのことを言います。もし、シリセンができれば、確立されたシリコンテクノロジーの技術を投入することで半導体産業に革命を起こし、極限に近くデバイスをミニチュア化できます。しかし、グラフェンがフラットで安定なシートであるのとは対照的に、シリセンはジグザグ構造をとり、そのために不安定です。これは、グラフェンを作っている構成単位である六員環ベンゼンがフラットであるのに対し、シリセンの構成単位である六員環ヘキサシラベンゼンが椅子型をしていることに起因しています。フラットな構成単位を作ることが、安定でフラットなシリセンを実現する鍵となります。

グラフェンの構成単位であるベンゼン、および、ベンゼンから 6 個の水素を取り除いた六員環クラスター C_6 は、ともにフラットな分子です。また、六員環クラスター C_6 は、二重芳香族性^{*1}を持つという際だった特徴を持っています。高橋まさえ准教授は、2005 年に、電荷を注入することで六員環ケイ素クラスター Si_6^{2-} がフラットになること[1]、さらに、この六員環ケイ素クラスター Si_6^{2-} は六員環炭素クラスター C_6 と同じ二重芳香族性を持つことを見いだしました。この発表の 2 年後には、ギリシャの研究グループが、水素の代わりに電子供与性を持つリチウムを使うことで六員環ケイ素 Si_6Li_6 がフラットになることを発表しました。しかし、残念ながら、この六員環ケイ素 Si_6Li_6 はフラットですがベンゼンとは異なる構造をとり、さらに、環を 2 つ繋ぐと、フラットではなくジグザグ鎖になってしまうことがわかり、シリセンの構成単位の構築には全く新しい着想が必要とされていました。

【研究の内容】

今回、高橋准教授は、以下の 3 つの方針で、密度汎関数理論計算^{*2}を用いて、ジグザグ構造をとるシリセンをグラフェンと同じようにフラットにできる構成単位の構築に成功しました(図 1)。

(1) シリセンのパイ電子の動きを邪魔しないために、電子注入を、環上からではなく環の末端に置換基をつけることで行う。

(2) 電子注入はリチウムのような単純な金属ではうまくいかないことがすでに報告されたので、より方向性をもって環と結合する sp 混成軌道^{*3}を有する置換基を選ぶ。

(3) 末端につける置換基は、ベンゼンにおける水素のようにできるだけ軽くする。

以上の方針をもとに、 sp 混成軌道を有し、電子供与基として働く BeH を置換基に

選びました。単環のベンゼン、2 環のナフタレン、3 環のアントラセン、4 環のピレン、7 環のコロネンの 5 種の分子のケイ素等価体^{*4}に置換基 BeH をつけ、十分に高い計算レベルで構造を全最適化し、得られた構造がエネルギーポテンシャル曲面上で極小点にあることを確認しました。

得られたシリセンの構成単位である 5 種の分子は全てフラットな構造となり(図 2 にヘキサシラベンゼンの結果を示す)、電荷分布、分子軌道も、炭素で作られるベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、コロネンと全く同様になりました。即ち、電荷は、置換基がついている環の末端が負で環の中心は中性、環に結合した原子は正となりました(図 3 に BeH 置換したコロネンのケイ素等価体の結果を示す)。最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)はすべてパイ軌道となり、その形は炭素の場合のベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、コロネンと全く同じになりました。

【今後の展開】

本研究により、ジグザグ構造をとるシリセンをグラフェンと同じようにフラットにできる可能性が示されました。本研究で、BeH が、シリセンの構成単位の構築において、グラフェンの構成単位における水素と同じ働きをすることが明らかとなり、今後、実験、理論双方によるフラットなシリセンの実現に向けた研究が加速されると期待されます。さらに、フラットなシリセンが実現すれば、シリコンテクノロジーを駆使することでグラフェンを超える優れた物性を有する 2 次元材料の創出が期待されます。

【参考文献】

[1] M. Takahashi and Y. Kawazoe, Theoretical Study on Planar Anionic Polysilicon Chains and Cyclic Si₆ Anions with *D_{6h}* Symmetry, *Organometallics* 2005, 24, 2433–2440.

【原論文情報】

雑誌名: Scientific Reports

タイトル: Flat building blocks for flat silicene

著者: Masae Takahashi

DOI: 10.1038/s41598-017-11360-4

【参考図】

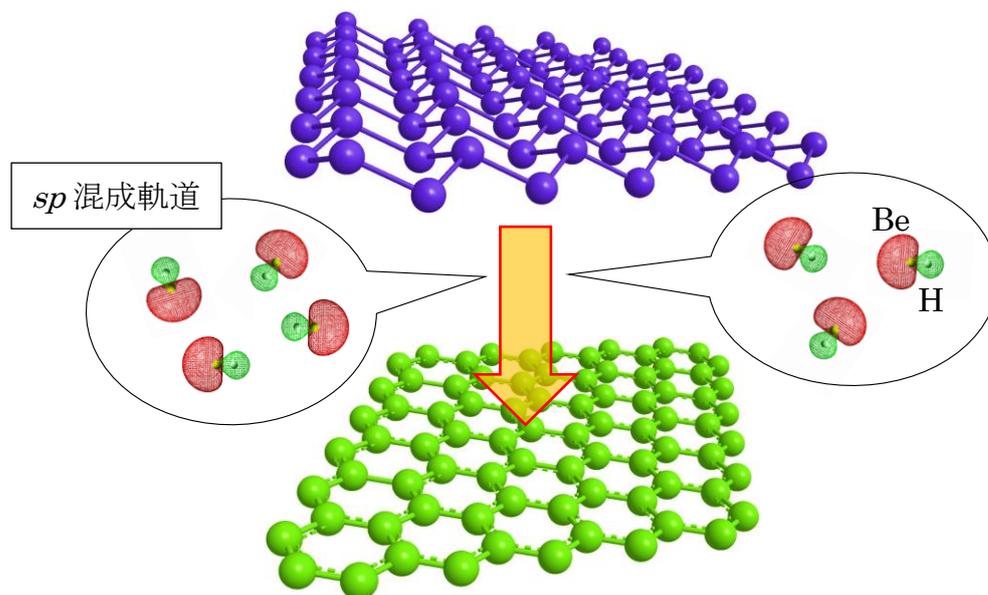


図 1.ジグザグ構造のシリセンからフラットなシリセンを構築する概念図

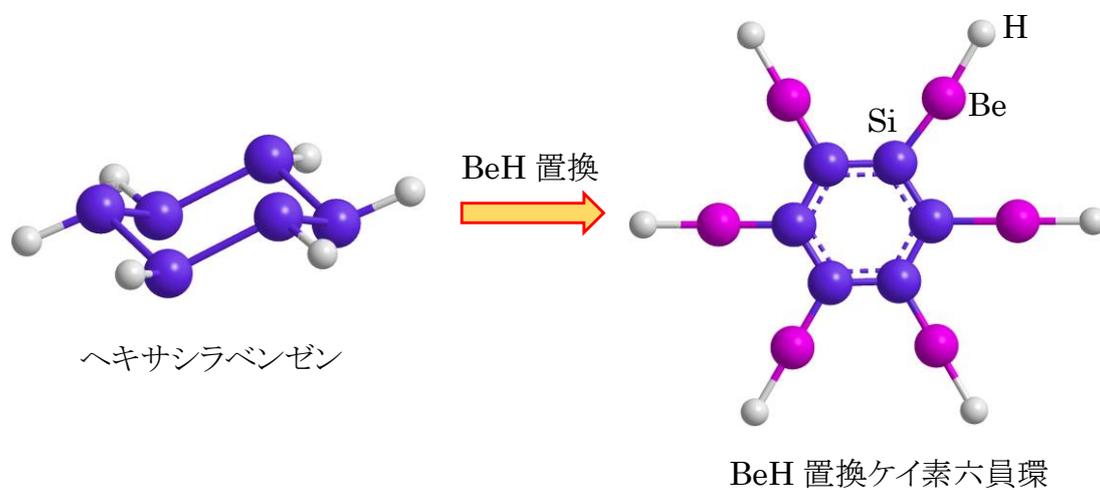


図 2.椅子型ヘキサシラベンゼンとフラットな BeH 置換ケイ素六員環

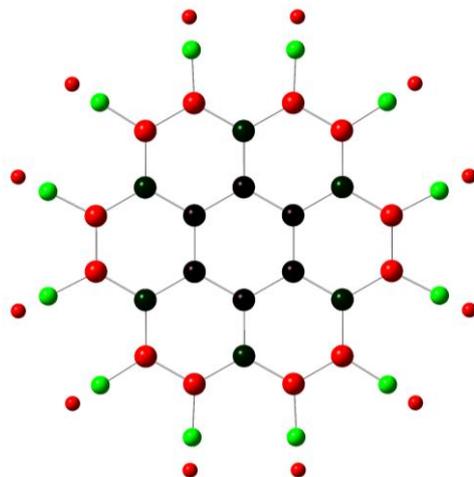


図 3. BeH 置換したコロネンのケイ素等価体の電荷分布
(赤は負、黒は中性、緑は正)

【用語説明】

※1 二重芳香族性: 分子面に垂直な通常のパイ軌道による芳香族性と、面内に放射状にできる軌道によるシグマ芳香族性の2つの芳香族性をひとつの分子内に持つこと。

※2 密度汎関数理論計算: 物質の電子状態を計算する方法のひとつ。実験パラメータを使わない計算であり、第一原理計算とも呼ばれる。電子状態、最適構造、物性などを実験値とは独立に算出予見できる。

※3 *sp* 混成軌道: 2つの原子軌道 *s* と *p* の線形結合によって形成される軌道。混成軌道は共有結合の方向性を説明するものとして用いられ、*sp* 混成軌道は直線分子を形成する。

※4 ケイ素等価体: 炭素をすべてケイ素に置き換えたもの

【本件に関する問い合わせ先】

(研究内容について)
東北大学大学院農学研究科
准教授 高橋まさえ
電話:022-757-4412
E-mail:masae@fris.tohoku.ac.jp

(報道担当)
東北大学大学院農学研究科 総務係
電話:022-757-4003
E-mail:agr-syom@tohoku.ac.jp