

4 配位結合系における構造変化の理論

松谷聡, 篠塚雄三, 小田将人
和歌山大学大学院システム工学研究科

Theory of structural change of a four-coordinated bond system

Satoshi Matsutani, Yuzo Shinozuka and Masato Oda

Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University, 930 Sakaedani,
Wakayama 640-8510, Japan

We have theoretically studied the structural change of a four-coordinated bond system induced by core excitation. With an analogy between a core exciton and a substitutional donor impurity we have calculated the adiabatic potentials as a function of the position of the excited atom. It is found that the excited atom always shifts from the center to stabilize a C_{3v} (off-center) structure.

1. 序論

ダイヤモンドに代表される 4 配位共有結合物質は、熱的及び電氣的に安定であり、構造変化は容易に起こらない。しかし近年、高エネルギー電子線や軟 X 線照射のような特殊な環境下では比較的容易に構造変化することが実験的に明らかになった[1-4]。固体中において原子が移動するメカニズムを解明すれば、新しいナノプロセスの確立につながると期待される。

X 線照射により、ある原子の内殻電子が励起されると、内殻正孔が出現するため、価電子からすると、瞬間的に価数 $Z + 1$ の原子と見ることが出来る。また、炭素のような軽い原子では内殻正孔寿命がナノ秒～マイクロ秒オーダーと核運動の時間スケール並みに長くなることも観測されている。原子間の電荷バランスの変化により原子が変位すると、対称性の低下に伴ってエネルギー準位の縮退が解け、安定な準位を作り出すことで変位後の構造が安定化する（ヤーン・テラー緩和）と予想される（図 1）

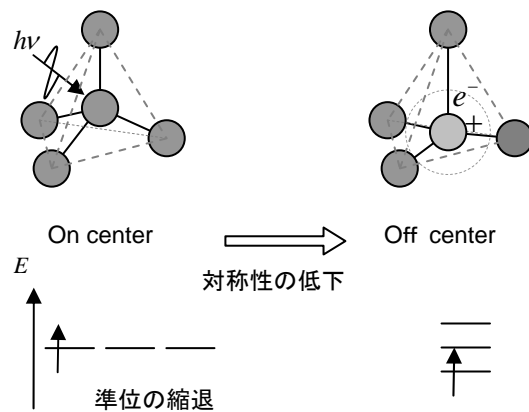


図1 原子変位と対称性の低下

上述の予想に基づき、ダイヤモンドなど 4 配位構造系において内殻励起により、どのような準安定構造が誘起されるかを理論的に解析することが本研究の目的である。今回は、タイトバインディングを用いて、一電子状態のエネルギー固有値と原子変位の弾性エネルギーからなる断熱ポテンシャルを求め、励起原子の変位方向と安定構造を調べた。

2. 計算モデルと手法

ダイヤモンド結晶中において内殻励起された炭素原子を中心とする、4配位5原子を図2のように基本単位構造として取り上げる。4つの配位原子は立方体セルの頂点に、内殻励起された原子を中心を配置する。また、励起された電子は伝導帯すなわち反結合性軌道に存在し、内殻正孔によって強く引きつけられ、この単位構造内に留まると仮定する。

波動関数は sp^3 混成軌道の線形結合で表されると仮定する。

$$\Psi = C_{01}\phi_{01} + C_{02}\phi_{02} + C_{03}\phi_{03} + C_{04}\phi_{04} \\ + C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + C_4\phi_4$$

ϕ_i : 配位原子 $i=1,2,3,4$ の sp^3 混成軌道

ϕ_{0i} : 励起原子 O の i 番目の sp^3 混成軌道

Hamiltonian の行列は

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & 0 & 0 & 0 & -t_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_0 & 0 & 0 & 0 & -t_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_0 & 0 & 0 & 0 & -t_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_0 & 0 & 0 & 0 & -t_4 \\ -t_1 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t_2 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t_3 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t_4 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_4 \end{pmatrix}$$

ここで、

ε_i : 配位原子 $i=1,2,3,4$ の軌道エネルギー

ε_{0i} : 励起原子 O の軌道エネルギー

t_i : 励起原子 O と各配位原子間の電子遷移エネルギー

である。 ($i=1,2,3,4$)

α を電子格子相互作用の強さを示す結合定数、 dQ_i を励起原子と i 番目の配位原子間の距離変化量として、電子遷移エネルギー t_i は以下のように変化すると仮定する。

$$t_i = t(1 - \alpha dQ_i) \quad (i=1,2,3,4)$$

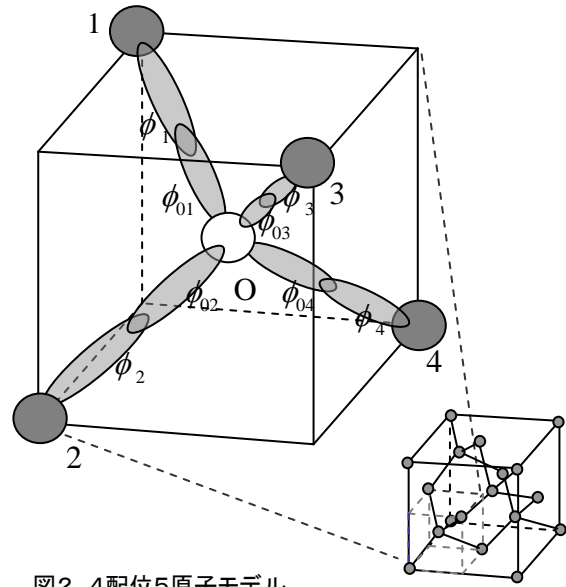


図2 4配位5原子モデル

配位原子を立方体の頂点に、内殻励起された原子 O を中心に配置する。

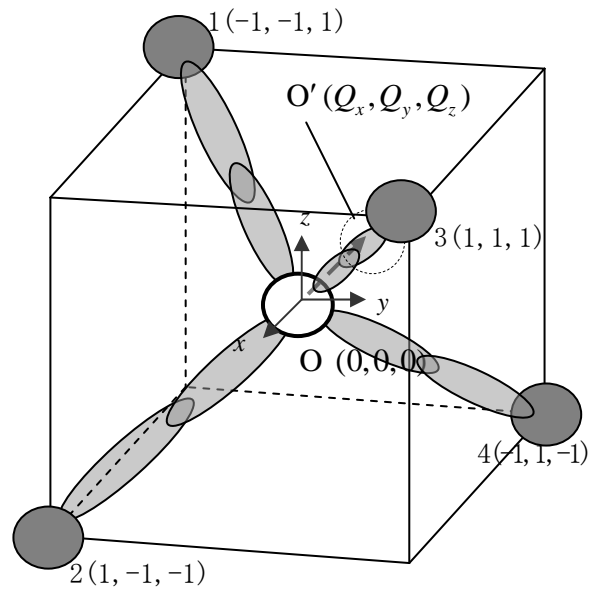


図3 各原子の位置と励起原子 O の変位

励起原子 O が位置する立方体中心を $(0,0,0)$ とし、直交座標で各原子の位置と励起原子 O の変位を表す。xyz 軸の矢印方向(配位原子 3 に向かう)を正とする。

励起原子及び配位原子の軌道エネルギーを $\varepsilon_{0i} = \varepsilon_i = 0$ とエネルギーの基準において、Hamiltonian 行列の対角化からエネルギー固有値が得られる。

$$E = -t_1, -t_2, -t_3, -t_4, t_1, t_2, t_3, t_4$$

ここで、 $0 \leq \alpha \leq 1$ の範囲、 $dQ_i = 0$ の近傍において $t_i > 0$ より

$$-t_1, -t_2, -t_3, -t_4 < t_1, t_2, t_3, t_4$$

このうちエネルギー的に低い4つの準位 $-t_1, -t_2, -t_3, -t_4$ は結合性軌道の準位であり、8個の価電子が入る。一方、残りの反結合性軌道の準位 t_1, t_2, t_3, t_4 のいずれかに励起電子が入る。

励起原子の中心からの変位を (Q_x, Q_y, Q_z) とすると、格子歪みの弾性エネルギーは $1/2 \times (Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2)$ となる。ここで、結合性の4つの準位を占有する8個の価電子の Q に対する変化は、電子相関を含めて、この弾性エネルギーにとり込まれていることに注意されたい。内殻励起後の断熱ポテンシャルは以下のように与えられる。

$$W_i(Q_x, Q_y, Q_z) = t_i(Q_x, Q_y, Q_z) + 1/2 \times (Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2) \quad (i=1, 2, 3, 4)$$

得られた断熱ポテンシャルにより、図4に示す3つの変位方向のうちどれが最も安定であるか、比較を行なった。

3. 結果及び考察

$[1, 0, 0]$ $[1, 1, 0]$ $[1, 1, 1]$ 方向への変位に対する各断熱ポテンシャルを図5に示す。結合定数が $\alpha \neq 0$ であれば、励起原子の変位により縮退していたエネルギー準位が解け、結合定数 α の増加とともに励起原子の安定点が立方体中心の位置から連続的にシフトする。

結果は $[1, 1, 1]$ 方向への変位が最も安定となった。安定点の変位距離パラメータ Q は負の値であり、配位原子3へ接近する方向を正としたことから、励起原子は $[\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}]$ 方向へ変位する。また、4つの配位原子は

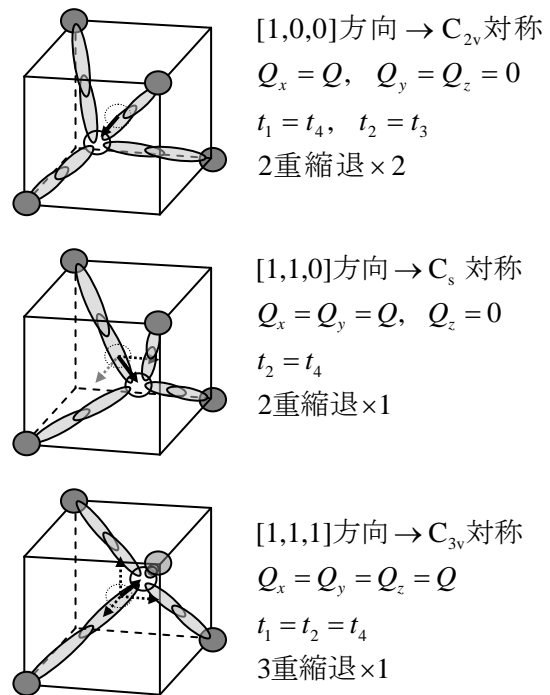


図4 励起原子の変位方向と準位の縮退

励起原子が立方体中心にあるとき、4つの反結合性軌道の準位は全て縮退($t_1 = t_2 = t_3 = t_4$)しているが、変位することで上記のように縮退が解ける。

励起原子に対して対称であるから、配位原子1, 2, 4についても同様のことが起こる。つまり、励起原子は $[\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}]$, $[1, 1, \bar{1}]$, $[1, \bar{1}, 1]$, $[\bar{1}, 1, 1]$ 方向のうちどれか一つの方法へ変位することを示している(図6)。これは、実験的に見出されているダイヤモンド中での置換型窒素不純物と同様の変位方向である。

以上をまとめると、励起原子が $[\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}]$, $[1, 1, \bar{1}]$, $[1, \bar{1}, 1]$, $[\bar{1}, 1, 1]$ 方向のいずれかへ変位することにより、4重に縮退していた反結合性軌道の準位は3重縮退へ変化し、非縮退準位の断熱ポテンシャルが最も安定を与える。非縮退の準位は、励起原子と距離が広がる配位原子(図6では1番の原子)との間の反結合性軌道であり、この軌道に励起された電子が入っていると考えられる。

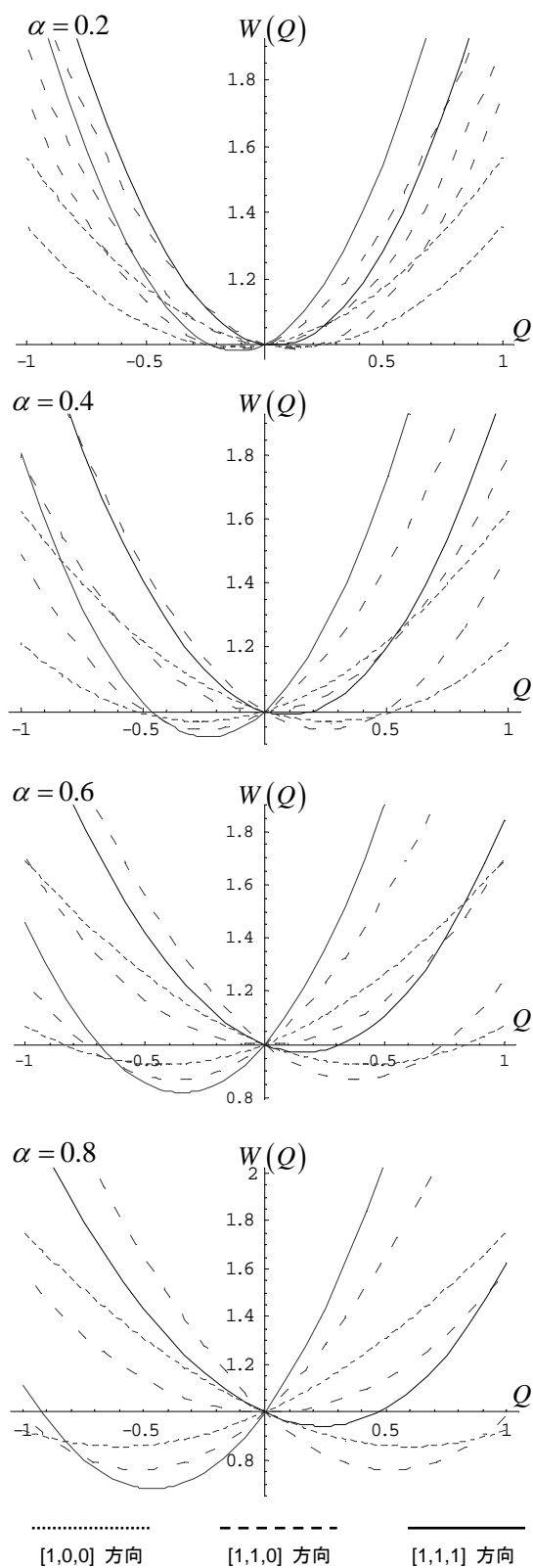


図5 断熱ポテンシャルの比較

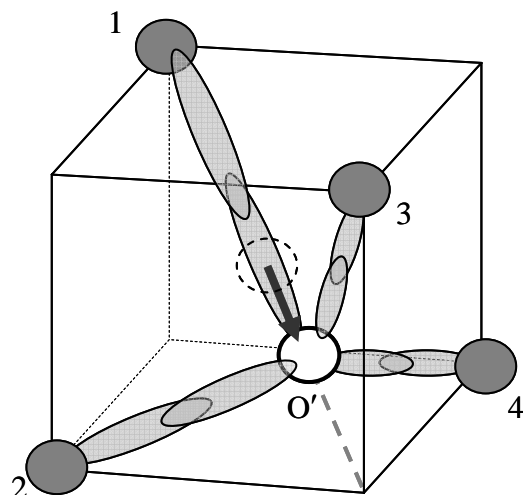


図6 $[1,1,1]$ 方向への変位

4. まとめ

今回のモデル計算から、炭素4配位結合系において内殻電子が反結合性軌道に励起された際、原子は最近接原子に対して $[\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}]$ 方向に変位することが分かった。内殻励起された炭素は置換型窒素不純物と同様とみなせることから、今後、密度汎関数法に基づく第一原理計算を用いて、安定な励起原子の位置を定量的に解析する予定である。

参考文献

- [1] Y. Ma et al., *Phy. Rev. Lett.* **71**, 3725 (1993)
- [2] 萱沼洋輔, 電子励起に伴う原子移動のダイナミクス, 電子励起を用いた原子分子操作第二回公開シンポジウム(2000)
- [3] 篠塚雄三, 電子励起構造変化と新物質相, *固体物理* **32**, 785 (1997)
- [4] I. Takahashi, Y. Shinozuka, *Physica*, **B340-342**, 349 (2003)