

鎖状構造結晶セレンの電荷移動とバンド構造: 平面波 DFT 法での
孤立系 Bloch 軌道線形結合を用いた研究
(京大院理) 松井 正冬

Effects of inter-chain interactions on band structure of trigonal-Se:
A DFT study using linear combination of Bloch orbitals of isolated systems
(Kyoto Univ.) Masafuyu Matsui

セレン (Se) は分子性物質と金属の中間的性質を持ち、その最安定構造は鎖状構造 (trigonal Se; t-Se) である。t-Se では圧力に応じて金属性が増すが、それは非結合性軌道 Lone Pair (LP) から反結合性軌道 σ^* への鎖間の電荷移動の増大に起因すると説明されてきた。このような機構を理論的に明らかにするには、物性科学・分子科学の両面からの理解が必要となる。過去の半経験的手法によるバンド計算の研究から、鎖状構造を金属単純立方構造からの Peierls 転移系とみなすとよく理解されることが示されている¹。一方で、電荷移動錯体など分子においては孤立分子軌道の線形結合 (LCMO) を用いて電荷移動を評価する研究があるが²、結晶系の第一原理計算では適用されていない。それは無限周期系である結晶でよく用いられる平面波 DFT 法では、電荷移動の記述のための局在化軌道とその占有状態を求める方法が無かったからである。よって本研究では、結晶における電荷移動を記述するために孤立系 Bloch 軌道線形結合 (LCBO) を導入し、t-Se に適用してその電荷移動を伴う鎖間相互作用がバンド構造に与える影響を明らかにする。

結晶系が $F (= A, B, \dots)$ で構成される unit-cell からなるとき、その Bloch 軌道波動関数は、格子 \mathbf{r}^I にある F のみからなる孤立系の Bloch 軌道波動関数の線形結合によって、

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}^I} \sum_F^{N^I} \sum_n^{N_{band}^F} \phi_{Fn,k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}^I) e^{i(\mathbf{k}^I+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}^I} C_{Fn,i,k} / N^I$$

のように表される。ここで線形結合係数 C は、孤立系軌道間の重なり行列のユニタリー変換、及び孤立系軌道と結晶系軌道間の重なり行列から求まる。このようにフーリエ変換とユニタリー変換を用いることで結晶系軌道は孤立系軌道の線形結合の形式で表現できる。また、静電・分極・反発・電荷移動の各相互作用がバンド構造に与える影響を、LCBO を用いて簡便に評価する方法として相互作用軌道エネルギー解析を導入する。これは孤立系軌道を基底とした重なり行列、ハミルトニアン行列の、各相互作用に対応する成分を考慮・無視して固有値を求めて、相互作用に対応した軌道エネルギーとして評価する方法である。

LCBO を用いて t-Se の電荷移動の挙動を電荷分解解析により評価したところ、ほぼ全ての電荷移動が図1に示した6本の最隣接鎖間で起きていることがわかった。この電荷移動による鎖間結合は配位結合的で、図1で Δ と ∇ に配列したそれぞれ逆の配向の鎖に対して、 Δ には電子供与側、 ∇ には受容側と、異方的に働いていた。ただし供与と逆供与はつり合うので電荷の偏りは生じない。また電荷移動の主な成分は LP バンドから σ^* バンドへのものであることが確かめられた。鎖間距離と電荷移動及びバンドギャップの関係を示したのが図2 (a) である。電荷移動によりバンドギャップが閉じ金属性が増すことが明らかに示された。図2 (b) は逆空間内における電荷移動と直接バンドギャップ

1 T. Oka and H. Fukutome, Prog. Theor. Phys. **79** (1988) 608

2 H. Fujimoto, S. Kato, S. Yamabe, and K. Fukui, J. Chem. Phys. **60**, 572 (1974)

の関係を示したものである。電荷移動が極小化する位相が結晶の直接バンドギャップを与えている。相互作用軌道エネルギー解析により、これは図3で示したように模式的に理解できるとわかった。すなわち t-Se では静電、分極の影響は無視できるほど小さく、鎖間の反発相互作用によりバンド幅がひろがりバンドギャップが閉じる。そして鎖間の電荷移動により、電荷移動が大きい位相はバンドギャップが開き結晶の安定化に寄与し、電荷移動の小さい位相が結晶のバンドギャップを与える。このように逆空間内の電荷移動の挙動が結晶のバンドギャップを決めるが、t-Se ではこの挙動は、HOMO, LUMO バンドの位相と結晶の三回螺旋対称性によって決まる孤立鎖軌道間の鎖間の重なりに基づいてよく理解できる。

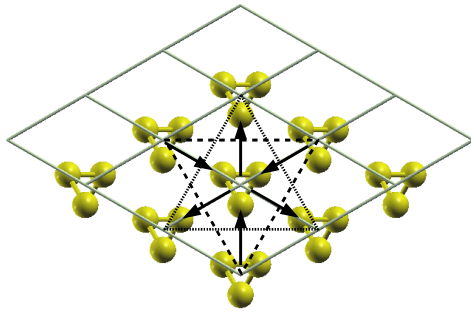


図1. 鎖軸方向から見た t-Se の構造。矢印は電荷移動の方向を示す。△と▽で示した鎖は中央の鎖に対して逆の配向を持つ。unit-cell あたりの総電荷移動量は 0.414 でうち最隣接鎖間が 0.409 (99%)。LP から σ^* への成分は 0.347 (84%)。1本鎖あたりの電荷移動の成分は、供与 = 0.063 (93%)、逆供与 = 0.005 (7%)

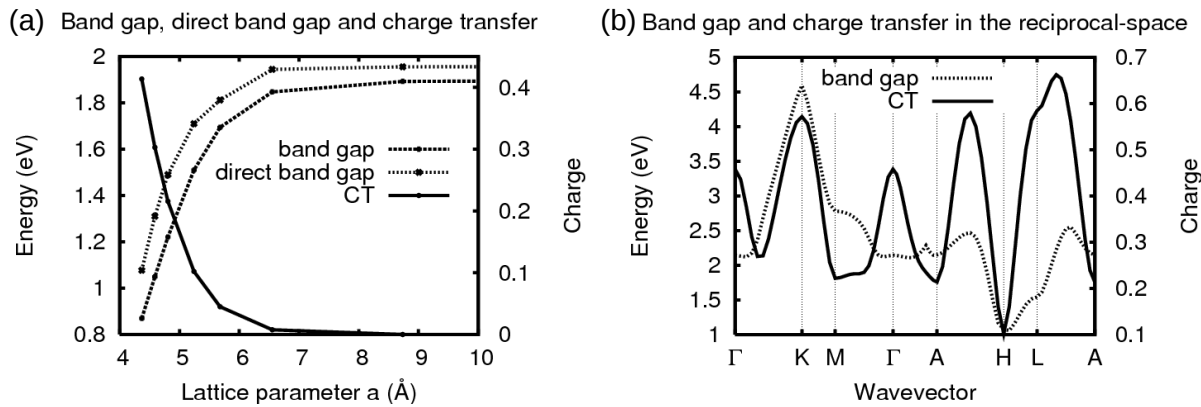


図2. (a) 鎖間距離に対するバンドギャップと直接バンドギャップ(左目盛)、電荷移動(右目盛) (b) 逆空間内での直接バンドギャップ(左目盛)と電荷移動(右目盛)

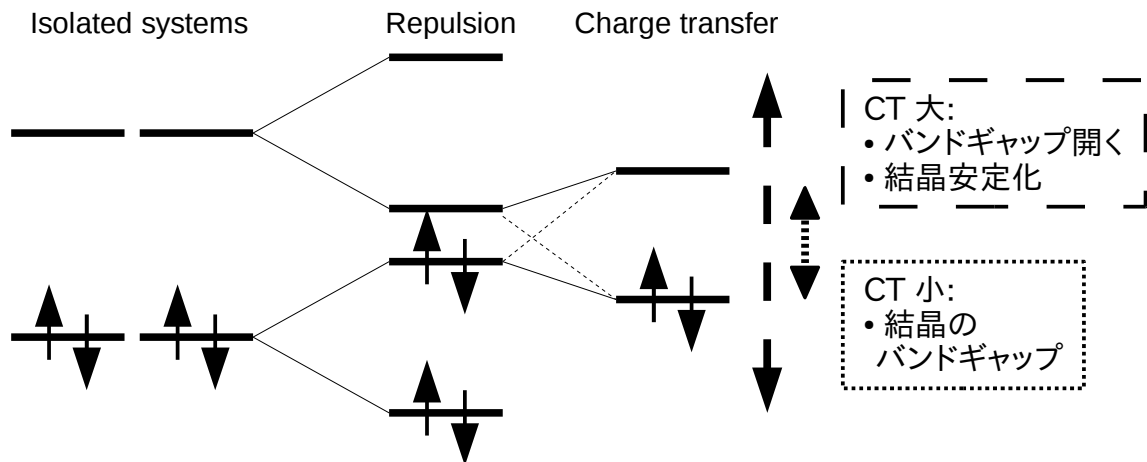


図3. 電荷移動がバンドギャップを決める模式的説明。孤立系のバンドギャップは大きい。反発相互作用によりバンド幅が拡がりバンドギャップは閉じる。電荷移動の大きい位相ではバンドギャップが開き結晶の安定化に寄与する。バンドギャップが小さい位相が結晶のバンドギャップを与える。