

【序】正ミュオン (μ^+) は、プロトンの $1/9$ の質量、スピン $1/2$, 正電荷 e をもつ粒子であり、絶縁体や半導体などの物質中にミュオンを打ち込むと、その一部は電子と結合して孤立水素原子様の点欠陥とみなせる孤立ミュオニウム中心 (Mu 中心) を形成する。物質中のミュオニウムの振る舞いは、 μ SR法 (ミュオンスピン回転／緩和／共鳴法) を用いて実験的に調べることができ、その結果から不純物中心としての孤立水素原子の構造や運動、反応について窺うことができる。一方、その質量が水素原子の $1/9$ と軽く、トンネル運動などの量子効果が水素原子よりも際立って現れることから、孤立 Mu 中心の特異なダイナミクスに焦点を合わせた研究も、実験、理論の双方から精力的に進められている。

結晶中の孤立 Mu 中心の振舞いを研究するためには、結晶中での Mu の占める位置、すなわち Mu サイトを知ることがまず始めに必要であると考えられる。しかし、ミュオン実験だけから Mu サイトを決定することは極めて困難であり、相補的な理論的研究が Mu サイトを特定するために不可欠である。以前に我々はホウ酸および六方晶窒化ホウ素に対して μ SR 実験を行い、これらの結晶中で孤立 Mu 中心が生成して、何らかの運動をしている事を観測した。また予備的な理論計算により、これらの結晶中の Mu サイトを推測したが、その運動モードの詳細までは分からなかった。そこで今回、ab initio 分子軌道法/密度汎関数法によりこれらの結晶中における Mu 中心の断熱ポテンシャルを求めて、結晶内における Mu 中心の運動モードを明らかにすることを試みた。

【計算】ホウ酸結晶を 12 分子の H_3BO_3 からなるクラスターで近似し、その中に Mu を置いて、基底関数は STO-3G から 6-31++G**レベルで、UHF および UB3LYP 法を用いて Gaussian98 で計算した。このときミュオンは静止しているものとして、水素原子核で置き換えて計算した。また格子間の Mu が引き起こす格子緩和は考慮していない。六方晶窒化ホウ素についても、水素で終端したクラスター ($\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{H}_{12}$)₂ を用いて同様の計算を行った。

【ホウ酸結晶】ホウ酸結晶中では、B を中心に3個の OH が平面三方型に結合した $\text{B}(\text{OH})_3$ 分子が二次元的に水素結合を形成して層をつくる。この層内には、水素結合環による空隙が存在する。二次元層の積層により、この空隙は一次元的なカラムを形成する。ab 面に垂直に z 軸をとり、z の関数として計算したポテンシャルエネルギーを図1に示した。ここで Mu の x,y 座標は最適化されている。UHF/3-21G (□) では分子面の直上と直下に安定サイトがあり、面をすり抜ける時と上下の面に移る時にエネルギー障壁がある。UHF/6-31G* (●) では面をすり抜ける時の障壁がなくなる。電子相関を考慮した UB3LYP/6-31G(d') (■) では再び障壁が現れるが、今度は上下の面に移る時の障壁が低くなっている。用いる手法によりポテンシャルの形は大きく異なるが、いずれにせよ障壁の高さは非常に低く、零点エネルギー

一を考えると、計算結果は Mu が非局在化したブロッホ状態にあることを示している。しかし、実験から 30K よりも高温側で Mu は熱活性型の運動をしていることが分かっているので、この温度領域では、ホウ酸結晶の格子が歪んで、Mu はスモールポーラロン状態にあると考えられる。

【六方晶窒化ホウ素】一方、六方晶窒化ホウ素 (BN) は極端に異方的な結晶であり、強い共有結合で硬く結合した原子がつくる原子面が、弱いファンデルワールス力によって積層した構造を持つ。このため、打ち込まれたミュオニウムは原子面に挟まれた空間を2次的に拡散すると考えられる。z 軸を原子面に垂直にとり、z 座標を二つの原子面から等距離の高さに固定して計算したポテンシャルエネルギーを図2に示した。UB3LYP/6-31G(d')では ontop サイトおよび hollow サイトが安定点と計算された。しかし実験によると BN 中の Mu の超微細結合定数は室温では真空中の値 A_0 に等しいのに対し、ontop サイトでは $0.8A_0$ と計算された。この系でも 70K より高温側では熱活性型の運動が観測されているので、ホウ酸結晶と同様に格子が歪んで Mu がスモールポーラロン状態にあると考え、hollow サイトで計算された超微細結合定数が $1.0A_0$ であることから、スモールポーラロンは hollow サイトに局在していると考えられる。しかし、実験結果から示唆されている低温でのコヒーレントな量子拡散には ontop サイトが関与している可能性がある。

【結論】自己捕獲された孤立 Mu 中心の 1 次元 (ホウ酸結晶)、2次元 (BN 結晶) 拡散が理論計算により支持された。より定量的な議論をするためには、格子緩和を考慮した計算が必要である。また極低温におけるコヒーレントな量子拡散の可能性が示唆された。

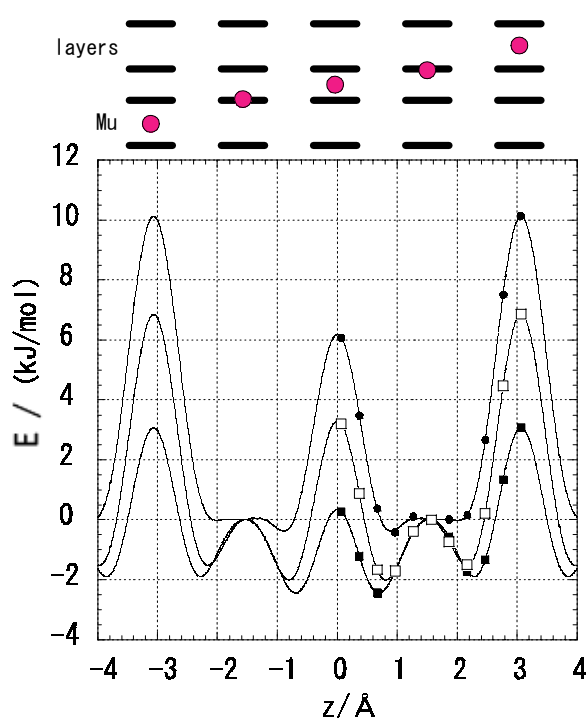


図1 ホウ酸結晶中のMuのポテンシャル

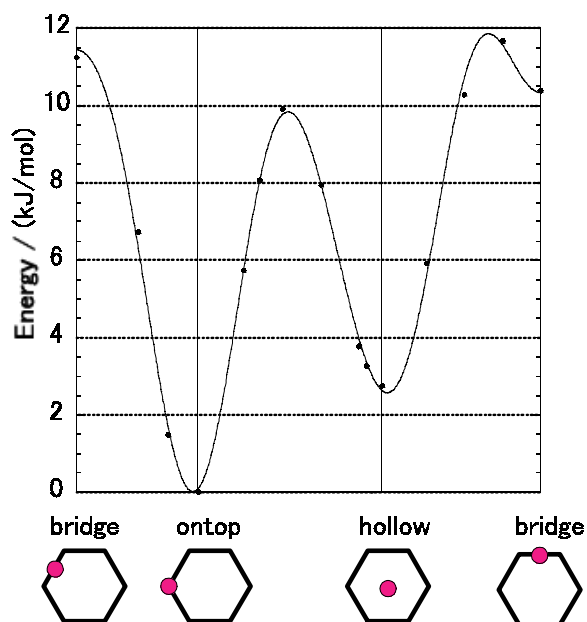


図2 BN結晶中のMuのポテンシャル