

学位論文の要約

題目 Role of Interchain Interaction in Determining the Band Gap of Trigonal Selenium: A Density Functional Theory Study with a Linear Combination of Bloch Orbitals

(三方晶系セレンのバンドギャップ決定における鎖間相互作用の役割：ブロッホ軌道の線形結合を用いた密度汎関数法による研究)

氏名 松井 正冬

1. 序論

本学位論文において著者は、分子波動関数理論の枠組みにおいて発展してきた軌道間相互作用に基づく電荷移動の評価と解析を結晶系において実行するため、平面波 DFT 法のもとで結晶系の Bloch 軌道を孤立系の Bloch 軌道の線形結合 (LCBO) として表す手法を導出、開発した。この LCBO に基づいた解析手法を用いて、半導体金属転移を起こすセレンの最安定構造である鎖状構造三方晶系セレンについて、バンドギャップ決定における電荷移動を伴う鎖間相互作用が果たす役割を明らかにした。

2. Role of Interchain Interaction in Determining the Band Gap of Trigonal Selenium: A Density Functional Theory Study with a Linear Combination of Bloch Orbitals

セレンは圧力や温度によって半導体金属転移を起こすことが知られており、その種々の構造のうち常温常圧下で最安定なのが三方晶系セレン (trigonal selenium; t-Se) である。この t-Se の鎖状構造はパイエルス歪みによって単純立方格子から生じたものとみなせる。パイエルス歪みにより単純立方格子での $2/3$ に占有された金属的 p バンドは、結合性 σ バンド、非結合性 lone pair (LP) バンドと、反結合性 σ^* バンドへと分裂する。圧力や温度の変化によって LP バンドから σ^* バンドへの電荷移動が起きて鎖間相互作用が増大すると、パイエルス歪みが弱まってバンドギャップは減少する。このように、電荷移動を伴う鎖間相互作用は t-Se のバンドギャップ決定において極めて重大な役割を果たす。この役割を明らかにすることは高圧相やアモルファス、ナノ結晶などの他の構造のセレンの性質を理解するうえでも重要である。電荷移動は理論的には、電子供与体の占有軌道と電子受容体の非占有軌道との間の相互作用とされており、よって分子波動関数法を用いた研究においては、フラグメント分子軌道間の軌道間相互作用として調べられてきた。しかし、平面波密度汎関数法を用いた研究においては、無限周期的なバンド軌道を表す平面波基底の非局在性が原因でフラ

グメントに局在化した軌道を得ることができないがために、この考えに基づき電荷移動が直接評価されることはなかった。また、結晶の軌道は分子系と異なりその格子の並進対称性によって定まる逆空間の Brilloin zone 内で表されるが、分子系においては軌道の対称性はフラグメント分子軌道間の相互作用を決めるのに決定的な役割を果たすことが知られている。よって本研究では、平面波密度汎関数法においてフラグメントに局在化した軌道を表すために、t-Se の Bloch 軌道を孤立セレン鎖 (isolated Se chain; IC-Se) の Bloch 軌道の線形結合 (linear combination of Bloch orbitals; LCBO) として展開する。LCBO に基づき、鎖間相互作用の軌道への寄与を見積もる電荷分解解析 (charge decomposition analysis; CDA) を結晶系に適用し、また鎖間相互作用のバンドエネルギーに与える影響を評価する相互作用軌道エネルギー解析 (interaction orbital energy analysis; IOEA) を開発する。3 回螺旋構造の IC-Se の軌道の性質を明確化するために円柱座標系を導入し、六方格子に配列した鎖の間の軌道間相互作用を実空間と逆空間において解析して、バンドギャップ決定に関わるバンド軌道への鎖間相互作用の寄与が軌道間相互作用に基づきよく理解できることを示す。

結晶系の Bloch 軌道は、フーリエ変換とユニタリー変換を用いることにより、孤立系の Bloch 軌道の線形結合 (LCBO) として表現できる。この LCBO に基づき、電荷移動による鎖間結合を定量的に評価するために、相互作用の各バンド軌道への寄与を電子供与、逆供与、反発の各項へと分解する手法である CDA を結晶系に適用した。また、静電、分極、反発、電荷移動といった相互作用がバンドエネルギーに与える影響を評価するために、実空間での重なり行列及びハミルトニアン行列を相互作用に基づきモデル化し、それをフーリエ変換して固有値方程式を解くことで相互作用に対応するバンド軌道エネルギーを得る手法である IOEA をここで開発した。

平面波密度汎関数法によるバンド計算の結果、t-Se のバンド構造において LUMO と直接バンドギャップは H 点に現れ、HOMO は L 点に現れた。CDA により、unit cell あたりの電荷移動量は $0.414 e$ で、そのうち LP バンドから σ^* バンドへの寄与が 84% と主要であり、また、99% が 6 本の最隣接鎖間で起きていることがわかった。電荷移動による鎖間結合は非常に非等方的で、6 本の最近接鎖に対して、3 本には電子供与体として、他の 3 本には電子受容体として働いていた。IOEA により鎖間相互作用によるバンドギャップ形成機構が明らかになった。孤立状態ではバンド幅は狭くバンドギャップは広い。静電と分極相互作用は中性で非分極性の t-Se ではバンドギャップに影響を与えない。一方で、結合性と反結合性の鎖間反発相互作用によってバンド幅が広がりバンドギャップは閉じる。この反発相互作用は結晶を不安定化させる。対照的に、鎖間電荷移動相互作用は結晶を安定化させバンドギャップを再び開かせる。その帰結として、バンドギャップは逆空間内で反発相互作用が大きく電荷移動が最小となる点に現れた。

バンドギャップを決める軌道への鎖間相互作用の寄与を解明するために、実空間と逆空間において軌道間相互作用の解析を行った。まず、三回螺旋構造 IC-Se の波動関数の性質を明確に表すために、円柱座標系を導入した。絶対座標系での 3 本の分枝で構成された IC-Se のバンド分散は円柱座標系ではその折り畳みが解ける。LCBO により t-Se の HOMO, LUMO を展開する IC-Se の軌道の波数ベクトルは、円柱座標系での相対座標表示で $1/2$, $\pm 1/6$ と表された。実空間で 2 本の隣接鎖間での 2 軌道間の相互作用を 2×2 の Roothaan 方程式を解くことで評価し、バンドギャップ決定に重要となる軌道間の重なりを同定したところ、IC-Se の HOMO と LUMO を構成する LP バンドと σ^* バンドの軌道 (それぞれ $LP(1/2)$, $LP(\pm 1/6)$, $\sigma^*(1/2)$ と表記する。ここで $1/2$, $\pm 1/6$ は軌道の波数ベクトルである) と、大きな反発相互作用を持つ $\sigma^*(\pm 1/6)$ が重要であった。またこのとき、IC-Se の D_3 対称性において B_1 と B_2 に属する軌道の間では相互作用が 0 になり、軌道の対称性が相互作用を制約することが示された。実空間内での 6 本の最隣接鎖間での軌道間の重なりを解析したところ、t-Se の三回螺旋対称操作に対して等価となる 3 本の鎖との間で、その位相因子が軌道間の波数ベクトルの差で与えられる周期性が現れた。この 3 本鎖内での周期性の帰結として、逆空間内の対称性の良い A 点と H 点においては、波数ベクトルが異なる軌道間の相互作用は消滅する。相互作用が残る波数ベクトルが同じ軌道間においては、2 組の 3 本鎖間での重なりが同位相か逆位相かによって、最終的な逆空間内での相互作用の大きさが決まる。ここまでで明らかにした実空間と逆空間での軌道間相互作用の挙動をもとにして、バンドギャップ決定に関わる軌道への鎖間相互作用の寄与を調べた。結論として、H 点では $\sigma^*(1/2)$ — $\sigma^*(1/2)$ 間の結合性反発相互作用によって LUMO が生じ、 $\sigma^*(1/6)$ — $LP(1/6)$ 電荷移動が小さくなり $LP(1/6)$ — $LP(1/6)$ 反発が反結合性を示すことで直接バンドギャップが現れた。一方で L 点では、対称性の低下によって強い $LP(-1/6)$ — $LP(+1/6)$ 反発が消滅しないことが、価電子バンド軌道エネルギーを増大させ HOMO が生じる原因となっていた。

以上のように、バンドギャップを決める軌道への鎖間相互作用の寄与は、円柱座標表示の導入により六方格子の Brillouin zone 内での三回螺旋構造 IC-S 間の軌道間相互作用に基づいてよく理解されることが示された。本研究で示した LCBO に基づく手法は、鎖状構造、層状構造、及び分子性物質の基本的性質を研究するにあたり有用であると期待される。