

Stishovite の電子状態計算と化学結合性の議論

Calculations of electronic structure and chemical bonding of stishovite

三牧 旬[1], 土屋 卓久[1], 山中 高光[2]

Jun Mimaki[1], Taku Tsuchiya[2], Takamitsu Yamanaka[3]

[1] 阪大理宇宙地球, [2] 阪大・理・宇宙地球

[1] Earth and Space Science, Osaka Univ, [2] Earth and Space Sci., Osaka Univ., [3] Dept. Earth and Space Osaka Univ.

SiO₂ の高压多形のひとつである Stishovite の電子状態計算を化学結合性を調べる目的で行った。Bader's theory に基づき、電子密度の空間分布のラプラシアンをとることにより、原子間に存在する結合電子を明らかにすることができる。本研究の結果、Stishovite の Si-O 結合の共有結合性は、加圧に伴い、増加することが分かった。

SiO₂ は地球を構成する最も重要な鉱物の一つであり、多くの実験、理論的研究が行われている。SiO₂ は、常圧下では alpha-quartz をはじめとして Si 4 配位をとるのに対し、高压下では Si 6 配位をとる。Stishovite は SiO₆ 八面体が稜を共有して c 軸方向に連なった、Rutile 型構造をとる。高压下では多くの珪酸塩化合物が Si 6 配位をとり、この Si 6 配位構造の原形としても Stishovite の電子状態を詳細に調べることは重要であると考えられる。この Stishovite の電子状態計算は主に全エネルギーから構造安定性をみる研究が行われてきたが、その詳細な結合状態についてはよくわかっていない。

特に Si 4 配位である alpha-quartz と Stishovite の化学結合性の比較についてはまだ結論がついていない。4 配位から 6 配位への配位数の増加は、イオン性の増加と考えられる。実際、Gibbs らによる分子軌道計算の結果では Stishovite のほうがイオン性が強いと結論づけられている。さらに Nada et al. (1990) においても、alpha-quartz, stishovite の ab-initio periodic Hartree-Fock 計算による電荷解析の結果より stishovite のほうがイオン性が強いとされている。しかしその一方で、Li and Ching(1985), Xu and Ching(1991)では orthogonalized linear combinations of atomic orbitals (OLCAO) method によるバンド計算の結果 価電子帯のバンド幅、有効質量等の比較により、stishovite のほうが共有結合的であるとの結論にいたっている。

このような背景のもとに、Stishovite の化学結合性を調べる目的でバンド計算法、分子軌道法を併用し、電子状態計算を行った。また alpha-quartz との比較を行った。Population analysis は用いる基底関数に依存することが知られており、異なる基底関数を用いた計算結果間の比較には適さない。電荷の空間分布から化学結合性を議論するために Bader らによる laplacian density distribution を固体に適用した。

Laplacian density distribution $\nabla^2(\rho)$ を見ることにより、電子の局在する領域が明らかになる。バンド計算法で求めた電子密度分布より Stishovite の Laplacian density distribution を求めた結果、Si-O 結合間に電子の局在を示す領域が確認された。alpha-quartz と Stishovite の laplacian density distribution の結果の比較により、Stishovite のほうがイオン性が強いことが示された。また、Stishovite 構造内での圧力変化としては、加圧に伴い共有結合性が増加することも示唆される。