

アルカリ土類金属酸化物の化学結合とセミア電子

Bonding nature of alkaline earth oxides and semicore electrons

土屋 卓久[1], 河村 雄行[2]

Taku Tsuchiya[1], Katsuyuki Kawamura[2]

[1] 東工大院理工, [2] 東工大・理・地球惑星

[1] Earth and Planetary Sci., TITech, [2] Earth and Planetary Sci., Tokyo Inst. Technology

アルカリ土類金属酸化物は常圧下において 6 配位の NaCl 型(B1)構造をとり, 高圧下で 8 配位の CsCl 型(B2)構造(BaO のみ歪んだ B2 構造)へ相転移することが知られている. アルカリ土類金属酸化物の B1-B2 相転移圧は陽イオンサイズが大きくなるほど減少し, 一見, 陽イオンと酸素イオンのイオン半径比により系統的に理解できるように思われる. しかし, MgO の相転移のみはイオン半径比から予想される圧力では生じず, 未だ発見されていない. 理論的には 400GPa 以上の転移圧が推定されているが, この転移圧は他と比べると, 著しく高い.

また最近我々は, 第一原理計算法を用い B1-B2 の構造変化を特徴付ける B1 格子の力学的安定性の研究を行い, MgO のみ極めて高圧まで B1 構造の不安定化が生じないことを見出し, MgO のみ特異的に B1 構造を嗜好することを指摘した.

これらの結果は, アルカリ土類金属酸化物の中で Mg-O の結合のみ他と異なる点があることを暗示している. 本研究では, 化学結合すなわち電子状態の相違の点から MgO の特異性の要因について調べた.

本研究では密度汎関数理論および局所密度近似に基づく電子状態計算法を用いて, アルカリ土類金属酸化物の電子構造を計算した. 特に本研究では電子状態の詳細を調べるのに適した, Full-Potential Linear Muffin-Tin-Orbital 法を用いた. 第 5 周期以降の重い元素では価電子の相対論効果も無視できなくなるので, SrO, BaO については完全相対論計算を行いスピン-軌道相互作用を考慮した. また圧力は体積と計算された静的格子エネルギーを 3 次の E-V パーチ・マナーガン方程式で回帰して決定した.

MgO では, 酸素 2s, 2p 電子が価電子帯を形成する標準的イオン結合の電子構造が得られた. 一方, CaO, SrO, BaO では陽イオンの内殻電子(Ca3p, Sr4p, Ba5p)と酸素 2s 電子が強く相互作用し, 酸素 2s, 2p+陽イオン最外内殻電子が価電子帯を形成することが分かった.

これらの結果は CaO, SrO, BaO では通常結合には関与しないと思われる内殻電子が結合に関与していることを示している. このような電子を本研究では "セミア電子" と呼ぶ. セミア電子が酸素 2s 電子と相互作用する場合及びしない場合の電子状態・格子エネルギー・弾性特性を比較した結果, セミア電子と酸素 2s 電子との相互作用は反発的であり, 圧力増加に伴い増加することが分かった. さらに, セミア電子を完全に内殻電子(酸素 2s との相互作用を無視)として取り扱った場合, MgO の性質に近づくことが分かった. つまり MgO と他のアルカリ土類金属酸化物との相違は Mg の特異性というより, むしろ Ca, Sr, Ba にセミア電子という特殊な電子が存在している, という点と関係がありそうである.