Heitler-London法によるダイヤモンドの原子間ポテンシャル

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 遠藤, 勝義, 広瀬, 喜久治, 森, 勇蔵, Endoh, Katsuyoshi, Hirose, Kikuji, Mori, Yuzo メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00011682

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.

Heitler-London 法によるダイヤモンドの原子間ポテンシャル

遠藤　勝義*，広瀬喜久治**，森　　勇蔵***

Interatomic Potential of Diamond by Heitler-London Method

Katsuyoshi ENDOH, Kikuji HIROSE and Yuzo MORI

Abstract

The subject of this study is to determine the interatomic potential of diamond which is a typical covalent crystal. The interatomic potential is calculated by Heitler-London method based on a proposed model. It is proposed that the binding model is considered to be the diatomic molecular type bond in approximation and the first nearest neighbor atomic orbital is regarded as the electric charge distribution. According to the proposed model, the values of interatomic distance and cohesive energy were calculated to be 1.75 Å and 5.78×10^{-19} J/bond, respectively, and the values were consistent with the measured values.

1. 緒　言

材料の機械的性質が，その構成原子の原子間ポテンシャルに基づくことは言うまでもない。もちろん，マクロな変形・破壊現象の多くは欠陥に支配されるが，その欠陥の挙動も原理的には原子個々の挙動によって説明できるはずである。ところが，従来機械的性質を原子論的に解明したものは少なく，記述的現象論がほとんどである。

たとえば，欠陥の理論の一つとして，脆性材料の破壊現象を説明する破壊力学がある。これは，連続体としての取り扱いを基礎としており，原子レベルの本質的解明には到っていない。近年，原子論的解釈を行なった例も多く見られるが，それらは定性的な説明を与えるだけであり，理論的に求められた原子間ポテンシャルに基づき定量的評価を行なったものは少ない。もし，原子間ポテンシャルから，破壊力学における材料パラメータ K_c, G_cなどが求まるならば，種々の環境で望みの靱性値を持つ材料を設計することが可能になってくる。

本研究の目的は，材料の機械的性質，特に脆性材料の破壊現象を，欠陥の挙動を通して，原子間ポテンシャルから定量的に明らかにすることである。そして，新しい脆性材料（セラミックス等）の開発や，脆性材料の加工技術の確立に有力な指針を得ようとするものである。

本報では，その第1段階として，脆性材料に共有結合が多いことから，典型的な共有結合型結晶であるダイヤモンドを例にとり，量子力学の原理に基づき，理論的に原子間ポテンシャルを求めた。すなわち，ダイヤモンドの共有結合が，結合軸方向に電子が局在しているという抽像から，ダイヤモンド C-C 結合の2原子分子型近似結合モデルを提唱した。そして，この結合モデルに Heitler-London 法（以下，HL 法）を適用することで原子間ポテンシャルを求めた。このような分子型近似に HL 法を適用する方法は，結合単位で考えることができ，特に欠陥部のような不規則な結合状態では有効であると考えられる。また，この原子間ポテンシャルから，平衡原子間距離，凝集エネルギー，体積弾性率，熱膨張係数を求め，それぞれの実測値との比較から，この計算手法の妥当性を議論した。

2. Heitler-London 法による原子間ポテンシャル

原子間ポテンシャルには，経験的に求められたものや，擬似ポテンシャル理論に基づくものなどがある。

* 生産精密工学科
** 帝国女子大学
***大阪大学

前者の中には，Morse ポテンシャル，Lennard-Jones ポテンシャル，多項式ポテンシャルなどがあるが，パラメータとして平衡原子間距離，弾性率，凝集エネルギーなどの実測値を含んでいる。そのため，欠陥まわりや，異種原子間の原子間ポテンシャルを求めることは困難である。後者は，現在最も精度の高い計算法であるが，複雑であり，欠陥部のような不規則な結合状態に用いるのは不向きであると考えられる。

本研究では，結合という概念を用いて，直観的に理解しやすい簡便な方法により原子間ポテンシャルを計算する。

2．1　結合モデル

ダイヤモンドは，図1のような結晶構造をしている。ここでは，ダイヤモンドの原子間ポテンシャルを求めるために，2原子分子型近似結合モデルを設定する。

表1に示すように，ダイヤモンドの C-C の結合は，エタン (C_2H_6) のそれと，平衡原子間距離，凝集エネルギーにおいてほとんど差がない。すなわち，ダイヤモンドの C-C 結合は結晶であるための影響がほとんど無視でき，エタンと同様に分子型で取り扱うことが良い近似であるということを表わしている。

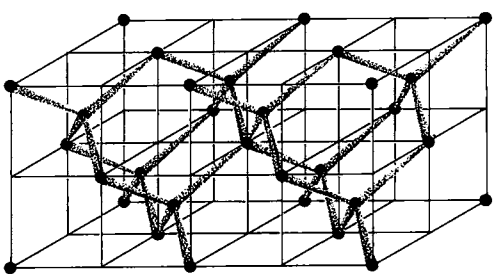

図1　ダイヤモンドの結晶構造

表1　ダイヤモンドとエタンの C-C 結合の比較

	Interatomic distance (Å)	Cohesive energy ($\times 10^{-19}$J/bond)
Diamond	1.542	5.90
Ethane	1.54	5.74

そこで，結晶内から図2のような一対の C-C 結合を取り出し，2原子分子型近似の結合モデルを考える。このとき，原子軌道関数 φ^{I}，φ^{II}，φ^{III}，φ^{IV} は，よく知られているように sp^3 混成軌道[1]を選ぶ。図3に示すエタンとの違いは，考えている結合軌道 φ^{I} 以外の残りの sp^3 混成軌道 φ^{II}，φ^{III}，φ^{IV} に，水素原子が結合しているか，炭素原子が φ^{I} と同様に結合しているかだけである。ここでは，計算の複雑さを避けるために，考えている結合の軌道 φ^{I} 以外の六つの φ^{II}，φ^{III}，φ^{IV} 軌道は，$-e|\varphi^i|^2$ とし，電荷分布と考え，静電ポテンシャルとして考慮した。φ^{II}，φ^{III}，φ^{IV} に関しては，2．3節でさらに詳しく述べる。

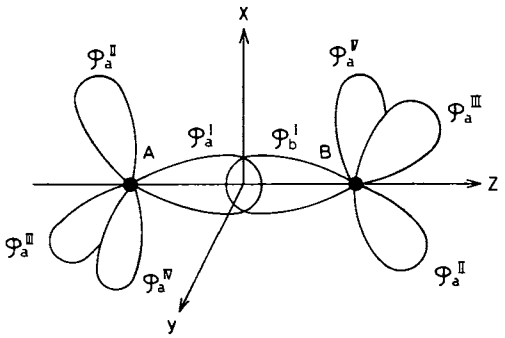

図2　2原子分子型近似結合モデル

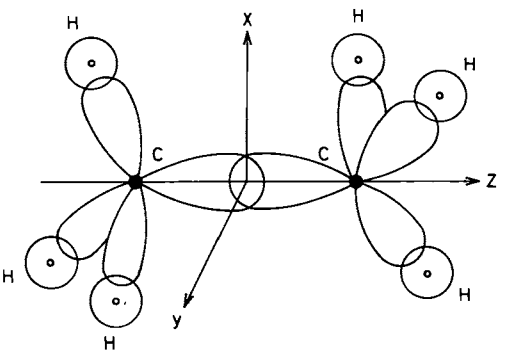

図3　エタン (C_2H_6)

2．2　Heitler-London 法[2]

前節で述べた結合モデルに適用する計算法として，分子軌道法と HL 法が考えられる。分子軌道法は，結合に関係している二つの原子核を結合軌道がとり巻いていると考えるため，原子間距離が小さいとき，実際と良く一致するはずである。一方，HL 法は二つの原子核が遠くに離れているならば，原子の電子構造は原子が単独に存在するときとあまり違わないと考えて取り扱うため，原子間距離が大きいとき実際の結合状態を良く表わしているはずである。ここでは，原子間距離が平衡状態より離れている欠陥部（クラック）での原子間ポテンシャルが特に必要なため，原子間距離が大きいとき実際と良く一致すると考えられる HL 法を

選んだ。また，HL 法は各結合に一対の電子を配置させるため，結合という概念と結びつき，直観に訴えやすい。

図2の結合モデルに HL 法を適用する。まず，1s 軌道の2電子も含めた2個の原子殻をA，Bと定める。このとき，1s 電子が原子核を静電的に完全にしゃへいしていると考え，原子殻の電荷は＋4 e(つまりZ＝4)とする。また，結合に関与する φ^1 状態の2電子の記号を1，2と定める。電荷分布として考える φ_a^{II}，φ_a^{III}，φ_a^{IV} と φ_b^{II}，φ_b^{III}，φ_b^{IV} 軌道の電子は，それぞれ等価な3個ずつの電子をまとめて3，4と記号を定める。すなわち，電荷分布を $-e\rho_a(3)$, $-e\rho_b(4)$ と表わすと，それぞれ次式のようになる。

$$-e\rho_a(3)=-e\,|\varphi_a^{\mathrm{II}}(3)|^2-e\,|\varphi_a^{\mathrm{III}}(3)|^2-e\,|\varphi_a^{\mathrm{IV}}(3)|^2 \quad (1)$$

$$-e\rho_b(4)=-e\,|\varphi_b^{\mathrm{II}}(4)|^2-e\,|\varphi_b^{\mathrm{III}}(4)|^2-e\,|\varphi_b^{\mathrm{IV}}(4)|^2 \quad (2)$$

上式は，それぞれ等価な3個の電子を含んでいるから，$-e\int\rho_a(3)dv_3=-e\int\rho_b(4)dv_4=-3e$ である。

そして，原子殻A，B，電子1，2，電荷分布として考える電子3，4のそれぞれの間の距離を図4のように定めた。静電ポテンシャルは，電子1，2に関係する V_B と，それ以外の V_C に分けて表示してある。V_B は結合に直接関係する項であり，V_C は2次的影響を与える項である。

このときのエネルギー固有値方程式（時間に依存しない Schrödinger 波動方程式）は，次式で示される。

$$H\psi=E\psi \quad (3)$$

Hamiltonian は次のようになる。

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1+\Delta_2)+V_B+V_C \quad (4)$$

ここに，

$$V_B=-\frac{Ze^2}{r_{a1}}-\frac{Ze^2}{r_{a2}}-\frac{Ze^2}{r_{b1}}-\frac{Ze^2}{r_{b2}}+\frac{e^2}{r_{12}}$$
$$+e^2\int\frac{\rho_a(3)}{r_{13}}dv_3+e^2\int\frac{\rho_a(3)}{r_{23}}dv_3$$
$$+e^2\int\frac{\rho_b(4)}{r_{14}}dv_4+e^2\int\frac{\rho_b(4)}{r_{24}}dv_4$$

$$V_c=-Ze^2\int\frac{\rho_a(3)}{r_{a3}}dv_3-Ze^2\int\frac{\rho_a(3)}{r_{b3}}dv_3-Ze^2\int\frac{\rho_b(4)}{r_{a4}}dv_4$$
$$-Ze^2\int\frac{\rho_b(4)}{r_{b4}}dv_4+e^2\iint\frac{\rho_a(3)\rho_b(4)}{r_{34}}dv_3dv_4+\frac{Z^2e^2}{R}$$

HL 法の結果から，規格化された結合性軌道 ψ_s，反結合性軌道 ψ_T は，次式で与えられる。

$$\psi_s=\frac{1}{\sqrt{2+2S^2}}\{\varphi_a^{\mathrm{I}}(1)\varphi_b^{\mathrm{I}}(2)+\varphi_a^{\mathrm{I}}(2)\varphi_b^{\mathrm{I}}(1)\} \quad (5)$$

$$\psi_T=\frac{1}{\sqrt{2-2S^2}}\{\varphi_a^{\mathrm{I}}(1)\varphi_b^{\mathrm{I}}(2)-\varphi_a^{\mathrm{I}}(2)\varphi_b^{\mathrm{I}}(1)\} \quad (6)$$

ここに，S は重なり積分であり，$S=\int\varphi_a^{\mathrm{I}}(1)\varphi_b^{\mathrm{I}}(1)dv_1$。結合性軌道 ψ_s に対するエネルギー期待値 $E_s(R)$ は，次式のようになる。

$$E_s(R)=\int\psi_sH\psi_sdv \quad (7)$$

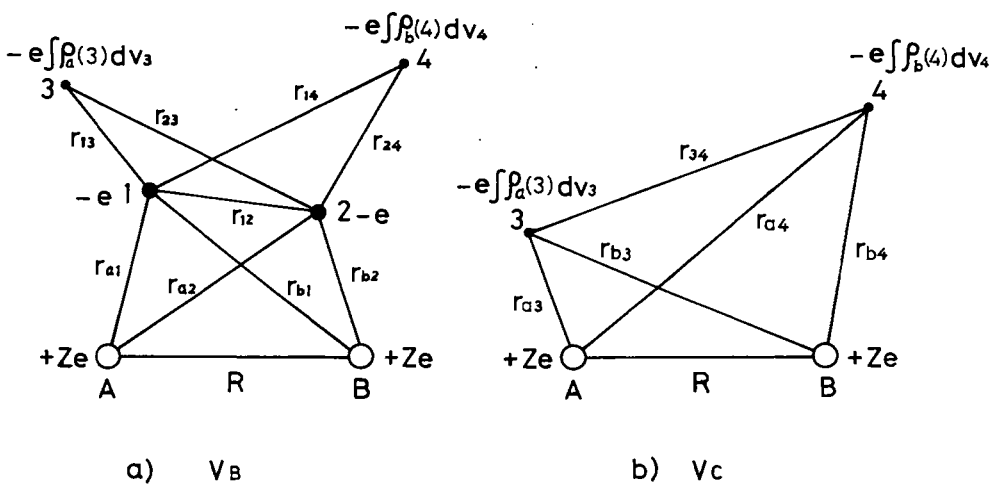

図4　静電ポテンシャル（$Z=4$）

したがって，$E_s(R)-E_s(\infty)$ を計算することで原子間ポテンシャルが求まる。このとき，V_cの第1項と第4項は，$E_s(\infty)$ に入る項であるため，計算では最初から考慮していない。これらの計算はすべてコンピュータによる数値計算で行なった。

2．3　波動関数とそのパラメータ

HL法で計算する場合，波動関数にどのような関数型を選ぶかが問題となる。φ^{I}，φ^{II}，φ^{III}，φ^{IV}は，sp_3混成軌道であり，それらを構成する炭素原子の電子軌道$2s$, $2p$は，一般にはSlater型波動関数が用いられる。しかし，本研究では，計算結果の実測値との比較から，水素原子型波動関数（付録参照）を選んだ。

次に，物理的には核電荷の意味を持つ波動関数のパラメータZ^*の値を決めなければならない。ここでは，Slaterの内殻電子のしゃへい効果を考慮した有効核電荷[4]という考え方に従って，$Z^*=3.25$とした。$Z^*=3.25$が炭素原子のSlater型波動関数の場合に決められた値であるということには，注意を要する。

結合モデルで電荷分布として扱ったφ^{II}，φ^{III}，φ^{IV}について考えてみる。厳密には，φ^{II}，φ^{III}，φ^{IV}もφ^{I}と同様に結合状態の波動関数を用いるべきである。しかし，これを結合モデルに取り入れると，計算する上で非常に複雑になってしまう。そこで，この計算の複雑さを避けるために以下のような方法を用いた。まず，φ^{II}，φ^{III}，φ^{IV}の波動関数のパラメータZ^*を，φ^{I}のZ^*と区別するためにZ'とした。そして，φ^{II}，φ^{III}，φ^{IV}に結合軌道を用いる代わりに，パラメータZ'をより結合軌道に近い形になると推測される値に変化させた。すなわち，φ^{II}，φ^{III}，φ^{IV}が電荷分布でなく点電荷であると考えると，点電荷の位置としては原子間距離の半分の位置$R/2$となると思われる。よって，パラメータZ'を変化させ，電荷分布の電荷の平均位置が$R/2$となるようにした。このとき，Rを実測の平衡原子間距離にすれば，$Z'=1.79$となる。原子間ポテンシャルを求める計算の場合，特に必要なのは平衡原子間距離近傍であることから，$Z'=1.79$で一定とした。

3．体積弾性率，熱膨張係数

前章で求めた原子間ポテンシャルより，結晶本来の性質である体積弾性率と熱膨張係数を計算する。

体積弾性率は，ダイヤモンドの単位格子図5を基準にして，微小体積歪を与えたときの弾性率として求めた。体積弾性率Kは，原子間ポテンシャルを$E_s(R)$と

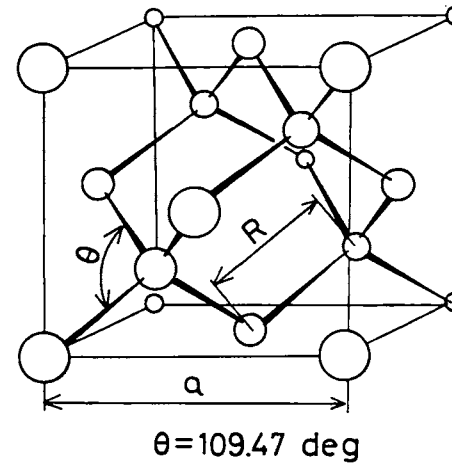

図5　ダイヤモンド構造の単位格子

すると次式のようになる。

$$K=\frac{1}{6R_0\sin\frac{\theta}{2}\tan\frac{\theta}{2}}\left(\frac{d^2E_s}{dR^2}\right)_{R=R_0} \tag{8}$$

ここに，R_0：平衡原子間距離，θ：結合角

固体の熱膨張は，熱による格子振動があったとき，原子間ポテンシャルが非対称であるために起こる現象である。ここでは，格子振動という原子間ポテンシャル内での運動を，Maxwell-Boltzmann分布則でとらえ，このときの平均変位から熱膨張係数[5]を求めた。線膨張係数αは，次のように定義される。

$$\alpha=\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T} \tag{9}$$

0Kにおける平衡点からの原子の変位xの原子間ポテンシャルが，

$$E(x)=\xi x^2-\eta x^3 \tag{10}$$

ここに，ξ, $\eta>0$

と表わせたとする。Maxwell-Boltzmann分布則に従って，$E(x)$内で格子振動があったとき，平均変位$\langle x\rangle$は，熱力学的確率で重み付けられ，次式のように表わされる。

$$\langle x\rangle=\frac{\int_{-\infty}^{\infty}xe^{-E(x)/k_BT}dx}{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-E(x)/k_BT}dx} \tag{11}$$

ここに，k_B：Boltzmann 定数

非調和項のエネルギー ηx^3 が，$k_B T$ よりも小さいような変位では，

$$\langle x \rangle = \frac{3\eta}{4\xi^2} k_B T \tag{12}$$

となる。したがって，熱膨張の定義式 (9) と式 (12) から，熱膨張係数は次式で示される。

$$\alpha = \frac{1}{R_0} \frac{3\eta k_B}{4\xi^2} \tag{13}$$

実際の計算では，数値計算で求められた原子間ポテンシャルを，式 (10) のような 3 次の多項式に近似して，式 (8)，(13) から，それぞれ体積弾性率，熱膨張係数を求めた。

4. 計算結果および考察

HL 法で計算したダイヤモンドの原子間ポテンシャルを図 6 に示す。また，平衡原子間距離，凝集エネルギー，体積弾性率，熱膨張係数の計算値と実測値との比較を表 2 に示す。非常によく一致していることがわかる。このことから，共有結合の代表であるダイヤモンドの場合，2 原子分子型近似の結合モデルを HL 法で計算する手法が，幾つかの問題を含むながらも妥当な近似計算法であると言える。

波動関数に水素原子型を選んだ理由について考えてみる。同じ計算法で，Slater 型の場合の結果を表 3 に示す。ここで明らかなように実測値と一致しているとは言えない。この原因ははっきりしないが，現在 Slater 型でより合理的なパラメータ Z^* を用いて計算する方法[6]も準備している段階である。

さらに，この計算手法の問題点について考えてみる。

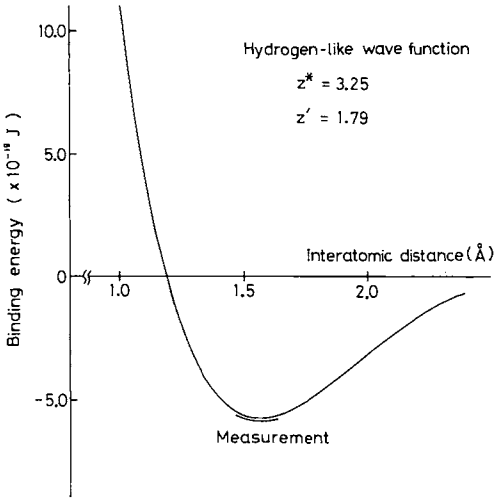

図 6　ダイヤモンドの原子間ポテンシャル

計算結果は非常に良い一致を示しているが，ここまで実測値に近づいたのは，偶然の要素も含まれていると推測される。というのも，同族元素の S_i, G_e で同様の計算を行なっても，これ程良い一致は示さないからである。これについては，次の 2 点が問題として考えられる。まず，Z^* の考え方である。$Z^*=3.25$ は，Slater によって，内殻電子のしゃへい効果を考慮して，Slater 型波動関数が原子軌道に合うように定められたものである。したがって，結合状態の波動関数としてそのまま適用するのは問題が残る。内殻電子の影響を厳密に考える必要がある。もう一つは，この近似法で最も問題となる部分であるが，φ^{II}，φ^{III}，φ^{IV} の処理の仕方である。φ^{II}，φ^{III}，φ^{IV} は，原子軌道のパラメータ Z' を変化させ，電荷分布として考慮している。その Z' の値は，直観に基づくものであり，妥当性に乏しい。厳密には，φ^{I} と同じ軌道関数を用いる必要がある。しかし，材料定数の実測値との比較で非常に良い一致を示していることから，$Z'=1.79$ の値に何らかの意味があると考えられる。

今後，波動関数ならびに，そのパラメータ Z^*, Z' に

表 2　ダイヤモンドの材料物性値の計算値と実測値の比較（水素原子型波動関数，$Z^*=3.25$，$Z'=1.79$）

	Interatomic distance (Å)	Cohesive energy ($\times 10^{-19}$J/bond)	Bulk modulus ($\times 10^{11}$N/m^2)	Expansion coefficient ($\times 10^{-6}$/k)
Calculation	1.57	5.78	5.00	1.2
Measurement	1.542	5.90	5.45	1.1

表 3　Slater 型波動関数の場合の平衡原子間距離と凝集エネルギー（$Z^*=3.25$，$Z'=1.72$）

	Interatomic distance (Å)	Cohesive energy ($\times 10^{-19}$J/bond)
Calculation	1.20	15.60
Measurement	1.542	5.90

妥当性の明らかなものを求める必要がある。以上のことが解決されれば，S_i, G_e の原子間ポテンシャルも同様に求められるであろう。

5. 結　言

ダイヤモンドの原子間ポテンシャルを，2原子分子型近似の結合モデルに，HL法を適用することで計算した。この原子間ポテンシャルから，平衡原子間距離，凝集エネルギー，体積弾性率，熱膨張係数を求めたところ，実測値と非常に良い一致を得た。このことより，ダイヤモンドの場合，この結合モデルが妥当であることが明らかになった。しかし，波動関数の選び方に関しては改善する必要がある。

謝　辞

本研究の遂行にあたり終始かわらぬ御指導，御鞭撻を賜わりました大阪大学井川直哉教授に深甚の謝意を表わすとともに，有益な御教示を賜わりました金沢大学杉田忠彰教授，上田完次助教授に厚く感謝の意を表します。

また，数値計算の手法において適切な助言を頂きました大阪府立大手前高等学校岡多賀彦教諭に厚く御礼申し上げます。

本論文を作成するにあたり，労をいとわず御協力して下さった金沢大学杉田研究室の諸兄に深く感謝します。

付　録

水素原子型波動関数（極座標系）。$2s$, $2p$ 軌道。

$$\chi_{2s}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(2-\rho^*)e^{-\frac{\rho^*}{2}}$$

$$\chi_{2px}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho^* e^{-\frac{\rho^*}{2}}\sin\theta\cos\varphi$$

$$\chi_{2py}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho^* e^{-\frac{\rho^*}{2}}\sin\theta\sin\varphi$$

$$\chi_{2pz}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho^*\cos\theta$$

ここに，$\rho^*=\frac{2Z^*}{na_0}$, a_0 : *Bohr* 半径

参　考　文　献

1) L. Pauling, Nature of Chemical Bond, Cornell (1960), 小泉訳，化学結合論，共立出版（1978）
2) W. Heitler, F. London, Z. f. Phys., 44 (1927) 455.
3) C. A. Coulson, Truns. Faraday Soc., 42 (1946) 106.
4) J. C. Slater, Phys. Rev., 31 (1928) 579.
5) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley (1976)
6) S. C. Wang, Phys. Rev., 31 (1930) 57.
7) C. A. Coulson, Valence, Oxford (1952), 関，千原，鈴木訳，化学結合論，岩波書店（1961）
8) 大岩正芳，初等量子化学，化学同人（1980）
9) 米沢貞次郎他，量子力学入門(II)，化学同人（1979）