

## Relationship between the Shannon Ionic Radius and Interatomic Charge Composition Distribution via the SIWB Method in a Density Functional Theory Scheme

○福島 公親

TNES (東芝原子力エンジニアリングサービス株式会社) 新型炉技術部

(〒235-8523 横浜市磯子区新杉田町 8)

### 【緒言】

負イオンは、銅酸化物等イオン特性を有する材料に見られるように、イオンをとりまく材料中環境の違いによって時として特異な物理化学的な性質を示すことがある。銅酸化物高温超伝導体は 1986 年に発見され、ドーピング前の母材はその後、反強磁性絶縁体であることが実験で示されたが、密度汎関数法のバンド解析結果は非磁性金属となった。反強磁性絶縁体に対する密度汎関数法の破綻は 1930 年代から困難な問題であったが、当時、電子相関に起因するものと考えられており、筆者もそのように受止めていた。しかしながら、1999 年春までの筆者による長いパラメータサーベイの結果は、 $O^{2-}$  に存在する電子の非局在性が反強磁性の起源であることを示しており、密度汎関数法の破綻ではないと認識を変えるものとなった[1-4]。解析に用いた DV(Discrete Variational)法[5,6]は、基底関数として真空中の孤立イオンに存在する電子の量子波動方程式を数値解析して原子軌道関数を求める。イオン電荷は、固体の Mulliken population 解析から求め  $O^{2-}$  になる。この  $O^{2-}$  イオンは固体中で安定に存在できるが、真空中孤立イオンとしては存在できず電子を放出して安定化する。このため、真空中の孤立  $O^{2-}$  の原子軌道関数を固体中に存在する電子の基底関数として用いることには注意が必要で、特定半径内に井戸型ポテンシャルを加えて  $O^{2-}$  の原子軌道関数を求めるが、当時、井戸型ポテンシャルの半径や深さは任意に決めていた。パラメータサーベイの結果から電子の非局在性に重要性を認識したことから、井戸型ポテンシャルの半径には Goldschmidt の実験を考慮した Pauling の理論をベースにした Shannon 半径を採用した。井戸型ポテンシャルの平均深さは、固体中の負イオン周囲に存在する原子核や電子雲からのクーロンポテンシャルから決定した。このポテンシャル解析には、不定性がなく原子数を増やすと急速に収束して信頼性の高い直接加算法の Evjen 法を用いた。周期的ポテンシャルの場合、負イオンを中心にして中心から離れた領域を狭い球殻領域に分割し、各領域で平均した最大値を井戸型ポテンシャルの基準値とした。このような井戸型ポテンシャルを用いた数値基底関数解析法の SIWB(surrounding- or solid-Coulomb-potential induced well for basis set)法を用いたバンド解析は、反強磁性を再現した[2,3]。

井戸型ポテンシャルの半径については、本研究で理論の観点からさらに考察した[4]。

### 【解析方法】

まず、互いに隣接する正イオンの電子密度と負イオンの電子密度が一致する点から、負イオン原子核までの距離を  $R_{eq}$  と定義した。次に、負イオンにのみ付加する井戸型ポテンシャルの半径に初期値として Shannon 半径を設定し、電子状態解析で求めた  $R_{eq}$  の出力値を次の繰り返し解析に用いる井戸型ポテンシャル半径の入力値として与え、繰り返し解析で収束した  $R_{eq}$  を井戸型ポテンシャル半径とした。

### 【解析結果】

本研究では、NaCl 結晶構造を有する材料 AB (A=Na, K, Rb, B=F, Cl ; A=Mg, Ca, Sr, B=O)について、周期的ポテンシャル中の  $A_6B_6$  モデルクラスターに原子間距離を与え、上記の SIWB 法を用いて電子状態解析を行った。求めた  $R_{eq}$  を crystal radius と ionic radius の 2 種類がある Shannon 半径と比べたところ、比較的良い一致を得た。

### 参考文献

- [1] K. Fukushima, J. Phys. Soc. Jpn., 69, 1247 (2000). DOI: 10.1143/JPSJ.69.1247
- [2] K. Fukushima, Int. J. Quant. Chem., 112, 44 (2012).
- [3] K. Fukushima, Progress in Theoretical Chemistry and Physics, 26, 437 (2012).
- [4] K. Fukushima, J. Comput. Chem., Japan (in press).
- [5] D. E. Ellis and G. S. Painter, Phys. Rev., B2, 2887 (1970).
- [6] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., 45, 875 (1978).