特異な秩序構造と電子構造をもつ天然ヒ素結晶

熊本大学大学院先端科学研究部 吉朝 朗

東北大学金属材料研究所 徳田 誠

九州産業大学理工学部 三澤賢明

Akira YOSHIASA, Makoto TOKUDA and Masaaki MISAWA: New Crystalline Polymorph of Native As with a Unique Order Structure and Electric Structure

1. はじめに

日本産の金平糖石は世界的によく知られた天然ヒ素結晶の集合体である。ヒ素結晶として、ガラス光沢半導体の黒ヒ素と半金属性の灰色ヒ素が広く知られている。天然ヒ素結晶の第3の多形である新鉱物(pararsenolamprite)を、大分県向野鉾山で国立科学博物館グループが発見した。¹⁾ 今回、優れた検出器を備えたりガク社製 XtaLAB SuperNova を用いた単結晶 X 線回折法により構造が決定でき、第一原理計算により電子状態のシミュレーションも行ったので報告する。²⁾ この単体ヒ素の多形は低温低压相(黒リン構造)と高温高压相の構造部が原子レベルで秩序配列(混在)したユニークな構造をもっている。高温高压構造部と低温低压構造部が、それぞれ正と負に帯電し、同じ元素間で電子の供与・授与が起こり、化学結合論的にきわめて興味深い構造である。電子状態の違いは、特に d 軌道の混成の違いにより現れることが明らかになった。²⁾

周期律表の V 族元素では、P から As, Sb へと絶縁体から半導体、金属への段階変化が起こり、構造と物性の関係など広く研究されてきた。これらの元素結晶の多形のいくつかは、超伝導特性をもつ。V 族元素結晶の物性は、化学結合性に由来して非常に異方性が強い。共有結合主体の層状部がファンデルワールス力によって結ばれる二次元層状構造の V 族元素結晶は、層間で容易に劈開する。炭素のグラフェンに対応する単層リンのホスホレンのような二次元半導体などの次世代材料も提案されている。³⁾ このヒ素結晶の第3の多形は量子物性分野において新たな可能性を切り開く物質である。

V 族元素には5つの価電子があり、電子配置 s^2p^3 の共有結合から予想されるように、 s 軌道は2つの電子で占有されているため結合に寄与せず、半分満たされた p 軌道が結合に関与する。したがって、それぞれの原子は3配位になる。短い3つの共有結合と長いファンデルワールス結合により、層構造が形成される。As の電子配置は $4s^23d^{10}4p^3$ である。 s 軌道および p 軌道に加えて、 d 軌道の

寄与を明確にすることは、後述するように、物性を理解するために重要となる。

V 族元素の高温高压下での相転移・安定関係は広く研究されている。亀卦川らは高压高温その場観察実験により、リンの P-T 相図⁴⁾ を提案している。低温低压相の直方晶リン(黒リン, 空間群 $Bmab$) と高温高压相の菱面体相リン(空間群 $R\bar{3}m$) の安定領域が示されている。ヒ素結晶の第3の多形のような中間相の出現は黒リンからの転移では観測されていない。⁴⁾ リンと同様に単体元素鉱物の As でも2つの結晶相(黒ヒ素と灰色ヒ素)の多形が知られているが、ヒ素系では結晶相の P-T 相図は提案されていない。疑問が残るが灰色ヒ素(空間群 $R\bar{3}m$) が常温常压下で安定相とされている。黒ヒ素(空間群 $Bmab$) は黒リンと同構造である。黒ヒ素は $100\sim 220^\circ\text{C}$ でヒ素蒸気を冷却することや、Hg の存在下で $100\sim 175^\circ\text{C}$ でアモルファス As を加熱することによって合成される。黒ヒ素は常压下 250°C 付近で灰色ヒ素に転移する。As₄ 分子からなる絶縁体準安定相の同素体黄色ヒ素は、非常に低い温度でガラス基板上にヒ素蒸気を凝縮させることによって合成され、この同素体は 30 K 以上で灰色ヒ素に変化する。このように動力学的効果の大きい温度領域での V 族元素結晶合成は興味深いことが多い。また、アモルファス相や微量不純物元素の混入による準安定相の形成など IV, V, VI 族元素物質は結晶学的研究の宝庫である。

2. 結晶構造、晶相と晶癖、双晶について

この第3の多形である天然ヒ素結晶は、同族元素アンチモンを3%程度含む。図1, 2に、結晶構造の(001)と(010)投影図を示す。結晶学的に非等価な As 位置は8種類である。すべての原子は(010)面に平行な鏡面上に位置する。As 席は、 a 軸に沿って $-As1-As2-As2'-As1'-As3'-As4'-As4-As3-As1-$ のように配列する(図1)。構造的にこれら8種類の As 席は、As1 と As1', As2 と As2', As3 と As3', As4 と As4' の4グループに分けられる。また、As1-As2-As2'-As1'(図2の黄緑色の球)と As3'-As4'-As4-As3(緑の球)

図1 $Pnm2_1$ -As結晶構造の(001)投影。(Crystal structure of $Pnm2_1$ -As projected on (001).²⁾ 黒枠は単位格子。

図2 $Pnm2_1$ -As構造の(010)投影と多形間での構造比較。(Structure of $Pnm2_1$ -As projected on (010).²⁾ $Pnm2_1$ -Asでは灰色ヒ素と黒ヒ素の構造単位が1:1で混合し、規則的に配列している。

図3 $Pnm2_1$ -As結晶での共有結合, ファンデルワールス結合, 反結合。(Covalent bonding (strong bonding), van der Waals bonding (weak bonding) and anti-bonding in $Pnm2_1$ -arsenic.²⁾)

のように2つの部分に分けることもできる。図2では, $Pnm2_1$ 相, $R\bar{3}m$ 相, $Bmab$ 相の結晶構造を比較している。 $Pnm2_1$ -Asの構造は, $R\bar{3}m$ -Asと $Bmab$ -Asの構造単位が1:1で混在し, 規則的に配列していることがわかる。結合角および結合距離は, 化学結合特性および結合電子の軌道の有用な指標であるため, 多形間での比較を行った。平均角度の 94.45° に対して, それよりも大きい角度をもつAs3 (98.2°)とAs4 (96.3°), 小さい角度のAs1 (89.4°)とAs2 (94.0°)のグループに分かれる。 $Pnm2_1$ -Asの層内および隣接層間のAs-As距離は, $R\bar{3}m$ -Asと $Bmab$ -Asの中間の値である。隣接層間のファンデルワールス結合距離は, $R\bar{3}m$ -Asでの $3.21 \text{ \AA}$ から $Bmab$ -Asでの $3.81 \text{ \AA}$ まで大きく変化する。

$Pnm2_1$ -As結晶の外形(晶相・晶癖)と単位格子・構造との関係は原著論文を参照されたい。b軸に平行に結晶表面((001)面上)の条線と双晶境界が観察される。 $R\bar{3}m$ -As部と $Bmab$ -As部はb軸に平行に連なり, $R\bar{3}m$ -As部と $Bmab$ -As部の周期性に変化が生じると双晶が起こる。

3. 第一原理計算シミュレーションによる電子構造の解析

実験により決定した $Pnm2_1$ -As結晶の格子定数, 格子体積, 原子座標は, 第一原理計算シミュレーションにより, 各値が1%以内の違いで最適化される。^{2,5)} 共有結合, ファンデルワールス結合, 反結合の様子を図3に示す。As原子周辺の三次元的な結合の状態は, 原著²⁾を参照されたい。反結合は層内の原子間のみで観察される。ファンデルワールス結合は, 隣接層間(例えば, As1...As3, As2...As4', As2...As3')に見られ, 層内($Bmab$ -As部にあたるAs1...As4'とAs4...As1')にも一部存在する。シミュレーションにより,²⁾ 共有結合では, pp 混成の寄与が最大で, pd 混成と sd 混成の寄与がそれに続くことが明らかになった。 p 軌道の特性が多く保持され, sp 混成の寄与はまったく認められなかった。ファンデルワールス結合では, sd 混成と pd 混成の寄与が重要であり, pp 混成の寄与がそれに続く。 d 軌道は, 共有結合と, 特にファンデルワールス結合に大きく関与している。

$Pnm2_1$ -As結晶での各原子の実効電価と電価に対する各軌道の寄与を表1に示す。各電価totalがAs1, As1', As2,

表1 $Pnm2_1$ -As結晶の各原子の実効電価と電価に対する各電子軌道の寄与。(Atomic net charge (Mulliken's population of electrons) and contribution of each orbital to atomic charge in $Pnm2_1$ -type arsenic crystal.)

	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	total
As1	1.86	2.87	0.26	4.99
As1'	1.86	2.87	0.26	4.99
As2	1.84	2.90	0.24	4.97
As2'	1.83	2.89	0.25	4.97
As3	1.84	2.87	0.31	5.02
As3'	1.84	2.87	0.31	5.02
As4	1.84	2.87	0.31	5.02
As4'	1.84	2.87	0.30	5.01
average	1.84	2.88	0.28	5.00

As2'部とAs3, As3', As4, As4'部でそれぞれ正と負に分かれていることは, 最も重要な結果である。全原子の平均電価の5.00からのずれは電子の移動を示す。As2の4.97とAs3の5.02の値は, それぞれ+0.03と-0.02の, 正と負の電価に対応する。この電価の二極化は, d 軌道の寄与の明確な違いによって引き起こされている。 $R\bar{3}m$ -As部に対応するAs1, As1', As2, As2'では, 総電価に対する d 軌道の寄与が明らかに少なく, d 軌道の寄与の減少を補うために, s と p 軌道の寄与が増加している。シミュレーションの結果は $Pnm2_1$ -Asのユニークな電子状態を示している。

$Pnm2_1$ -As構造の研究は物質科学的に重要である。単体元素よりなる結晶中で, 正および負に帯電した部分の混在が起こりえることが示されている。正および負の部分がb軸に平行に連なり, 層構造中でa軸方向に規則的に配列している(図1)。層内で電子供与体と受容体が一次的に交互秩序配列した単元素結晶は初めての発見である。この面内異方性の強い構造は, オプトエレクトロニクスなど機能デバイスとしての潜在的用途が計算から得られている。この天然産単元素結晶は, 高い機能性を実現するための化学結合制御や新規量子材料デザインへの指針を提供してくれる。

文 献

- 1) S. Matsubara, et al.: *Mineralogical Magazine* **65**, 807 (2001).
- 2) A. Yoshiasa, et al.: *Scientific Reports* **9**, 6275 (2019), <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42561-8>.
- 3) J. Kim, et al.: *Science* **349**, 723 (2015).
- 4) T. Kikegawa, et al.: *J. Appl. Cryst.* **20**, 406 (1987).
- 5) F. Shimojo, et al.: *Comput. Phys. Commun.* **140**, 303 (2001).

最近の研究動向 プロフィール

分子性結晶における物性・反応の解析への中性子回折の活用

大原高志 Takashi OHHARA

日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2-4

Shirakata 2-4, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan

e-mail: takashi.ohhara@j-parc.jp

最終学歴：東京工業大学大学院物質科学専攻博士課程

専門分野：結晶化学，中性子回折

現在の研究テーマ：単結晶中性子構造解析を用いた分子性結晶の構造学的研究，J-PARCにおける単結晶回折計の高度化
趣味：バドミントン

特異な秩序構造と電子構造をもつ天然ヒ素結晶

吉朝 朗 Akira YOSHIIASA

熊本大学大学院先端科学研究部

Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University

〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪2-39-1

2-39-1 Kurokami, Chuou, Kumamoto, Kumamoto 860-8555, Japan

e-mail: yoshiasa@kumamoto-u.ac.jp

最終学歴：大阪大学大学院理学研究科無機および物理化学専攻博士課程中途退学（理学博士）

専門分野：鉱物結晶学，単結晶構造解析法の普及，XAFS

現在の研究テーマ：未知構造の決定，精密構造解析による記載構造の再調査

趣味：焼酎，スポーツ，庭の果樹園，自然観察と保護

徳田 誠 Makoto TOKUDA

東北大学金属材料研究所

Institute for Materials Research, Tohoku University

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

e-mail: tokuda@imr.tohoku.ac.jp

最終学歴：熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了，博士（学術）

専門分野：極限環境物質，超重力材料科学，結晶学

現在の研究テーマ：超重力高温やパルスプラズマを用いた新規物質作製，物性の発現機構と構造

趣味：日本酒，サイクリング，料理

三澤賢明 Masaaki MISAWA

九州産業大学理工学部

Faculty of Science and Engineering, Kyushu Sangyo University

〒831-8503 福岡県福岡市東区松香台2-3-1

2-3-1 Matsukadai, Higashi, Fukuoka, Fukuoka 813-8503, Japan

e-mail: misawa@ip.kyusan-u.ac.jp

最終学歴：熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了，博士（理学）

専門分野：凝縮系理論，計算物理学

現在の研究テーマ：第一原理計算および機械学習を用いた極限環境下における物質の挙動，物性の発現機構と結晶構造・電子構造の解明

趣味：コーヒー，散歩，読書

SrAl₂O₄-BaAl₂O₄固溶体が示す不安定な双晶ドメイン

石井悠衣 Yui ISHII

大阪府立大学大学院工学研究科

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka

e-mail: ishii@mtr.osakafu-u.ac.jp

最終学歴：東京大学大学院工学研究科，博士（工学）

専門分野：固体化学，固体物理

現在の研究テーマ：フォノン物性