

ペロブスカイト型遷移金属化合物の 機能発現機構とマテリアルデザイン ～量子化学計算からのアプローチ～

大西 拓

Taku Onishi

(分子素材工学科 Department of Chemistry for Materials)

(Received 31 July, 2009)

Abstract

The perovskite-type transition metal compounds are widely utilized for highly-functional materials for photocatalyst, illuminat, solid-state electrolyte and positive electrode of lithium ion secondary battery, solid-state electrolyte of fuel cell, magnetic body, and superconductor. In order to achieve their high functionality, we performed the material design for the species, by the selective doping of dopant, or vacancy.

First, the mechanism of their unique magnetism, bandgap change, and ion conductivity in the perovskite-type transition metal compounds was investigated by the quantum chemical calculation based on hybrid-DFT method. The effective exchange integral was obtained to examine the magnetism. In addition, the cooperative Jahn-Teller effect was discussed, in comparison with the theoretical equation proposed by Kanamori. Bandgap was approximately estimated by HOMO-LUMO energy difference. In relation to blue-light emission in SrTiO_3 , the effect of vacancy doping on bandgap was also investigated. From the theoretically estimated activation energy for the lithium ion conduction in KMnF_3 , we proposed that the barium-doped $\text{K}_x\text{Ba}_{(1-x)/2}\text{MnF}_3$ can have the lithium ion conductivity. The effect of oxygen doping was also investigated to accelerate the lithium ion conductivity.

Key words: Perovskite, Quantum Chemistry, Hybrid-DFT, Magnetism, Effective Exchange Integral, Cooperative Jahn-Teller effect, Material Design, Bandgap Estimation, Lithium Ion Conductivity

1. はじめに

ペロブスカイト型遷移金属化合物は、磁性体、光触媒、発光体、リチウムイオン二次電池の固体電解質や正極材料、燃料電池の固体電解質、超伝導体などの機能性セラミック材料として工学的に幅広く用いられている。我々は、計算機シミュレーションを実行することによって、このようなペロブスカイトを用いた新規高機能セラミック材料のマテリアルデザインを行っている。セラミック材料の機能性を高めるためには、原子、イオン、電子、空孔のドーピングを行って電子状態、より化学的な立場から言えば化学結合を変化させる必要がある。その際の磁氣的相互作用、バンドギャップ変化、イオン伝導性などの機能発現機構の解明を行って、これらのドーピングを、どの場所に、どれくらいドーピングを行えばよいのか決定する。この総説では、量子化学計算による計算機シミュレーションについて説明した後、ペロブスカイト型遷移金属化合物の磁氣的相互作用について、これまでの研究成果を交えながら解説する。また、化学的な“チューニング”という観点から、これまでに我々が行ってきたバンドギャップ制御、イオン伝導体のマテリアルデザインについて解説する。

2. 計算機シミュレーション

2.1. ナノサイエンス

一般に、量子化学計算では、分子や固体に対して、クラスターモデルを構築し、それらに対して計算を実行する。実際には、計算の対象とする物質の機能発現に重要な役割をしている個所を考慮して、原子を組み立てていき、クラスターモデルを構築する。原子間の距離をパラメータとして扱うので、扱う単位はオングストローム(Å)単位であるが、その10倍のスケールがナノ単位であるので、少し大きなクラスターモデルではナノスケールとなる。例えば、少し大きな分子であるDNAの二重らせんの幅は約2nmほどである。原子レベル、ナノレベルの基本法則は量子力学であるので、ここで取り扱う量子化学計算は、本質的にはナノスケールのサイエンスと変わりがないということもできる。

最近の微細化技術の急速な進展により、ナノスケールのデバイス材料の開発が盛んに行われている。現在のナノテクノロジーの技術を支えているのは、トップダウンアプローチである微細化加工技術である。このような状況下で、計算機シミュレーションによって、原子・電子を組み合わせる機能を発現させるボトムアップアプローチから得られる知見を、従来のトップダウンアプローチで行われてきたモノづくりの現場にいかすことによって、これまでにない究極のモノづくりを行うことが可能となる。21世紀のモノづくりは、このようなナノサイエンスとナノテクノロジーの融合は欠かせないであろう。このような研究は、本学の極限ナノエレクトロニクスセンター(MIE-CUTE)において、まきに行われようとしている。

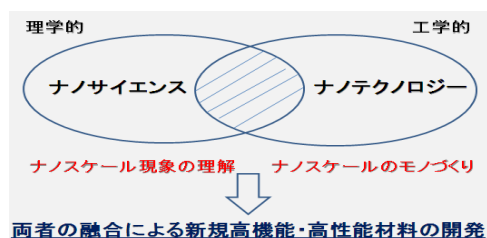


図1 ナノサイエンスとナノテクノロジー

2.2. 量子化学計算とバンド計算

原子や分子の電子状態を記述するのが、シュレディンガー方程式である。電子状態を記述する多電子波動関数に、物質を記述するハミルトニアンを作用させると、エネルギー固有値を求めることができる。ここで、ハミルトニアンには、電子座標と原子核の座標が含まれているが、原子核の運動は電子の運動に比べて十分遅いため、原子核は固定されているというボルンオッペンハイム近似(断熱近似)が用いられている。量子化学計算では、シュレディンガー方程式に対して独立電子近似により得られたハートリーフック方程式を解くことによって、1電子波動関数を求めることができる。バンド計算では、密度汎関数法、すなわち密度の汎関数で表わされた波動関数を用いて、シュレディンガー方程式が解かれる。ここでも独立電子近似により得られたコンシャム方程式を解くことによって、1電子波動関数を求めることができる。また、原子や分子ではなく固体を計算の対象としているので、周期境界条件を課す必要があり、ブロッホの定理が適用される。そのため波動関数は運動量空間で表現される。このように量子化学計算、バンド計算のどちらもシュレディンガー方程式に対して独立電子近似を適用して、波動関数を求める点では同じであるが、波動関数が実空間で表現されるか、もしくは運動量空間で表現されるかが大きな違いである。

2.3. ハイブリッド DFT 法

これまでの量子化学計算において用いられてきたハートリーフック法では、正確な電子間の相互作用を取り込まれていない。ハートリーフックのエネルギーと正確なエネルギーとの差を電子相関エネルギーといい、それを正確に見積もるために、様々なポストハートリーフック法が考案されてきた。これまでに、摂動法、配置間相互作用法、クラスター展開法などが提案されてきたが、計算コストが大きく、遷移金属を含む多核錯体や巨大分子の計算に適用するのは困難であった。そのため、近年、電子相関の効果を、バンド計算で用いられる密度汎関数(DFT)法を用いて取り込む研究が近年行われている。遷移金属化合物などの強相関電子系の物質の計算に有効であるのがハートリーフック法と DFT 法をハイブリッドさせたハイブリッド DFT 法である。

従来の DFT 法の局所密度近似(LDA)や一般化勾配補正(GGA)は、固体金属では一定の成功を収めているものの、局所性の効果が顕著に現れる強相関電子系では、DFT 法の交換項だけでは局所性が適切に表現されない。そのため、ハートリーフック法の交換項を用いて局所性を補正した DFT 法がハイブリッド DFT 法である。ハイブリッド DFT 法における交換相関エネルギーは、次式で与えられる。

$$E_{XC} = c_1 E_X^{HF} + c_2 E_X^{Slater} + c_3 E_X^{Becke} + c_4 E_c^{VWN} + c_5 E_c^{LYP} \quad (1)$$

第一項がハートリーフックの交換項、第二項と第三項が DFT の交換項、第四項と第五項が DFT の相関項である。なお、 c_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) は、それぞれの項の係数であり、ハイブリッド DFT 法の計算手法により異なる値を取る。ハートリーフック法では $(c_1, c_2, c_3, c_4, c_5) = (1.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0)$ であり、DFT の交換相関項は関与していない。ハートリーフック法の混成のない pure-DFT 法の一つである BLYP 法では $(0.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0)$ となり、ハートリーフックの交換項の係数は関与していない。この研究で用いた B2VWN、S2VWN、B2LYP、BHHLYP、B3LYP では、それぞれ係数は、それぞれ $(0.5,$

0.5, 0.5, 1.0, 0.0), (0.5, 0.5, 0.0, 1.0, 0.0), (0.5, 0.5, 0.5, 1.0, 1.0), (0.5, 0.5, 0.5, 0.0, 1.0), (0.2, 0.8, 0.72, 1.0, 0.81)となる。

3. ペロブスカイト型遷移金属化合物と強相関電子系

ペロブスカイト型遷移金属化合物は、強相関電子系と呼ばれる物質群に属している。強相関電子系とは、強い電子間のクーロン相互作用より電子の局在化が起こるため、電子が動きにくくなり、電子間相互作用が本質的に重要な系のことをさす。図2に、金属と強相関電子系であるペロブスカイトを例として、両者の違いを示す。金属では、金属間距離が大きいので、この間を電子が自由電子として動くことができる。電子ばかりでなく、プロトンなどのイオンもこの隙間を動くことができる。一方、ペロブスカイトでは、金属間に架橋配位子(X=O, F など)が存在するため、M-X-M 化学結合が形成されている。したがって、金属のように金属間を電子やイオンが自由に動くことが困難になる。

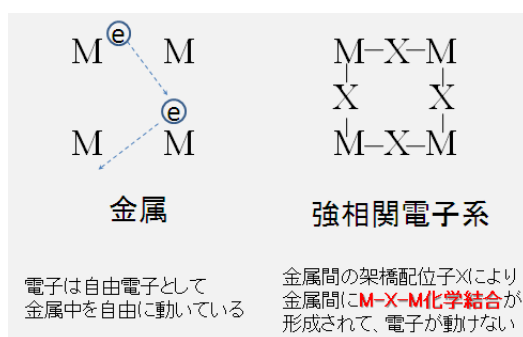


図2 金属と強相関電子系

4. ペロブスカイト型遷移金属化合物における磁氣的相互作用

4.1. 超交換相互作用

一般に、ペロブスカイト型遷移金属化合物では、金属間の相互作用は、架橋配位子でアニオンを介したものとなる。金属が磁性金属イオンである場合、磁性金属イオン間にアニオンを超えて相互作用が存在するという意味で、超交換相互作用(Superexchange Interaction)と呼ばれている。図3に、銅が二価の磁性金属イオンであり、架橋配位子が酸素アニオンである場合の超交換相互作用を模式的に示す。銅の3d軌道の電子配置は $t_{2g}^6e_g^3$ であるので、これらの原子がxy平面上にあるとすると、 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道にスピが存在する。左側の銅の $3d_{x^2-y^2}$ 軌道と酸素アニオンの2p軌道との重なりにより、銅のアップスピンと酸素のダウンスピンのペアができる。同様に考えると、酸素アニオンの2p軌道の残りのアップスピンと右側の銅の $3d_{x^2-y^2}$ 軌道のダウンスピンとペアができる。結果的に、アップスピンとダウンスピンが存在するため、銅間の磁氣的相互作用は反強磁性になる。このようにペロブスカイト型遷移金属化合物の磁氣的相互作用を考える時、架橋配位子の存在を無視することはできない。

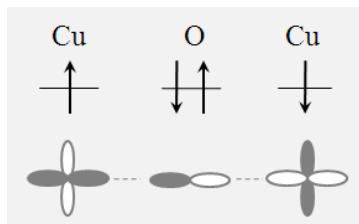


図 3 Cu-O-Cu における超交換相互作用

4.2. 原子における 3 つの自由度

一般に、原子は、電荷・スピン・軌道といった 3 つの自由度を持つ。ペロブスカイト型遷移金属化合物の遷移金属では、周囲の原子や電子の影響によって、これらの自由度が複雑に絡み合う。ペロブスカイトの遷移金属を例にして考える。電荷は、架橋配位子であるからアニオンの種類の差異に影響を受ける。周囲の架橋配位子の種類、架橋配位子との距離の違いによって、3d 軌道の配位子場分裂が異なるため、3d 電子の存在する 3d 軌道の位置、スピン状態が変化する。また、ペロブスカイト型銅フッ化物では、軌道の形状自体が変化してしまうことが知られており、その詳細は、のちほど解説する。

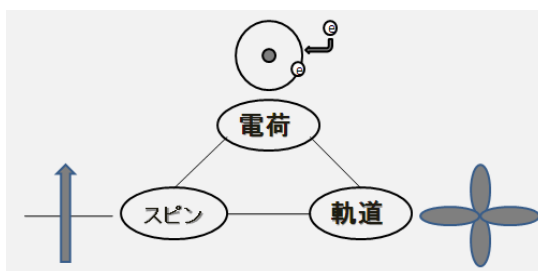


図 4 原子の 3 つの自由度

4.3. 有効交換積分値

磁性を表す指標として便利なものが有効交換積分値(J_{ab} 値)である。計算や実験により J_{ab} 値を算出することができれば、磁氣的相互作用の判定が可能となる。スピン源が a サイトと b サイトに局在しているとすると、(2)式のようなハイゼンベルグハミルトニアンを用いて、スピン間の相互作用を表現することができる。

$$H(HB) = -2J_{ab}\mathbf{S}_a\mathbf{S}_b \quad (2)$$

J_{ab} は a サイトと b サイトのスピン間の有効交換積分値、 \mathbf{S}_a と \mathbf{S}_b は、それぞれ a サイトと b サイトのスピンオペレーターである。このハイゼンベルグモデルを用いると、Highest Spin (HS) 状態と Lowest Spin (LS) 状態のエネルギー差を求めることによって、 J_{ab} 値を算出する式を導出することができる。

$$J_{ab} = (LS E - HS E) / (HS \langle S^2 \rangle - LS \langle S^2 \rangle) \quad (3)$$

$LS E$ と $HS E$ は、それぞれLS状態のエネルギー、HS状態のエネルギーである。 $HS\langle s^2 \rangle$ と $LS\langle s^2 \rangle$ は、それぞれLS状態の全スピン角運動量の期待値、HS状態の全スピン角運動量の期待値である。 $J_{ab} > 0$ であれば、強磁性であり、 $J_{ab} < 0$ であれば、反強磁性である。これまでの我々の研究から、この(3)式は、磁性金属イオンが二つの場合だけでなく、直線状に三つ並んだ場合、四つが四角形に並んだ場合に用いることができることを示した。

実際に、ペロブスカイト型ニッケルフッ化物である K_2NiF_4 に対して、ハイブリッド DFT 法を用いた量子化学計算を実行し、 J_{ab} 値を算出した。図 5 に、 K_2NiF_4 の結晶構造を示す。KF 層と Ni_2F 層が、積層しており、磁性を担うのは Ni_2F 層である。また、 Ni_2F 層の間には、非磁性の KF 層が存在するため、 Ni_2F 層間の磁氣的相互作用はない。したがって、 K_2NiF_4 の磁氣的相互作用を考える時には、 Ni_2F 層の二次元平面上でクラスターモデルを構築すればよい。図 6 に、計算に用いた一次元 Ni_3F_2 モデルと二次元 Ni_4F_4 モデルを示す。表 1 から、一次元モデルでは、 J_{ab} 値の絶対値を過少評価することがわかる。一方、二次元モデルでは、ハートリーフォックの交換項が 50% 含んだハイブリッド DFT 法である B2VWN、S2VWN、B2LYP において、 J_{ab} 値がよく再現されていることがわかる。ペロブスカイト型銅酸化物やニッケル酸化物にも計算を行った結果、同様の結果が得られた。このように、強相関電子系のペロブスカイトに対して、ハートリーフォックの交換項により局所性を取り込むことによって、オンサイトのクーロン反発を近似的に取り込んでいることがわかる。したがって、ハイブリッド DFT 法は、強相関電子系に対して、有効な計算手法のひとつであると言える。

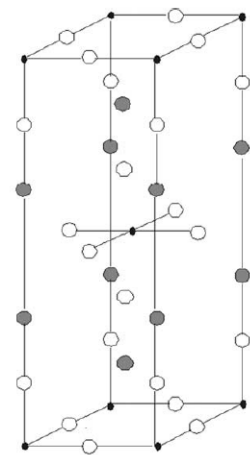
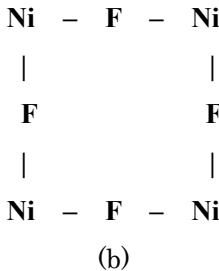


図 5 K_2NiF_4 の結晶構造



(a)



(b)

図 6 計算に用いたクラスターモデル

(a) Ni_3F_2 モデル (b) Ni_4F_4 モデル

表 1 様々なハイブリッド DFT 法に求められた有効交換積分値(J_{ab} 値)^{a)}

計算手法	HF	B2VWN	S2VWN	B2LYP	B3LYP
Ni_3F_2	-2.48	-10.8	-12.2	-10.7	-----
Ni_4F_4	-8.13	-35.6	-45.6	-37.9	-90.4
実験値	-36.0				

a) cm^{-1}

4.4. ペロブスカイト型銅フッ化物 K_2CuF_4 における協力的ヤーンテラー効果

ペロブスカイト型銅フッ化物 K_2CuF_4 の結晶構造は、磁性を有する二次元性の CuF_2 層と非磁性の KF 層からなる K_2NiF_4 型構造である。ヤーンテラー効果が、協力現象的に引き起こす結晶変形（協力的ヤーンテラー効果）により、ペロブスカイト型銅フッ化物 K_2CuF_4 の CuF_2 層では、銅の $3d_{z^2-x^2}$ タイプの軌道が形成され、 $3d_{z^2-x^2}$ 軌道と $3d_{z^2-y^2}$ 軌道が交互整列することにより、磁氣的相互作用は強磁性になる。ここでは、 K_2CuF_4 の協力的ヤーンテラー効果による電子状態及び磁氣的相互作用のメカニズムを明らかにするために、ハイブリッド DFT 法を用いた量子化学計算を実行した。

K_2CuF_4 の銅の八面体の頂点方向に存在する架橋配位子であるフッ素の基準振動モードとして、 Q_2 モードと Q_3 モードが考えられるが、これまでの実験結果から Q_2 モードのみが関与することが報告されている。 Q_3 モードでは $3d_{z^2-x^2}$ タイプの軌道整列は実現しないので、ここでは Q_2 モードのみを考えることとする（図 7 参照）。垂直方向の短い Cu-F 距離と、短くなった x 軸方向の Cu-F 距離と長くなった y 軸方向の Cu-F 距離によって、 $3d_{z^2-x^2}$ 軌道が形成される。この隣の銅では、長くなった x 軸方向の Cu-F 距離と短くなった y 軸方向の Cu-F 距離によって、 $3d_{z^2-y^2}$ 軌道が形成される。このように、 Q_2 モードの基準振動により、軌道形状が変化するので、クラスターモデルとして図 8 のように、 $Cu_4F_4F_{12}$ モデルと $Cu_4F_4F_{16}$ モデルを構築し、Cu-F 距離を Q_2 モードに従って変化させた時のエネルギー変化を調べた。

図 9 に、計算により得られた $Cu_4F_4F_{12}$ モデルと $Cu_4F_4F_{16}$ モデルに対するポテンシャルエネルギー曲線を示す。 Q_2 モードで Cu-F 距離を変化させた時に、安定な極小点が得られることより、協力的ヤーンテラー効果が起きていることがわかる。この曲線から、ヤーンテラー歪み距離を求めると、 $Cu_4F_4F_{12}$ モデルでは 0.132\AA 、 $Cu_4F_4F_{16}$ モデルでは 0.164\AA となる（実験値： 0.15\AA ）。この時の有効交換積分値 (J_{ab} 値) を求めると、 $Cu_4F_4F_{12}$ モデルでは 6.784cm^{-1} 、 $Cu_4F_4F_{16}$ モデルでは 6.162cm^{-1} となり（実験値： $5.212\text{cm}^{-1}\sim 7.739\text{cm}^{-1}$ ）、磁氣的相互作用は強磁性であることがわかる。図 10 に示す自然軌道解析により得られた SONO+1 (Singly Occupied Natural Orbital) を見ると、 $3d_{z^2-x^2}$ タイプの軌道整列が起きていることがわかる。

最後に、金森によって示された協力的ヤーンテラー効果によるエネルギー変化を表す理論式を用いて、計算で得られたポテンシャルエネルギー曲線の考察を行う。

$$E = E_0 - Aq + (1/2)kq^2 + A'(\cos\theta)q^3 \quad (4)$$

第一項はヤーンテラー歪みが起こらない時のエネルギー、第二項はヤーンテラー歪みのエネルギー、第三項はヤーンテラー歪みによる弾性エネルギー、第四項は三次の非調和項を表している。ヤーンテラー歪み距離付近においてのみ、(4)式の二次式で近似することができた。一方、ヤーンテラー歪みが大きい場合、もしくは小さい場合には、三次の非調和項が関与していることが明らかになった。三次の非調和項には、銅の e_g 軌道 ($3d_{z^2-y^2}$ 軌道と $3d_{z^2}$) の混成を表すパラメータである θ を含んでいるため、ヤーンテラー歪みの大きい場合と小さい場合には、別のタイプの混成軌道が生成されるためである。

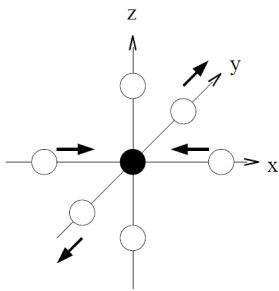
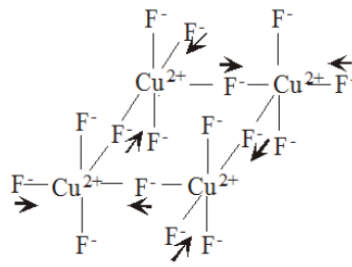
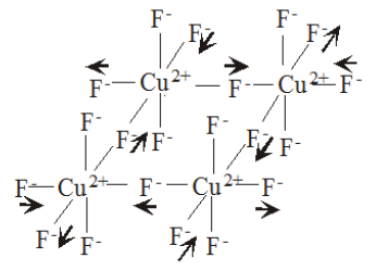


図 7 K_2CuF_4 における
 Q_2 基準振動モード

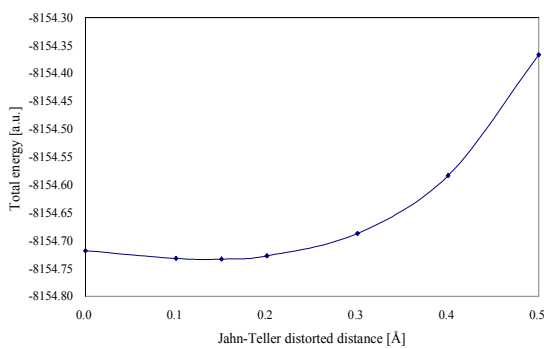


(a)

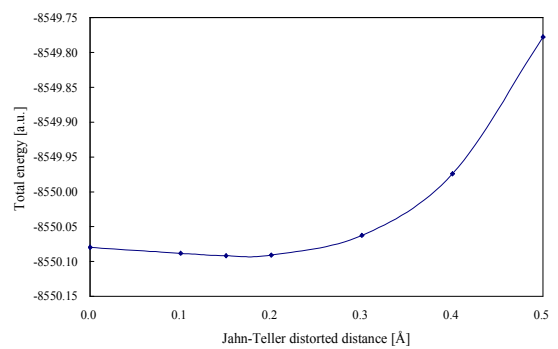


(b)

図 8 K_2CuF_4 に対するクラスターモデル
(a) $\text{Cu}_4\text{F}_4\text{F}_{12}$ モデル (b) $\text{Cu}_4\text{F}_4\text{F}_{16}$ モデル

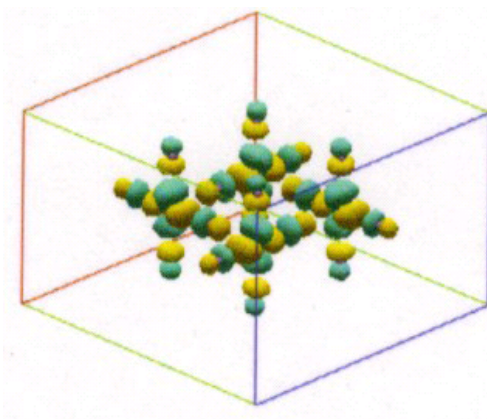


(a)



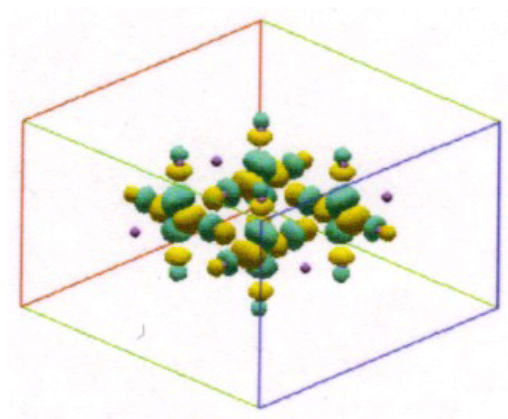
(b)

図 9 Cu-F 距離を変化させた時のポテンシャルエネルギー曲線
(a) $\text{Cu}_4\text{F}_4\text{F}_{12}$ モデル (b) $\text{Cu}_4\text{F}_4\text{F}_{16}$ モデル



0.998

(a)



0.995

(b)

図 10 ヤーンテラー歪み距離における SONO+1 (Singly Occupied Natural Orbital) 及び占有数
(a) $\text{Cu}_4\text{F}_4\text{F}_{12}$ モデル (b) $\text{Cu}_4\text{F}_4\text{F}_{16}$ モデル

5.1 チューニングの概念

従来のデバイス材料の機能性を高めるために、原子、イオン、電子、空孔などのドーピングが行われている。遷移金属には自由度が存在するため、ドーピングを行えば、同じ遷移金属でも電荷、スピン、軌道が変化し、その結果、原子やイオン間の化学結合も大きく変化する。我々の研究では、ただ単にドーピングを行うのではなく、デバイス材料の機能性の向上を狙って、どの場所に、どれくらいドーピングを行えばよいか、選択的にドーピングを用いる。このようなドーピングを、選択的という意味を含めて”チューニング”と定義することとする。

5.2 チューニングによるバンドギャップ制御

ペロブスカイト型チタン酸化物 SrTiO_3 は、立方晶の結晶構造を持ち、バンドギャップの値が 3.27eV の非磁性絶縁体である。工学的には、可視光応答性光触媒の材料としてばかりでなく、発光材料としても期待されている。 SrTiO_3 を光触媒として、より効率的に用いることを考えた場合、バンドギャップを、可視光領域で最も強度の強い青色領域にコントロールする必要がある。ここでは、量子化学計算によるアプローチを用いて、 SrTiO_3 のバンドギャップを見積もる方法を解説する。さらに SrTiO_3 に対して酸素欠損をドーピングした際のバンドギャップ変化を理論的に解析した結果について解説する。

ペロブスカイト型チタン酸化物などの強相関電子系に属する絶縁体に対して、LDA や GGA などの pure DFT 法をそのまま用いると、しばしばバンドギャップが開かず金属的になってしまう。したがって、ハイブリッド DFT 法において、ハートリーフォックの交換項の係数を適切に選択して、局所性の効果を取り込めば、バンドギャップを定量的に見積もることが可能となる。ここではハートリーフォック交換項が SrTiO_3 のバンドギャップに与える影響を検証するために、ハートリーフォック交換項の係数が異なる HF、BHHLYP、B3LYP、BLYP を用いて計算を実行した。分子軌道の概念を用いると、 SrTiO_3 のバンドギャップは、近似的に最高占有軌道(HOMO)と最低非占有軌道(LUMO)のエネルギー差として求めることができる。図 11 のような $\text{SrTi}_8\text{O}_{12}$ モデルに対して、横軸をハートリーフォック交換項の係数に取った時のバンドギャップを図 12 に示す。この図から、バンドギャップは、ハートリーフォック交換項の係数に比例して変化していて、バンドギャップの実験値は BHHLYP と B3LYP の間の係数で再現することができる。

$$\Delta = k \Delta_{\text{BHHLYP}} \quad (5)$$

(5)式のように、BHHLYP によって求めたバンドギャップ Δ_{BHHLYP} に対して、この図より求めたスケーリングファクター k を用いれば、バンドギャップ Δ を定量的に求めることが可能となる。

SrTiO_3 にアルゴンのイオンビームを照射することによって青色発光することが報告されているが、この青色発光過程において、酸素欠損が関与するかどうか明らかになっていない。ここでは、図 11 に示されるような、酸素欠損させた $\text{SrTi}_8\text{O}_{11}$ モデル、 $\text{SrTi}_8\text{O}_{10}$ モデルに対しても、バンドギャップを求

めることによって、青色発光過程と酸素欠損の関係を明らかにした。図 13 に、 $\text{SrTi}_8\text{O}_{12}$ モデル、 $\text{SrTi}_8\text{O}_{11}$ モデル、 $\text{SrTi}_8\text{O}_{10}$ モデルの HOMO と LUMO の形状、補正バンドギャップの値を示す。一つの酸素欠損が存在する $\text{SrTi}_8\text{O}_{11}$ モデルでは、LUMO においてチタンの $3d_z^2$ タイプの軌道間で、安定な σ 結合が形成されるため、バンドギャップが減少する。一方、酸素欠損が二つ存在する $\text{SrTi}_8\text{O}_{10}$ モデルでは、安定な σ 結合は形成されず、バンドギャップは、変化しない。したがって、青色発光機構には酸素欠損が関与していないことがわかる。

この研究では、酸素欠損を導入した際のバンドギャップ変化のメカニズムを明らかにした。 SrTiO_3 は、青色発光材料としてばかりでなく、光触媒の材料として用いられており、窒素などの不純物元素をドーピングして、バンドギャップのコントロールが行われている。チューニングによりバンドギャップを青色領域にコントロールする研究は、現在進行中である。

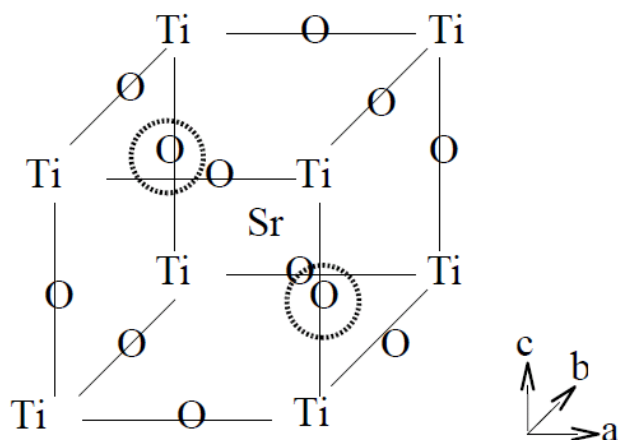


図 11 SrTiO_3 に対するクラスターモデル

- (a) $\text{SrTi}_8\text{O}_{12}$ モデル、(b) 一つ酸素欠損した $\text{SrTi}_8\text{O}_{11}$ モデル(前方のドットサークルの酸素が欠損)
(c) 二つ酸素欠損した $\text{SrTi}_8\text{O}_{10}$ モデル(前方と後方のドットサークルの酸素が欠損)

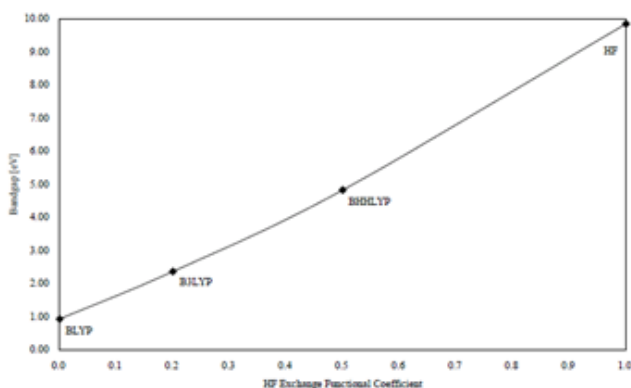


図 12 ハートリーフォック交換項の係数を変化させた時のバンドギャップ

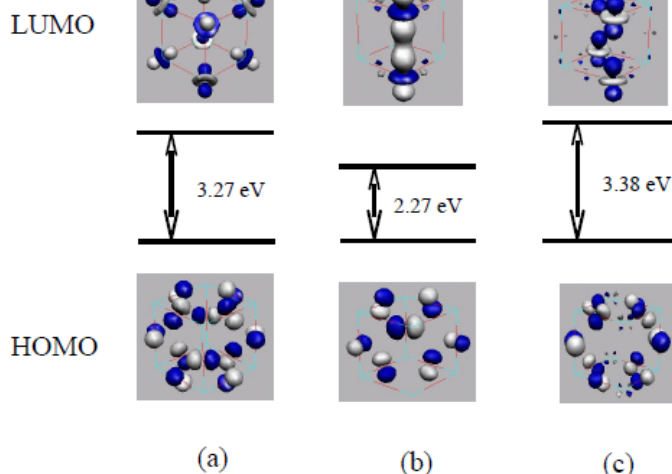


図 13 様々なクラスターモデルに対する HOMO、LUMO、補正バンドギャップ

(a) $\text{SrTi}_8\text{O}_{12}$ モデル (b) $\text{SrTi}_8\text{O}_{11}$ モデル (c) $\text{SrTi}_8\text{O}_{10}$ モデル

5.3 チューニングによるイオン伝導体のマテリアルデザイン

現在使用されているリチウムイオン二次電池の電解質には、可燃性の有機溶媒が使用されているため、発火の危険性があり、改善が望まれている。リチウムイオン伝導性を有するペロブスカイト型チタン酸化物 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLT) の発見以来、ペロブスカイトを用いた固体電解質の開発が盛んに行われている。ここでは、量子化学計算によるアプローチを用いて、イオン伝導性を評価する方法を LLT を例にして解説する。次に、LLT に比べて、動作温度領域の結晶構造が安定であるため、高いリチウムイオン伝導性が期待されるペロブスカイト型マンガンフッ化物に着目して、リチウムイオン伝導体のマテリアルデザインを行った結果について解説する。

LLT の構造は、擬立方晶であり、LLT のリチウムイオン伝導性は、カウンターカチオン部の空孔に起因していることが知られている。クラスターモデルとして、 $\text{LiTi}_8\text{O}_{12}$ モデルを構築し、中心部のリチウムイオンを変位させた際のポテンシャルエネルギー曲線を求めることによって、リチウムイオン伝導の活性化エネルギーを見積もることができる。図 14 のポテンシャルエネルギー曲線において、リチウムイオンが中心部から少し離れた所に、極小点が得られた。また、ボトルネックと呼ばれる四角形部分(Ti_4O_4)では、チタンに 3d 電子が存在しないため、立体反発の効果が小さく、エネルギーは大きくならない。この図から、リチウムイオン伝導の活性化エネルギーを、極小点のエネルギーと中心部とのエネルギー差として見積もると 0.144eV となる。この値は、実験で得られたアレニウスプロットから算出した値($0.15\text{eV} \sim 0.40\text{eV}$)と比較しても変わりがない。したがって、ハイブリッド DFT 法によって、リチウムイオン伝導の活性化エネルギーが定量的に再現されていることがわかる。図 15 に、リチウムイオンの 1s 軌道由来の分子軌道、HOMO、LUMO を示す。この図から、リチウムイオンは、チタンと酸素との間に重なりを持たないため、共有結合は形成されていないことがわかる。また、リチウムイオンの変位に伴って、リチウムイオン、チタン、酸素の間で電荷移動が起こっており、リチウムイオンとペロブスカイト骨格との間の化学結合はイオン結合であると結論される。

この方法を用いて、立方晶構造のペロブスカイト型マンガンフッ化物 KMnF_3 に対するリチウムイオン伝導体のマテリアルデザインを行った。 KMnF_3 においても、リチウムイオン伝導性はカウンター

カチオン部の空孔に起因すると考えられるので、 $\text{LiMn}_8\text{F}_{12}$ モデルを構築し、ハイブリッド DFT 法を用いた計算を実行し、リチウムイオン伝導の活性化エネルギーを見積もることとした。図 16 に、リチウムイオンを中心部から変位させた時のポテンシャルエネルギー曲線を示す。LLT と同様に、リチウムイオンが中心部から少し離れた所に、極小点が得られた。一方、ボトルネック(Mn_4F_4)では、マンガンに五つの 3d 電子が存在するため、立体反発の効果が大きく、エネルギーは大きくなる。この図から、リチウムイオン伝導の活性化エネルギーを、極小点のエネルギーとボトルネックとのエネルギー差として見積もると 0.274eV となる。この値は LLT の実験値と比較しても、リチウムイオン伝導体として理想的な値であるので、カリウムのイオン半径と同程度の二価のバリウムをドーピングして、カウンターカチオン部に空孔を導入した $\text{K}_x\text{Ba}_{(1-x)/2}\text{MnF}_3$ はリチウムイオン伝導体となると結論した。

さらに、ボトルネック部のフッ素に酸素をドーピングすれば、伝導リチウムイオンと酸素とのイオン結合が形成されるため、ボトルネック部のエネルギーが安定化すると考えられる。実際、 $\text{LiMn}_8\text{F}_{12}$ モデルに一つの酸素をドーピングした $\text{LiMn}_8\text{F}_{11}\text{O}_1$ モデルにおいて、酸素がドーピングされたボトルネックを通過する時のエネルギーは安定化しすぎてしまい、リチウムイオン伝導体としては不適であった。そこで、図 17 のような酸素を両端のボトルネックにドーピングした $\text{LiMn}_8\text{F}_{10}\text{O}_2$ モデルに対して、リチウムイオンを伝導させた時のポテンシャルエネルギー曲線を求めた(図 18)。酸素ドーピングを行う前のポテンシャル曲線(図 16)と比較すると、リチウムイオンが中心部に存在する時のエネルギーが大きくなっていることがわかる。極小点と中心部、ボトルネックとのエネルギー差を求めると、それぞれ 0.280eV、0.302eV となった(ドーピングする前の値は、それぞれ 0.105eV、0.274eV)。リチウムイオンが中心部及びボトルネックを移動する際の拡散係数の比($D(C)/D(B)$)は、次式を用いて算出することができる。

$$D(C)/D(B) = \exp(-E_a(C)/kT) / \exp(-E_a(B)/kT) \quad (6)$$

$E_a(C)$ 及び $E_a(B)$ は、それぞれリチウムイオンが中心部、ボトルネックを移動する際の活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は温度である。300K の時、 $\text{LiMn}_8\text{F}_{12}$ モデルでは 692、 $\text{LiMn}_8\text{F}_{10}\text{O}_2$ モデルでは 2.34 となった。この結果より、 $\text{LiMn}_8\text{F}_{12}$ モデルのリチウムイオン伝導では、ボトルネックを越えるよりも、中心部のカウンターカチオンを移動する方がはるかに有利である。言い換えれば、 $\text{LiMn}_8\text{F}_{10}\text{O}_2$ モデルでは、立方体中のリチウムイオンの揺らぎの効果が抑えられている。また、 $\text{LiMn}_8\text{F}_{10}\text{O}_2$ モデルのボトルネックを移動する活性化エネルギーは、 $\text{LiMn}_8\text{F}_{12}$ モデルの値と比較して、ほぼ同程度であるので、 $\text{LiMn}_8\text{F}_{10}\text{O}_2$ モデルではリチウムイオン伝導性が向上すると考えられる。

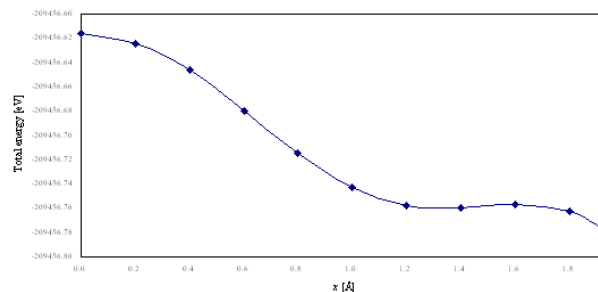


図 14 ペロブスカイト型チタン酸化物 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLT)において
リチウムイオンを中心部から変位させた時のポテンシャルエネルギー曲線

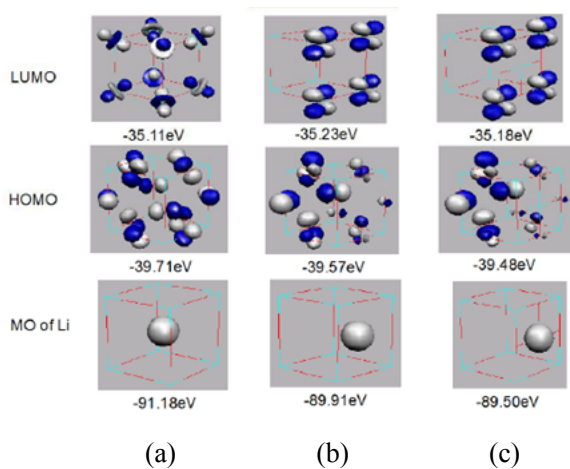


図 15 リチウムイオンの 1s 軌道由来の分子軌道、HOMO、LUMO の形状とエネルギー
リチウムイオンが(a)中心部 (b)極小点 (c)ボトルネックに存在する時

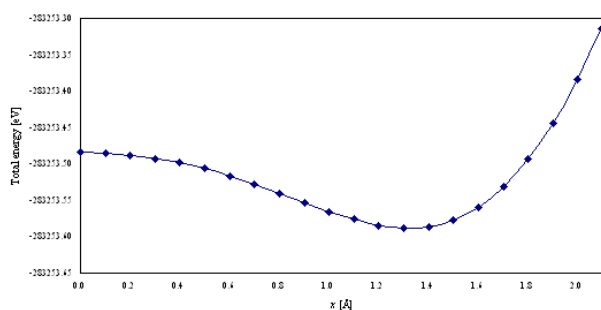


図 16 ペロブスカイト型マンガンフッ化物 KMnF_3 において
リチウムイオンを中心部から変位させた時のポテンシャルエネルギー曲線

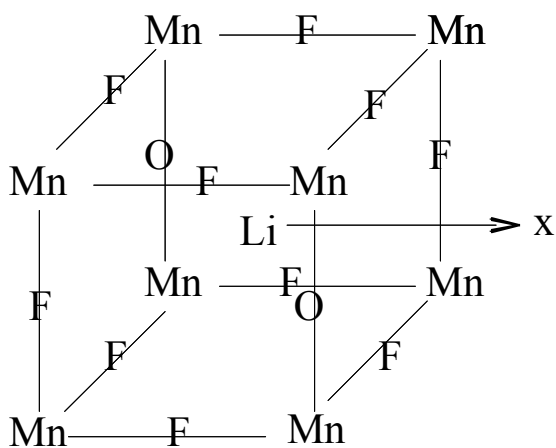


図 17 酸素ドーピングした $\text{K}_x\text{Ba}_{(1-x)/2}\text{MnF}_3$ に対するクラスターモデル($\text{LiMn}_8\text{F}_{10}\text{O}_2$ モデル)

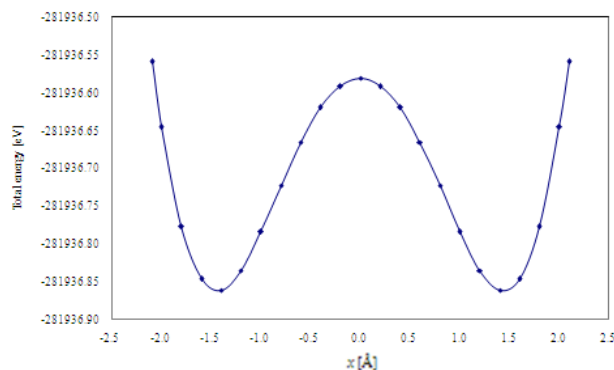


図 18 $\text{LiMn}_8\text{F}_{10}\text{O}_2$ モデルにおいて

リチウムイオンを変位させた時のポテンシャルエネルギー曲線

6 まとめ&これからの展望

ハイブリッド DFT 法を用いた量子化学計算により、ペロブスカイト型遷移金属化合物に対して、磁氣的相互作用、バンドギャップ変化、イオン伝導性の機能発現機構の解明を行った。さらにチューニングという概念を用いることによって、ペロブスカイトのマテリアルデザインを行った。以下に、この総説で取り上げた材料ごとに、まとめ&これからの展望について述べる。

(1)磁性体材料

有効交換積分値を求めることによって、磁性体材料の磁氣的相互作用の判定を行うことができるようになった。また、協力的ヤーンテラー効果について、金森によって提案されたエネルギー変化の理論式の適用方法について議論した。今後は、発電機に用いることのできる J_{ab} 値が非常に大きい強磁性体磁石のマテリアルデザインを行っていく。

(2)光触媒・発光材料

ペロブスカイト絶縁体のバンドギャップを定量的に見積もることができるようになった。今後は、発光材料ばかりでなく、省エネの観点から可視光の有効利用を念頭において、チューニングによるバンドギャップ制御を行い、可視光応答性光触媒のマテリアルデザインも行っていく。

(3)イオン伝導体材料

ペロブスカイトのイオン伝導体に対して、イオン伝導の活性化エネルギーを定量的に見積もることができるようになった。新規リチウムイオン伝導体のマテリアルデザインを行い、さらにチューニングにより、イオン伝導性を高めることができた。今後は、リチウムイオン伝導体ばかりでなく、燃料電池の酸化物イオン伝導体のマテリアルデザインも行っていく。なお、イオン伝導体を正極材料として用いる場合、電場の影響を受ける。したがって、電場印加時のイオン伝導性についての研究も進めていく。

この総説では、ペロブスカイトに対する計算についてのみの解説を行った。実際、この計算は、ペロブスカイトばかりでなく、他の強相関電子系の遷移金属化合物に対しても適用することができるので、今後、ますますの研究の進展が期待される。

磁性に関する文献

[1] Theoretical Study of the Antiferromagnetic Model Clusters for K_2MX_4 Type Solids

T. Onishi, T. Soda, Y. Kitagawa, Y. Takano, D. Yamaki, S. Takamizawa, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi

Mol. Cryst. Liq. Cryst. 343, 133-138 (2000)

[2] Theoretical study of the magnetic interaction for M–O–M type metal oxides. Comparison of broken-symmetry approaches

T. Onishi, Y. Takano, Y. Kitagawa, T. Kawakami, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi

Polyhedron 20, 1177-1184 (2001)

[3] Theoretical Study on the Magnetic Interaction for Manganese Oxides

T. Onishi, Y. Takano, Y. Kitagawa, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi

Mol. Cryst. Liq. Cryst. 376, 335-340 (2002)

[4] Theoretical calculations of effective exchange integrals by spin projected and unprojected broken-symmetry methods. I. Cluster models of K_2NiF_4 -type solids

T. Onishi, D. Yamaki, K. Yamaguchi, and Y. Takano

J. Chem. Phys. 118, 9747-9761 (2003)

[5] Theoretical calculations of effective exchange integrals by spin projected and unprojected broken-symmetry methods. III. Cluster models of three-dimensional $KNiF_3$ solid

T. Onishi, and K. Yamaguchi

J. Chem. Phys. 121, 2199-2207 (2004)

[6] The Theoretical Study on the Spin States of the Perovskite-Type $KCoF_3$ Solid

T. Onishi, and Y. Yoshioka

e-J. Surf. Sci. Nanotech. 5, 17-19 (2007)

[7] The Theoretical Study on the Magnetic Interactions of the Perovskite-Type $KFeF_3$ and $RbFeF_3$ Solids

T. Onishi, and Y. Yoshioka

e-J. Surf. Sci. Nanotech. 5, 20-22 (2007)

[8] The Changes of Magnetic Properties of the Perovskite-Type Titanium Oxides by the Structural Distortions: In the Case of $LaTiO_3$ and $YTiO_3$

T. Onishi

Int. J. Quantum. Chem. 107, 3089-3093 (2008)

[9] Theoretical calculations of effective exchange integrals by spin projected and unprojected broken-symmetry methods II: Cluster models of Jahn–Teller distorted K_2CuF_4 solid

T. Onishi, and K. Yamaguchi

Polyhedron 28, 1972-1976 (2009)

バンドギャップに関する文献

[10] The Hybrid-DFT Study on Bandgap Estimation for the Perovskite-Type Titanium Oxide of SrTiO_3

T. Onishi

Int. J. Quantum. Chem. 108, 2856-2861 (2008)

[11] The Quantum Chemical Cluster Model Calculations on the Perovskite-Type Titanium Oxides

T. Onishi

AMTC Letters 1, 150-151 (2008)

イオン伝導性に関する文献

[12] The effects of counter cation on lithium ion conductivity: In the case of the perovskite-type titanium oxides of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ and LaTiO_3

T. Onishi

Solid State Ionics 180, 592-597 (2009)

[13] The theoretical study for the perovskite-type manganese fluorides of KMnF_3 , RbMnF_3 and $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnF}_3$

T. Onishi

Polyhedron 28, 1792-1795 (2009)

[14] The Theoretical Study on the Effects of the Oxygen-Doping for the Perovskite-Type Manganese Fluoride of $\text{K}_x\text{Ba}_{(1-x)/2}\text{MnF}_3$

T. Onishi

Int. J. Quantum. Chem., in press

超伝導性に関する論文

[15] Spin-mediated superconductivity in cuprates, organic conductors and π -d conjugated systems
K. Yamaguchi, Y. Kitagawa, T. Onishi, H. Isobe, T. Kawakami, H. Nagao, and S. Takamizawa,
Coord. Chem. Rev. 226, 235-249 (2002)

[16] Theoretical Studies on the Electronic States of Hole-Doped Copper Oxides

T. Onishi, Y. Takano, D. Yamaki, and K. Yamaguchi

Mol. Cryst. Liq. Cryst. 379, 507-512 (2002)

[17] Theoretical studies on the electronic states of electron-doped copper oxides

T. Onishi, D. Yamaki, and K. Yamaguchi

Polyhedron. 22, 2191-2197 (2003)

その他

[18] 物性量子化学入門

講談社サイエンティフク 2004 年

謝辞

筆者は、中部電力基礎技術研究所、名古屋産業科学研究所、村田学術振興財団、池谷科学技術振興財団、岡三加藤文化振興財団から研究助成を受けました。ここに感謝の意を表します。