

第一原理計算による複合アニオン化合物の特異な配位環境の解明

Investigation of coordination environment in mixed anion compounds

by first-principles calculations

ファインセラミックスセンター¹, 阪大接合研², 物質・材料研究機構³

○桑原彰秀^{1,3}、設楽一希^{2,3}

JFCC¹, Osaka Univ.², NIMS³ ○Akihide Kuwabara^{1,3}, Kazuki Shitara^{2,3}

E-mail: kuwabara@jfcc.or.jp

【緒言】複合アニオン化合物は単純酸化物や窒化物と異なり、複数種のアニオンを同時に結晶格子中に含む。その特異な配位環境やアニオンサイトを X 線回折等の実験手法を用いて区別することは場合によっては困難を要する。近年の計算機性能の飛躍的な向上により、第一原理計算による高精度なエネルギー計算を多数の構造モデルに対して実施し、各原子配置でのエネルギー状態の定量評価を通じて最安定構造を決定することが現実的な時間で可能となっている。今回、酸水素化合物を中心に第一原理計算による複合アニオン化合物における特異な局所構造や特徴的な化学結合状態を解析した研究に関して報告する。

【結果および考察】高圧下で合成可能な酸水素化合物 $\text{BaVO}_{3-x}\text{H}_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.8$) [1]についてアニオンサイト上で酸化物イオン (O^{2-}) と水素化物イオン (H^-) の配置を様々に変えて、構造の対称性から非等価である 1496 個の異なる構造モデル群について VASP による網羅的な第一原理計算を実施した。構造モデル群の内部エネルギーに対して、原子構造や配位環境を特徴量とする LASSO 回帰分析を行った結果、バナジウムの六配位多面体が面共有する 6h サイト (Fig.1(a)) の H の数、バナジウムの配位子における H の trans 配置数が増すことでエネルギーが低下する傾向にあることが判明した。特に cis 型配置は不安定なため、6h サイトの 1/3 を占有した後 (Fig.1(b)) さらに H の濃度が増える場合、12k サイトを占有して trans

配置を増やす配置がエネルギー的に有利となる。

Ba_2ScHO_3 は K_2NiF_4 型の構造を有する酸水素化合物であり、H-イオン伝導体であることが示唆されている[2]。 Ba_2ScHO_3 のアニオンサイトにおける H/ O^{2-} の安定配置を VASP による第一原理計算で探索した。Fig.2 (a)に示すように Sc の apical サイトを占有し、 $[\text{Ba}_2\text{H}_2]$ の岩塩型構造層を形成する配置が最安定であることが確認された。特に、Fig.2 (b)、(c)のような Sc の equatorial サイト、すなわち ScO_2 平面層のみを H が占有する構造は最安定構造よりも式量当たりで 0.5 ~ 0.9eV 以上不安定である。H-イオンの固溶は Sc の apical サイトへ強い指向性を有することが定量的に示された。岩塩型層内を優先的に占有することで H のイオン伝導経路が確保されている可能性が示唆される。その一方で、岩塩型構造層内に限定した H-イオンの配置については、規則化の傾向はそれほど強くないことも網羅的第一原理計算で確認されている。

[1] T. Yamamoto et al., Chem. Mater., 30 (2018) 1566-1574

[2] F. Takeiri et al., Inorg. Chem. 58 (2019), 4431-4436.

本研究は科研費新学術領域「複合アニオン化合物の理解:化学・構造・電子状態解析」(16H06440)で実施されたものである。

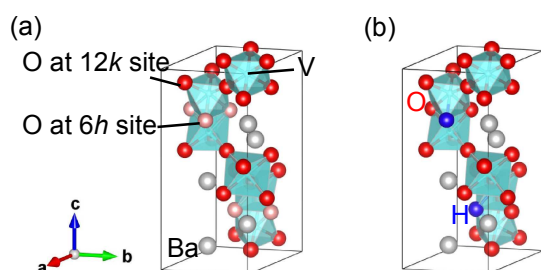


Fig. 1. (a) The crystal structure of hexagonal $\text{BaVO}_{3-x}\text{H}_x$ and (b) the most stable configuration of $\text{Ba}_6\text{V}_6\text{O}_{16}\text{H}_2$ determined by first principles calculations.

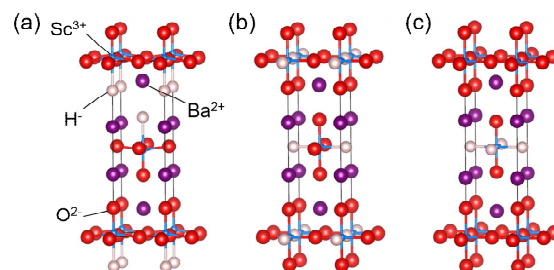


Fig. 2. (a) The most stable O^{2-}/H^- configuration of Ba_2ScHO_3 . Equatorial H^- models (b) and (c) are 0.5 and 0.9 eV per formula unit higher than the model (a), respectively.