

論文の内容の要旨

Theoretical predictions of perovskite-type oxyhydrides based on first-principles calculations

(第一原理計算に基づく)

ペロブスカイト型酸水素化物の理論予測)

氏名 佐藤 暢哉

1. 背景および目的

ペロブスカイト型酸化物は化学式 ABO_3 で表される物質群である。 $A \cdot B$ はカチオンであり、一般に電荷中性を保つ組み合わせが許される。例えば $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ や $A^+B^{5+}O^{2-}_3$ といった組み合わせである。ペロブスカイト型酸化物には強誘電性や圧電性を示す物質があり、それらは応用上の重要性からも広く研究されている。これらの誘電特性は $A \cdot B$ カチオンの置換によって制御されることが多いが、一方で、酸素アニオンを窒素アニオンやフッ素アニオンで置換する研究[1,2]も行われている。近年では、酸化物中に水素アニオン (H^-) を大量に導入することが可能になり、ペロブスカイト型酸化物においても、水素アニオンによる酸素アニオンの置換が報告されている[3,4]。このような酸素アニオンと水素アニオンの両方を含む物質は酸水素化物と呼ばれる。

ペロブスカイト型酸水素化物では 2 価の酸素アニオンが 1 価の水素アニオンで置換されるため、荷電中性条件から、 $A \cdot B$ サイトの組み合わせは従来とは異なるものを実現できる。これは物質探索の幅を広げることに繋がる。さらに、他のアニオン置換と異なる点として、軌道キャラクターの置換が挙げられる。水素アニオンの価電子状態は $1s$ であり酸素アニオンや窒素・フッ素アニオンの $2p$ 状態とは異なるため、

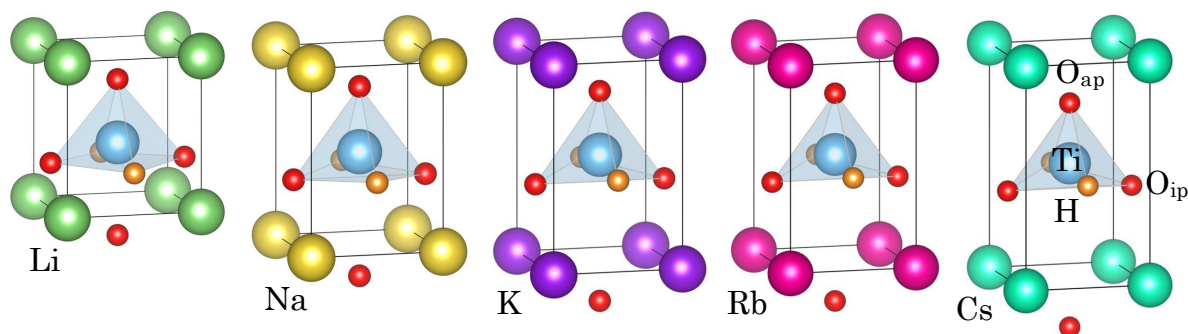


図 1 : $ATiO_2H$ の結晶構造. 左からそれぞれ $A = Li, Na, K, Rb, Cs$.

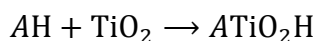
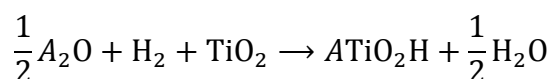
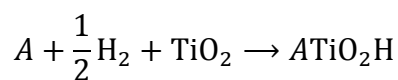
置換によって軌道キャラクターが変わり、電子状態に特異な変化が現れることが期待される。

新たな酸水素化物が合成された際には、その結晶構造（水素原子位値）を特定する必要がある。プロトン核磁気共鳴 (1H NMR) ケミカルシフトは原子間距離との相関が知られており [5], また、水素原子の荷電状態を反映していると考えられているため、結晶中の水素原子位置の決定に利用できる可能性がある。しかし、実際に測定されているケミカルシフトは荷電状態を反映しておらず、その理由は明らかでない。

本研究では、新奇なペロブスカイト型酸水素化物の理論的な予測として、 $ATiO_2H$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$) の結晶構造、電子状態、および誘電特性を第一原理計算によって明らかにした [6]。さらに、NMR 遮蔽テンソルを分解する手法を考案し、典型的な金属水素化物、水酸化物における遮蔽の微視的機構の違いを解析した。この解析手法を $KTiO_2H$ にも適用し、水素化物・水酸化物との比較を行った。

2. ペロブスカイト型酸水素化物 $ATiO_2H$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$)

最適化後の結晶構造 (図 1) はいずれも斜方晶であり、 A サイト原子のイオン半径に従った変化をする。これらの物質の生成エネルギーを合成反応



について評価したところ、 $A = Li, Na$ では幾つかの反応でエネルギー的に不安定という結果を得たが、 $A = K, Rb, Cs$ ではいずれの反応でもエネルギー的に安定である。

これらの物質では価電子帯上端に、面内酸素 $O_{ip} 2p$ と $H 1s$ からなる 2 次元的な状態が現れる (図 2)。この電子状態は $A = Cs$ から $A = Li$ へ向かうに従って他の状態と混成し 2 次元性が弱まっており、これは c 軸が短くなっているためと理解できる。また、 $KTiO_2F$ の電子状態との比較から、この 2 次元的電子状態は水素原子の低い

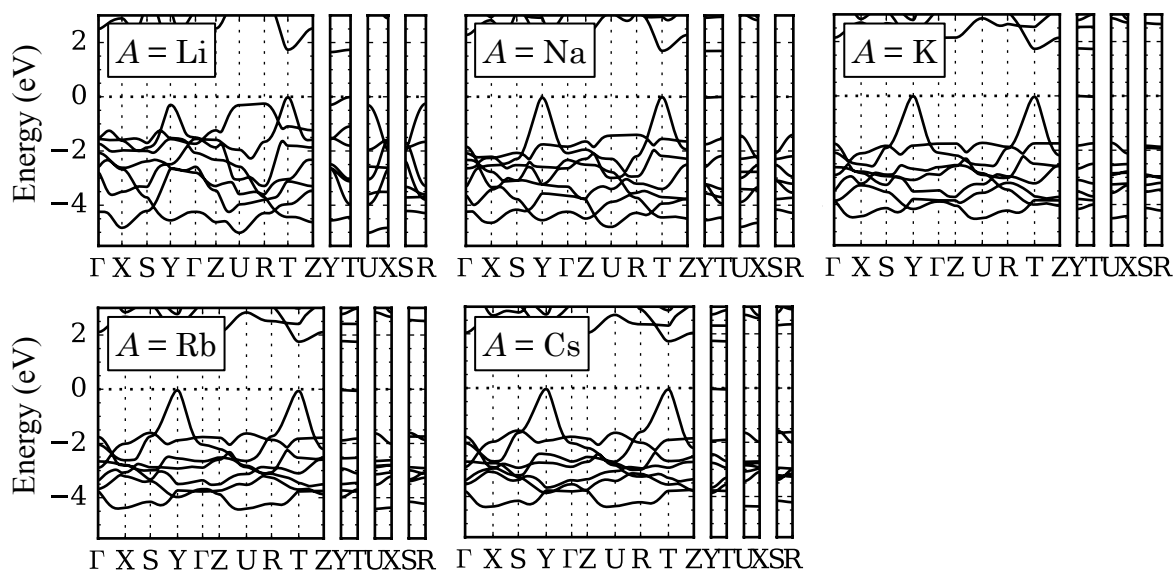


図 2 : ATiO_2H のバンド構造. エネルギーは価電子帯上端を 0 eV にとっている.

電子親和力のために価電子帯上端に現れることを見出した. さらに, $\text{F } 2p$ と $\text{H } 1s$ では対称性が異なるため 2 次元的電子状態が現れる k 点パスが異なり, その k 点パスからは 2 次元的電子状態が反結合状態であることがわかる.

ATiO_2H の誘電率テンソルと圧電テンソルの A サイト原子依存性は概ね, 結晶構造・電子状態の変化で説明できる. すなわち, これらの依存性は A サイト原子のイオン半径の違いに帰着できる.

3. NMR 遮蔽テンソルの分解手法の開発

NMR ケミカルシフトは遮蔽テンソルを用いて表せるため, ケミカルシフトを解析するために, 遮蔽テンソルを(i)Wannier 軌道の寄与, (ii)バンド毎の寄与, (iii)バンドの束の寄与, (iv)空間の各点での寄与へ分解する手法を考案した. いずれの分解も the modern theory of orbital magnetization との関連を示すことができる. また, 空間各点での寄与への分解では, 他の分解方法で現れてしまう解析における困難を回避できる. この分解に基づき, Bader 解析を利用した原子の寄与への分解を導入した.

4. 遮蔽テンソルの分解による解析

開発した空間各点への分解手法を用い, まずは典型的な金属水素化物と水酸化物の遮蔽を解析した. 金属水素化物では水素原子周辺の寄与が支配的であり, ケミカルシフトは水素の荷電状態を反映しているという従来の描像と合致する. その一方で, 水酸化物では, 主要な寄与は近接する酸素原子周辺にある. 水酸化物では, 最近接酸素原子周辺では遮蔽を強める寄与があり, 水素結合をつくっている $\alpha\text{-AlOOH}$ 中では次最近接酸素から遮蔽を弱める寄与がある. このことから, 最近接酸素-水素原子間距離

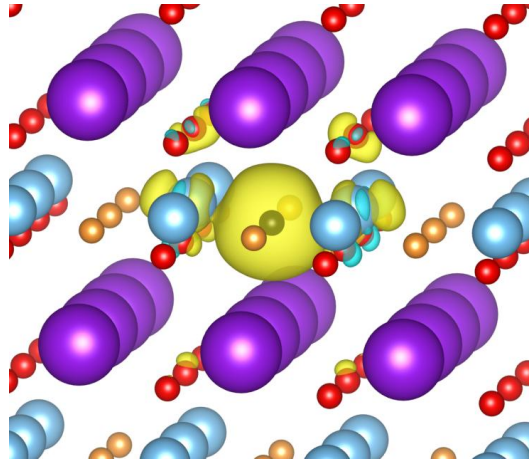


図 3 : KTiO_2H における遮蔽の空間分布. 中央の原子 (黒) は対象にしている水素原子.

が短い場合や最近接酸素-次近接酸素原子間距離が長い場合には, 遮蔽が強いことが推測される.

これを確認すべく, 圧力をかけ原子間距離を変化させた時のケミカルシフトの振る舞いを計算した. 結果は従来の描像から想定されていた相関[5]と一致しているが, 本研究で想定している原因は従来の描像とは異なる. また, 水素化物では予想と異なる振る舞いが見られ, 従来[5]のような金属-水素原子間距離で単純に理解することはできない.

5. 分解による解析の KTiO_2H への適用

前述の解析を KTiO_2H へ適用した. KTiO_2H では主要な寄与は水素原子周辺に現れ (図 3), この点は金属水素化物と同様である. しかし, 近接するチタン原子周辺からも無視できない程度の寄与がある. 水素化物との類似から, 圧力下での KTiO_2H のケミカルシフトは, 従来通りの理解[5]なら Ti-H 距離と相関すると予想される. しかし, 実際には, 原子間距離の変化に対してケミカルシフトの変化量が従来の予想よりも大きい. この違いは近接チタン原子周辺の寄与が関係している可能性がある. これは, ペロブスカイト型酸水素化物のケミカルシフトが従来とは異なる機構で決まっている可能性を示唆している.

参考文献

- [1] Y. I. Kim *et al.*, Chem. Mater. **16**, 1267 (2004).
- [2] T. Katsumata *et al.*, J. Appl. Phys. **104**, 044101 (2008).
- [3] Y. Kobayashi *et al.*, Nature Mater. **11**, 507 (2012).
- [4] F. D. Romero *et al.*, Angew. Chem. **126**, 7686 (2014).
- [5] K. Hayashi *et al.*, Nature Commun. **5**, 3515 (2014).
- [6] KTiO_2H については, N. Sato and S. Tsuneyuki, Appl. Phys. Lett. **109**, 172903 (2016).