

# 第一原理計算によるヒドロニウムアルナイト中の $\text{AlO}_6$ 八面体の歪の評価

## A Study on $\text{AlO}_6$ Octahedral Distortion of Hydronium Alunite by First-Principle Calculation

小林優斗<sup>1)</sup>

指導教員 黒木雄一郎<sup>1)</sup>

1) サレジオ工業高等専門学校 専攻科 生産システム工学専攻 電子セラミック研究室

キーワード：第一原理計算，ヒドロニウムアルナイト， $\text{AlO}_6$ 八面体歪

### 1. 緒言

我々は、水熱条件下において合成した銅添加ヒドロニウムアルナイト( $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6:\text{Cu}$ )が、電子線励起にて波長414nmにピークを有する青紫色の発光を示すことを見出した[1,2]。銅添加ヒドロニウムアルナイトは、銅、アルミニウム、硫黄、酸素、水素で構成される蛍光物質であり、資源としての制限を受ける希土類や毒性元素を含まないという特徴を有する。しかし、現状では従来の蛍光物質を代替できるような発光強度は得られていない。これまでに、この物質の発光には結晶内の水素結合に起因する $\text{AlO}_6$ 八面体歪の増加が関係していることを明らかにした。そこで本研究では、第一原理分子動力学シミュレーションを用いて、水素および水素結合の動的挙動を解析するとともに $\text{AlO}_6$ 八面体の歪を調査することを目的とした。

### 2. 方法

#### ①計算コードと初期構造の選定

本研究では、第一原理分子動力学計算に分類されるQuantum Espressoコードを用いた。J.D. Galeらにより報告されたヒドロニウムアルナイトの構造[3]（図1）を初期構造として採用した。電子間相互作用にはGGA-PBE法（一般化勾配近似法）を用い、擬ポテンシャルにはウルトラソフト型を採用了。波動関数と電荷密度のカットオフは、それぞ

れ23.5、161.5 Hartreeとした。

#### ②原子位置およびセルの最適化計算

Damp法により原子位置およびセルの最適化計算を行った。

#### ③動力学計算

NPT（等圧・等温）アンサンブルでVerlet法により各原子に初速を与えた。その後、同様の計算法で原子温度が300K、圧力が100kPaとなるように制御し、ステップ数を1万ステップ（2.4ps）として動力学計算を行った。

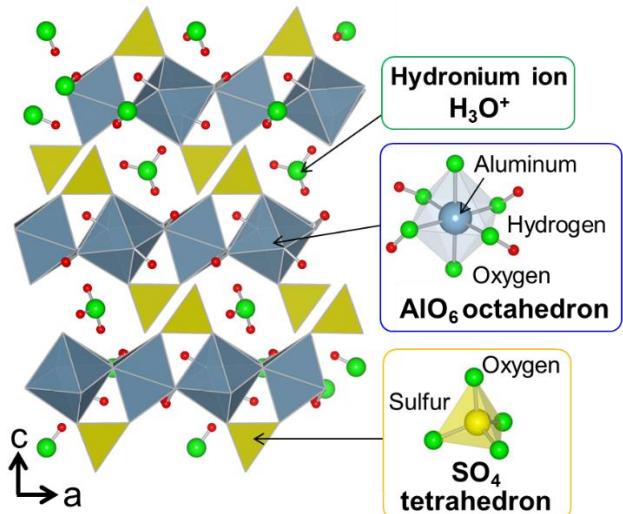


図1 ヒドロニウムアルナイトの結晶構造

### 3. 結果と考察

動力学計算の結果、 $\text{H}_3\text{O}^+$ が回転する挙動を観測した。この回転挙動に着目すると、 $\text{H}_3\text{O}^+$ の水素が八面体上下の酸素や、平面 4 配位の酸素と極短時間で切断と結合を繰り返した。ヒドロニウムアルナイト下部の  $\text{H}_3\text{O}^+$ が八面体と水素結合した 500 ステップ(0.12ps)目のスナップショットを抜き出し、(1)式を用いて単位胞に含まれる 9 つの八面体の結合角分散  $\sigma^2$  を算出した。計算に用いた 9 つの八面体を図 2 に示す。(1)式における  $m$  は結合角の数を表し、 $\phi_i$  は結合角、 $\phi_0$  は正八面体の角度を表している。

$$\sigma^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\phi_i - \phi_0)^2 [\deg^2] \quad (1)$$

表 1 より、結合角分散は水素結合が発生した 5 および 8 番目の八面体において 29.5219 および 28.0321 と大きい値を示した。しかし、同様に水素結合が見られた 4 番目の八面体においては、結合角分散が 6.2720 と最も小さい値を示した。また、9 番目の八面体には水素結合が発生していないにも関わらず、結合角分散が 26.5570 と大きい値を示した。これらの結果から、分子動力学計算中のスナップショットにおける結合角分散から八面体の歪を判定するのは困難であることがわかった。

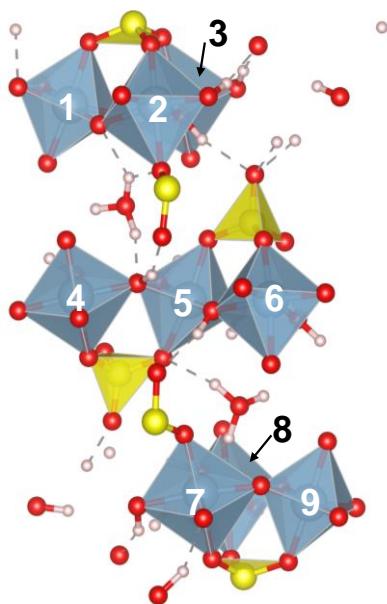


図 2 結合角分散の計算に用いた  
9 つの  $\text{AlO}_6$  八面体

表 1 各八面体における結合角分散

		$\sigma^2 [\deg^2]$
$\text{AlO}_6$ Octahedral	1	13.6169
	2	17.5800
	3	9.6621
	4	<u>6.2720</u>
	5	29.5219
	6	14.2062
	7	19.6977
	8	<b>28.0321</b>
	9	<b>26.5570</b>

### 4. 結言

本研究では、ヒドロニウムアルナイトの第一原理分子動力学計算を行った。その結果、銅添加ヒドロニウムアルナイトの発光強度に大きな影響を及ぼすと考えられている  $\text{H}_3\text{O}^+$  の動的挙動を可視化することに成功した。また、水素結合が観測されたスナップショットを抜き出し、結合角分散を算出したが、八面体歪を評価することは困難であることがわかった。

### 5. 今後の予定

これまでの実験により  $\text{H}_3\text{O}^+$  を  $\text{K}^+$  とした場合に発光強度が低下することがわかっている。したがって、ヒドロニウムアルナイト中に  $\text{K}^+$  を置換した場合の八面体の歪を評価していく。

### 参考文献

- [1] Y. Kuroki et al., “Cathodo- and photoluminescence of  $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6:\text{Cu}$  synthesized under hydrothermal conditions”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **21**(2011)012004.
- [2] Y. Kuroki et al., “Luminescence of  $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6:\text{Cu}$  synthesized under hydrothermal condition”, *Ceram. Int.*, **38S**(2012)S567.
- [3] J. D. Gale et al., “A first-principles determination of the orientation of  $\text{H}_3\text{O}^+$  in hydronium alunite”, *Am. Miner.*, **95**(2010)1109.