

第一原理計算による銅添加ヒドロニウムアルナイトの酸素空孔導入に伴う電子状態の変化

Change in Electronic State of Copper-Doped Hydronium Alunite with Oxygen Deficiency using First-Principles Calculations

小林優斗¹⁾

指導教員 黒木雄一郎¹⁾、坂口雅人²⁾

1) サレジオ工業高等専門学校 専攻科 電子セラミック研究室

2) サレジオ工業高等専門学校 専攻科 複合材料構造研究室

キーワード：第一原理計算、ヒドロニウムアルナイト、電荷解析

1. 緒言

我々の研究グループでは、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、Cu, Al, S, O, H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。銅添加ヒドロニウムアルナイトの発光には、 H_3O^+ と $\text{CuO}_2(\text{OH})_2$ 八面体との水素結合に伴う八面体の歪が関係している。この歪により Cu^+ の電子構造におけるラポルテ禁制およびスピニ禁制が一部許容されたものと考察した[3]。一方、第一原理計算を用いた構造緩和計算から、 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{K}^+$ 比の増加に伴い $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ 八面体の歪が大きくなることを明らかにした。更に、銅を添加した場合の構造緩和計算を行ったところ、 $\text{CuO}_2(\text{OH})_2$ 八面体が d_{z2} 軌道方向に長くなることを観測したことから、 Cu^{2+} でしばしば見られるヤーンテラー効果ではないかと考察した。XRD, XPS, PLE測定の結果から、ヒドロニウムアルナイトに添加されたCuは、1価の状態でAlサイトを置換していると考えられる[4]。そこで本研究では、銅添加ヒドロニウムアル

ナイトにおける各原子の価数を定量的に調査した。

2. 方法

第一原理計算コードとしてQuantum Espresso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(図1)[5]において、1つの $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ 八面体のAlをCuに置換した構造(図2)を初期構造とした。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PAW(Projector Augmented Wave)型を採用した。k点は $2*2*2$ とした。波動関数と電荷密度のカットオフは、それぞれ23.5及び161.5 Hartreeとした。以上の計算条件を用いて、Damp法により構造緩和計算を行った。得られた緩和構造を用いて、Bader電荷解析により各原子の価数を評価した。

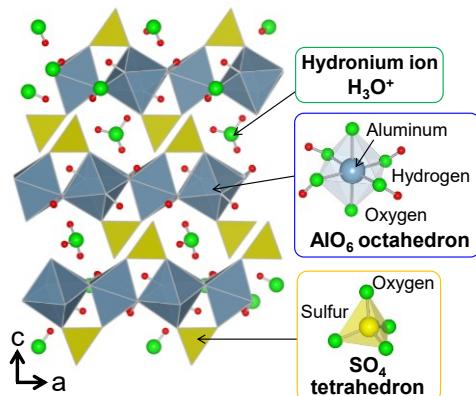


図1 ヒドロニウムアルナイトの結晶構造

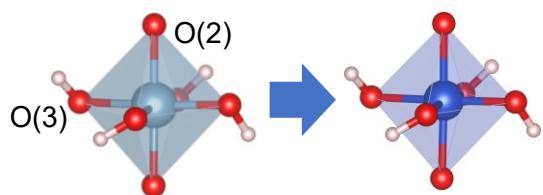


図2 $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ 八面体の Al を Cu に置換した $\text{CuO}_2(\text{OH})_4$ 八面体

3. 結果

表1に銅添加ヒドロニウムアルナイトにおける各原子の価数を示す。Cuの価数は1.304価であった。また、各多面体及びイオンを構成するOの価数は形式電荷の-2価に比べて小さく、共有結合性を有していると考えられる。次に、Cuの価数を1価として再現できる方法を調査した。八面体の中心イオンであるAlをCuに置換した際の有効電荷を考慮し、電荷補償の観点から+2価の点欠陥である5種類のO空孔について検討した。結果として、 $\text{CuO}_2(\text{OH})_4$ 八面体における平面4配位のO空孔 $V_{\text{O}(3)}$ を導入することで、Cuが1.067価となることを見出した。表2に $V_{\text{O}(3)}$ 導入後の各原子の価数を示す。 $V_{\text{O}(3)}$ 導入によってOH基の結合が消失した結果、孤立したHはCuと結合することがわかった。 $V_{\text{O}(3)}$ 導入前後の各原子における価数の変化を計算し、八面体内で電子の増加分を導出した結果、Oが保有していた電子の大半が八面体に移動したことから、八面体内で電荷移動が完結している可能性が示唆された。

4. 結言

本研究では、第一原理計算によりヒドロニウムアルナイトの構造緩和を行い、各原子における電荷解析を行った。その結果、銅添加ヒドロニウムアルナイトの発光に起因する1価のCuは、 $\text{CuO}_2(\text{OH})_4$ 八面体における平面4配位のO空孔を導入することで再現できることがわかった。

表1 銅添加ヒドロニウムアルナイトの各原子の価数

	$\text{CuO}_2(\text{OH})_4$ octahedron		$\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ octahedra		SO_4 tetrahedra		H_3O^+	
atom	Cu	O	Al	O	S	O	H	O
effective charge	1.304	-1.384	2.489	-1.442	3.471	-1.288	0.712	-1.343

表2 $\text{CuO}_2(\text{OH})_4$ 八面体の $V_{\text{O}(3)}$ 導入時の各原子の価数

	$\text{CuO}_2(\text{OH})_4$ octahedron		$\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ octahedra		SO_4 tetrahedra		H_3O^+	
atom	Cu	O	Al	O	S	O	H	O
effective charge	1.067	-1.261	2.309	-1.420	3.510	-1.300	0.702	-1.319

5. 今後の予定

これまでに、+2価の点欠陥(O空孔)を導入することで1価のCuを再現できることがわかった。今後は、同じく+2価の SO_4 空孔及び2か所のOH空孔を導入した構造緩和計算を行い、各原子における価数を調査する。

6. 参考文献

- [1] Y. Kuroki et al., *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.*, **21**(2011)012004.
- [2] Y. Kuroki et al., *Ceram. Int.*, **38S**(2012)S567.
- [3] Y. Kuroki et al., *J. Ceram. Soc. JAPAN*, **130**(2022)55.
- [4] Y. Kuroki et al., *セラミックス*, **51**(2016)190.
- [5] J. D. Gale et al., *Am. Miner.*, **95**(2010)1109.