

課題名 (タイトル) :

## 人工光合成に向けた遷移金属酸化物表面の第一原理電子状態計算

利用者氏名 : ○野田 祐輔\*、畠山 允\*、坂本 裕紀\*

所属 : \* イノベーション推進センター 中村特別研究室

## 1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

植物の葉緑素には  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  というクラスター分子が含まれ、このクラスターが天然の光合成における酸素発生の要となっている。このことから、この酸化マンガンクラスターを模倣するような材料を探索し、人工光合成を実現することが望まれている。酸化マンガン結晶は、太陽光によって  $\text{H}_2\text{O}$  分子から  $\text{O}_2$  分子を作りエネルギーを生み出す新規電極材料の候補として注目され、電気化学的または光化学的手法を用いて酸化マンガン結晶表面上で  $\text{O}_2$  発生するという実験的事実が報告されている。現在では Pt や Pd など触媒性能を有する貴金属を用いた酸素発生材料が知られているが、貴金属に頼らない新規の電極材料を実現することが出来れば、エネルギー分野に革新を起こすことが出来る。現在では、実験の研究は幾つか報告されているが、理論計算の研究例は無い。実験では詳細に解析することが出来ない部分を、理論計算を用いて明らかにすることに大きな意義がある。利用者は過去に欠陥・不純物のない酸化マンガン結晶 (バルク) の第一原理計算を行い、電子状態の詳細を明らかにした。本研究では、酸化マンガン結晶表面の第一原理計算を行い、電子状態を明らかにすることを目的とする。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算コード Quantum ESPRESSO (PWscf) を用いた。一連の計算では、ultrasoft 擬ポテンシャル、PBE 汎関数を採用した。波動関数に対するカットオフエネルギーは 400 Ry、電荷密度に対するカットオフエネルギーは 40 Ry である。計算対象は、 $\alpha$  相 (cryptomelane-type) 酸化マンガン  $\text{MnO}_2$  の(100)および(110)表面モデルである。各 Mn 原子の磁気モーメントの初期値は、 $\text{Mn}^{4+}$  に相

当する  $\pm 3.0 \mu_B$  (starting\_magnetization = 0.6, 又は -0.6) とした。 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  結晶は通常、反強磁性状態であるため、表面モデルでのスピン初期配列も同様な反強磁性状態に設定した。使用した表面モデルでは片面側の O 原子に H 原子終端を施した。表面状態 (O 原子欠損の数) が異なるモデルを、(100)表面では 4 個、(110)表面では 15 個作成し、それぞれ構造最適化計算を実行した。

## 3. 結果

$\alpha$ - $\text{MnO}_2$  の(100)および(110)表面モデルの例を図 1 および図 2 に示す。図中の紫色は上向きスピン状態を示す Mn 原子、緑色は下向きスピン状態を示す Mn 原子、赤色は O 原子、白色は H 原子である。又、(100)および(110)表面モデルの表面状態 (O 原子欠損の数)、表面形成エネルギー [Ry]、全磁気モーメント [ $\mu_B$ ] の値を、表 1 および表 2 に示す。(100)表面モデルでは、表面形成エネルギーや磁気モーメントの値が小さく、Mn 原子の価数の変化も見られなかった。磁気モーメントが有限の値を取る原因として、表面に露出している O 原子がわずかな磁気モーメントを持つことが関係している。(110)表面モデルでは、O 原子欠損の数が増えると磁気モーメントが大きくなる傾向が見られる。(100)表面モデルの場合と同様に、Mn 原子の価数の大きな変化は見られないが、表面上の O 原子がわずかに磁気を帯びることで、系全体の磁気モーメントが大きく変化していることを確認した。又、O 原子欠損が大きい場合、表面形成エネルギーが減少し、系全体の磁気モーメントが著しく変化することを確認した。両者の計算結果から、表面方向によって O 原子欠損による影響に差が生じていることが分かった。

図 1  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ (100)表面モデル (O 原子欠損なし)

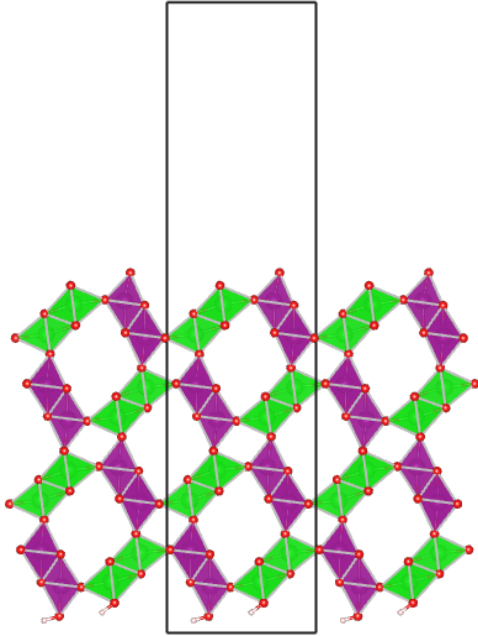


図 2  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ (110)表面モデル (O 原子欠損なし)

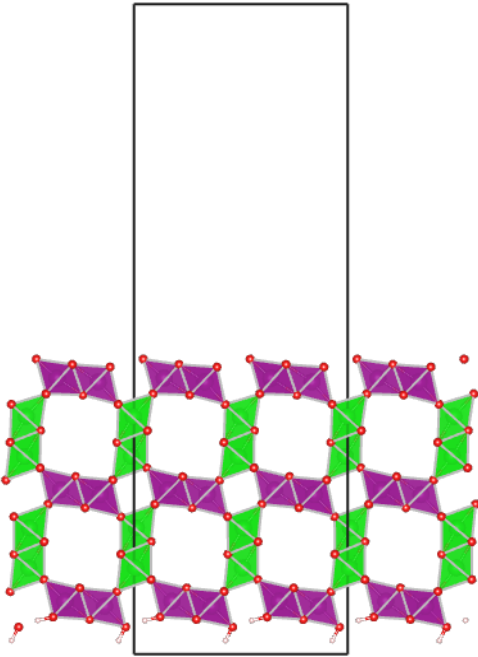


表 1  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ (100)表面モデルの計算結果

モデル	O 原子欠損	エネルギー	磁気モーメント
0	0	0.0331	-0.96
1	1	0.0385	-1.82
2	1	-0.0824	0.71
3	2	-0.0416	0.00

表 2  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ (110)表面モデルの計算結果

モデル	O 原子欠損	エネルギー	磁気モーメント
0	0	-0.0201	8.00
1	1	-0.0259	10.00
2	1	-0.1220	10.00
3	1	-0.0418	10.00
4	2	-0.0172	12.00
5	2	-0.0329	12.00
6	2	-0.0074	12.00
7	2	-0.0785	12.00
8	2	-0.0926	12.00
9	2	-0.0949	12.00
10	2	-0.0163	12.00
11	2	-0.1372	12.00
12	2	-0.2281	12.00
13	3	-0.1684	-10.00
14	6	0.0242	-9.22

4. まとめ

DFT 計算を用いて  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  の(100)および(110)表面モデルの構造最適化を行い、電子状態を求めた。 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ (100)表面モデルでは、O 原子欠損による表面形成エネルギーや磁気モーメントの変化は小さいことが分かった。一方、 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ (110)表面モデルでは、O 原子欠損の数の違いで、エネルギーや磁気モーメントに大きな変化が見られた。

5. 今後の計画・展望

天然の光合成における  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターでは、各 Mn 原子の価数変化が起こり、最終的に  $\text{O}_2$  分子が発生する。本研究における  $\text{MnO}_2$  表面モデルでも同様に、期待される Mn 原子の価数変化が見られるような結晶表面のデザインを行うことを目指している。本研究で扱った O 原子欠損だけでなく、K・Ca 等のアルカリ金属・アルカリ土類金属元素を含むモデル、露出表面上に  $\text{H}_2\text{O}$  分子を載せたモデル等、様々な表面モデルを検討し、表面モデル内の Mn 原子の価数(系全体の磁気モーメント)変化を検証したい。