

第一原理計算による新規エレクトライド材料の探索

(九大・先導研¹, インド工科大・化学², コーネル大・化学³, コーネル大・物理⁴)

○辻 雄太¹, Dasari Prasad², Sabri Elatresh³, Roald Hoffmann³, Neil Ashcroft⁴, 吉澤 一成¹

Discovering New Electride Materials by the First-Principles Calculation

(IMCE, Kyushu Univ.¹, Department of Chemistry, IIT², Department of Chemistry, Cornell Univ.³, LASSP, Cornell Univ.⁴)

○Yuta Tsuji¹, Dasari Prasad², Sabri Elatresh³, Roald Hoffmann³, Neil Ashcroft⁴, Kazunari Yoshizawa¹

【序】エレクトライド（電子化物）とは陰イオンとして振る舞う電子を含有するイオン性化合物である。このような物質の形態はアルカリ金属の液体アンモニア溶液や色中心などに見られ、古くから知られていた。1983年に Dye らによってクラウンエーテルを用いた有機結晶のエレクトライド $\text{Cs}^+(18\text{-crown-6})_2 \cdot e^-$ が初めて合成された[1]。近年では、細野らによってセメント材料を用いた熱的に安定な無機結晶のエレクトライド $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 4e^-$ (C12A7) が合成されている[2]。これらの化合物中でアニオン性の電子は格子間に弱く束縛されており、電子を出しやすいため、触媒や電子デバイスの材料として期待されている。

その他のエレクトライドとしては、アルカリ土類金属窒化物の一種である Ca_2N が知られている[3]。この化合物は1963年に Ahmad によって初めて合成され、N原子の周りにCa原子が6個配位した八面体を基本構造とした層状結晶を形成する。Caイオンの電荷は通常 Ca^{2+} でNイオンの電荷は通常 N^{3-} であるため、 $[\text{Ca}_2\text{N}]^+ \cdot e^-$ と書かれ、二次元的な陰イオン性の電子が層間に存在し2次元エレクトライドを形成する。

我々はアルカリ土類金属窒化物がエレクトライドになるように、アルカリ金属窒化物も存在すればエレクトライドになるのではないかと期待している。アルカリ金属窒化物としては窒化リチウム (Li_3N) が有名であるが、アルカリ金属窒化物はこれまでのところ知られていない。そこで、我々はリチウムの窒化物である Li_4N という組成を理論計算により検討した。

【計算方法】近年では、計算機能力の飛躍的な向上と、種々のアルゴリズムの改良によって、化合物の組成情報のみから、安定および準安定な結晶構造を第一原理計算により予測することが可能となっている。我々は遺伝的アルゴリズムを用いた XtalOpt プログラムおよび粒子群最適化アルゴリズムを用いた CALYPSO プログラムを密度汎関数計算パッケージ VASP とともに用いて Li_4N の結晶構造探索を行った。汎関数には GGA-PBE を用いた。得られた結晶構造に対して、Phonopy プログラムを用いてフォノンの計算も行い、虚数振動数が見つかった場合はその振動モードの方向に構造を歪ませて、再度構造最適化を行い、さらに安定な構造を得た。

【結果と考察】結晶構造探索の結果 0.02 eV/atom という非常に狭いエネルギー範囲に 23 個の別の構造が発見された。これらはフォノンの計算結果からすべて局所安定構造であると確認している。また、熱力学的には Li と Li_3N への分解に対する反応熱がほぼ 0 であり、準安定状態として存在しうるのではないかと期待している。

得られた 23 個の結晶構造では、いずれも NLi_n ($n=6-9$) 多面体を基本構造としている。我々はこれらの構造を以下の三種類のタイプに分類した。タイプ a: NLi_n 多面体からなる層状構造で層間に Li 原子を含む。タイプ b: NLi_n 多面体からなる層状構造で層間に Li 原子を含まない。タイプ c: NLi_n 多面体が三次元的に繋がった構造。この三種類の代表的構造を図 1 に示す。

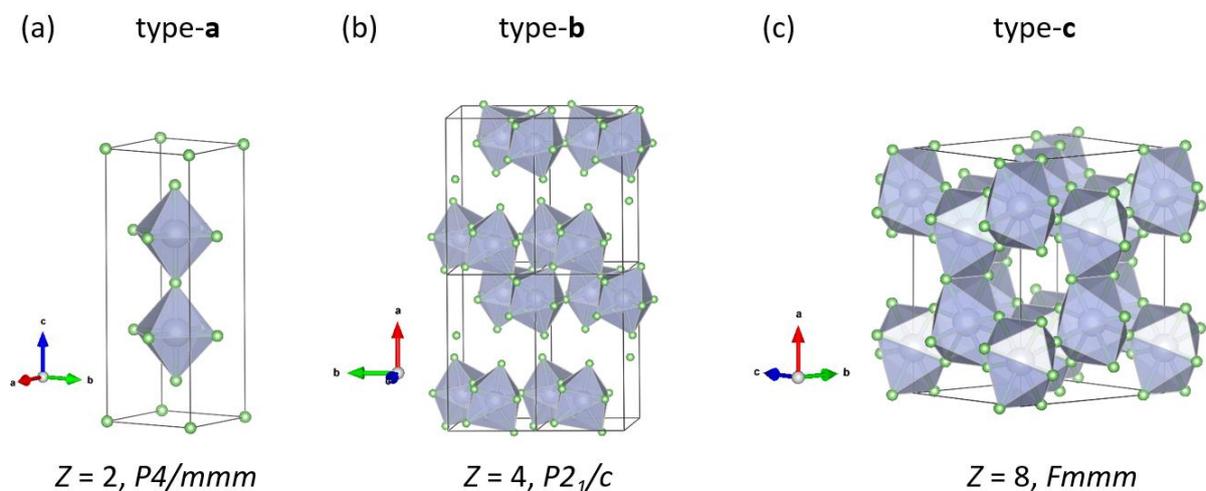


図 1. 結晶構造探索により発見された Li_4N の準安定構造の例。三種類（タイプ a からタイプ c）に分類されたそれぞれの代表的な構造を示す。Li は緑色、N はグレーで NLi_n 多面体を基本として表示している。それぞれの構造の下には単位格子中の式量 Z および結晶構造の空間群が示されている。

得られたすべての構造に対して、電子局在関数(electron localization function: ELF)およびフェルミ準位近傍の電荷密度分布を計算し、いずれの構造もエレクトライドであることを確認している。また、すべての構造において状態密度およびバンド構造から金属的な伝導性が期待される。タイプ a およびタイプ b の構造はアニオン性電子が層間に存在し 2 次元エレクトライドの候補となるのに対して、タイプ c では各々の構造に応じてアニオン性電子の次元性は 0 次元、2 次元、および 3 次元となりうるということが明らかとなった。

[1] Ellaboudy, A.; Dye, J. L.; Smith, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6490-6491.

[2] Matsuishi, S.; Toda, Y.; Miyakawa, M.; Hayashi, K.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Tanaka, I.; Hosono, H. *Science* **2003**, *301*, 626-629.

[3] Lee, K.; Kim, S. W.; Toda, Y.; Matsuishi, S.; Hosono, H. *Nature* **2013**, *494*, 336-340.