

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

理研における所属研究室名: 科技ハブ産連本部 バトンゾーン研究推進プログラム 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な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。特に、層状構造を持つ  $\delta\text{-MnO}_2$  も注目されている材料の一つである。本研究では、カルシウム Ca および  $\text{H}_2\text{O}$  分子を挿入した  $\delta\text{-MnO}_2$  表面に Mn 欠損を入れた表面構造モデルに注目し、電子状態の詳細について考察する。

### 2. 具体的な利用内容、計算方法

本研究では、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、平面波基底、ultrasoft 擬ポテンシャル、PBE 汎関数を採用した。 $\delta\text{-MnO}_2$  について、Mn 原子の  $3d$  軌道上の電子に対して、Hubbard+U パラメータとして  $U_{\text{eff}} = 4.0 \text{ eV}$  の補正を取り入れた。初期の磁気配置は、全ての結晶構造に対して強磁性状態 ( $\text{Mn}^{4+}$ ,  $3.0 \mu_B$ ) を仮定した。

### 3. 結果

まず始めに、対象とした  $\delta\text{-MnO}_2$  表面構造モデル ( $\text{Ca}_3\text{Mn}_{11}\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) の構造最適化後の構造を図 1 に示す。図 1(a)は横から見た表面モデル、図 1(b)は上から見た表面モデルである。Mn 欠損無し表面構造モデル (平成 30 年度利用報告書 参照) とは異なり、今回の Mn 欠損モデルでは、 $\text{H}_2\text{O}$  分子が H と OH に分離することは無く、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の構造を維持することが分かった。更に、初期位置が  $\text{MnO}_6$  多面体の頂点となる

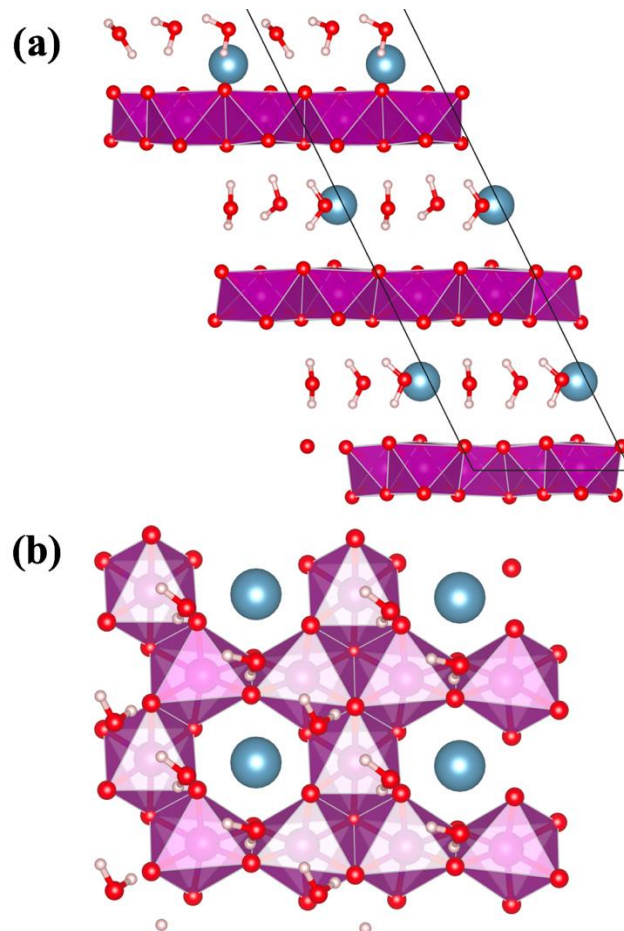


図 1. Mn 欠損  $\delta\text{-MnO}_2$  表面構造モデル ( $\text{Ca}_3\text{Mn}_{11}\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) の最適化構造 (紫: Mn, 赤: O, 白: H, 青: Ca)

O 原子の直上である Ca 原子が、構造最適化によって欠損した Mn 原子のサイトまで移動することが分かった。

次に、Mn 欠損  $\delta\text{-MnO}_2$  表面構造モデルの状態密度 (DOS) を図 2 に示す。Mn 欠損無し表面構造モデルの DOS と同様に、アップスピン側のみ Fermi 準位付近にエネルギー準位を作り、ハーフメタリックな電子状態を構成している。このような電子状態は、元々 +4 価だった Mn 原子が Ca や Mn 欠損によって価数変化したことが原因であると考えられる。

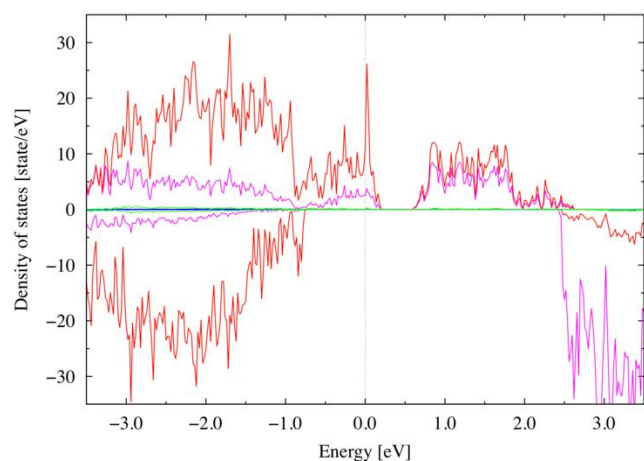


図 2. Mn 欠損  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  表面構造モデルの状態密度  
(マゼンタ : Mn, 赤 : O, 青 : H, 緑 : Ca)

#### 4. まとめ

本研究では、Mn 欠損  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  表面構造 ( $\text{Ca}_3\text{Mn}_{11}\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) を対象とした第一原理計算を実行し、電子状態解析を行った。Mn 欠損に有無によって  $\text{H}_2\text{O}$  分子の挙動に違いが出ることが分かった。又、Mn 欠損や Ca の影響により、Mn の価数も変化していることが分かった。

#### 5. 今後の計画・展望

$\delta$ - $\text{MnO}_2$  の Mn が  $\text{MnO}_2$  層から外れて上部に吸着した欠陥構造、 $\text{H}_2\text{O}$  分子が更に追加された構造など様々なモデルを対象とする第一原理計算を実行し、 $\text{O}_2$  発生が起り易い条件を調査する。