

層状アンチモン化合物の構造シミュレーション

Structure simulation of layered antimonides

京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻 陰山研究室 新井一功

研究成果概要

本研究ではスーパーコンピュータシステムを用いて、新規合成に成功した層状アンチモン化合物における3d遷移金属とアンチモンの配列を、第一原理計算を用いてシミュレーションすること目的としている。

我々が合成した層状アンチモン化合物は3d遷移金属とアンチモンから成る正方格子を有しており、この正方格子内で3d金属とアンチモンが無秩序に配列していることが判明した。つまり、カチオンの3d金属とアニオンのアンチモンがディスオーダーしているのである。この現象の起源について我々は、カチオン/アニオン同士のクーロン反発による不安定性を補填する強固な結合が形成されているのではないかと仮説を立てた。これを検証するために、第一原理計算による相の安定性の比較と、COHPによる物質内の結合強度の評価を行った。

第一原理計算に用いるために  $Zr_2ZnSb_3$  と  $Hf_2ZnSb_3$  をそれぞれ秩序構造と無秩序構造のモデルを用意した。これらを Quantum Espresso を用いて第一原理計算を行い、全エネルギーを算出した。これら2つの化合物の秩序・無秩序モデル間に顕著なエネルギー差は見られなかった。これは、秩序相と無秩序相の間に安定性の大きな違いはなく、無秩序化しても大きな不安定化が起らないことを意味している。実際、同じく3d金属とアンチモンがディスオーダー化する  $Hf_2NiSb_6$  においても秩序モデルと無秩序モデルについて全エネルギーを計算すると、無秩序相の全エネルギーが秩序相の全エネルギーよりも高く、不安定化していることが判明した。

無秩序モデルの  $Zr_2ZnSb_3$  と  $Hf_2ZnSb_3$  の Zn と Sb の電荷を計算すると、それぞれ正電荷と負電荷を帯びていた。一方、 $Hf_2NiSb_6$  では Ni はほとんど0であり、原子として存在していることが判明した。 $Hf_2NiSb_6$  内の Ni は Hf に囲まれた配位環境であり、電気陰性度の低い Hf によって Ni が相対的にネガティブになっているのに対し、 $Zr_2ZnSb_3$  と  $Hf_2ZnSb_3$  内の Zn は最近接原子の Sb によって正電荷を帯びていると考えられる。この結果は世界で初めての観測したカチオン-アニオンディスオーダーを強く支持する計算結果である。

$Hf_2ZnSb_3$  と  $Zr_2ZnSb_3$  のフェルミ面を計算すると、 $\Gamma$ -Z と M-A 方向に広がる円筒状のフェルミ面を形成していた。 $Hf_2ZnSb_3$  は電荷密度波を形成することを実験的に明らかにしており、計算によって得られたフェルミ面は低次元電子構造特有の電荷密度波の発現を支持する結果である。