

平成30年6月6日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14128

研究課題名(和文) 遷移金属元素の個性の化学的直観と計算化学の融合～金属窒化物を舞台として

研究課題名(英文) Combination of Computational Chemistry and Chemical Insights into the Nature of Transition Metal Elements: Case Study on Metal Nitrides

研究代表者

犬丸 啓 (Kei, Inumaru)

広島大学・工学研究科・教授

研究者番号：80270891

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、遷移金属窒化物の物性を酸化物との差異の観点から調べ、遷移金属元素の個性がどのように現れるかを議論した。特に、3d遷移金属(Sc～Cu)のモノナイトライドの安定性に対する元素の個性の寄与という切り口で計算と実験の両面からアプローチを行った。第一原理計算結果を直観的に捉えるために、3d遷移金属のうち、Ni～Cuの窒化物については、反結合性軌道のエネルギーが窒化物の性質に与える影響が大きく、計算結果をその観点で解釈することが有用であった。本研究により、実験化学者が計算化学を援用して無機化合物の電子状態、物性と元素の個性の関係を直観的かつ本質的に理解する一例が提示されたと考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, we examined the properties of transition metal mononitrides (ScN - CuN) from the viewpoint of the difference from corresponding oxides, and discussed how the characteristics of transition metal elements appears especially in the stability of the mononitrides. The approaches were made from both calculations and experiments. The results of the first principles calculations for the nitrides of Ni to Cu revealed that the influence of the energy of the anti-bonding orbitals are very important to understand the trend of the stability. The main concept of the present research will contribute to the enhancement of the utilization of first principle calculation by experimental chemists to understand the properties of solids using their chemical insights.

研究分野：無機材料化学

キーワード：第一原理計算 窒化物 マテリアルズインフォマティクス 一窒化物 モノナイトライド 3d遷移金属

1. 研究開始当初の背景

近年の計算化学の進歩は目覚ましい。結晶性の固体化合物の電子状態を量子力学的原理に基づき計算する手法(第一原理計算)も、計算機そのものの性能向上ともあいまって、計算の専門家だけでなく実験化学者にとっても有用なツールとなってきている。しかるに、計算結果を化合物の性質に結び付けるには、計算結果を物理的、化学的に解釈する必要がある。計算結果を適切に解釈できるか、が実験化学者にとって計算を活用できるかどうかの鍵となる。特に固体の電子状態に関する計算結果を、実験化学者が持っている元素の個性に対する直観をふまえて解釈することができれば、計算は実験化学者にとってこの上なく有用なものとなる。

元素の個性に対する直観、計算によって得られた固体化合物の電子状態、固体の性質、この3つを実験化学者がリンクさせること、そのためには、まず、単純な結晶構造でありながら元素により大きく性質が変化する化合物群で検討することが有効であろう。本研究では、その観点から、周期表における第4周期の遷移金属(3d 遷移金属)の酸化物と窒化物に着眼した。表1に示す通り、モノナイトライドは、結晶構造は NaCl 型や ZnS 型と単純であるが、絶縁体、金属、超伝導、反強磁性など、多様な物性を示す。しかも、Sc~Coまではモノオキサイドとモノナイトライド双方の存在が知られているのに対し、後周期のNi, Cuではモノオキサイドは知られているがモノナイトライドは明確な結晶相としての報告がなく合成困難である(実際、我々の過去の薄膜実験でも NiN の薄膜合成の試みは成功していない:文献)。このことには、元素の個性に基づく深い理由があるはずである。実験化学者が、これらの化合物の第一原理計算を元素に関する化学的知識をもとに解釈することにより、化合物の電子状態を実験化学者が理解するためのより直観的かつ本質を捉えた方法論へ展開することができれば、大きな進歩といえる。

表1. 3d 遷移金属モノナイトライドの結晶構造、d 電子数と物性

3d-metal mononitrides MN

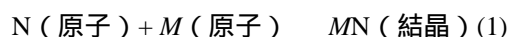
ScN	TiN	VN	CrN	MnN	FeN
NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	Tetragonal	NaCl
d ⁰	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵
I	M,S	M,S	AF	AF	AF
CoN	NiN	CuN	I: insulator M: metal S: superconductor AF: antiferromagnetic		
ZnS	—	—			
d ⁶	d ⁷	d ⁸			
M					

2. 研究の目的

本研究では、遷移金属窒化物の物性を第一原理計算および実験により調べ、遷移金属元素の個性がどのように現れるかを議論する。最終的には、化学者が持っている元素の個性に関する化学的直観を用いて、化合物の電子状態を実験化学者が理解するためのより直観的かつ本質を捉えた方法論への端緒をつかむことを目標とした。

3. 研究の方法

3d 遷移金属 (M = Sc ~ Cu) のモノナイトライドの安定性(凝集エネルギー、生成エネルギー)および状態密度の計算を行った。



反応式 (1) のエネルギー変化が窒化物の凝集エネルギーであり、反応式 (2) のそれが生成エネルギーである。酸化物についても同様の計算を行った。その結果をもとに、元素の違いによるその特徴的な振舞の根源の解釈、特に、計算結果を実験化学者が直観的に解釈する方法を模索した。実験としては、質量分析計および窒素ラジカル発生装置、蒸発源を電子ビームで金属を加熱蒸発させる E-gun を備えた超高真空装置(図1)を用いて、いくつかの遷移金属を用いて室温付近の低温で窒化した薄膜を合成した。次にそれを真空中加熱し、窒化物の分解により生成する窒素分子を質量分析計で計測することにより、窒化物の分解反応に対する安定性を評価し、計算結果との比較を行った。計算には、Materials Studio の DMol³ Solid および CASTEP プログラムを用いた。

4. 研究成果

前述のとおり、Sc~Coまではモノオキサイドとモノナイトライド双方の存在が知られているのに対し、後周期のNi, Cuではモノオキサイドは知られているがモノナイトライ

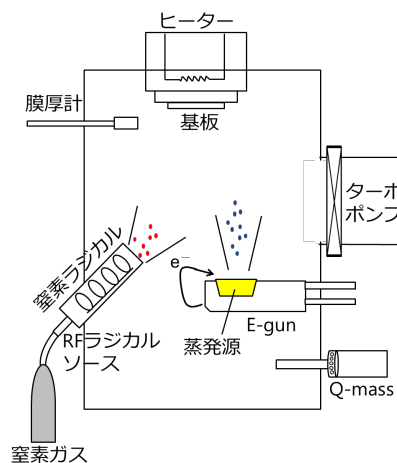


図1. 窒化物薄膜合成と安定性の評価に用いた超高真空装置.

ドは明確な結晶相としての報告がなく合成困難である。このことには、元素の個性に基づく深い理由があるはずである。第一原理計算を元素に関する化学的知識をもとに解釈することにより、その理由を明らかにすることを一つの目標とした。凝集エネルギーを計算したところ、Sc~Cuのすべての元素において、モノナイトライドとモノオキサイドともに凝集エネルギーが十分負の値であり、NiN, CuN に特段の特徴は見られない(図2)。一方、生成エネルギーは、CoとNiの間で、モノナイトライドでは符号が反転し NiN, CuNでは正となった(図3)。モノオキサイドはNiO, CuOを含めて生成エネルギーが負である。この計算結果は、3d 遷移金属のモノナイトライド、モノオキサイドのうち、NiN, CuNだけが合成できていないことによく対応している。すなわち、NiN, CuNは窒素分子を放出して金属に分解する反応に対して安定でないことになる。MBE装置を用いた実験でもこれに矛盾しない結果が得られた。

これらの実験および計算結果を踏まえ、より詳細な解釈を試みるとともに、計算結果、観測されている物性(安定性) 元素の個性との関連を検討した。軌道ごとの状態密度(P-DOS)等の計算結果の検討を進めた結果、NiN や CuN の不安定性の要因として金属窒素間の反結合性軌道のエネルギーが関与

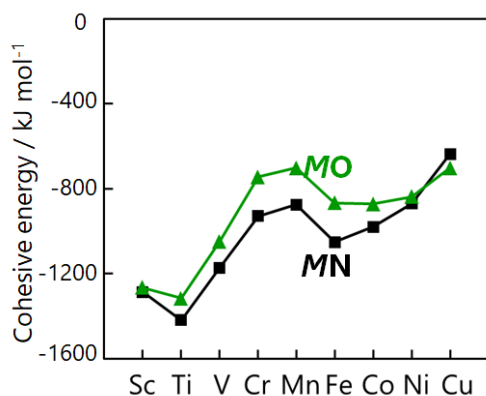


図2. モノナイトライドとモノオキサイドの凝集エネルギー計算結果

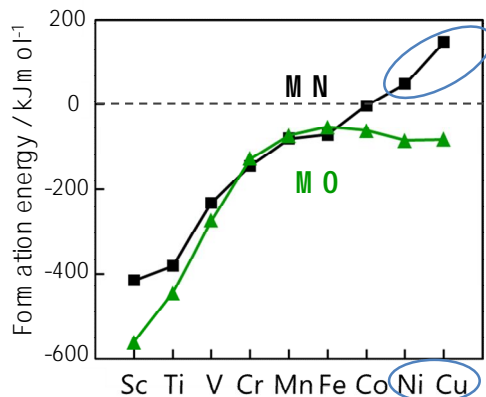


図3. モノナイトライドとモノオキサイドの生成エネルギー計算結果

していることが分かった。

すなわち、計算結果をもとに定量的な考察を進めた結果、遷移金属モノナイトライドは固体結晶であるが、安定性の差異を第一原理計算の結果を用いて直観的に捉えるためには、一つの方法として配位子場理論的な考察が有用であることがわかった。Ni~Cuの窒化物については、反結合性軌道のエネルギーが窒化物の性質に与える影響が予想以上に大きい。これにより、窒素分子の生成を伴う分解反応のエネルギー変化に大きな影響を与え、窒化物の分解反応が有利となる。一方で酸化物では分解反応は起こらない。

このことを整理すると、この差異は、(1) 窒素分子と酸素分子の安定性の差異、(2) 窒素と酸素の 2p 軌道のエネルギーの差異、(3) 前項(2)に起因する反結合性軌道のエネルギーの差異、(4) 原子番号が増えるに従い反結合性軌道を占有する電子数が増えること、が支配因子であり、それらが窒化物と酸化物の安定性の差異を決めている、ということが明快に理解された。さらに言えば、「元素の個性」という観点からは、上の(1)~(4)は、以下のように対応させて翻訳できる。

(0) 元素の個性として、まず、原子番号が決まると原子軌道のエネルギーが決まる、原子番号が決まると電子数が決まる。

(1) 酸素原子が窒素原子より電子数が1多いため、N₂およびO₂の分子軌道において、O₂では反結合性軌道 2pπ*に電子が入るため、N₂分子はO₂分子に比べてかなり安定である。したがって、窒化物の分解は酸化物の分解にくらべて一般に起こりやすい反応である。

(2) 窒素は酸素に比べて原子番号が1小さいので、原子軌道 2p のエネルギーが高い。

(3) そのため、金属原子とつくる反結合性軌道のエネルギーが、モノナイトライドの方がモノオキサイドより高い。

(4) 後周期の金属元素では原子番号が増えると、増えた d 電子は反結合性軌道に入る。このことにより、後周期の 3d 遷移金属では、原子番号が増えるに従い、酸化物に比べて窒化物の方がより大きく不安定化する。

以上、本研究では、酸化物との対比を含めた 3d 遷移金属のモノナイトライドの物性変化に対してその電子構造がどのように影響を与えるかを元素の個性の観点から直観的に理解することを試みた。結晶構造が単純であることもあり、このアプローチはかなり成功しているように見える。ただし、磁性のように種々の電子状態(物理的状態)の微妙なエネルギー差が影響する現象に化学者もつ直観を役立たせるには、当然のことながらアプローチとして別の工夫が必要であろう。

本研究により、実験化学者が計算化学を援用して、無機化合物の電子状態と、化学者が持つ元素の個性に対する直観、および物質の性質の関連を理解することができた一例が提示されたと考えている。

<引用文献>

Koyo Sakamoto, Kei Inumaru, Shoji Yamanaka, *Appl. Surface Sci.*, **199**, 303-306 (2002).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

Kei Inumaru, Roles of Interfaces in Nanostructured Composites: Nanocatalysts, Sponge Crystals and Thin Films, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 124, 1110-1115 (2016) (査読有).

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/124/10/124_16112/_pdf

[学会発表](計 3 件)

Kei Inumaru, N. Furuichi, Stability of Transition Metal Nitrides Analyzed by Thermal Decomposition and First Principle Calculations, The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017, Symp. A-6), 2017 (招待講演).

古市 音央太、宇野 智仁、犬丸 啓、遷移金属窒化物薄膜の熱分解挙動と第一原理計算による解析、日本セラミックス協会 2016 年年会.

犬丸 啓、界面に注目した無機ナノ複合構造・薄膜の機能設計、日本セラミックス協会 2016 年年会 (招待講演).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

犬丸 啓 (INUMARU, Kei)

広島大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：8 0 2 7 0 8 9 1