

令和5年 博士論文

遷移金属がドーピングされた金属化合物における
遷移金属イオンのd軌道が及ぼす
電子状態と熱力学特性

令和5年1月5日

香川大学大学院 工学研究科 材料創造工学専攻

指導教員：石井知彦 教授

20D552 西村学章

目次

第一章 序章	…… p 1
1.1 金属ドーブ効果と研究背景	
1.2 金属ドーブ材料の優位性	
1.2.1 金属酸化物	
1.2.2 金属超原子	
1.2.3 金属	
1.2.4 金属錯体	
1.3 本研究の目的	
1.3.1 金属酸化物への金属ドーブ効果について	
1.3.2 金属超原子への金属ドーブ効果について	
1.3.3 金属への金属ドーブ効果について	
1.3.4 金属錯体への金属ドーブ効果について	
1.4 本論文に関して	
第二章 エネルギー事情	…… p 6
2.1 エネルギー生産	
2.1.1 エネルギーの在り方	
2.1.2 エネルギー事情と課題	
2.1.3 環境問題と再生可能エネルギー	
2.1.4 太陽エネルギーとエネルギー生産	
2.2 水素サプライチェーン	
2.2.1 水素エネルギー生産	
2.2.1.1 現代の主流	
2.2.1.2 次世代の生産手法	
2.2.2 水素エネルギーの貯蔵・キャリア	
2.2.3 水素エネルギーの利用方法	
第三章 理論計算について	…… p 14
3.1 第一原理計算について	
3.2 波動関数<原子軌道>の取り扱い	
3.2.1 シュレディンガー方程式における極座標変換	
3.2.2 動径分布関数 ～ラゲールの陪関数ならびに多項式の導出～	
3.2.3 球面調和関数 ～ルジャンドルの陪関数ならびに多項式の導出～	

3.3 博士研究で使用した理論計算

3.3.1 DV- $X\alpha$ 分子軌道法

3.3.2 VASP

3.4 波動関数の取り扱い

3.4.1 Slater Type Orbital <DV- $X\alpha$ 分子軌道法>

3.4.2 PAW 法<VASP>

3.5 ポテンシャルの取り扱い

3.5.1 DV- $X\alpha$ 分子軌道法におけるポテンシャルの近似

3.5.2 VASP におけるポテンシャルの近似

3.6 各パラメーターの算出

3.6.1 DV- $X\alpha$ 分子軌道法 ～ マリケンの電子密度解析について ～

3.6.2 VASP ～ 熱力学パラメーターの導出 ～

第四章 金属ドープによる熱力学への影響について

・・・DV- $X\alpha$ 分子軌道法によるアプローチ …… p 32

4.1 酸化還元反応の評価を行うために <DV- $X\alpha$ 分子軌道法>

4.2 計算結果

4.2.1 金属ドープの影響に関して ～ BOP ～

4.2.2 遷移金属ドープの影響 ～ p-DOS ～

4.2.3 遷移金属ドープの影響 ～ 結合性軌道・反結合性軌道 ～

4.2.4 遷移金属ドープの影響 ～ 波動関数の可視化 ～

4.3 まとめ

第五章 金属ドープによる熱力学への影響について・

・・・VASP によるアプローチ …… p 47

5.1 金属ドープの評価を行うために <VASP>

5.2 計算結果 ～ エントロピー ～

5.2.1 配置エントロピー

5.2.2 金属ドープと振動エントロピー効果

5.2.3 二段階反応における振動エントロピー効果

5.2.4 DV- $X\alpha$ 分子軌道法の計算結果と VASP の計算結果の共通点

5.3 計算結果 ～ エンタルピー ～

5.3.1 金属ドープ位置の違いによるエンタルピー変化

5.3.2 酸素欠陥の位置の違いによるエンタルピー変化

5.4 まとめ

第六章 熱二段階反応を高効率化するドーピング金属の理論的な考察

…… p 72

6.1 適切なドーピング金属の推定に関して

6.2 二段階の熱反応前後の計算結果

6.2.1 二段階反応前後のエンタルピー変化 ～ 12.50 %金属ドーピングセリア ～

6.2.2 二段階反応前後のエンタルピー変化 ～ 25.00 %金属ドーピングセリア ～

6.2.3 エンタルピー値を利用した高効率反応となるドーピング金属の推定

6.3 まとめ

第七章 金属化合物中への遷移金属ドーピング効果

…… p 84

7.1 金属超原子材料

7.1.1 金属超原子に関して

7.1.2 金属超原子へのドーピング効果 ～ 遷移金属以外のドーピング ～

7.1.3 金属超原子へのドーピング効果 ～ 遷移金属ドーピング ～

7.1.4 まとめ

7.2 金属材料

7.2.1 金属に関して

7.2.2 金属へのドーピング効果 ～ BOP ～

7.2.3 金属へのドーピング効果 ～ 結合性軌道と反結合性軌道 ～

7.2.4 BCC パッキング金属と酸化セリウムにおける電子状態の比較

7.2.5 まとめ

7.3 金属錯体材料

7.3.1 金属錯体に関して

7.3.2 中性金属原子と配位子との関係性

7.3.3 遷移金属イオンと配位子が変化した際の影響

7.3.4 まとめ

第八章 総まとめ

…… p 107

参考文献

謝辞

第1章 序章

1.1 金属ドーピング効果と研究背景

金属は魅力的な物質であり、s 軌道や p 軌道を有するために、有機物のような高い化学修飾性を有する一方で、d 軌道や f 軌道も有するために、伝導性や磁性、光応答性などの機能発現性も併せ持つ。金属はもちろん単体でも十分に研究対象として魅力的ではあるが、単一の金属元素に、さらに別の金属元素や有機配位子などを組み合わせることで、1つの種類の金属元素だけでは発現しなかった新たな物性を発現できるようになる。ただし、複数の金属元素を闇雲に混ぜるだけではその物性を自在に制御させることは難しいために、あくまでも主となる金属元素の物性を、ほんの僅かの割合の別の金属元素などを加えることによって、穏やかに物性を変化させることが求められる。本研究ではこれを金属ドーピング効果と呼び、本博士論文のメインテーマとして位置づけている。著者は、修士研究では、水素生成材料として注目されている金属酸化物の一種である酸化セリウムを題材として、金属ドーピング効果に関する理論的な研究を進めた。その中で、電子状態計算を利用することで、ドーピング金属の d 軌道の空間的な広がりが周囲の酸素との電子共有や化学結合に影響を及ぼすことを確認し、ドーピング金属が異なることで生じる電子共有の差異を明らかにした。しかしながら、ミクロレベルにおけるイオン間の結合状態のみを観察した場合に、金属ドーピングの効果の限られた一部分（一側面）を明らかにしたにすぎないと感じていた。

そこで、大きく分類して下記の2つの課題に着手することによって、金属ドーピングの効果を別の視点から考察し、実際の実験事実を説明することも試みた。1点目は、金属酸化物のみならず、金属や金属超原子、金属錯体といった他の金属化合物における金属ドーピングの効果を考慮することが挙げられる。これは上記で述べたように、金属の d 軌道の形状が金属酸化物の特性を変化させる重要な要因であることを、修士研究の中で見出していたことに端を発する。また、ドーピング金属の d 軌道に着目し、金属化合物への金属ドーピングによる影響の原因を探すとともに、幾つかの金属ドーピングの特徴を明らかにすることが、金属酸化物の材料特性評価にも繋がるのではないかと考えるに至った。2点目は、イオン間の結合というミクロな視点の対極となるようなマクロな視点で、金属ドーピングの効果を考察することが挙げられる。この課題を解決するにあたって、熱力学の観点から金属ドーピング効果を理論的に導く研究を実施することとした。そして、ミクロな事象がマクロな事象と関連するという仮定のもと、金属ドーピング効果に関する考察を進めた。

以上を概要すると、理論計算によって金属化合物類を対象とし、金属ドーピングの効果を金属の d 軌道に着目することで明示することを、本博士論文における学術的な目的とした。そして、この議題に対することで、水素サプライチェーンで利用される材料合成において指針の一つとなるような基礎研究の遂行を実利的な目標とした。

最後に、太陽熱を利用した水素生産という技術の確立に関して、日本国内では新潟大学の児玉グループの研究を中心に進められており、本研究は新潟大学との共同研究として位置

付けられていることも申し添える。

1.2 金属ドーピング材料の優位性

近年では金属ドーピング操作に関して多種多様な報告がなされており、その全てを紹介することは叶わない。本研究の目的の1つは、水素生産材料に関連する研究であるため、水素のサプライチェーン（水素の生産・貯蔵・利用）と関わりのある金属化合物類を本節で紹介するとともに、幾つかの金属ドーピング材料を取り上げることによって金属ドーピング操作には実利があることを述べる。また、金属錯体における金属ドーピング効果の取り扱いに関して、厳密には金属錯体において金属ドーピングという概念は存在しない。しかし、金属錯体を構成する金属が異なることで物性が変化することから、金属錯体を構成する金属種が変わることを広い意味での金属ドーピングと捉えることとした。

1.2.1 金属酸化物

水素生産材料として研究が進められている金属酸化物に関して紹介する。金属酸化物を利用して水素を生産する技術としては以下の2つの手法があり、これらの技術については次章の2.2.1.2節にて詳述する。

High Temperature Electrolysis (HTE)

酸素イオン導電体として従来から安定化ジルコニアが利用されることが多い。その中でも、YSZ(yttria (Y_2O_3)-stabilised zirconia)や ScSZ(Scandia (Sc_2O_3)-stabilised zirconia)などはコストが低く実用的な材料として知られている【Pandiyani 2019】。また、高温環境下でのイオン伝導性に優れているという理由などで GDC(nickel-gadolinium (Gd)-doped ceria (CeO_2))や SDC(samarium (Sm)-doped ceria)といったセリア系固溶体【Laguna-Bercero 2012】、ペロブスカイト型構造の研究が進められている。ペロブスカイト型の酸化物として $SrZrO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$ に挙げられる物質は、プロトン導電体物質として利用されている【Leonard 2018】。また上記の物質において、組成の一部が別の金属イオンに置き換わることで、イオン伝導性が向上し、水素生産性能が高くなることが判明している。

Solar Thermochemical Chemical Hydrogen (STCH)

この分野で利用されている材料としては、セリア系酸化物、フェライト系酸化物、ペロブスカイト型酸化物と大きく3つ材料が挙げられる。初期の研究では、熱エネルギー利用した水素生産に際して、反応セラミックスとしてフェライト系酸化物の Fe_2O_3 等が利用されていた。しかしながら、酸化還元反応に際して酸化物の結晶系が崩れることに由来して反応効率が低下し、フェライト系酸化物単体では連続的な水素生産に適さない短所が存在していた。この課題を解決するべく、セリア系酸化物、ペロブスカイト系酸化物の研究が進められた【Kodama 2007, Mao 2020】。そして、セリア系の酸化物における添加元素と

して一部の遷移金属をドーブすることによって、反応温度の低下や水素生産量の増加などが報告されている【Gokon_1 2015, Gokon_2 2015】。また、近年では複数の金属種を混合させることで、スピネル系酸化物とフェライト系酸化物が均一に存在するような金属酸化物を合成し、熱反応時に相変化（結晶系の変化）させることで、熱反応の効率を向上させ、水素生産能力を高める研究も進められている【Emery 2016】。太陽熱を利用した水素生産という技術の確立に関して、日本国内では新潟大学の児玉グループの研究を中心に進められており、本研究は新潟大学との共同研究として位置付けられる。

1.2.2 金属超原子

金属クラスターの材料設計しだいで、超原子特性を設計できる可能性があることから、水素生産（PEC）を視野に入れた研究が報告されているが【Zhang 2021】、実用的な報告例は存在しない。他方、水素を超原子内に取り込んだ水素化超原子の報告がなされている【Takano 2018】。

1.2.3 金属

Mg₂Ni 合金の発見が契機となり、Li 系、Mg 系、Ti 系、V 系、La 系合金などが水素化物金属合金として研究されている【Abe 2019】。その他の金属合金材料としては、ハイエントロピー金属合金と呼ばれる 4 成分以上の金属種を組み合わせた合金も存在する。例を挙げると、TiZrNbHfTa 合金、TiZrHfScMo 合金、TiVCrMnFeNiZr 合金などが存在し、近年では、MgAlTiMnNb 系の合金設計が行われ、水素貯蔵能力の高い金属合金の報告例も存在する【Marques 2021】。

1.2.4 金属錯体

水素貯蔵や PEC に関する研究が進められている。水素貯蔵に際しては、アラネートと呼ばれるアルミニウム錯体系水素化物が注目されている。ただし、水素吸蔵能力に関しては、金属合金系の材料より低いため今後の技術進展が必要である。また、PEC 利用に関しては、光触媒として利用される金属錯体が存在し、Mn 系【Joya 2013】、Fe 系【Mehrabani 2020】や Co 系【Sasaki 2013】の金属錯体の報告例がある他、MOF(Metal-organic frameworks)や多孔性配位高分子と呼ばれる物質の利用に関する研究も進められている【Jaryal 2020, Guan 2022】。

1.3 本研究の目的

1.3.1 金属酸化物への金属ドーブ効果について

STCH の金属酸化物に焦点をあて、金属ドーブによって水素生産能力が高くなる現

象の解明や高効率な水素発生を可能とする材料設計を研究目的とした。また、課題解決のために電子状態計算（ミクロな視点）と熱化学反応の過程を明らかにする熱力学計算（マクロな視点）からなる2つの視点を合わせたサブスコピックな視野で研究を進行した。それらを通して金属酸化物中の金属イオンと酸素イオンとの相互作用に着目し、水素生産能力の高い金属酸化物の指標を作成するという課題の解決に努めた。

1.3.2 金属超原子への金属ドープ効果について

金属超原子は、幾つかの金属原子がクラスターを形成し、安定した状態の物質をさす。そのため、構成する金属の組み合わせや構成される原子数は多岐に及ぶ【Zhang 2021, Yin 2021】。そこで、超原子軌道が形成されるとともに、超原子特性を有する条件に関して、金属軌道の空間的な広がり超原子クラスターに影響を与えるのか否なのかにについて調べた。そのため、金属クラスターの大きさや構成金属種によって変化する超原子軌道の分析も行った。

1.3.3 金属への金属ドープ効果について

水素貯蔵材料の研究における重要な要素として、金属原子のパッキングがあげられる。例を挙げると、格子として体心立方構造より六方最密構造を有している場合に水素貯蔵量が多く、水素を取り出す圧力も比較的小さくなることが報告されている【Abe 2019】。また近年では、先に記述したように合金を使用する例が増加している。そこで、ドープ金属の d 軌道の広がり周囲の金属へ与える影響に着目し、ドープ金属とパッキングの安定性との関係性について考察した。

1.3.4 金属錯体への金属ドープ効果について

金属錯体は、中心金属と周囲の配位環境との相互作用に依存する所が大きい。そのため、配位環境が異なることで、物性が大きく異なる。例を挙げると、四配位金属錯体であれば、四面体型から平面四配位型への構造変化、五配位金属錯体であればペリー擬回転、六配位金属錯体であればヤーンテラー歪みなどが挙げられる。ただ、今回は金属ドープをキーワードとしているため、中心金属を入れ替えることを金属ドープ操作とみなし、配位物質を変えることで配位環境を変えることとした、また、考察対象の金属錯体に八面体六配位錯体を挙げ、金属の d 軌道が及ぼす影響を考察することとした。

1.4 本論文に関して

本博士論文の第一章では、金属のドープ効果に関して本研究の目的と課題に関して言及する。金属ドープ効果に関する考察や計算結果に関しては第四章以降で説明を行う。順に並

べると、第四章では金属酸化物の酸化セリウムにおける金属ドーブ効果を金属の d 軌道の電子状態から説明する。第五章では酸化セリウムにおける金属ドーブ効果を熱力学の観点から考察した内容を詳述する。第六章では、酸化セリウムにおいて、種々の金属ドーブ材料の中で高効率な水素発生を促すドーブ材料の推定に関して述べる。第七章では、金属酸化物以外の金属化合物類への金属ドーブ効果について記述する。

金属ドーブの効果に関する考察において、例として、金属酸化物（酸化セリウム）の二段階酸化還元反応の効率を高めるために、金属ドーブの効果が現れているといった内容を本論文の第四章以降で解明していく。ここで、酸化セリウムは具体的には太陽熱発電で用いられている物質である。太陽光発電と比べて太陽「熱」発電は、まだまだ我が国においては認識されていない技術である。そこで、酸化セリウムの二段階酸化還元反応において得られる酸素と水素の化学的な反応について詳細に説明する前に、そもそもの背景となる太陽熱発電とそこで得られる水素ガスについて、特に現時点におけるエネルギー事情と、水素エネルギーのサプライチェーンについて、第二章で説明する。また、第三章では、本研究で使用した理論計算の概要や計算の算出過程について記載している。

第二章 エネルギー事情

第一章で説明したとおり、本論文の第四章以降で解明していく金属ドーピング効果の背景となるエネルギー事情と、水素エネルギーのサプライチェーンについて本章で述べる。

2.1 エネルギー生産

2.1.1 エネルギーの在り方

私たちの生活を顧みた際に、個人的な衣食住から社会的な生産活動、歓楽などの場面でエネルギーはなくてはならない。また、電気エネルギーという画一化された形態で使うことが、私たちにとっては身近なエネルギーの一つである。そして、人類の持ち得る電気エネルギーの生産技術として、火力発電、水力発電、原子力発電、風力発電、等々の様々な手法が存在し、人々の需要に応じて日々利用されている。しかしながら、電気エネルギーの他、化石燃料に関連したエネルギーの供給不足に陥った場合、私たち自身が大きな損害を被ることは目に見えている。そのため、エネルギー生産がどの程度供給可能なのか、どのような手法で執り行うのか等々の問題を解決することは、今後の社会基盤の行く末を決定づける大きな要因である。

国際エネルギー機構 (IEA) が発表している内容によれば【IEA】、各年代の全世界における電気エネルギーの消費量は次のとおりである。1975年には465 Mtoe、1975年には586 Mtoe、1990年には834 Mtoe、2000年には1092 Mtoe、2010年には1538 Mtoe、2019年には1965 Mtoeの電気エネルギーを消費している。Mtoeは、Million ton oil of equivalent (= 約42 GJ) であることから、私たちは膨大なエネルギー消費に支えられており、ここ50年間を顧みると約4倍近くに電気エネルギーの消費量が膨れ上がっていることが分かる。また、化石燃料由来のエネルギー消費も電気エネルギーと同様、膨大な量が消費されている。今後もこのペースで人類のエネルギー消費量が増加していくと仮定すると、エネルギー供給の重要性が理解される。

2.1.2 エネルギー事情と課題

エネルギー生産上での重要な事柄は、エネルギー生産量が多い、環境への悪影響が小さい、運用コストが低いなど雑多である。その中でもエネルギーとしての特質、つまり私たちがエネルギーを使用する上で重要となる事項は、“エネルギーの供給速度”である。この事柄は、一定のエネルギーが供給されなければ機器が動作しない、工場等の施設を運転できないことを考慮すると重要性が顕れる。また、過去二百年間の間でエネルギーの消費量が指数関数的に増大する、いわゆるパラダイムシフトが見られる【Fouquet 2012】。これは、私たちが利用するエネルギー源が石炭に始まり、石油、天然ガス、原子力へと多岐に及んできたことに関連する。エネルギー利用には、“サプライチェーン”と呼ばれる“エネルギーを生産してから利用者が消費するまでの経路”が存在し、消費者のニーズに沿った形でエネルギーが適

切に供給される必要がある【Marchi 2017】。場所や時間の制限を受けずに、より多くのエネルギーを利用する場面が見いだされるとともに、物質から化学エネルギーを取り出すことのできる手法が研究され、エネルギー消費量の増大へとつながった。つまり、時代に応じた適切なエネルギー利用とサプライチェーンの確立により、より多くの人々がエネルギーを同時に多量に利用することが可能となった。

現状の世界各国のエネルギー情勢を含めても、石油、天然ガス、原子力への依存傾向が高い理由はエネルギーを利用したい状況で、エネルギーを利用できる強固なサプライチェーンが確立されているからに他ならない。再生可能エネルギーでは、得られるエネルギー量もさることながら、自然環境が原因で供給速度を安定させることが厳しい。そのため、多くの手法が従来の石油依存のエネルギー生産にとって代わりづらい状況が今まで継続してきた。近年では、必要とされるエネルギーが増大しているとはいえ、“どの程度エネルギー生産が可能なのか”という問題以外にも、サプライチェーンの構築に関する研究の必要性は高く、再生可能エネルギーのサプライチェーン構築に関する様々な研究が進められている【Centobelli 2018】。また昨今ではウクライナ・ロシアの戦争の情勢下であって、ロシアから世界各国への天然ガス等の石油燃料の供給制限が顕著となった【Bella 2022】。そして、ヨーロッパ諸国（特にドイツ、イタリア）などの国において、生活インフラの高騰の他、今後の代替燃料の供給維持などの大きな問題が発生している。これらの問題は国の経済成長を妨げる上、最低限度の人々の生活さえも保障しかねる事態になりえることから、エネルギー源を確保する重要性や石油燃料に依存することの問題が改めて浮き彫りとなっている。つまり、化石燃料を有する国と諸外国との政治軋轢のため、生活レベルを維持できず生活が立ち行かなくなる可能性も大いにある【Lugar 1999】。世界に目を向ければ、2426 Mtoe (1980年)、3104 Mtoe (2000年)、4022 Mtoe (2019年)分の石油を消費している他、815 Mtoe (1980年)、1119 Mtoe (2000年)、1634 Mtoe (2019年)分の天然ガスを消費している【IEA】。再生可能エネルギーが注目されている中であっても、依然として石油燃料系の消費量が増大していることは明らかである。これらの背景も相まって、既存の石油燃料に代わる化学エネルギーが今後より一層必要とされることは想像に難くない。そうした中で注目されているのが、水素エネルギーであり、ヨーロッパをはじめ諸外国で水素エネルギーを利用したインフラ整備が大きく進められている【Kakoulaki 2021, Paranos 2021】。

2.1.3 環境問題と再生可能エネルギー

水素エネルギーの利点としては、水素を燃焼させても有害物質の排出を抑制することができる点にある。石油燃料とは異なり、燃焼時に合成されるのは水である。加えて、水分解等の化学反応によって水素を得られるため、化石燃料に依存しないエネルギー生産・消費が可能となる。このようなメリットを顧みて、水素エネルギーを利用する可能性や効率性が考えられてきた【Marbán 2007】。また、近年の社会的な認識として、地球温暖化と二酸化炭

素の関連性を指摘し、水素エネルギーの優位性を説いている場面もあるが、私たちのエネルギー利用の幅を広げることに大きな利点があると思慮する。

一方、化石燃料に依存しないエネルギーとして、再生可能エネルギーの利用も推進されている【Owusu 2016, Stigka 2014】。先に説明したようなデメリットは存在するが、エネルギーとして利用する際にエネルギー源の制限がない上、資源費用コストが実質フリーであることは魅力的である。その例に太陽エネルギーが挙げられ、私たちの周囲でも太陽光パネルをここ10年の間に日本国内でも多く見かけるようになった。太陽光発電に挙げられるように、太陽エネルギーから電気エネルギーを生産することも実施されているが、太陽エネルギーから化学エネルギーの生産を行う手法も存在する。

2.1.4 太陽エネルギーとエネルギー生産

太陽光のエネルギーは、エネルギー密度にして、1平方メートル当たり1kW程度のエネルギー量であり、高密度なエネルギーとは言えない【Muller 2012】。ただ、太陽は 3.80×10^{11} PW/year ($P = 10^{15}$, peta)のエネルギーを放出しており、このうち約60%の 1.08×10^{12} PW/yearが地表に到達し【Thirugnanasambandam 2010】、さらにこの太陽エネルギーから取り出すことが可能だと示唆されているエネルギー量は1PWだと推計されている【Tian 2013】。世界の年間総一次エネルギー消費量0.014 PW/year (= 450 EJ)の7500倍以上であることを鑑みると、地球に降り注ぐ太陽エネルギーの数パーセントでも利用することが可能になれば、エネルギー問題の解決への大きな一歩となる。今後のエネルギー需要に関しても言及すると、2040年におけるエネルギー需要は0.0267 PW (= 約800 quadrillion British thermal units)となることが予想されていることから【Energy 2022】、太陽エネルギーの有用性が伺える。

太陽光の集光方法として、CSP (Concentrate Solar Power) が有名である。CSPには、主に4つのタイプが存在し、リニアフレネル型、パラボリックトラフ型、ディッシュ型(皿形)、タワー型とそれぞれ称されている【Zhang 2013】。リニアフレネル型、パラボリックトラフ型は、初期投資が比較的低いため、導入は容易であるものの、太陽熱として取り出すことのできる熱量はそれほど大きくはない。熱発電の発電効率において高温の熱源を利用することは重要な要因であることから、設備投資に難があるものの、1000°C近い熱量を得ることのできるディッシュ型、タワー型を利用した研究も進められている【Achhari 2020, Fernández 2019, Islam 2018】。

また、上述した太陽エネルギーの可能性を見出し、太陽エネルギーから化学エネルギーを生産する試みがなされている。つまり、再生可能エネルギーを化学エネルギーとして貯蔵する技術である。そうした中で、太陽エネルギーから水素エネルギーを生産する技術・研究が注目を集めている。太陽エネルギーを介した水素エネルギー生産の利点としては、水素は密度エネルギーが高く、貯蓄や運搬が可能であることが挙げられる。また、重量エネルギー密度、および体積エネルギー密度に着目した際に、水素貯蔵材料や液体水素は優れたエネル

ギー貯蔵システムであるため、太陽エネルギーから水素エネルギーに変換することの優位性は高い【Burton 2021】。また、我が国のようなエネルギー資源の乏しい国への供給が可能であることは大きな益であり、太陽から地球に降り注がれる持続的な太陽エネルギーを水素エネルギーという形態で蓄え各国に供給する手法は、エネルギー問題解決の糸口の一つとなりえる。

2.2 水素サプライチェーン

2.2.1 水素エネルギー生産

2.2.1.1 現代の主流

現代の水素生産を産業別に区分すると次のとおりである【Holladay 2009】。石油精製・化学業では、接触改質装置を利用し重質ナフサからガソリンの原料となる芳香族炭化水素を製造する際の副産物として水素が得られる。ただし、現状この手法で生成された水素は水素化脱硫に利用されることが専らとされる。また、製鉄産業においては石炭をコークス炉で乾留する過程において、ソーダ産業では塩電解装置を利用して、水酸化ナトリウムや塩素を生産する際に副産物としてそれぞれ水素が得られる。水酸化ナトリウム由来の水素生成に際しては、ルブラン法による生産（炭酸ナトリウムの副生成）の他、イオン交換膜法食塩電解、水銀法食塩電解、隔膜法食塩電解など多岐にわたる。電解法の中では主にイオン交換膜法食塩電解が採用されており、この手法で得られた水素の純度は高く、実用性の側面からみると有用な手法である。ただこの手法では多くの電力を消費することから、電力供給の問題を抱えている。

また、水素生産の種類に関して言及すると、その手法の違いによって色の名前を冠した水素名が割り当てられている。先に述べた水電解法を再生可能エネルギーによる電力で生産された水素をグリーン水素、化石燃料から蒸気メタン改質（Steam Methane Reform）や自動熱分解（Autothermal Reforming）によって二酸化炭素の回収とともに生産された水素はブルー水素と呼ばれている。また、その他にはグレー水素、ターコイズ水素、イエロー水素などが挙げられる【Noussan 2020】。

現在では、多量に水素を生産する手法は上記に挙げた電解法や石油由来の生産手法が多くを占めている。そうした中で、様々な水素生産の研究・実施が行われている手法の一つに、再生可能エネルギーである太陽エネルギーを利用した水素生産の手法が存在する。

2.2.1.2 次世代の生産手法

以下、太陽エネルギーを利用することで水素生産を行う手法を大きく 4 点に分類し、紹介する。

(i) Photo-Electrochemical Cell (PEC)

太陽光の光エネルギーのみで水素を生産する手法である。光電極系の物質を利用した水分解法に関して「本多—藤島効果」が Nature 誌で報告され、この分野の研究を大きく進展させた研究として知られている【Fujishima 1972】。光触媒の研究において活用される光触媒反応は、半導体材料が太陽光子の波長を吸収することで引き起こされる酸化還元反応である。伝導帯が水の還元電位よりも下にあり、価電子帯の上端が水の酸化電位よりも高い場合に水の分解が進行する【Chen 2017】。そのため、電極材料として種々の半導体の利用が模索されており、半導体材料における金属組成の組み合わせ、結晶性による光触媒活性向上のための試みがなされている。また近年では、光触媒材料として金属錯体を使用する研究も報告されている【Horiuchi 2012, Ding 2018】。

この手法では太陽光のみで水素を生産可能であることから、CO₂ フリー水素を合成する手段となることがメリットとして挙げられる。また、デメリットとして、光触媒を利用した水素利用にはある特定のエネルギー光子を吸収する点が挙げられる。つまり、太陽光エネルギーの変換効率に制限が設けられていることになる。また、水素生成に必要な電子と水素イオンとの反応性が水素生産効率に大きく作用し、水素生産の効率を低下させる要素は技術的に制御することが難しい。

(ii) Low-temperature Electrolysis (LTE)

この手法は電気エネルギーを主体としながら、熱エネルギーを併用し、水素エネルギーを生産することを目的とした実用段階の技術である。手法としては、アルカリ電解法、PEM 水電解法が相当する【Kumar 2019】。また、PEM 水電解法は電解質の違いにより、アニオン交換膜とプロトン伝導膜に区分される。これらの水分解法では、強塩基性の水溶液中で高分子膜質や液体電解質の個体電解質を利用して水素生産を行う。また、室温 ~100 °C という、比較的低温環境下で反応が進行する。水素製造原単位は約 4 ~ 5 kWh/Nm³ である【Mitsushita 2017, Zeng 2010, Wnag 2014】。

アルカリ水分解法は、構造（反応機構）が単純で材料費も抑えられるため、コストが低く、一般的に普及している技術である。しかしながら、PEM 水分解と比較すると、水素生産の効率が低いという欠点が存在する。一方、PEM 水分解は、電流密度が比較的高いため小型化しやすいが、触媒として貴金属を使用するため設備コストが高くなるといったデメリットが存在する【Chi 2018】。

(iii) High temperature Electrolysis (HTE)

この手法は熱エネルギーを主体としながら、電気エネルギーを併用し、水素エネルギーを生産することを目的とした技術である。SOEC 電解と呼ばれるこの手法の要は、500 °C ~ 1000 °C 近い温度環境におけるプロトン伝導ないし酸素イオン伝導を利用して水素生産を行う点にある【Leung 2008, Wang 2020】。また、熱力学的なエネルギー計算式の観点からみると、 $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$ ($\Delta H / 286 \text{ kJ/mol}$: 電

気分解に必要な総エネルギー量、 ΔG ：電気分解時に必要な電気エネルギー量、 $T\Delta S$ ：エントロピー依存のエネルギー量)のエネルギーが必要とされる。このとき、高温化で水素生産を行うため、エントロピー項のエネルギー量が増加し、相対的に必要な電気エネルギー (ΔG) が減少する。そのため、水素生産を実施する際に、必要な電気エネルギー量を抑えながらも、効率良く水素生産することが可能である。水素製造原単位は約 3 kWh/Nm³ と報告されている【Kobayashi 2018】。

メリットとしては、電解電力を比較的少なく運用できる上、電解システム内で使用される熱を回収することで高効率な水素生産を実施できる点が挙げられる。そうした中で、高温環境下かつ、高濃度の酸素雰囲気下で水素生産を行うため、より耐久性に優れた材料の開発が課題となっている。

(iv) Solar Thermochemical Chemical Hydrogen (STCH)

この手法は、太陽エネルギーを熱エネルギーに変換し、熱エネルギーを介して水素を生産する技術である。水素生成に際しては、金属酸化物の還元反応（酸素脱離反応）と酸化反応（水分解反応）から構成される二段階酸化還元反応が利用される【Muhich 2016】。熱化学反応中の機構としては、約 1200 ~ 1500 °C の高温下での熱分解反応（Thermal Reduction Reaction : TR 反応）によって、酸素が欠陥することで酸化物が還元される First Step と、約 800 ~ 1000 °C の雰囲気下において水蒸気を還元された酸化物と反応させ、水素生産する水分解反応（Water Decomposition Reaction : WD 反応）の Second Step から構成される。水素は水分解反応時に得られるが、この 2 つの Step からなる二段階熱反応は連続的に生じるため、与える温度環境と雰囲気を変えることによって、水素生産を効率的に生産する手法である。

豊富な太陽熱（太陽照射）を得られる環境であれば、水素の製造に困窮しない。そのため、太陽光の照射量が多い地域（サンベルト地帯と呼ばれている）では【Kannan 2016】、より多くの水素製造が見込まれている。一方で、熱エネルギーに大きく依存した水素生産の手法であるため、反応装置の温度が太陽照射量に左右される。そのため、日本等の太陽照射量が少ない地域での大規模で実用的な運用は厳しい。また、施設の規模が大きいため、施設建設にコストを要することが難点として挙げられる。

2.2.2 水素エネルギーの貯蔵・キャリア【Abdin, 2021】

・液体水素

この手法は直接法に分類される保存方法で、比較的利用しやすい貯蔵法である。そのため、一般的な水素燃料駆動体に搭載されることが多い。ただし、この手法で貯蔵された水素を利用しようとした際には、高压容器を必要とする上、液化する際に多くのエネルギーを要する点が課題である【Valentin 2016】。

・金属吸蔵合金

熱反応によって金属水素化物を形成する金属が用いられることが多い。また、水素吸脱着は、圧力と温度操作によって行われる【Li 2022】。ただし、貯蔵材料が金属であることから他の貯蔵法と比較した際に、体積当たりの重量が重くなるといった欠点がある。

・無機ハライド

実用化されている無機ハライドの中でアンモニアが有名である。アンモニアが利用される要因としては、17.6 mass% もの水素を分子中に含有できる他【Pachfule 2016】、液体アンモニアの体積水素密度が液化水素より高い、貯蔵・運搬に際して既存の商業的なサプライチェーンのインフラを利用することが可能といった点が長所である。その他の無機ハライドとしては、無機錯体系水素化物が挙げられる【Yang 2016】。水素吸蔵/放出の反応が可逆的に可能であるが、水素放出反応時に高温環境下である必要があることが技術的な課題となっている。水素吸蔵能力に関して言及すると、体積水素密度や質量水素密度は、高圧水素系の貯蔵に後れを取らないことから注目されている【Sartbaeva 2009】。

・有機ハライド

水素含有量が比較的大きく、大量に安価に製造できる利点を持つ。また、液体水素と比較して、常温で安定した保存が可能でありながら、脱水素化反応後の物質を再利用することが可能である。実用的に大きく利用されている材料として、メチルシクロヘキサンが挙げられる【Makepeace 2019】。その他の材料として、ナフタレン系、ギ酸メチル系、メタノール系が挙げられる【Shen 2018】。デメリットとしては、水素取り出しに必要なエネルギーが多い点と水素生成時に有機化合物との分離作業を行わなければならないことが挙げられる。

2.2.3 水素エネルギーの利用方法

近年では、水素を燃料として使用する試みがなされており、燃料電池などの商業的な利用もさることながら、工業的な利用も行われている。日本における水素利用に関する政府の姿勢は、2014年6月にまとめられた「水素・燃料電池戦略ロードマップ（ロードマップ）」に即した内容に従っており、現在に至るまで改訂がなされつつ、水素社会実現に向けた取り組みが行われている。この案に沿って、家庭用燃料電池（エネファーム）、燃料電池自動車（FCV：Fuel Cell Vehicle）、水素ステーションに関する事業が展開されている。

2017年12月には、第2回「再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議」によって、政府から後押しされる形で“水素基本戦略”が本格的に始動しており、水素エネルギーを核としたカーボンフリー社会実現に向けた舵が大きくきられている。その後の第5次エネルギー基本計画によって、水素の調達コスト及び、供給コストの削減を掲げるなど、水素を大量消費する水素発電の導入に向けた技術開発を進めることを定めている。一例として日本国

内では、2018年4月20日、NEDO（国立研究法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構）が、神戸市・神戸市ポートアイランドにおける水素燃料100%を用いた電力・熱の供給実験を世界で初めて実施し、成功している【Ashikaga 2021】。これは、今後の水素エネルギー利用に先駆けて行われた実験であり、これからの社会において、水素エネルギーの運用が可能であることを証明したモデルとして注目されている。また、福島では10 MW級の水素製造装置と20 MWの太陽光発電を備えたPower-to-Gasプロジェクトが推進されている【Trencher 2019】。このプロジェクトでは、アルカリ水電解方式を採用した水素製造によって1時間あたり最大2000 Nm³の水素生産を行う。また、海外ではFCVや水素ステーション普及の取り組みの他、従来の火力発電を水素燃焼型の発電に切り替える取り組みも実施されている。

第三章 理論計算について

3.1 第一原理計算について

私たちの周りの化学事象は、おおよそにして電子の振る舞い、つまり物質中の電子状態に起因することが多い。例を挙げるなら、電気伝導度、光の吸収や発光など、数え切れない。逆に、電子状態を把握することで物質の性質を説明することが可能となり、実験結果を理論的な視点で説明することも可能となる。そのため、理論計算を用いた電子状態の解析における重要性は極めて高い。

電子が「粒子と波の両方の性質を持つ」ことは、よく知られた事実である。そのため、電子状態について考察する際に、電子の波としての振る舞いに着目する必要がある。一般的に、量子力学で知られるシュレディンガー方程式（波動方程式）を利用して、電子状態（波の広がり、振幅、波形）を捉えることが可能となる。この方程式に従って得られる解は、水素原子モデルでのみ厳密解となり、波動方程式で定義される電子ポテンシャルは、電子が複数個の場合には近似することで解を得られる。しかしながら、ポテンシャルの近似手法や原子軌道の捉え方によって結果が変化し、電子状態のあり方が大きく変わることも事実である。

本研究で用いた計算手法は、DV-X α 分子軌道法 (Discrete Variational-X α molecular orbital method) と VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) である。DV-X α 分子軌道法は非経験手法に属するものであり、クラスターと呼ばれる大きな結晶構造を想定したモデルについても精度よく、比較的短い時間で計算することが可能であるため、本研究で採用した。また VASP も非経験手法に相当するもので、物質固有の内部エネルギーやエンタルピー、エントロピーを算出することが可能であり、実際の実験事実を熱力学的な観点で比較する上で必要になると判断した。

本章では、波動関数（原子軌道）の取り扱いを紹介した後に、各第一原理計算における特徴を説明し、DV-X α 分子軌道法のマリケンの電子密度解析 (Mulliken population analysis) や VASP 計算における内部エネルギーやエントロピーの算出過程といった各計算手法に関する説明を行う。

3.2 波動関数の取り扱い

3.2.1 シュレディンガー方程式における極座標変換

シュレディンガーは、1926年にドブローイの着想を発展させ、波動力学に関する一連の論文を発表している【Schrödinger 1926】。論文の内容は、波動関数の説明の第一歩として、水素原子モデルを取り上げ、ハミルトニアによる変分原理により、微分方程式の形式で出力する固有値問題としての波動方程式（シュレディンガー方程式）を導き出した。その方程式の解について数学的に検討した結果、原子の価数が一価であり、導関数が連続であるならば、特定のエネルギー固有値に対して、量子化された解が存在し、解析的に解くことが可能

であることが証明されている。この結果から、波動方程式は、空間的な電子の存在確率も導出可能で、固有値が各軌道におけるエネルギー値となることも同時に証明している。そしてこの理論は、ボーアの原子理論におけるエネルギー値、バルマー系列、連続スペクトルを正確に記述できることから、量子化学の有用性が認識される理論となった。また、Johannes Stark によるシュタルク効果、二原子分子の回転問題、摂動論を展開することによって、さらに多くの複雑な物理現象に議論を展開することも可能である。

波動関数や電子分布を求める際には式 (3-1) を利用して、シュレディンガー方程式を直交座標 (x, y, z) から極座標 (r, θ, ϕ) に変換することで、上手く解を表すことができる。具体的には、極座標変換したシュレディンガー方程式を、角度に関する方程式と動径に関する2つの方程式に分解し、別々の解を導出する。前者の角方程式はルジャンドル陪関数、後者の動径関数はラゲール陪関数と称される特殊関数を用いて導き出されることが知られているため、波動関数はこれら2つの関数の積によって表現される。そして、シュレディンガー方程式を変形することで、ラゲール微分陪関数の解は、エネルギー項 E を含む実数動径軌道関数 $R_{n\ell}$ として扱われるとともに、ルジャンドル微分陪関数の解 $Y_{\ell m}$ は実数型球面調和関数として知られている。上記で述べたように、シュレディンガー方程式を極座標変換すると、ラプラシアンは式 (3-2) のように変形できる。

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad \dots\dots (3-1)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \nabla \psi &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] \end{aligned} \quad \dots\dots (3-2)$$

極座標変換したシュレディンガー方程式 (3-3) は、式 (3-4) の動径関数 $R(r)$ と角関数 $Y(\theta, \phi)$ によって波動関数が構成されることを用いて式 (3-5) のように展開できる。

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{1}{r} \right\} \psi = E\psi \quad \dots\dots (3-3)$$

$$\psi(x, y, z) = \psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi) \quad \dots\dots (3-4)$$

$$\begin{aligned}
&\Leftrightarrow -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) Y(\theta, \Phi) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) R(r) Y(\theta, \Phi) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} R(r) Y(\theta, \Phi) \right] - r R(r) Y(\theta, \Phi) \psi = r^2 E R(r) Y(\theta, \Phi) \\
&\Leftrightarrow -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + \frac{1}{Y(\theta, \Phi)} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y(\theta, \Phi) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{Y(\theta, \Phi)} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Y(\theta, \Phi) \right] - r = r^2 E \\
&\Leftrightarrow -\frac{1}{2} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) - r - r^2 E \\
&\quad = \frac{1}{2} \frac{1}{Y(\theta, \Phi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} Y(\theta, \Phi) \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Y(\theta, \Phi) \right] \\
&\hspace{15em} \dots\dots (3-5)
\end{aligned}$$

以上の式展開から、左辺は動径軌道関数 $R(r)$ に、右辺は角関数 $Y(\theta, \Phi)$ によって表されるようになり、左辺と右辺が一定の値として $-2\ell(\ell+1)$ を取ることを想定すると、動径方程式は式 (3-6) の様になり、

$$\left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{1}{r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right\} R(r) = ER(r) \dots\dots (3-6)$$

また角方程式は式 (3-7) にそれぞれまとめられる。

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \ell(\ell+1) \right\} Y(\theta, \phi) = 0 \dots\dots (3-7)$$

3.2.2 動径分布関数 ～ラゲールの陪関数ならびに多項式の導出～

式 (3-6) の動径方程式の解を求めるにあたって $\rho = 2\sqrt{-2E}r$ となるよう式変換し、式 (3-8) の関数 $F(\rho)$ を導入すると、動径方程式の式 (3-6) は式 (3-9) へと式を書き直すことができる。

$$R(r) = e^{-\rho/2} F(\rho) \dots\dots (3-8)$$

$$\frac{d\rho}{dr} = 2\sqrt{-2E}, \quad \frac{dR}{dr} = \frac{dR}{d\rho} \frac{d\rho}{dr} 2\sqrt{-2E} e^{-\rho/2} \left(F' - \frac{1}{2} F \right)$$

$$\left(\frac{dR}{dr}\right)^2 = (2\sqrt{-2E})^2 e^{-\rho/2} \left(F'' - F' - \frac{1}{4}F\right)$$

$$F'' - \left(\frac{2}{\rho} - 1\right)F' - \left[\frac{n}{\rho} - \frac{1}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right]F = 0$$

..... (3-9)

このとき、式 (3-9) において式 (3-10) を導入し、 $n = 1/\sqrt{-2E}$ とすると式 (3-11) は式 (3-11) に整理される。

$$F = \rho^\ell L(\rho)$$

..... (3-10)

$$F' = \ell\rho^{\ell-1}L(\rho) + \rho^\ell L'(\rho)$$

$$F'' = \ell(\ell-1)\rho^{\ell-2}L(\rho) + 2\ell\rho^{\ell-1}L'(\rho) + \rho^\ell L''(\rho)$$

$$L''(\rho) + \left[\frac{2(\ell+1)}{\rho} - 1\right]L'(\rho) + \left[\frac{n-\ell-1}{\rho}\right]L(\rho) = 0$$

$$\Rightarrow \rho L''(\rho) + (2\ell+2-\rho)L'(\rho) + (n-\ell-1)L(\rho) = 0$$

..... (3-11)

この微分方程式の解は、ラゲールの陪多項式 (Associated Laguerre Polynomial) と呼ばれる関数であり、 $\ell=0$ となる場合でラゲールの多項式と呼ばれる関数に相当する。ラゲールの多項式は、一般的に式 (3-12) として定義されている。そのため、ラゲールの多項式を t 階微分したラゲールの陪多項式式 (3-13) は式 (3-14) となる。

$$L_s(\rho) = e^0 \frac{d^s}{d\rho^s} (\rho^s e^{-\rho}) = \sum_{t=0}^{\infty} (-1)^t \binom{s}{t} \frac{\rho^t}{t!}$$

..... (3-12)

$$L_s^{(t)}(\rho) = \frac{d^t}{d\rho^t} L_s(\rho)$$

..... (3-13)

$$\langle L_s^{(t)}(\rho) \rangle = \sum_{k=0}^{s-t} (-1)^{k+1} \frac{(s!)^2}{(s-t-k)!(t+k)!k!}$$

..... (3-14)

式 (3-8) と式 (3-10) から動径方程式の解は式 (3-15) と表現でき、動径波動関数は $s = n + \ell$ 、 $t = 2\ell + 1$ に相当するため、式 (3-16) のように動径方程式の解を導出することが可能

となる。

$$R(r) = e^{-\rho/2} \rho^\ell L_n^{(\ell)}(\rho) \quad \dots (3-15)$$

$$R_{n\ell} = \left\{ \left(\frac{2}{n} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\rho/2} \rho^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \quad \dots (3-16)$$

3.2.3 球面調和関数 ～ルジャンドルの陪関数ならびに多項式の導出～

式 (3-7) における角方程式は、式 (3-17) を用いて、2つの角(θ, ϕ)を独立で考慮した際に式 (3-18) に整理される。このとき、左辺と右辺が一定の値として $-\nu$ を取ることを想定すると、式 (3-18) は式 (3-19) と式 (3-20) の2つの方程式に分離できる。

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad \dots (3-17)$$

$$-\frac{1}{\Theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta \right) - \ell(\ell+1) \sin^2 \theta = \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi \quad \dots (3-18)$$

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} + \nu \Phi(\phi) = 0 \quad \dots (3-19)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right] - \frac{\nu}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) + \ell(\ell+1) \Theta(\theta) = 0 \quad \dots (3-20)$$

式 (3-19) は2階の微分方程式であるため、定数A, Bを用いて式 (3-21) と解が求まる。

$$\Phi(\phi) = Ae^{i\sqrt{\nu}\phi} + Be^{-i\sqrt{\nu}\phi} \quad \dots (3-21)$$

また、 $m (= \pm\sqrt{\nu})$ を整数とし、式 (3-21) を規格化すると式 (3-22) が導かれる。このときの式中の m は、一般的に磁気量子数として取り扱われる。

$$\Rightarrow \frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{d\Theta(\theta)}{dz} \right] - \frac{m^2}{1-z^2} \Theta(\theta) + \ell(\ell+1) \Theta(\theta) = 0$$

$$\Phi = \Phi_m(\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\phi} \quad \dots (3-22)$$

次に式 (3-20) の解を求める。 $z = \cos \theta$ と置き式 (3-20) を式 (3-24) へと変形する。

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{d}{dz} \frac{dz}{d\theta} = -\sin\theta \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{d\Theta(\theta)}{dz} \right] - \frac{m^2}{1-z^2} \Theta(\theta) + \ell(\ell+1) \Theta(\theta) = 0 \quad \dots (3-23)$$

$$\Rightarrow (1-z^2) \frac{d^2}{dz^2} \Theta(\theta) - 2z \frac{d}{dz} \Theta(\theta) + \left(\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right) \Theta(\theta) = 0 \quad \dots (3-24)$$

式 (3-23) はルジャンドル (Legendre) 陪微分方程式、式 (3-24) の微分方程式が $m=0$ となる式 (3-25) は、ルジャンドル微分方程式とそれぞれ呼ばれる。そして、式 (3-25) の解は式 (3-27) や式 (3-28) などのルジャンドル多項式となる。記述に際しては、ルジャンドルの式 (3-23, 24) と角方程式を区別するため式 (3-25) を充てている。

$$\Theta(\theta) = P_\ell(z) \quad \dots (3-25)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP_\ell(z)}{dz} \right] + \ell(\ell+1) P_\ell(z) = 0 \quad \dots (3-26)$$

$$P_\ell(z) = \frac{1}{2^\ell!} \frac{d^\ell (z^2-1)^\ell}{dz^\ell} \quad (\ell = 1, 2, 3, \dots) \quad \dots (3-27)$$

$$P_0(z) = 1 \quad \dots (3-28)$$

そして、ルジャンドルの陪関数を規格化することによって、式 (3-25) は式 (3-26) として表現される。

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{1(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \quad \dots (3-29)$$

以上のことから、球面調和関数 $Y(\theta, \phi)$: 式 (3-17) は、式 (3-22) と式 (3-29) から式 (3-30) に書き表せる。

$$Y(\theta, \phi) = Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \left(-\frac{m}{|m|} \right)^m \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) e^{-im\phi} \quad \dots (3-30)$$

式 (3-30) は複素数関数を含むため、原子軌道の形状を捉えやすくするために、実数型の関数で表現した関数を実数型球面調和関数 $y_{\ell m}(\theta, \phi)$ とすると、式 (3-31) や式 (3-32) として表現できる。また、式 (3-31) を詳細にすると式 (3-33) となる。

$$y_{\ell m}(\theta, \phi) = (i)^{\frac{|m|-m}{2m}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_{\ell|m|} + (-1)^{|m+1/2|-m} Y_{\ell-|m|} \right] \quad (m \neq 0) \quad \dots\dots (3-31)$$

$$y_{\ell 0}(\theta, \phi) = Y_{\ell 0}(\theta, \phi) \quad \dots\dots (3-32)$$

$$y_{\ell m}(\theta, \phi) = (i)^{\ell m} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) \times \begin{cases} \cos m\phi & (m > 0) \\ \sin m\phi & (m < 0) \end{cases} \quad \dots\dots (3-33)$$

ここで、 $\ell < n$ (動径関数参照)、 $m = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell-1, \ell$ で、実数型球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ は、計 $2\ell+1$ 個の解をもつことが導かれる。

また、 n : 主量子数、 ℓ : 方位量子数 (副主量子数)、 m : 磁気量子数と呼ばれ、特に方位量子数 $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ に対応した軌道として、 s 軌道、 p 軌道、 d 軌道、 f 軌道... がそれぞれ定義されている。軌道名と関数形については、表 3-1 に詳細を記した。電子スピンについては、上述の式からは導出できないものの、実験事実から角運動量が、 $+1/2, -1/2$ にそれぞれ量子化された値をとり、一つの軌道に2つのスピンの異なる電子が占有されることが知られている。

Table 3-1. 実数型球面調和関数について ($n = 1, 2, 3, 4$)。

原子軌道	$Y_{\ell m}$	関数形	$Y_{\ell m}$ の結合	名称
s	Y_{00}	$\sqrt{1/4\pi}$	Y_{00}	s
p	Y_{11}	$-\sqrt{3/4\pi} x/r$	$\sqrt{2} (Y_{11} - Y_{1-1})$	p_x
	Y_{10}	$\sqrt{3/4\pi} z/r$	Y_{10}	p_z
	Y_{1-1}	$-\sqrt{3/4\pi} y/r$	$-\sqrt{2} i(Y_{11} + Y_{1-1})$	p_y
d	Y_{22}	$\sqrt{15/16\pi} (x^2 - y^2)/r^2$	$\sqrt{2} (Y_{22} + Y_{2-2})$	d_{x²-y²}
	Y_{21}	$-\sqrt{15/4\pi} xz/r^2$	$\sqrt{2} (Y_{21} - Y_{2-1})$	d_{zx}
	Y_{20}	$\sqrt{15/16\pi} (3z^2 - r^2)/r^2$	Y_{20}	d_{3z²-r²}
	Y_{2-1}	$-\sqrt{15/4\pi} zy/r^2$	$-\sqrt{2} i(Y_{21} + Y_{2-1})$	d_{zy}
	Y_{2-2}	$\sqrt{15/16\pi} xy/r^2$	$-\sqrt{2} i(Y_{22} - Y_{2-2})$	d_{xy}
f	Y_{33}	$-\sqrt{35/32} x(x^2 - 3y^2)/r^3$	$\sqrt{2} (Y_{33} - Y_{3-3})$	f_{x(x²-3y²)}
	Y_{32}	$\sqrt{105/16} z(x^2 - y^2)/r^3$	$\sqrt{2} (Y_{32} + Y_{3-2})$	f_{z(x²-y²)}
	Y_{31}	$-\sqrt{21/32} x(5z^2 - r^2)/r^3$	$\sqrt{2} (Y_{31} - Y_{3-1})$	f_{x(5z²-r²)}
	Y_{30}	$\sqrt{7/16} z(5z^2 - 3r^2)/r^3$	Y_{30}	f_{z(5z²-3r²)}
	Y_{3-1}	$-\sqrt{21/32} y(5z^2 - r^2)/r^3$	$-\sqrt{2} i(Y_{31} + Y_{3-1})$	f_{y(5z²-r²)}
	Y_{3-2}	$\sqrt{105/16} xyz/r^3$	$-\sqrt{2} i(Y_{32} - Y_{3-2})$	d_{xyz}
	Y_{3-3}	$-\sqrt{35/32} y(3x^2 - y^2)/r^3$	$-\sqrt{2} i(Y_{33} + Y_{3-3})$	f_{y(3x²-y²)}

3.3 博士研究で使用した理論計算

3.3.1 DV-X α 分子軌道法

DV-X α 分子軌道法は、1951年にJ. C. Slaterにより提唱されたハートリー・フォック・スレーター法の1つであり【Slater 1951】、D. E. EllisやH. Adachiらにより開発された計算手法である【Adachi 1978, Satoko 1978, Adachi 1979, Adachi 1980, Adachi 2005】。一般的な第一原理計算法であるハートリー・フォック法では、シュレディンガー方程式を解く際に必要となる積分計算のうち、非常に長い計算時間が必要となる項として交換積分項が定義されており、積分時間に多くの時間を要する。しかしながら、DV-X α 分子軌道法では、この交換積分項としてスレーターにより提唱された式を用いて計算が実行されている。この時に使用される“ α ”はスレーターによって導入されたパラメーターであり、計算対象となる原子に対応した値が割り当てられている。そして、変分原理による計算を行い、実空間で有限のサンプルポイント点に重みづけすることで、数値積分 (DV : Discrete Variational) が実行される。

またDV-X α 分子軌道法では、スレーター型の基底関数 (Slater-Type Orbital : STO) が用いられることから、d軌道を正確に表現するため (基底関数に節を持つため)、実際の軌道関数の形状によく一致することが確かめられている。このような背景から、とりわけ波動

関数の節の数が増加し、複雑化する d 軌道や f 軌道を有する化合物の計算においては、他の第一原理計算と比較しても高い精度で計算を実行できるため、本研究で利用した。

3.3.2 VASP

VASP (Vienna ab-initio simulation package)は、ウィーン工科大学の G. Kresse らによって開発された計算プログラムである【Kresse 1993, Kresse 1994, Kresse_1 1996, Kresse_2 1996】。この計算手法は、DV-X α 分子軌道法と同様に密度汎関数法の1つに数えられるものの、波動関数(分子軌道)の捉え方や電子ポテンシャルや交換相互作用、相関相互作用の取り方が大きく異なる。表現を別にすると、VASPでは内殻における電子間の相互作用は擬ポテンシャルに取り込み、PAW (Projector Augmented Wave) 法による平面波を用いて基底関数を表現した上で【Kresse 1999】、全電子計算を実行する計算手法である。また、電子間の相互作用を補正するために、局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA)、ハートリーフォック交換相互作用を取り入れた計算も可能である【Hafner 2008】。本研究では、d軌道、f軌道のポテンシャルを取り込むために、密度汎関数法における交換相互作用としてGGA-PBE法を、strong correlation(強相関)に関しては文献値を適宜参照し、LSDA+Uパラメーターを使用した【Calderon 2015】。

3.4 波動関数の取り扱い

3.4.1 Slater Type Orbital (STO) <DV-X α 分子軌道法>

2個以上の電子(多原子電子)が存在する電子状態解析では、電子の相互の影響を電子運動の時間平均した電子雲として捉え、電子雲によって原子核が及ぼす周囲への影響が遮蔽されると考えると、電子状態を上手く説明できる。軌道上の電子が遮蔽効果を受けることを考慮した軌道は、スレーター軌道と呼ばれ、この概念に従って波動方程式、ハートリーのセルフ・コンシステント・フィールド法(SCF: self-consistent-field method)が導かれる【Hartree_1 1928, Hartree_2 1928】。電子の相互作用は、電子の運動によって時間ごとに変化するので、厳密な相互作用を考慮することはできない。そのため、上述したように各電子の相互作用を、時間平均する近似を導入する。この時、1つの電子座標を決定し、その周りの電子のポテンシャルを電荷密度に置き換えることで、シュレディンガー方程式中の電子ポテンシャルとして代用している。多電子原子の計算では、電子のポテンシャルを原子核との引力項と電子同士の斥力による遮蔽効果を考慮する必要がある。

$$V(r) = -\frac{Z - S}{r} = -\frac{Z_{eff}}{r} \dots (3-34)$$

式 (3-34) において、 S は遮蔽定数 (Screening Constant or Shielding Constant) と呼ばれ、 Z_{eff} は部分的に遮蔽された核電子を意味しており、有効核電荷と呼ばれる。 Z 個の電子を有する多電子原子中の一電子に注目したとき、その電子以外の電子が原子核を完全に遮蔽すると、 $S = Z - 1$ となる。しかしながら、実際の電子分布が電子雲の形で表されるので不完全な遮蔽となり、原子核からの距離に従って S は小さな値をとる。ただ、Slater は遮蔽定数 S を算出する経験的な方法を発表しており、この手法によって有効核電荷 $Z_{eff} = Z - S$ を求め、有効核電荷の中で運動する電子の軌道を表現したスレーター軌道 STO (Slater Type Orbital) を導出している。

多電子原子においては、ある 1 つの電子に対して、他の電子から作用する力は、それらの電子の平均的な電荷密度による静電斥力で近似可能で、各電子は他の電子と原子核が形成する平均電場中を各軌道上で独立に運動すると仮定できる。この理論によってシュレディンガー方程式中の電子ポテンシャルを近似する手法を一電子近似と呼ぶ。この一電子近似は、セルフ・コンシステント・フィールド法 (SCF 法) によるところが大きく、電子状態計算の発展に大きく寄与した。

この考えに沿って、全電子系の波動関数 ψ は、ハートリー積と呼ばれる積によって記される。そのため、 i 番目の電子の波動関数 $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ を用いて一電子系の波動関数 ψ を記すと、式 (3-35) で表現可能となり、これらの近似を利用して、波動方程式の変数分離を行うことで一電子に関する波動方程式を導出できる。

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_3(\mathbf{r}_3) \cdot \dots \cdot \phi_n(\mathbf{r}_n) \quad \dots (3-35)$$

ハートリーのセルフ・コンシステントの軌道理論では、全電子系の波動関数を一電子軌道関数の積で、かつハミルトニアンを有効一電子ハミルトニアンで近似することになる。そのため、式 (3-36) とハミルトニアンが決定される。また、式 (3-37) におけるシュレディンガー方程式中の $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ によって導出される電荷密度が、有効ポテンシャル V_i に等しくなる際にセルフ・コンシステントなフィールド (SCF) も同時に達成される。

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_i h_i(\mathbf{r}_i) = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \right) \quad \dots (3-36)$$

$$h_i(\mathbf{r}_i) \cdot \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon \cdot \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad \dots (3-37)$$

3.4.2 PAW (Projector Augmented Wave) 法

PAW (Projector Augmented Wave) 法は 1994 年に P. E. Blöchl によって提唱された理

論で、従来の LAPW (Linear Augmented-Plane-Wave) 法や LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) 法の中で擬ポテンシャル法を用いると、d 軌道や f 軌道の表現に難があるため新しく開発された理論である。

PAW 法における基底関数に関して、ある疑似部分波 (PS partial wave) を $\tilde{\phi}_i$ とし、その部分波に対応する投影関数を \tilde{p}_i とすると式 (3-38) と式 (3-39) となる。

$$|\tilde{p}_i\rangle = |\tilde{p}_i\rangle - \sum_{j=1}^{i-1} |\tilde{p}_j\rangle \langle \tilde{\phi}_j | \tilde{p}_i \rangle \quad \dots\dots (3-38)$$

$$|\tilde{\phi}_i\rangle = |\tilde{\phi}_i\rangle - \sum_{i=1}^{i-1} |\tilde{\phi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_i \rangle \quad \dots\dots (3-39)$$

このとき PAW 法において、全電子波動関数 Ψ_n は、疑似波動関数 $\tilde{\Psi}_n$ を導入して式 (3-40) と表現される。

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad \dots\dots (3-40)$$

3.5 ポテンシャルの取り扱い

3.5.1 DV-X α 分子軌道法におけるポテンシャルの近似

シュレディンガー方程式を解くためには、物質中におけるポテンシャルを可能な限り正確に表現する必要がある。このときのポテンシャルを、有効ポテンシャル V_i とすると式 (3-41) と表現できる。また、 f_j は軌道 j における電子数、 $f_j |\phi_j(k)|^2$ を電荷密度とすると、式 (3-42) となる。

$$V_i(r) = V_N(r) + V_C(r) + V_{Xi}(r) \quad \dots\dots (3-41)$$

$$V_i(r_1) = -\frac{Z}{r_1} + \sum_j \int \frac{f_j |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - \int \frac{f_i |\phi_i(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2$$

$$V_i(r_1) = -\frac{Z}{r_1} + \sum_j \int \frac{f_j |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - \int \frac{f_i |\phi_i(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad \dots\dots (3-42)$$

$V_N(r)$: 原子核による引力ポテンシャル、 $V_C(r)$: 全電子が形成する電荷密度、 $V_{Xi}(r)$: i 番目の電子とそれ自身の相互作用によるポテンシャルとすることで、 i 番目の電子自身の相互

作用を排除した電子ポテンシャルとして定義される。電子状態を算出する際には、セルフ・コンシステント・フィールド法が利用されるが、その中でハートリー法、ハートリー・フォック法、ハートリー・フォック・スレーター法といったポテンシャル近似が一般的に知られている。各々の手法における違いは、先に記述された $V_{Xi}(r)$ の取り扱い方、つまるところ、着目した一個の電子における自己相互作用の取り扱い方が、異なることに起因している。

それぞれの計算手法におけるポテンシャルの取り扱いについては、ハートリー法では式 (3-43) として、ハートリー・フォック法では式 (3-44) として、ハートリー・フォック・スレーター法では式 (3-45) と表現される。

$$V_{Xi}(\mathbf{r}_1) = - \int \frac{f_i |\phi_i(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad \dots\dots (3-43)$$

$$V_{Xi}(\mathbf{r}_1) = - \frac{\sum_{\ell} \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\ell}^*(\mathbf{r}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{\ell}(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2}{\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2)} \quad \dots\dots (3-44)$$

$$V_{Xi}(\mathbf{r}) = -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \bar{\rho}_{\uparrow}(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad \dots\dots (3-45)$$

とくに、ハートリー・フォック・スレーター法の $V_{Xi}(r)$ は、Slater によって計算されたもので、Hohenberg や Kohn らによって発展された密度汎関数理論の礎となっている【Hohenberg 1964, Kohn 1965】。また、 α 値は元素によって値が決定している他、この値の α にちなんで“ $X\alpha$ ポテンシャル”と呼ばれており、DV- $X\alpha$ 分子軌道法はこれに属するものである。

3.5.2 VASP におけるポテンシャルの近似

VASP はいくつかの計算手法が取りまとめられているため、式 (3-44) で記したハートリー・フォック (HF) 近似で Roothaan 方程式を解く手法も存在するものの、多くの計算は密度汎関数理論 (DFT) で Kohn-Sham (KS) 方程式を解くことが多い。ここでは、PAW法を利用した際のポテンシャル (擬ポテンシャル) について説明する。

VASP における全電子系の電子エネルギーは式 (3-46) で、電子の運動エネルギー E^{PS} とハートリーエネルギー $E^{\text{PS},1}$ 、電子の交換相関エネルギー $E^{\text{AE},1}$ からなる。このとき、AE は All-Electron (全電子) を意味し、PS は Pseudo (擬似的) をそれぞれ意味している。

$$E = E^{\text{PS}} - E^{\text{PS},1} + E^{\text{AE},1} \quad \dots\dots (3-46)$$

そして、全電子系における固有値を Ψ_n^{AE} とすると、電子密度は式 (3-47) と表される。ま

た式 (3-46) に対応するように電子密度を記述すると式 (3-48) となり、疑似部分波 (PS partial wave) $\tilde{\phi}_i$ や投影関数 \tilde{p}_i を利用して、式 (3-48) は式 (3-49) から式 (3-51) の要素で構成される。

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi_n^{\text{AE}} | \vec{r} \rangle \langle r | \Psi_n^{\text{AE}} \rangle \quad \dots\dots (3-47)$$

$$n(\vec{r}) = n^{\text{PS}}(\vec{r}) - n^{\text{PS},1}(\vec{r}) + n^{\text{AE},1}(\vec{r}) \quad \dots\dots (3-48)$$

$$n^{\text{PS}}(\vec{r}) = \langle \Psi_n^{\text{PS}} | \vec{r} \rangle \langle r | \Psi_n^{\text{PS}} \rangle \quad \dots\dots (3-49)$$

$$n^{\text{PS},1}(\vec{r}) = \sum_{i,j} \langle \phi_i^{\text{PS}} | r \rangle \langle r | \phi_i^{\text{PS}} \rangle \langle \Psi_n^{\text{PS}} | p_i^{\text{PS}} \rangle \langle p_j^{\text{PS}} | \Psi_n^{\text{PS}} \rangle \quad \dots\dots (3-50)$$

$$n^{\text{AE},1}(\vec{r}) = \sum_{i,j} \langle \phi_i^{\text{AE}} | r \rangle \langle r | \phi_i^{\text{AE}} \rangle \langle \Psi_n^{\text{PS}} | p_i^{\text{PS}} \rangle \langle p_j^{\text{PS}} | \Psi_n^{\text{PS}} \rangle \quad \dots\dots (3-51)$$

3.6 各パラメーターの算出

3.6.1 DV-X α 分子軌道法 ~ マリケンの電子密度解析について ~

この項では、Mullikenn によって提唱された理論から【Mulliken_1 1955, Mulliken_2 1955, Mulliken_3 1955, Mulliken_4 1955, Mulliken 1962】、原子間 (イオン間) における結合強弱の指標となる BOP (Bond Overlap Population) の導出に関して言及する。DV-X α 分子軌道法において BOP を導出するために、LCAO 法 (Linear Combination of Atomic Orbitals) が利用される。このとき、分子軌道は式 (3-52) に書き表され、 χ は軌道関数であり計算上では基底関数として取り扱われるこの時、係数 C によって軌道 χ の振幅が表現される。

$$\varphi(r) = \sum_i C_i \chi_i(r) \quad \dots\dots (3-52)$$

分子軌道 φ の導出方法に関しては、変分原理と呼ばれる自然現象の本質的な事象として定義されている原理から方程式は解かれる。これは、エネルギーが極小値もしくは極大値をとることに由来しており、方程式を偏微分した際に値が 0 となることを数学的に導入しているところが大きい。分子軌道を取り扱う際には、行列式を用いた変分法によって得られる

式 (3-53) の方程式 (永年方程式) を解き、式 (3-54) のような行列 \tilde{H} 、 \tilde{S} を求めることで、エネルギー固有値 ε と固有ベクトルが得られる。

$$(\tilde{H} - \varepsilon \tilde{S})\tilde{C} = 0 \quad \dots\dots (3-53)$$

$$\tilde{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{bmatrix} \quad \tilde{S} = \begin{bmatrix} 1 & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ S_{21} & 1 & \cdots & S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad \dots\dots (3-54)$$

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\varepsilon_0 \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}} \quad (\text{複合同順}) \quad \dots\dots (3-55)$$

式 (3-55) においてラグランジュの未定数に相当する ε は、 ε_+ の場合には結合性軌道のエネルギーの値に、 ε_- の場合には反結合性軌道のエネルギーの値に相当する。また、一般的に係数 C_A 、 C_B はそれぞれ、 $\varepsilon = \varepsilon_+$ のとき式 (3-55) となる一方、 $\varepsilon = \varepsilon_-$ のとき式 (3-56) となる。

$$C_A = C_B = \pm \sqrt{\frac{1}{2(1 + S_{AB})}} \quad \dots\dots (3-55)$$

$$C_A = -C_B = \pm \sqrt{\frac{1}{2(1 - S_{AB})}} \quad \dots\dots (3-56)$$

以上のことから、前述してきた波動関数 $\phi_{\ell}(r) = C_{i\ell}\chi_j(r)$ は、式 (3-57) や式 (3-58) とそれぞれ書き表される。

$$\phi_+ = + \sqrt{\frac{1}{2(1 + S_{AB})}} (\chi_A + \chi_B) \quad \dots\dots (3-57)$$

$$\phi_- = - \sqrt{\frac{1}{2(1 - S_{AB})}} (\chi_A + \chi_B) \quad \dots\dots (3-58)$$

以上の分子軌道計算の結果より、マリケンの電子密度解析が可能となり、軌道中の電子分布によって分子を構成する各原子のイオン性や各原子間の共有結合性に関する情報が判明

する。一方で、方位量子数 ℓ の軌道における総電子数 n は、式 (3-59) と表現できる。

$$\begin{aligned} n &= \sum_{\ell} f_{\ell} \int \phi_{\ell}^*(r) \phi_{\ell}(r) dr \\ &= \sum_{\ell} f_{\ell} \sum_j \sum_j C_{i\ell} C_{j\ell} \int \chi_i^*(r) \chi_j(r) dr = \sum_{\ell} f_{\ell} \sum_{i,j} q_{ij}^{\ell} \end{aligned} \quad \dots (3-59)$$

このとき、 $\phi_{\ell}(r)$ は ℓ 番目の分子軌道を意味し、LCAO 法を利用すると式 (3-60) となる。また、 f_{ℓ} は分子軌道 ℓ の占有数で、 q_{ij}^{ℓ} は重なり積分 S_{ij} に分子軌道 ℓ の LCAO 係数 $C_{i\ell} \times C_{j\ell}$ を作用させた値をとり、式 (3-61) で計算される。

$$\phi_{\ell} = \sum C_{i\ell} \chi_i \quad \dots (3-60)$$

$$q_{ij}^{\ell} = C_{i\ell} C_{j\ell} \int \chi_i^*(r) \chi_j(r) dr = C_{i\ell} C_{j\ell} S_{ij} \quad \dots (3-61)$$

マリケンの解析では、分子中の有効軌道電子数 (orbital population) : Q_i と有効共有電荷 (overlap population) : Q_{ij} が式 (3-62) や式 (3-63) として各々算出される。

$$Q_i = \sum_{\ell} f_{\ell} \sum_j q_{ij}^{\ell} \quad \dots (3-62)$$

$$Q_{ij} = \sum_{\ell} f_{\ell} q_{ij}^{\ell} \quad \dots (3-63)$$

このとき、有効軌道電子数 Q_i は原子軌道 i を有する電子数、 Q_{ij} は原子軌道 i と j との相互作用の大きさで、共有結合に関する電荷だと捉えることができる。また、式 (3-64) のように、分子中の原子のイオン性は各原子の有効原子軌道電子数を足し合わせることで評価できる。原子 A に属する電子の総和を原子 A の有効電荷 (effective charge) と呼び、式 (3-65) のように原子番号 Z からこの値を差し引いた N_A が正味の電荷 (net charge) として計算される。

$$Q_A = \sum_{i \in A} Q_i \quad \dots (3-64)$$

$$N_A = Z_A - Q_A \quad \dots (3-65)$$

そして、原子 A と隣り合う原子 B を仮定し、原子 A と原子 B との共有結合度合いとなる原子間共有結合電荷 : BOP (Bond Overlap Population) は式 (3-66) によって算出される。

$$Q_{AB} = \sum_{j \in A} \sum_{j \in B} Q_{ij} \quad \dots\dots (3-66)$$

3.6.2 VASP ～ 熱力学パラメーターの導出 ～

物質の化学反応性や化学安定性を熱力学的な見地から議論するために、エントロピーやエンタルピーを算出するにあたって、部分フォノン状態密度を積分する手法がとられている【Born 1955, Dove 1993, Shang 2010】。波動ベクトル k 、フォノンモード j から、フォノン周波数は $\omega(k, j)$ と表現され偏光ベクトルを $e(k, j; \mu)$ とすると、ボルン=フォン・カルマン境界条件から式 (3-67) が成立し、 M_μ (原子 μ における原子質量) を用いてフォノン強度は式 (3-68) で表される。

$$D(k) \cdot e(k, j) = \omega^2(k, j)e(k, j) \quad \dots\dots (3-67)$$

$$F(k, j) = \frac{1}{k^2} \left(\sum_{\mu} \frac{e(k, j; \mu)}{\sqrt{M_\mu}} \right)^2 \quad \dots\dots (3-68)$$

そして、フォノン状態密度 $g(\omega)$ と部分フォノン状態密度 $g_{i,\mu}(\omega)$ は、周波数 $\omega(k, j)$ の間隔を d とすると、式 (3-69) や式 (3-70) で表現される。また、各状態密度において式 (3-71) と式 (3-72) の条件を満たす。

$$g(\omega) = \frac{1}{nd\Delta\omega} \sum_{k,j} (\omega - \omega(k, j)) \text{ where } \delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1 & \frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad \dots\dots (3-69)$$

$$g_{i,\mu}(\omega) = \frac{1}{nd\Delta\omega} \sum |e_i(k, j; \mu)|^2 \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(k, j)) \quad \dots\dots (3-70)$$

$$\int g(\omega) d\omega = 1 \quad \dots\dots (3-71)$$

$$\int g_{i,\mu}(\omega) d\omega = \frac{1}{d} \quad \dots\dots (3-72)$$

式 (3-70) で部分フォノン状態密度が決定されると、プランク定数 \hbar とボルツマン定数 k_B から部分的な内部エネルギー $E_{i,\mu}$ 、ヘルムホルツエネルギー $A_{i,\mu}$ 、エントロピー $S_{i,\mu}$ 、熱容量 $C_{i,\mu}$ が、式 (3-73) から式 (3-76) に記したようにそれぞれ導出される。

$$E_{i,\mu} = \frac{1}{2} d \int_0^\infty g_{i,\mu}(\omega) \hbar \omega \coth \frac{\hbar \omega}{2k_B T} d\omega \quad \dots (3-73)$$

$$A_{i,\mu} = dk_B T \int_0^\infty g_{i,\mu}(\omega) \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) d\omega \quad \dots (3-74)$$

$$S_{i,\mu} = dk_B \int_0^\infty g_{i,\mu} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \left(\coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) - 1 \right) - \ln \left(1 - \exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right) \right) d\omega \quad \dots (3-75)$$

$$C_{i,\mu} = dk_B \int g_{i,\mu}(\omega) \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)}{\left(\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1 \right)^2} d\omega \quad \dots (3-76)$$

また、式 (3-77) で示すように、部分的な熱パラメーターを総計することで、熱パラメーターを算出することが可能である。ただし、式 (3-78) から式 (3-81) の条件を満たす。

$$E = \sum_{i,\mu} E_{i,\mu}, \quad A = \sum_{i,\mu} A_{i,\mu}, \quad S = \sum_{i,\mu} S_{i,\mu}, \quad C = \sum_{i,\mu} C_{i,\mu} \quad \dots (3-77)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} E_{i,\mu} = \frac{1}{2} d \int_0^\infty g_{i,\mu} \hbar \omega d\omega, \quad \lim_{T \rightarrow \infty} E_{i,\mu} = k_B T \quad \dots (3-78)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} A_{i,\mu} = \frac{1}{2} d \int g_{i,\mu}(\omega) \hbar \omega d\omega \quad \dots (3-79)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_{i,\mu} = 0 \quad \dots (3-80)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{i,\mu} = 0, \quad \lim_{T \rightarrow \infty} C_{i,\mu} = k_B \quad \dots (3-81)$$

そして、VASP を利用して上述した熱力学パラメーターを導出することで、ギブス自由エネルギーへ議論を拡張することが可能となる。熱力学の第一法則と第二法則から式 (3-82)

の関係式が成立し、化学ポテンシャル μ_i が式 (3-83) を満たす際に、ギブスの自由エネルギーは式 (3-84) で、またギブスの自由エネルギーの微小変化は式 (3-85) で表現される【Kirkwood 1961, Gibbs 1878】。また、下記の式において温度 T 、圧力 P 、モル数 n としている。

$$dE = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad \dots\dots (3-82)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,n \setminus n_i} \quad \dots\dots (3-83)$$

$$G = E + PV - TS = H - TS = \sum \mu_i n_i \quad \dots\dots (3-84)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad \dots\dots (3-85)$$

この時、ギブスの自由エネルギーを偏微分することによって、化学ポテンシャルや体積、エントロピーとの関係が式 (3-85) で表現される。

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n \setminus n_i} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} \quad \dots\dots (3-86)$$

第四章 金属ドーピングによる化学結合や分子軌道の影響について

・・・DV-X α 分子軌道

第四章、第五章、第六章では、太陽熱を利用した水素生産材料 (STCH 材料) として注目されている酸化セリウム (以下、セリアと略する。) を題材として遷移金属のドーピング効果について紹介する。

本章での着眼点は、ミクロレベルにおけるセリア中での金属イオンと酸素イオン間の結合状態にある。二段階の熱酸化還元反応は、セリア中の酸素が欠陥する酸化反応と、高温の水蒸気から酸素を抜き取り、水素発生を行う酸化反応から構成される。そのため、酸素の出入りが熱還元反応中での重要事項となることから、セリア中の金属イオンと酸素イオンにおける結合の度合いが、熱還元反応に影響を及ぼしていることは想像に難くない。そこで、セリア中の Ce イオン (遷移金属をドーピングした場合には、ドーピングした遷移金属イオン) と酸素イオン間の結合の様相に焦点を置き、遷移金属ドーピングセリアの結晶構造を電子論的な側面から明らかにすることにした。

具体的な研究の方向性として、遷移金属イオンの価数や種類、格子定数といったパラメータを変化させ、遷移金属イオンと酸素イオン間の結合の変化を捉えるべく電子状態計算を行った。また、第一原理計算の DV-X α 分子軌道法を用いることで、遷移金属イオンと酸素イオンとの結合の強さを有効共有結合電荷 (BOP: Bond Overlap Population) から評価した。また、イオン間の結合状態を結合性軌道・反結合性軌道における状態密度からも確認し、金属ドーピングによる結合状態の変化を明らかにすることを試みた。加えて、分子軌道がどの原子軌道によって構成されるのか (=Mulliken population analysis) を部分状態密度 (p-DOS: partial-Density Of State) を参考に、ドーピング金属の最外殻軌道の d 軌道がセリア中の結合状態に変化を与えていることを確認した。

4.1 酸化還元反応の評価を行うために <DV-X α 分子軌道法>

まず、DV-X α 分子軌道法による電子状態計算を行うにあたって、使用した計算モデルについて説明する。計算モデルの作成に際しては、セリアは螢石型結晶構造 (Fm-3m) を持つため、その結晶格子中から 1 つの Ce イオンに着目し、その Ce イオンから第一近接位置に存在する酸素イオンと、第二近接位置に存在する Ce イオンまでを取り込んだ Ce₁₃O₈³⁶⁺ クラスタモデルを作成した。また、遷移金属ドーピングセリアのモデル作成に際しては、Ce₁₃O₈³⁶⁺ クラスタの中心に位置する Ce イオンを遷移金属イオンに置き換えることで、クラスタモデル M@Ce₁₂O₈³⁶⁺ を作成し、金属ドーピングセリアの結晶構造を再現した。この時に、ドーピング金属元素として、3d 遷移金属 (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)、4d 遷移金属 (M = Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd)、5d 遷移金属 (M = Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg)、La 系金属 (M = La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Yb) を

それぞれ選択した。また、Zn, Cd, Hg に関しては最外殻軌道が d 軌道であるため、便宜上、各遷移金属の 1 つとして取り扱った他、遷移金属ドーピングによる影響の考察のため、La 系金属をセリア中へドーピングした場合に関しても、計算している。

計算に際しては、SCF 法によって、cvj パラメーター(計算の収束設定)を 0.00010(electron) として Convergence 値が収束するまで計算を実行した。また計算の終了に伴って、原子間結合の強さの目安となる原子間共有結合電荷 (BOP) に相当する出力ファイル「bn8」の他に、特定の分子軌道を可視化するプログラムも併せて実行した。また、これらの計算を通して、計算モデルの分子軌道におけるエネルギー準位、BOP 値、p-DOS を必要に応じて参照した。この時、結合性軌道・反結合性軌道における状態密度や p-DOS を作成するに際して、注目すべき分子軌道を決定する必要がある。本研究では、金属ドーピング中の結合状態の評価を目的としているため、各原子軌道の最外殻軌道について着目し、セリウムイオンの 5d 軌道や 4f 軌道と酸素イオンの 2p 軌道に着目することとした。また、遷移金属をドーピングした際には、遷移金属イオンにおける最外殻の d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道について着目した。

4.2 計算結果

4.2.1 金属ドーピングの影響に関して ～ BOP ～

(i) 金属イオンの価数と金属イオン種を変化させた場合

ここではまず、遷移金属イオンの価数と種類、この 2 つのパラメーターを変化させた影響について説明する。遷移金属をドーピングした場合のドーピングした遷移金属イオン (M) と周囲の酸素イオン間の BOP 値(結合における強弱の度合い)の結果を Table 4-1 に示している。Table 4-1 では、3d 遷移金属イオンを例として挙げている。上述したように、BOP は結合強度のパラメーターの一種で、この値が大きいほど波動関数の重なりが多くなるため、強い結合が形成されることを踏まえて、下記の説明を行う。

Table 4-1 から分かるように、BOP の値を遷移金属のドーピングの有無で比較すると、ドーピングしていないピュアセリアよりも遷移金属がドーピングされたセリアの場合では、BOP の値が大きくなる結果が得られた。この計算結果から、セリア結晶中に遷移金属をドーピングすることで、イオン間の結合が強くなることが示された。別の表現をすると、遷移金属のドーピングによって、セリア結晶構造が安定化することが予想された。もしも、セリア結晶が不安定でその構造が完全に崩れてしまえば、熱酸化還元反応はそれ以上サイクル性を有しないため反応性が乏しくなるが、逆に結晶構造が安定で崩れなければ、熱二段階酸化還元反応の反応性やサイクル性が高まると考えられる。つまり、ドーピングしていないピュアセリアよりも遷移金属をドーピングしたセリア結晶ではイオン間の結合が強くなることで、結晶構造が崩れにくくなり、熱酸化還元反応により適した結晶構造となることが、この結果から間接的に示唆された。また、ドーピング金属種ごとに BOP の値が大きい順に並べると、M = V, Cr, Mn の順序となった。そのため、同じ周期の金属だとしても、ドーピングによるセリアの結晶構造の安定化への寄与は、

ドーピングされた遷移金属によってそれぞれ異なることが示された。

Table 4-1. M@Ce₁₂O₈³⁶⁺ クラスタモデル (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce) における BOP 値の表。値の最大値(1.567 (electron))を青色に、値の最小値(0.671 (electron))を赤色と設定した際に、得られた BOP 値に応じて、大きければ青色、小さければ赤色となるようにカラーグラデーションで各セルを塗りつぶした。

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ce
4.00	1.435	1.567	1.513	1.453	1.391	1.315	1.187	1.047	0.935	0.692
3.95	1.435	1.567	1.512	1.452	1.391	1.314	1.187	1.046	0.935	0.691
3.90	1.434	1.566	1.512	1.452	1.390	1.314	1.186	1.046	0.934	0.690
3.85	1.433	1.566	1.511	1.451	1.390	1.313	1.186	1.045	0.934	0.689
3.80	1.433	1.565	1.510	1.450	1.389	1.313	1.185	1.045	0.933	0.688
3.75	1.432	1.565	1.510	1.450	1.388	1.312	1.185	1.045	0.933	0.687
3.70	1.432	1.565	1.509	1.449	1.388	1.312	1.185	1.044	0.932	0.686
3.65	1.431	1.564	1.508	1.448	1.387	1.312	1.184	1.044	0.932	0.685
3.60	1.431	1.564	1.508	1.448	1.387	1.311	1.184	1.043	0.931	0.684
3.55	1.430	1.564	1.507	1.447	1.386	1.311	1.183	1.043	0.931	0.683
3.50	1.430	1.563	1.506	1.447	1.386	1.310	1.183	1.042	0.931	0.682
3.45	1.429	1.563	1.506	1.446	1.385	1.310	1.182	1.042	0.930	0.681
3.40	1.428	1.562	1.505	1.445	1.385	1.309	1.182	1.042	0.930	0.679
3.35	1.428	1.562	1.504	1.445	1.384	1.309	1.181	1.041	0.929	0.678
3.30	1.427	1.562	1.504	1.444	1.383	1.308	1.181	1.041	0.929	0.677
3.25	1.427	1.561	1.503	1.444	1.383	1.308	1.180	1.040	0.928	0.676
3.20	1.426	1.561	1.502	1.443	1.382	1.307	1.180	1.040	0.928	0.675
3.15	1.426	1.561	1.502	1.442	1.382	1.307	1.180	1.039	0.927	0.674
3.10	1.425	1.560	1.501	1.442	1.381	1.306	1.179	1.039	0.927	0.673
3.05	1.424	1.560	1.501	1.441	1.381	1.306	1.179	1.039	0.927	0.672
3.00	1.424	1.560	1.500	1.440	1.380	1.305	1.178	1.038	0.927	0.671

Table 4-2. ドープしたセリア結晶における各 BOP の値を周期表上になぞらえた表。BOP 値の最大値 (2.117 (electron)) を青色に、BOP 値の最小値 (0.509 (electron)) を赤色と設定した際に、値の最大値と最小値間の数値をグラデーションで着色した。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1																		
2																		
3																		
4				1.435	1.567	1.513	1.453	1.391	1.315	1.187	1.047	0.935						
5				1.563	1.935	1.995	1.860	1.718	1.605	1.372	1.095	0.975						
6				1.615	1.984	2.117	1.980	1.825	1.710	1.494	1.173	0.958						
7																		
		La系		0.509	0.692	0.854	0.870	0.867	0.867	0.867	0.874	0.874	0.881	0.891	0.899	0.907	0.908	1.125
		Ac系																

次に、3d 遷移金属元素をドーピングした時と同様に、4d や 5d 遷移金属元素、およびランタノイド系金属元素をセリアにドーピングした場合の結果について説明する。具体的には、4d 遷移金属元素として原子番号 40 の Zr から原子番号 48 の Cd、5d 遷移金属元素として原子番号

72 の Hf から原子番号 80 の Hg、さらにランタノイド系金属元素として原子番号 57 の La から原子番号 71 の Yb をドーピング金属として、それぞれ選択した結果について報告する。

$M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスタモデルにおいて、 $M = Ce$ (無置換) および $M = 4d$ や $5d$ 遷移金属元素、およびランタノイド系金属元素で置換された際の BOP の表は、Table 4-2 の通りである。置換したドーピング金属元素を周期表上に配置し、横軸には元素の族を並べ、縦軸には元素の周期を並べている。このとき、置換したドーピング金属の価数は 4 価で固定し、得られた BOP 値に応じて、大きければ青色、小さければ赤色となるようにカラーグラデーションで各セルを塗りつぶした。

Table 4-2 の結果から、ドーピング金属元素の周期に着目した際に、 $3d$ 遷移金属よりも $4d$ 遷移金属、 $4d$ 遷移金属よりも $5d$ 遷移金属をドーピングすることによって BOP の結果が大きくなることが判明した。特に、 $3d$ や $4d$ 、および $5d$ 遷移金属をドーピングする場合には、金属の最外殻軌道と、その最外殻軌道に占有される電子数に由来してセリア結晶の安定性が変化していることが容易に判断できた。一方、ランタノイド系金属種をドーピングした際、つまり、最外殻の電子軌道が f 軌道の場合には、最外殻軌道に占有される電子数に変化があったとしても、セリア結晶における安定性への影響は少ないと考察された。加えて、5 族や 6 族、7 族に分類される遷移金属をドーピングした際に、ドーピング金属イオンと酸素イオン間の結合がより強くなることも明らかとなった。

以上の結果から、最外殻軌道に d 軌道を有する遷移金属のドーピングによって、イオン間の結合状態が大きく変化することが確認された。また、 d 軌道に占有される電子数に依存して、セリア結晶中における金属イオンと酸素イオン間における結合状態の変化が明らかとなった。加えて、 $4d$ や $5d$ 遷移金属をドーピングした際には、 $3d$ 遷移金属よりもイオン間の結合が強くなることが示唆された。これらの結果について、なぜそのような結果が示されたのかに関しては、4.2.2 節以降で説明する

(ii) 金属イオン種と格子定数を変化させた場合

上記の(i)では、Table 4-1 や 4-2 から遷移金属をセリア中にドーピングすることによって遷移金属イオンと酸素イオン間の結合が強くなることを示した。ただこれは、酸素欠陥を含まない金属ドーピングセリアを想定しているため、熱還元反応後の金属ドーピングセリアに関して説明することができていない。そこで、酸素欠陥を含んだクラスタモデル $M@Ce_{12}O_7^{36+}$ ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) を用意し、酸素欠陥後の BOP 値を確認することで、金属ドーピングによるイオン間の結合状態を熱還元反応前後において確かめることにした。この時、金属イオンの価数は 4 価で固定し、ドーピング金属種と格子定数の 2 つのパラメーターを変化させている。また、(ii)における計算に際して、対称性を考慮していない電子状態計算を実行したために、Table 4-3 の値が Table 4-1 や 4-2 で示した値と異なっている。

酸素欠陥後のモデルにおける BOP 値を確認する前に、酸素欠陥を含まない場合の計算を Table 4-3 にて示す。Table 4-3 では、Table 4-1 や 4-2 で取り扱った $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスタ

一モデルの結果に関して、格子定数の変化に伴うドーブ金属の BOP 値の変化を示している。計算結果から、遷移金属ドーブセリアにおいては、格子定数が 5.400 から 5.420 (Å) の間でより大きな BOP の値が得られた。他方、格子定数が大きくなると、ドーブしていないセリアでも BOP 値が大きくなることが確認された。これは、セリウムイオンにおける最外殻軌道の 4f 軌道と酸素イオンの 2p 軌道との波動関数の位相がうまく重なっていないためと考えられる。したがって、格子定数を拡大すると、セリウムイオンと酸素イオンの間の電子間の反発が減少し、BOP 値が増加したと考えられた。

この Table 4-3 の結果から、格子定数が変化したとしても、遷移金属イオンの d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道との間の結合が強くなることが予想された。そのため、セリアの結晶構造 (Fm-3m) 中において d 軌道と 2p 軌道と位相が合うため、遷移金属イオンと酸素イオン間の結合が強くなると考察された。

Table 4-3. $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスターモデルにおける BOP の各値 (M = Ce, Mn, Fe, Co, Ni)。ドーブ金属イオンの価数は 4 価で固定している。

Bond Overlap Population Value (BOP) for the $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ cluster models												
Lattice Constant (Å)	5.250	5.300	5.350	5.400	5.411	5.420	5.425	5.430	5.435	5.450	5.500	5.600
M = Ce (pure ceria)	0.261	0.409	0.541	0.679	0.681	0.681	0.712	0.722	0.733	0.763	0.857	1.011
M = Mn (Mn-doped)	1.456	1.460	1.459	1.463	1.463	1.463	1.461	1.460	1.459	1.456	1.445	1.413
M = Fe (Fe-doped)	1.400	1.401	1.399	1.401	1.400	1.400	1.398	1.397	1.396	1.393	1.380	1.346
M = Co (Co-doped)	1.317	1.321	1.321	1.325	1.324	1.324	1.322	1.322	1.321	1.318	1.307	1.277
M = Ni (Ni-doped)	1.185	1.190	1.191	1.196	1.196	1.196	1.194	1.194	1.193	1.191	1.182	1.156

次に、酸素欠陥モデルによる計算結果を示す。Table 4-4 では、 $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスターモデルから酸素イオンを取り除き、2 個の電子を加えた $M@Ce_{12}O_7^{36+}$ クラスターモデルにおける BOP 値を示している。

Table 4-4. $M@Ce_{12}O_7^{36+}$ クラスターモデルにおける BOP の各値 (M = Ce, Mn, Fe, Co, Ni)。ドーブ金属イオンの価数は 4 価で固定している。

Bond Overlap Population Value (BOP) for the $M@Ce_{12}O_7^{36+}$ cluster models												
Lattice Constant (Å)	5.250	5.300	5.350	5.400	5.411	5.420	5.425	5.430	5.435	5.450	5.500	5.600
M = Ce (pure ceria)	0.099	0.228	0.344	0.447	0.457	0.474	0.484	0.493	0.502	0.529	0.612	0.744
M = Mn (Mn-doped)	1.257	1.262	1.261	1.256	1.248	1.247	1.246	1.245	1.244	1.242	1.229	1.193
M = Fe (Fe-doped)	1.179	1.180	1.178	1.171	1.163	1.162	1.161	1.160	1.159	1.155	1.142	1.105
M = Co (Co-doped)	1.098	1.096	1.090	1.080	1.072	1.070	1.069	1.068	1.066	1.063	1.048	1.048
M = Ni (Ni-doped)	0.995	0.994	0.988	0.979	0.973	0.971	0.970	0.968	0.967	0.963	0.949	0.913

Table 4-4 より、遷移金属ドーブセリアにおいては、格子定数が 5.250 から 5.350 (Å) の間で、BOP の値が高くなることが確認された。ただし、 $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスターモデルの

場合 (Table 4-3) と比較すると、BOP の値は全体的に減少していることが分かった。この結果から、酸素イオンの欠陥により、ドーピングされた金属イオンと周囲の酸素イオンとの間の結合が弱まっていることが確認された。ただし、酸素欠陥の前後 ($M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスタモデルと $M@Ce_{12}O_7^{36+}$ クラスタモデルとの比較) を比較した際に、遷移金属をドーピングしたセリアはドーピングしていないセリアよりも大きな BOP の値を示すことや、金属ドーピング種によって BOP 値の大きさの順列に変化は見られなかった。このことから、金属ドーピングによる効果は、酸素欠陥を伴う熱酸化還元反応を通して、金属イオン (遷移金属イオン) と酸素イオン間の結合を強固にしていることが判明した。

4.2.2 遷移金属ドーピングの影響 ～ p-DOS ～

前節にて、同じ蛍石型結晶構造の結晶構造であるにもかかわらず、ドーピング金属の種類によって結合強度の違いが生じていることを述べた。このように、BOP 値の変化がドーピング金属の種類に依存する理由をドーピング金属イオンの最外殻軌道に相当する d 軌道と、それに直接結合している周囲の酸素イオンの最外殻軌道に相当する $2p$ 軌道との相互作用の大きさから説明できると考えた。ここでは、最外殻軌道に $3d$ 軌道を有する遷移金属がドーピングされたセリアの特徴について説明し、ドーピング金属イオンと酸素イオンとの結合について述べる。ドーピング金属イオンと酸素イオンとの相互作用について調べために、各 $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスタモデルにおけるドーピング金属イオンの d 軌道と隣接している酸素イオンの $2p$ 軌道の p-DOS も調べた。

Fig. 4-1 はドーピングされた遷移金属の種類ごとに、ドーピング金属イオンの $3d$ 軌道における p-DOS を示したものであり、Fig. 4-2 は酸素イオンの $2p$ 軌道における p-DOS を遷移金属の種類ごとに示した図である。ともに真空準位の値を基準準位として、 0 eV と定めた。Fig. 4-1 から、セリア中へのドーピングによって、 $3d$ 軌道の電子状態が大きく変化し、ドーピングされた金属の原子番号が増加することに伴い d 軌道レベルが低エネルギー側へシフトしていることが理解される。一方で Fig. 4-2 から、酸素の $2p$ 軌道における p-DOS は、ドーピングされた金属の種類にかかわらずピーク位置の変化やピークシフトがあまり見られないことが判明した。この結果から、酸素イオンの電子状態に関しては、遷移金属をドーピングすることで生じる影響が小さいことが示唆された。言い換えると、ドーピングされた金属イオンに大きく依存し、Table 4-1 や 4-2 で示した BOP 値の結果に表れたと考えられる。

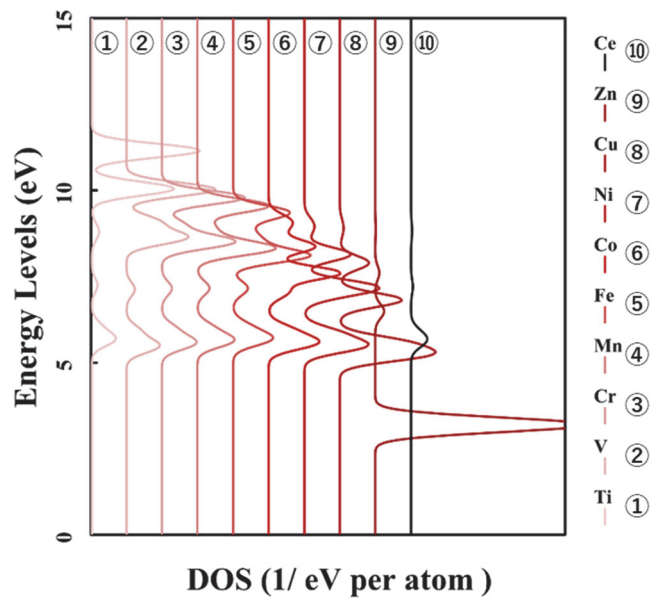


Figure 4-1. $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスタモデルにおける真空準位を基準としたドーブ金属イオンの 3d 軌道に関する p-DOS。 ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce$) ピュアセリア ($M = Ce$) の場合には 5d 軌道に関する p-DOS に相当する。

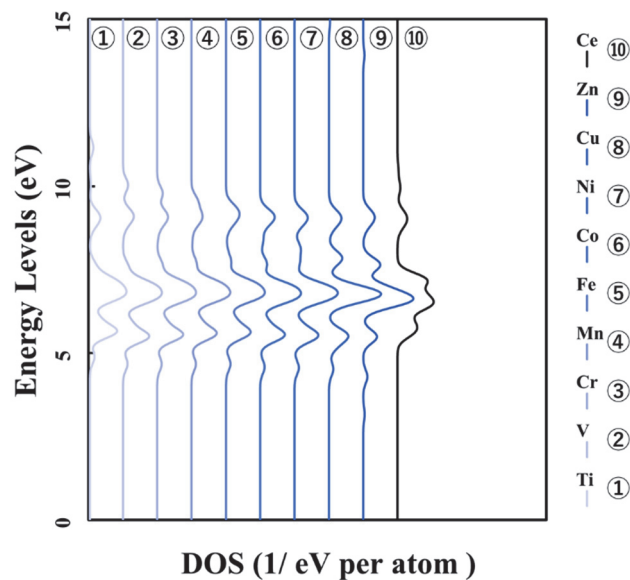


Figure 4-2. $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスタモデルにおける真空準位を基準とした酸素イオンの 2p 軌道に関する p-DOS。 ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce$)

Fig. 4-2 では、3d 遷移金属をドーピングした結果を示したが、Fig. 4-3 と Fig. 4-4 では 4d や 5d 遷移金属元素をセリア結晶にドーピングした場合の 2p 軌道における p-DOS の結果について示している。Fig. 4-3 と Fig. 4-4 における酸素イオンの 2p 軌道における p-DOS は、Fig. 4-2 と同様にドーピングした金属イオンの種類にかかわらずピーク位置の変化やピークシフトがあまり見られないことが判明した。この結果からも、セリア結晶における酸素イオン上の電子の振舞に大きな違いはなく、セリア結晶中の結合状態を決定するのは、ドーピングした金属イオンに由来することを裏付ける結果となった。

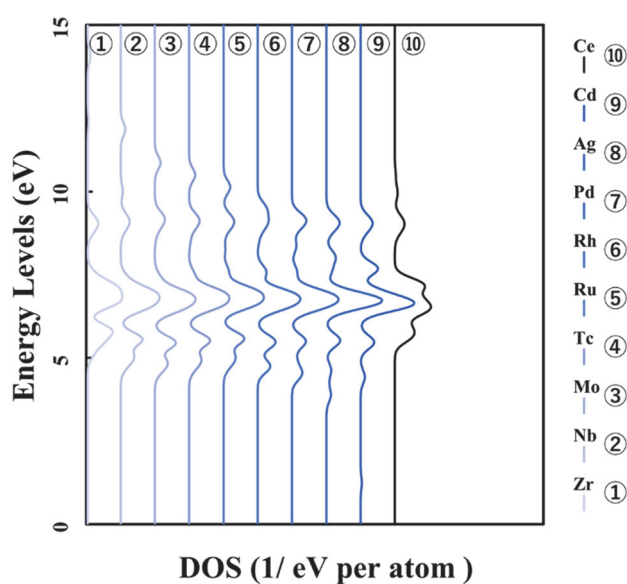


Figure 4-3. $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスターモデルにおける真空準位を基準とした酸素イオンの 2p 軌道に関する p-DOS。 (M = Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ce)

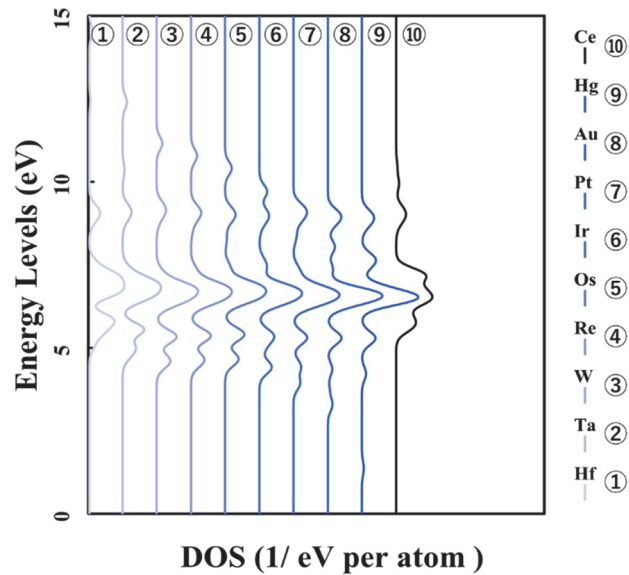


Figure 4-4. $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスターモデルにおける真空準位を基準とした酸素イオンの 2p 軌道に関する p-DOS。 (M = Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Ce)

4.2.3 遷移金属ドーピングの影響に関して ～ 結合性軌道・反結合性軌道 ～

前節では、ドーピング金属イオンと周囲の酸素イオン間の結合の強弱を決定づける大きな要因として、酸素イオンの 2p 軌道の電子状態に変化が見られないことを理由に挙げ、ドーピング金属イオンの d 軌道に要因があることを示した。本節では、ドーピング金属イオンとその周囲の酸素イオン間の結合状態を結合性軌道・反結合性軌道を確認することによって、結合状態を詳細に評価することにした。

Fig. 4-5 には、真空準位を基準とし、各 $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスターモデルにおける結合性軌道と反結合性軌道に関して、結合性軌道成分を右側に、反結合性軌道成分を左側に記したものをドーピング金属イオンごとにそれぞれ記している。

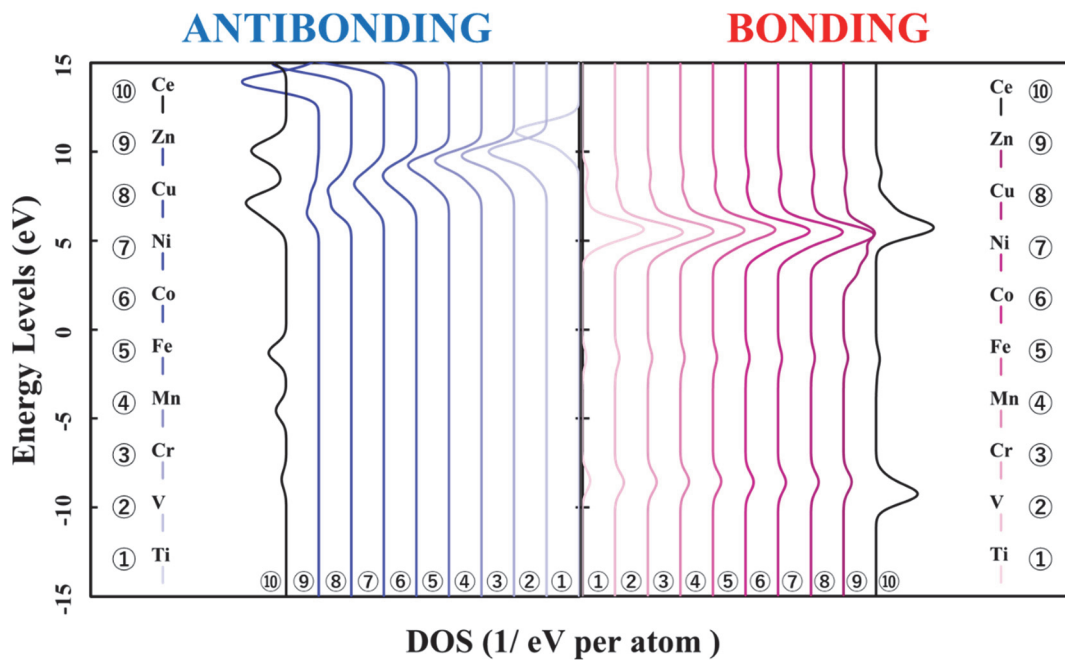


Figure 4-5. $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスターモデル ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) における真空準位を基準とした LVLBNS プロット (結合性・反結合性分子軌道のエネルギーレベル)。右側に結合性軌道成分 (BONDING) を、また左側に反結合性軌道成分 (ANTIBONDING) を配置した。

Figure 4-5 では、結合成分におけるピークに着目すると、Ti や Zn ドープの場合を除いた金属がドープされたセリアにおいて、5 ~ 6 eV の位置に結合性軌道成分のピークが集中している結果となった。このことはドープされた金属の種類が変化したとしても、ドープ金属イオンと酸素イオン間の結合をより強める要素に差異がないことが判明した。しかしながら、反結合性軌道成分に着目すると、反結合性軌道成分のピークが低エネルギー側へシフトしていることが見て取れる。つまり、ドープ金属イオンの原子番号が大きくなる際には、反結合成分の軌道が HOMO レベル以下に、より多く占有されることが予想された。まとめると、Fig. 4-5 から、ドープ金属原子の原子番号の増加とともに、反結合性軌道成分が低エネルギー側にシフトし、反結合軌道成分により多くの電子が占有されることが、ドープ金属イオンと酸素イオン間の結合を弱める原因であることを明らかにした。

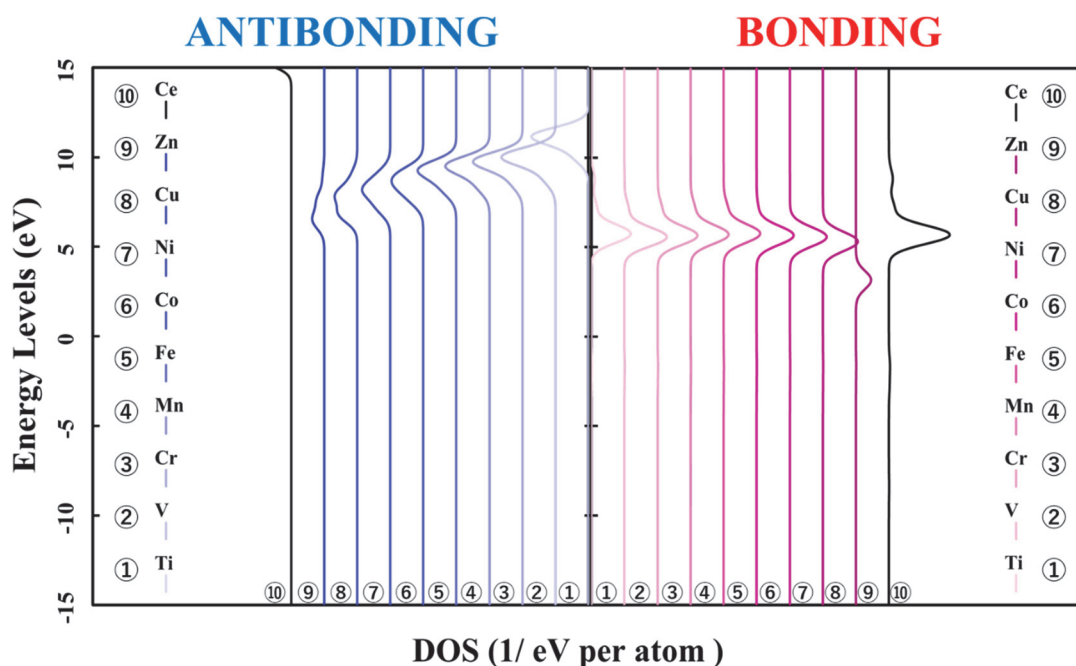


Figure 4-6. $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスタモデル ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) における真空準位を基準としたドーパ金属イオンの $3d$ 軌道と酸素イオンの $2p$ 軌道間との結合の LVLBNDs プロット (結合性・反結合性分子軌道のエネルギーレベル)。ピュアセリアの成分に関しては、Ce イオンの $5d$ 軌道と酸素イオンの $2p$ 軌道に関するものである。右側に結合性軌道成分 (BONDING) を、また左側に反結合性軌道成分 (ANTIBONDING) を配置した。

各金属イオンの最外殻軌道の波動関数の重なり合いについて追及していないため、ドーパ金属イオンの $3d$ 軌道と酸素イオンの $2p$ 軌道との結合の結合性・反結合性に着目した図を Figs. 4-6 や 4-7 に示す。Fig. 4-6 は真空準位を基準に、Fig. 4-7 は各 $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスタモデルの HOMO 準位を基準にしている。Fig. 4-6 から、Fig. 4-5 のピークが変化しない結合性軌道成分と低エネルギー側へシフトしたピークの反結合性軌道成分の全体のエネルギー分布が、ほぼ一致することが分かる。このことから、ドーパ金属イオンと酸素イオン間の結合は最外殻軌道の $3d$ 軌道と酸素の $2p$ 軌道との相互作用の大きさに依存していることが分かった。また、ドーパ金属の種類が変化すると、結合を強める要因となるドーパ金属の $3d$ 軌道と酸素軌道の $2p$ 軌道との結合性軌道成分に変化はないが、反結合性軌道成分のエネルギーレベルが変化することによって、Table 4-1 で示した BOP の結果に反映されたと考察された。これは Fig. 4-7 を参照した際、HOMO レベルより下のエネルギー領域に反結合性軌道成分が増加し、ドーパ金属イオンと酸素イオン間の結合を弱めていることが、顕著に見て取れる。

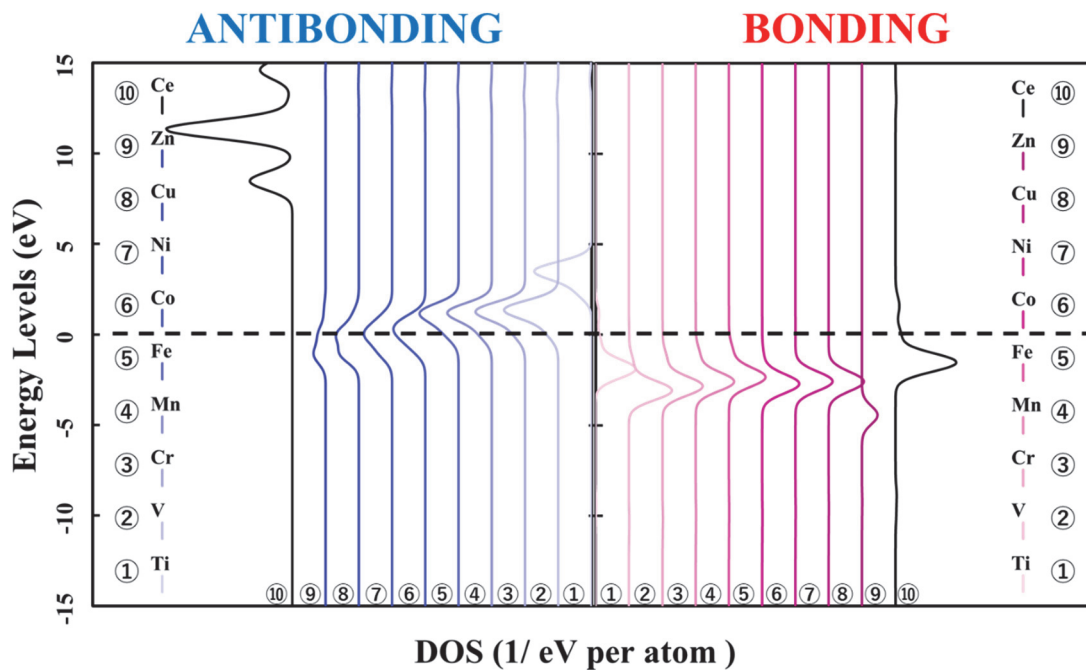


Figure 4-7. $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスターモデル ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) における HOMO エネルギーを基準とし金属イオンの 3d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道間との結合の LVLBNDs プロット (結合性・反結合性分子軌道のエネルギーレベル)。ピュアセリアの成分に関しては、Ce イオンの 5d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道に関するものである。右側に結合性軌道成分 (BONDING) を、また左側に反結合性軌道成分 (ANTIBONDING) を配置した。

加えて Fig. 4-1 や Fig. 4-2 と Fig. 4-6 を比較した際に、Fig. 4-1 のドーパ金属イオンの 3d 軌道におけるピークシフトと Fig. 4-6 における反結合性軌道のピークシフトや、Fig. 4-2 における酸素イオンの 2p 軌道のピークと Fig. 4-6 における結合性軌道のピークのエネルギー分布の傾向がよく一致することも理解された。そのため、結合性軌道成分の多くはドーパセリア中の酸素イオンの 2p 軌道に占有され、反結合性軌道成分の多くはドーパセリア中のドーパ金属イオンの 3d 軌道に占有されることを裏付ける結果となった。イオン間の結合を弱める反結合性軌道成分が金属イオンの d 軌道を主とした軌道成分であり、ドーパ金属の種類によってエネルギーレベルが変化することを明らかにするに至った。

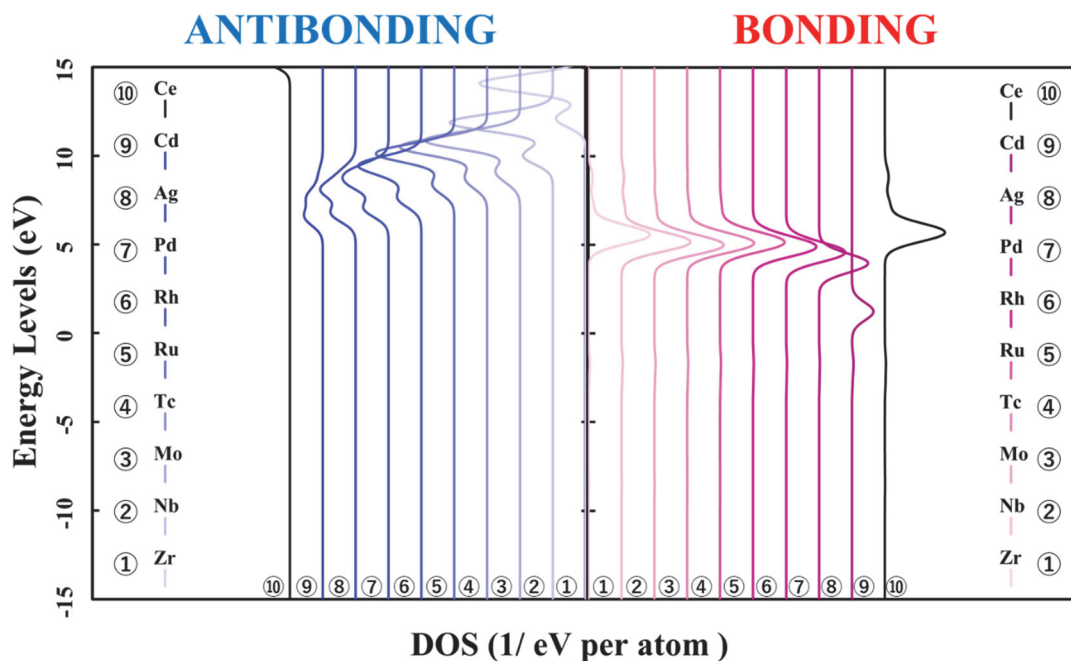


Figure 4-8. $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスタモデル ($M = Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd$) における真空準位を基準とした金属イオンの 4d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道間との結合における LVLBNDs プロット (結合性・反結合性分子軌道のエネルギーレベル)。ピュアセリアの成分に関しては、Ce イオンの 5d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道に関するものである。右側に結合性軌道成分 (BONDING) を、また左側に反結合性軌道成分 (ANTIBONDING) を配置した。

次に、3d 軌道遷移金属イオン以外の 4d 軌道や 5d 軌道をもつ遷移金属イオンの場合に関して説明する。Figs. 4-8 や 4-9 は、Fig. 4-6 と同様に、真空準位を基準に $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスタモデルの HOMO 準位を基準にしており、Figs. 4-8 は 4d 遷移金属イオンの 4d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道間の結合状態に関して、Fig. 4-9 は 5d 遷移金属イオンの 5d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道間の結合状態に関する結果を示している。これらの結果から、3d 遷移金属をドーピングした場合と同様に、結合を強める要因となるドーピング金属イオンの d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道との結合性軌道成分に変化はないが、反結合性軌道成分のエネルギーレベルが変化することが明らかとなった。また、結合性軌道成分のピークの大きさは 3d 軌道、4d 軌道、5d 軌道の順に大きくなっているため、Table 4-2 で示したように、5d 遷移金属をドーピングした場合に金属イオンと酸素イオン間の結合がより強くなったと考察した。また、Table 4-2 で示したように、3d 軌道、4d 軌道、5d 軌道の順で結合が強くなる理由として、セリア結晶構造中の酸素イオンの 2p 軌道とドーピング金属イオンの d 軌道との波動関数の位相が合うことに加えて、より大きな電子雲の広がりをもつ 5d 軌道において、より多くの電子を酸素イオンの 2p 軌道と電子を共有することに由来していると考えた。

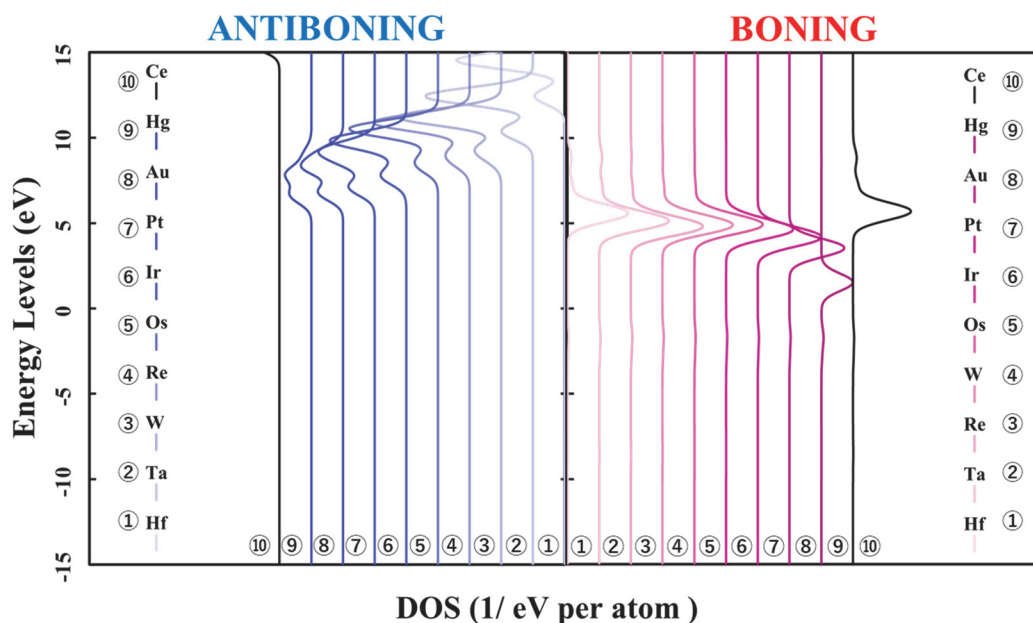


Figure 4-9. $M@Ce_{12}O_8^{36+}$ クラスタモデル ($M = Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg$) における真空準位を基準としたドープ金属イオンの 5d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道間との結合における LVLBNDS プロット結合性・反結合性分子軌道のエネルギーレベル。ピュアセリアの成分に関しては、Ce イオンの 5d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道に関するものである。右側に結合性軌道成分 (BONDING) を、また左側に反結合性軌道成分 (ANTIBONDING) を配置した。

4.2.4 遷移金属ドーピングの影響に関して ～ 波動関数の可視化 ～

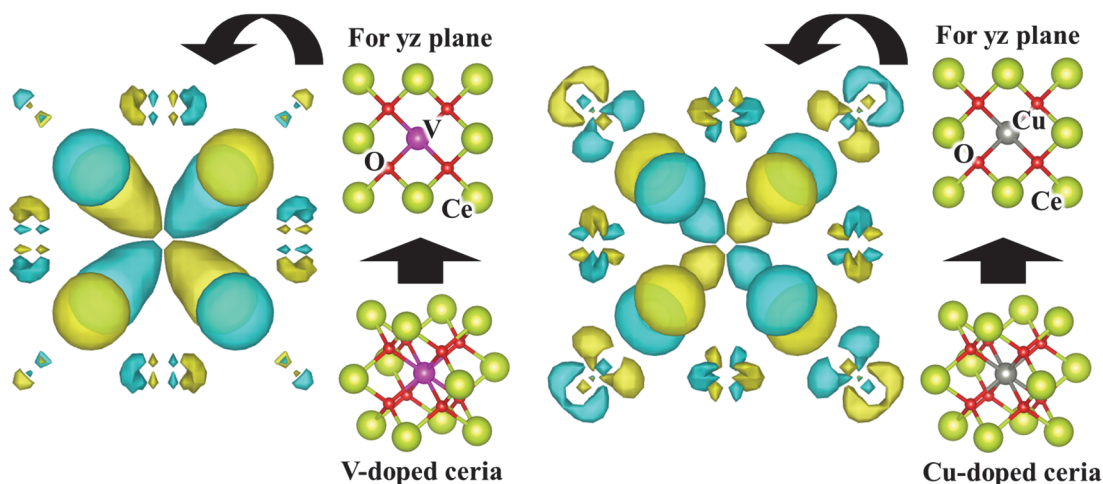


Figure 4-10. V をドーピングしたセリア結晶 (左) と、Cu をドーピングしたセリア結晶 (右) における結合性軌道 t_{2g} (#26) の波動関数を可視化した比較図。Isosurface level はともに、0.025 に設定している。

ドープ金属イオンの d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道間の結合性成分と反結合性成分の計算結果から、結合性軌道成分の t_{2g} 軌道中のドープ金属イオンの 3d 軌道と酸素原子の 2p 軌道において、分子軌道の波動関数を可視化した図を Fig. 4-10 に示している。Table 4-2 から分かるように、最外殻軌道に d 軌道を有するドープ金属イオンと酸素イオン間の結合は強くなる。

Fig. 4-10 で示しているように、ドープしたセリア結晶において、クラスターモデルの中心に位置する Cu イオン周りの 3d 軌道 (t_{2g} 軌道) における電子雲の広がり、V イオンをドープした場合よりも小さなことが見て取れる。このことから、最外殻軌道に d 軌道を有し、酸素イオン間との結合を強固にしたとしても、ドープ金属の最外殻軌道に適切な電子数が占有されている必要があることが示唆された。3d 遷移金属について例を挙げたが、4d や 5d 遷移金属元素をドープした場合も同様である。そのため、5 族や 6 族、7 族に分類される金属をドープした際に、ドープ金属イオンと酸素イオン間の結合がより強くなる理由として、ドープした金属イオンの d 軌道上に占有される電子と酸素イオンの 2p 軌道上に占有される電子間の反発が大きすぎず、より多くの d 軌道上に占有された電子が、ドープ金属イオンと酸素イオンとの結合状態に大きく関与していることが判明した。

4.3 まとめ

以上から、ドープ金属イオンと酸素イオン間の結合について議論する際に、ドープ金属の d 軌道が最外殻軌道となる場合には、ドープ金属イオンの最外殻軌道の d 軌道と第一近接酸素イオンの最外殻軌道の 2p 軌道との波動関数の重なりに注目することが重要だと考察した。また、セリア結晶中に遷移金属元素をドープした場合には、各原子の最外殻軌道の相互作用に着目することによって、ドープ金属イオンがセリア結晶にもたらす影響を議論できることを提示した。また、遷移金属イオンの d 軌道と酸素イオンの 2p 軌道間の結合軌道が、結合性軌道に分類されるのか、反結合性軌道に分類されるのかを評価することによって、セリア結晶中に金属をドープした際の影響を確かめることが可能となった。

具体的には、セリア結晶に金属をドープする際に、金属イオンと酸素イオン間の結合が強くなる（結晶構造が安定化する）ためには、以下の 3 点の要素が重要になると結論付けた。一点目は、ドープ金属原子の最外殻軌道が d 軌道であること、二点目は、適切な電子数がドープ金属イオンの d 軌道に占有されること、三点目は、ドープ金属イオンの d 軌道の主量子数が大きいこと。これらの要因に依存して、セリア結晶構造は遷移金属のドープ時の安定化することを本研究にて明らかにした。また、セリア結晶構造を安定化させるドープセリアに関しては、二段階熱反応のサイクル性を向上させ、反応中に結晶構造が崩れない、水素発生材料として機能することが予想された。

第5章 金属ドーピングによる熱力学への影響について

・・・VASPによるアプローチ

第四章では、金属ドーピング効果をミクロな視点（イオン間の結合状態）から明らかにした。第五章では、引き続きセリアを題材としているが、エントロピーやエンタルピーといった熱力学的な視点（マクロな視点）から金属ドーピングに関して説明する。

本章での着眼点は、セリアへの金属ドーピング効果によって、金属ドーピングセリアの熱力学的なパラメーターがどのように変化するかを捉えることにある。これは、第四章においてミクロな視点で述べた金属ドーピング効果を異なる立場から考察する意味合いもある。また、実際の二段階酸化還元反応における反応進行温度を理論的に算出することで、実験事実と理論計算の結果との比較を見据えている。そのため、単に計算を行うことに留まるのではなく、実際の実験事実に着目できるような考察を試みた。本章の5.2.3節では、内部エネルギー (U) とエントロピー (S) を算出することで、ギブスの自由エネルギー ($G = U + PV - TS$) を算出し、熱反応が自発的に進行する反応温度を推定した。同様に5.3節以降では、金属ドーピングの位置や酸素欠陥の位置を変化させた際の熱力学パラメーターの一種であるエンタルピーをそれぞれ算出し、金属ドーピング効果に関する考察を行った。そして、必要に応じて、理論計算から導かれた内容と実験事実を比較することで、金属ドーピングの議論を深めることとした。

熱力学パラメーターであるエントロピーやエンタルピーの算出に際しては、VASPを用いた。また、構造安定化計算からエンタルピーを算出し、phonon計算からエントロピーの算出を行った。

5.1 金属ドーピングの評価を行うために <VASP>

金属ドーピングの効果に関して、論文で報告されているキーワードの1つに「配置エントロピー」が挙げられる。エントロピーは状態数 (W) に依存するパラメーターであり、金属ドーピングによって状態数が増加する結果、金属酸化物中のエントロピーが増加し、熱反応効率が向上することが、Nature Communicationにて報告されている【Rost 2015】。またその中で、複数の金属をドーピングした材料（ハイエントロピー材料）では状態数が増加しやすいため、エントロピー効果を高めるためには、複数の金属ドーピングが望ましいという考察もなされている。

ここで一つの問題が生じる。それは、「配置エントロピー」で議論した場合に、同じ量の金属ドーピングの場合には、ドーピングされる金属元素の種類によって差が生じないという結論に到達してしまうことである。それではドーピング金属の種類が異なったとしても、金属ドーピングに差異はなく、金属ドーピングの特異性に関する議論が疎かになると考えられた。そこで、配置エントロピーではなく「振動エントロピー」という概念を用いて金属ドーピングに関する考察を行

うこととした。これは、第四章で説明したように、ドーピング金属種が異なると結合状態の強弱が変化する（遷移金属のドーピングによって、ドーピング金属イオンと周囲の酸素イオンとの結合が強くなる）ことに着想を得たものである。別の表現をすると、イオン間の結合状態が変化すること（ミクロな領域）は、結合の状態数に影響を与え、エントロピーを向上させること（マクロな領域）に通じていると構想したということである。この考えを踏まえた上で、配置エントロピーと振動エントロピーを比較するとともに、二段階酸化還元反応における反応温度条件に関する考察を行なった。

5.2 計算結果 ～ エントロピー ～

5.2.1 配置エントロピー

「配置エントロピー」と「振動エントロピー」を比較するために、まず配置エントロピー ($S_{\text{配置}}$) の算出を行った。配置エントロピーの算出に際しては、3.125 mol% の金属ドーピングの実験操作をセリアに対して行った場合を想定した。この場合、 $\text{Ce}_{32}\text{O}_{64}$ 結晶構造中のセリウムイオンを一つ取り出し、別の金属 (M) をドーピングした $\text{Ce}_{31}\text{MO}_{64}$ 結晶構造に相当する。そのため、この金属ドーピングセリアの 1 mol 中におけるセリウムイオンの個数 (N_{Ce}) は、アボガドロ数から $6.0221 \times 10^{23} \times (31/32)$ 個、ドーピング金属イオンの個数 (N_{M}) は $6.0221 \times 10^{23} \times (1/32)$ 個となり、金属の個数はそれらの総和 ($N_{\text{Ce}} + N_{\text{metal}}$) となる。この時、状態数は式 (5-1) から、また配置エントロピーはボルツマン定数 k を用いて式 (5-2) からそれぞれ求められる。また、状態数の算出に際しては、ネイピア数 e を用いたスターリングの近似式から各々の金属個数を近似した他【Cristinel 2010】、結晶構造の対称性を考慮していないため、幾ばくか多くの状態数が含まれている。

$$W = (N_{\text{Ce}}! + N_{\text{dope}}!) / (N_{\text{Ce}}! \times N_{\text{dope}}!) \quad \dots\dots (5-1)$$

$$S_{\text{配置}} = k \ln W \quad \dots\dots (5-2)$$

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} (N/e)^N \quad \dots\dots (5-3)$$

各金属イオンの個数を式 (5-2) へ代入することによって得られた配置エントロピー ($S_{\text{配置}}$) は、 $S_{\text{配置}} \approx 1.1562$ (J/K/mol) と算出された。そのため、この値と金属ドーピングがなされた際の振動エントロピーを比較することとした。

5.2.2 金属ドーピングと振動エントロピー効果

(i) 理論計算に際して

まず、振動エントロピー($S_{\text{振動}}$)の算出にあたって使用した計算モデルについて説明する。計算モデルは、配置エントロピーの算出で使用した $\text{Ce}_{32}\text{O}_{64}$ 結晶構造を再現し、結晶格子中にセリウムイオンが 32 個、酸素イオンが 64 個含まれるモデルを作成した (セリアの基本格子における $2*2*2$ のスーパーセル)。また配置エントロピーと同様に、Ce イオンを一つ取り出し、別の金属 (M) をドーピングした $\text{Ce}_{31}\text{MO}_{64}$ 結晶構造 (M = Mn, Fe, Co, Ni) を金属ドーピングセリアの計算モデルとした。計算条件の詳細は次の通りで、内部エネルギーの計算では Density functional function (GGA-PBE 汎関数) を選択し、0.001 eV/Ang (Convergence), 1.0×10^{-8} eV (SCF convergence), 500 eV (cutoff), Accurate (Precision), $2*2*2$ (k-mesh), Specific Potentials per Element 及び Strong Correlation の値は論文値を元に計算を実行した【Calderon 2015】。一方、エントロピーの計算では、上記の構造最適化計算で収束した結果を用いて、Full Brillouin zone を介した phonon 計算を実行した。

(ii) 計算結果と考察

VASP 計算によって算出された 3.125 % 金属ドーピングセリアとドーピングしていないピュアセリアにおける温度変化に伴う振動エントロピー ($S_{\text{振動}}$) は Table 5-1 の結果となった。Table 5-1 の結果から、配置エントロピーの概念では考慮できなかった金属ドーピングの差異が振動エントロピーでは反映されており、金属ドーピングの効果をより詳細に議論することを可能にした。また、温度の増加とともに振動エントロピーの増加が示され、配置エントロピーの考察では考慮しにくいエントロピーの温度依存性を定量的に示すことができた。また、どの温度条件であっても、遷移金属をドーピングすることによってピュアセリアよりも振動エントロピーが増加することが確認された。ここで、遷移金属ドーピングによる効果を明示するべく、遷移金属ドーピングセリアとピュアセリアの振動エントロピーの比較を行った。Table 5-2 では、Table 5-1 で示した値の差を取ることで、3.125 % の金属ドーピング時の振動エントロピーの利得 (差) を示している。

Table 5-2 より、遷移金属ドーピングによる振動エントロピーの利得 ($\Delta S_{\text{振動}}$) は、0.844~1.669 (J/K/mol) であることが判明した。また、最も大きな振動エントロピーの利得が得られたのは Co がドーピングされた時であり、利得の値が最も小さなドーピング材料は Ni の場合であった。そして、温度変化に伴う振動エントロピーに関して、298.15 K 以上では、どの遷移金属をドーピングした時でも振動エントロピーの利得の変化は微小な変化であった。ただ若干であるものの、Mn と Fe をドーピングした場合にはその利得が徐々に大きくなり、Ni をドーピングした場合には利得が徐々に小さくなることを確認された。そのため、遷移金属のドーピングによる振動エントロピーの変化は、微小であるものの、遷移金属種によって特色があることが明らかとなった。この点は、配置エントロピーを考慮した際には判明しないため、振動エントロピーを用いた解析の優位な点であると思慮する。

Table 5-1. 遷移金属イオン (Mn, Fe, Co, Ni) を 3.125 %ドープした酸化セリウムとドープしていない酸化セリウム (Pure) における各金属酸化物 1 mol あたりの振動エントロピーの値。

T (K)	Vibration Entropy (J/K/mol)				
	Mn-doped	Fe-doped	Co-doped	Ni-doped	Pure
0	0	0	0	0	0
100	15.447	15.703	15.941	15.438	14.594
200	42.419	42.747	42.988	42.369	41.359
298.15	65.091	65.438	65.641	64.994	63.978
300	65.475	65.822	66.022	65.378	64.359
400	84.066	84.422	84.597	83.941	82.928
500	99.322	99.681	99.844	99.181	98.175
600	112.16	112.52	112.67	112.01	111.01
700	123.20	123.56	123.71	123.04	122.04
800	132.87	133.23	133.37	132.70	131.71
900	141.45	141.82	141.96	141.29	140.29
1000	149.18	149.54	149.68	149.01	148.02
1100	156.19	156.55	156.69	156.02	155.03
1200	162.61	162.98	163.11	162.44	161.44
1300	168.53	168.89	169.03	168.36	167.36
1400	174.02	174.38	174.52	173.84	172.85
1500	179.13	179.50	179.63	178.96	177.97
1600	183.92	184.29	184.42	183.75	182.76
1700	188.43	188.80	188.93	188.26	187.26
1800	192.68	193.05	193.18	192.51	191.52
1900	196.70	197.07	197.20	196.53	195.54
2000	200.52	200.89	201.02	200.35	199.36

この時、5.2.1 節で明らかにした配置エントロピー ($S_{\text{配置}}$) は、遷移金属ドープ時の振動エントロピーの利得 ($\Delta S_{\text{振動}}$) に相当する。 $S_{\text{配置}} \doteq 1.1562$ (J/K/mol) であったことを踏まえると、Table 5-2 の各値 ($\Delta S_{\text{振動}}$) と配置エントロピー ($S_{\text{配置}}$) は同程度の大きさであることが示された。そのため、遷移金属ドープ時のエントロピー効果に関しては、 $\Delta S_{\text{振動}} \sim S_{\text{配置}}$ であることが明らかとなった。そのため、配置エントロピーのみを考慮するのではなく、さらに振動エントロピーも考慮する重要性を裏付ける結果となった。

Table 5-2. 遷移金属イオン (Mn, Fe, Co, Ni) を 3.125 %ドープした酸化セリウムとドープしていない酸化セリウム (pure) の振動エントロピー値の差。

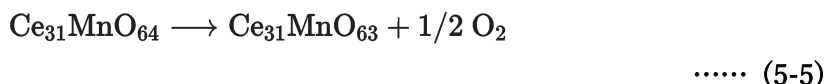
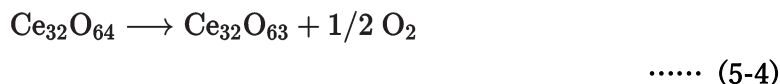
T (K)	Δ Vibration Entropy (J/K/mol)			
	Mn-doped	Fe-doped	Co-doped	Ni-doped
0	0	0	0	0
100	0.853	1.109	1.347	0.844
200	1.060	1.388	1.629	1.010
298.15	1.113	1.460	1.663	1.016
300	1.116	1.463	1.663	1.019
400	1.138	1.494	1.669	1.013
500	1.147	1.506	1.669	1.006
600	1.150	1.513	1.666	1.000
700	1.156	1.518	1.665	1.000
800	1.160	1.522	1.666	0.997
900	1.159	1.525	1.662	0.997
1000	1.159	1.525	1.662	0.993
1100	1.163	1.528	1.666	0.997
1200	1.162	1.531	1.665	0.997
1300	1.162	1.528	1.662	0.993
1400	1.166	1.531	1.666	0.994
1500	1.164	1.531	1.663	0.994
1600	1.164	1.531	1.663	0.994
1700	1.165	1.531	1.663	0.993
1800	1.165	1.531	1.663	0.993
1900	1.165	1.532	1.663	0.993
2000	1.165	1.532	1.663	0.993

5.2.3 二段階反応における振動エントロピー効果

5.2.1 節で示したように、簡易的に算出可能な配置エントロピーから、金属ドープによるおおよその効果を推定できる。しかしながら、熱酸化還元反応（酸素の吸脱着反応）前後の変化時では、遷移金属の組成状態が変化しないため、配置エントロピーを利用した金属ドープ効果への言及には難がある。そこで、振動エントロピーの変化を熱反応前後で記述することによって、金属ドープ時の熱反応への影響を調べることにした。

ここでは、熱酸化還元反応中の一段階目の反応に相当する熱分解反応を例に挙げるため、想定した反応式は式 (5-4) と (5-5) である。この時、Mn 以外の遷移金属ドープセリアの計算も併せて説明することを本研究の当初は計画していたが、phonon 計算（エントロピーの算出時）には結晶全体のフォノン状態を計算することが判明した。したがって、膨大な時

間と計算リソースを要するためここでは、遷移金属のドーパ材として Mn をドーパした場合のみを紹介する。



(i) 理論計算に際して

理論計算時の計算モデルや計算条件は次の通りである。まず、反応前の酸素欠陥がないセリアに関しては、5.2.2 節で示した $\text{Ce}_{32}\text{O}_{64}$ 結晶構造モデルの結果を利用した。反応後の酸素欠陥を含むセリアの計算に関しては、 $\text{Ce}_{32}\text{O}_{64}$ 結晶構造モデルから酸素を一つ取り除いた $\text{Ce}_{32}\text{O}_{63}$ 結晶構造モデルを使用し、5.2.2 節と同条件で計算を実行した。また、酸素分子に関する内部エネルギーの値は構造最適化計算 (5.2.2 節と同条件) によって、エントロピーの値に関しては Janaf (DOI: 10.18434/T42S31) が提供している実験値を利用した。

熱反応における金属ドーパ効果を考察するために、式 (5-6) で示したギブスの自由エネルギーを算出し、反応温度を推定のため、Mn ドーパセリアとピュアセリアの場合で比較することにした。内部エネルギー (U) とエントロピー (S) から導出されるギブスの自由エネルギーは、反応後と反応前の差をとることで反応温度が推定される。具体的には、反応前後のギブス自由エネルギー (G) を求めた後に、式 (5-7) の反応前後のギブスの自由エネルギーの差 (ΔG) を求めた。この時に、 $\Delta G < 0$ となる場合には反応が自発的に進行し、逆に、 $\Delta G > 0$ となる場合には反応が自発的に進行しないことを利用した。

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad \dots\dots (5-6)$$

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots (5-7)$$

(ii) 計算結果と考察

VASP の phonon 計算から算出された反応前後におけるギブスの自由エネルギーの計算結果は、Fig. 5-1 と Fig. 5-2 の通りで、各ギブスの自由エネルギーの値に関しては、Table 5-3 に示した。また、Fig. 5-1 と Fig. 5-2 においては、各ギブス自由エネルギー曲線が交差することを分かりやすく表示するため、32 mol 単位 (32 mol 単位: $\text{Ce}_{32}\text{O}_{64}$ 結晶構造の様に金属イオンが 32 個含まれる場合の計算値) のギブス自由エネルギー曲線を描写した。

Figure 5-1 では、ドーパしていないピュアセリアにおける熱分解反応前 (G1) と熱分解

反応後 (G2) のギブスの自由エネルギーをそれぞれ示している。この時、 $\Delta G = 0$ で熱平衡となる温度条件は、Table 5-3 や Fig. 5-1 から 1600 ~ 1700 K だと推定された。そのため、これ以上の温度環境では $\Delta G < 0$ となり、反応が自発的に進行することが理論計算から明らかとなった。

一方、Fig. 5-2 では Mn を 3.125 %ドーピングしたセラミクスにおける熱分解反応前 (G3) と熱分解反応後 (G4) におけるギブスの自由エネルギーを示している。このとき、 $\Delta G = 0$ で熱平衡となる温度条件は、Table 5-3 や Fig. 5-2 から 500 ~ 600 K だと算出された。そのため、Fig. 5-1 と Fig. 5-2 を比較した際に、Mn をドーピングすることによって、熱反応に必要な温度が低下することが理論計算によって見出された。そして、Mn ドーピング (遷移金属ドーピング) によって熱反応に必要な温度が低下するため、同じ温度条件でも熱反応の進行度合いが Mn ドーピング (遷移金属ドーピング) 時に有利となる結果、セラミクス中への金属ドーピングによって熱反応の効率が向上することが導かれた。

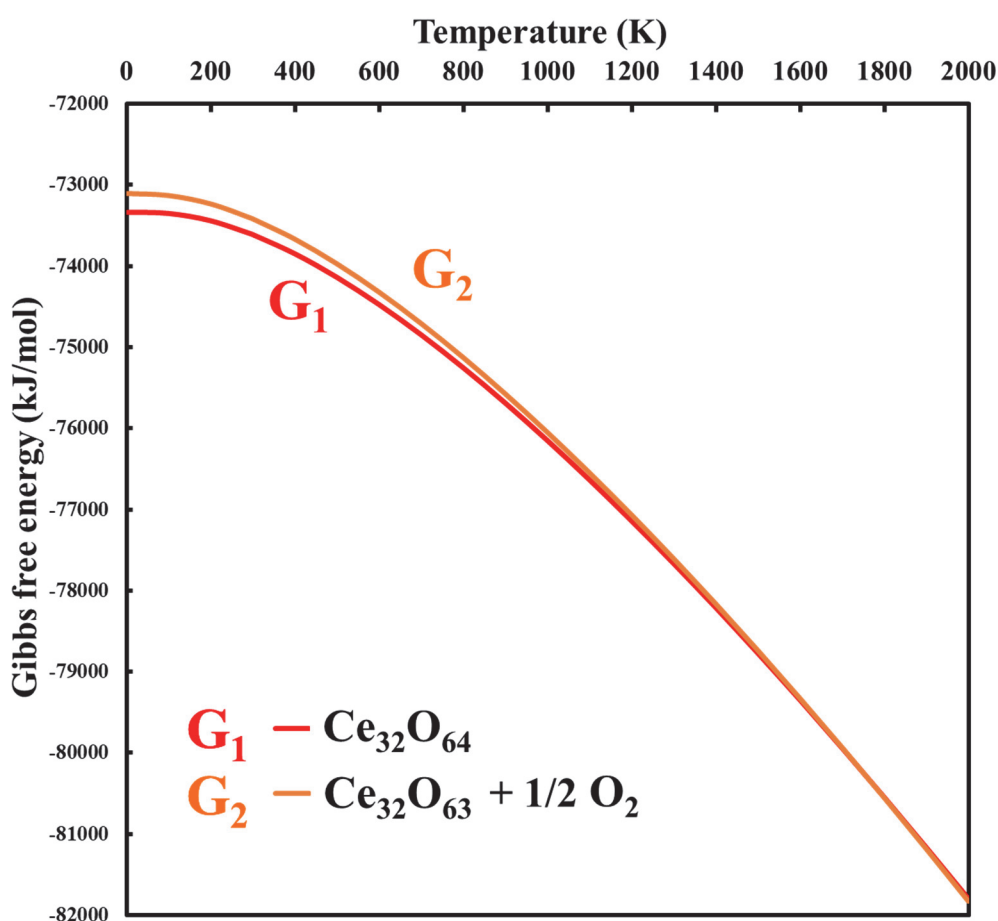


Figure 5-1. ピュアな酸化セリウムにおける熱分解反応前 (G1) と熱分解反応後 (G2) における各ギブスの自由エネルギー曲線。

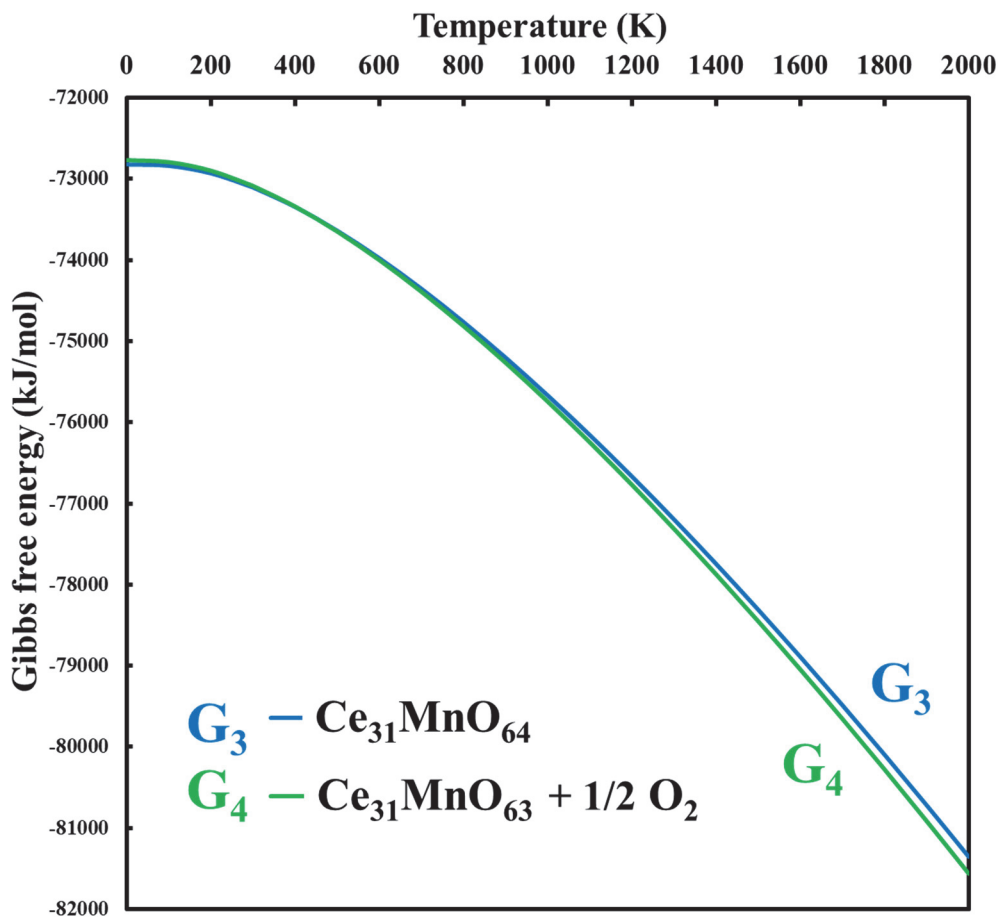


Figure 5-2. Mn ドープ (3.125 mol %) 酸化セリウムにおける熱分解反応前 (G3) と熱分解反応後 (G4) における各ギブスの自由エネルギー曲線。

また Mn ドープセリアにおいて、熱反応 (酸素欠陥反応) に必要な温度が低下した要因として、先に説明した振動エントロピーの違いが、反応前後で生じているのではないかと思慮した。ピュアセリアと Mn ドープセリアにおいて、酸素欠陥前と後の結晶構造における振動エントロピーの値を Table 5-4 に示している。結果を確認すると、Mn ドープセリアの酸素欠陥後の状態の方がピュアセリアの状態よりも、1500 K 時では 1.116 (J/K/mol) の振動エントロピーが増加していることが確認された。加えて、各温度条件において Mn ドープセリアの状態ではより大きな振動エントロピーの値を示していた。しかしながら、ピュアセリアの反応前後と Mn ドープセリアの反応前後の振動エントロピーの差を比較したところ、その差は大きくないことが判明した。つまり、遷移金属をドープしても熱反応前後の振動エントロピーの差は生じないという、当初の予想に反する結果となった。具体的な数値を挙げると、1000 K 時に、ピュアセリアで 7.432 (J/K/mol)、Mn ドープセリアは 7.160 (J/K/mol) であり、一方、1500 K 時にピュアセリアで 7.576 (J/K/mol)、Mn ドープセリアは 7.528 (J/K/mol) の反応前後におけるエントロピーの差となった。この事実から、金属ドープに

よる効果は、セリア結晶における振動エントロピーを増大させるものの、酸素欠陥を伴う反応前後において、振動エントロピーの変化に影響を与えるものではないことが示され、酸素欠陥の反応に必要な温度が低下した直接的な要因ではないと考察された。

Table 5-3. ピュアセリアと Mn ドープ (3.125 mol %) 酸化セリウムにおける熱分解反応前と熱分解反応後における各ギブスの自由エネルギー値。

T (K)	Gibbs free energy (KJ/mol)			
	Ce ₃₂ O ₆₄	Ce ₃₂ O ₆₃ + 1/2 O ₂	Ce ₃₁ MnO ₆₄	Ce ₃₁ MnO ₆₃ + 1/2 O ₂
0	-2291.6	-2284.5	-2275.7	-2273.9
100	-2292.1	-2285.3	-2276.3	-2274.8
200	-2294.9	-2288.6	-2279.2	-2278.1
298.15	-2300.1	-2294.2	-2284.5	-2283.8
300	-2300.2	-2294.3	-2284.6	-2283.9
400	-2307.6	-2302.1	-2292.1	-2291.9
500	-2316.7	-2311.6	-2301.3	-2301.5
600	-2327.2	-2322.5	-2311.9	-2312.5
700	-2338.9	-2334.6	-2323.7	-2324.7
800	-2351.6	-2347.8	-2336.5	-2337.9
900	-2365.2	-2361.8	-2350.2	-2352.0
1000	-2379.6	-2376.6	-2364.7	-2367.0
1100	-2394.7	-2392.2	-2380.0	-2382.7
1200	-2410.6	-2408.4	-2396.0	-2399.0
1300	-2427.0	-2425.3	-2412.5	-2416.0
1400	-2444.0	-2442.7	-2429.7	-2433.5
1500	-2461.6	-2460.7	-2447.3	-2451.6
1600	-2479.6	-2479.1	-2465.5	-2470.2
1700	-2498.1	-2498.0	-2484.1	-2489.2
1800	-2517.1	-2517.4	-2503.1	-2508.7
1900	-2536.4	-2537.2	-2522.6	-2528.5
2000	-2556.2	-2557.3	-2542.5	-2548.8

そのため、遷移金属である Mn をドープした際に、酸素欠陥の反応前後で変化した熱力学パラメーターは、エンタルピーに絞られた。エンタルピー差が小さくなることによって、振動エントロピーがあまり変化しない場合において、より低温側で $\Delta G < 0$ となることは、式 (5-7) のギブスの自由エネルギー式から明らかである。言い換えれば、エンタルピー差が小さい場合では、温度依存のエントロピー項 ($-T\Delta S$) の値が小さな値であっても $\Delta G < 0$ となり、反応が進行するということである。ここで、エントロピーの項の影響がない 0 K でのエンタルピー差を Mn ドープセリアとピュアセリアで比較したところ、ピュアセリアでは 7.092 (kJ/mol)、Mn ドープセリアでは、1.973 (kJ/mol) のエンタルピー差が酸素

欠陥前後で生じていた。また、32 mol 単位で表記した Fig. 5-1 と Fig. 5-2 を比べると、このエントロピー差は鮮明に見て取れる。以上の事実から、熱反応（酸素欠陥反応）前後における Mn ドープの効果は、振動エントロピーの差ではなく、エンタルピーの差に表れていると結論づけられた。ただし、考慮している Mn ドープは 3.125 % であることから、金属ドープの量を増加させた際に、エンタルピー差のみならずエントロピーの差に影響が生じているのかについて確認する必要があると思慮した。

また、反応前後におけるエントロピーの差を確認することで、熱反応性能に関する議論ができるとも考えられた。そこで、金属ドープの種類を変化させ、熱反応前後のエンタルピーの差を確認する試みを行ったが、この内容に関しては次章の第六章にて説明する。

Table 5-4. ピュアセリアと Mn ドープ (3.125 %) 酸化セリウムにおける熱分解反応前と熱分解反応後における各エントロピー値。

T (K)	Vibration Entropy (J/K/mol)			
	Ce ₃₂ O ₆₄	Ce ₃₂ O ₆₃ + 1/2 O ₂	Ce ₃₁ MnO ₆₄	Ce ₃₁ MnO ₆₃ + 1/2 O ₂
0	0	0	0	0
100	14.594	20.841	15.446	21.461
200	41.361	48.216	42.418	49.157
298.15	63.977	71.029	65.092	72.062
300	64.359	71.413	65.474	72.448
400	82.930	90.083	84.066	91.153
500	98.175	105.39	99.322	106.48
600	111.00	118.28	112.16	119.37
700	122.04	129.36	123.20	130.46
800	131.71	139.06	132.86	140.17
900	140.29	147.69	141.45	148.80
1000	148.01	155.45	149.18	156.56
1100	155.03	162.49	156.19	163.60
1200	161.44	168.94	162.61	170.05
1300	167.36	174.89	168.53	176.00
1400	172.85	180.40	174.01	181.52
1500	177.97	185.54	179.13	186.66
1600	182.76	190.36	183.92	191.48
1700	187.26	194.89	188.43	196.00
1800	191.52	199.16	192.68	200.28
1900	195.54	203.21	196.70	204.32
2000	199.36	207.05	200.52	208.16

(iii) 酸素欠陥時のエンタルピー変化と実験事実との比較

遷移金属の Mn をドープすることで、熱反応の効率が向上する理由については上項で説

明した。理論計算から議論した内容は、二段階酸化還元反応における一段階目の熱分解反応（酸素欠陥反応）に相当する。そこで、この理論計算の結果に関して、実験事実を併せて説明する。この時、上述した Mn ドープの量は 3.125 % であったため、ドープ量が近い 5 mol % の Mn ドープ時の実験結果と併せた。

N. Gokon らが *Thermochimica Acta* にて報告した論文の Table 1 を参照すると、熱分解反応（酸素欠陥反応）時の酸素発生量について記載されている【Gokon_1 2015】。この酸素発生量が多いほど、熱反応が進行する結果と言える。ここで、ピュアセリアと Mn ドープセリアにおける酸素発生量はそれぞれ、ピュアセリアでは 800 °C で 4.9 (Ncm³/g-material)、1000 °C で 5.1 (Ncm³/g-material)、1100 °C で 5.1 (Ncm³/g-material)、1150 °C で 5.2 (Ncm³/g-material) であったのに対して、Mn ドープ時には 800 °C で 5.4 (Ncm³/g-material)、1000 °C で 5.6 (Ncm³/g-material)、1100 °C で 5.4 (Ncm³/g-material)、1150 °C で 5.9 (Ncm³/g-material) であった。この事実から、Mn をドープすることによって熱反応の効率が向上することが確認できる。

また、この実験結果と理論計算の結果を対照すると、Mn ドープ時には低温側で熱分解反応が進行するという理論計算結果と様々な温度環境において Mn ドープセリアの熱分解反応の効率が向上した実験結果は相関すると考察された。その理由としては、Mn ドープ時に、低温側で熱分解反応が進行する分だけ、より酸素欠陥の反応が進行した結果、その差分が熱分解反応の酸素発生量の増大、ひいては熱反応効率の向上に寄与したと考察した。

ここで理論計算の結果をかえりみると、理論計算ではピュアセリアにおいて 1600 K ~ 1700 K の間で反応が進行すると推定していた。しかしながら実際の実験では、800 °C であっても、ピュアセリアの酸素欠陥の反応が生じていることから、理論計算と実験結果との間で大きな誤差が生まれている。この誤差が生じた理由として、2 点挙げられる。1 点目は、理論計算における気体の取り扱いが難しいという点である。これは、気体を対象とした VASP の phonon 計算では気体の回転運動の効果が加味されないため、気体の正確な熱力学パラメーターを算出することは難しく、気体の熱力学パラメーターの取り扱いが課題となった。2 点目は、理論的な結果に化学反応中の雰囲気（酸素外圧）条件が含まれていないことが挙げられる。熱反応の効率に関わる幾つかの条件を加味できていない点は、実際の実験結果と比較した際に誤差が生じる要因になったと考察される。また、ギブスの自由エネルギーの議論では、あくまで反応が自発的に進行する条件に限定されるため、外部環境を想定しづらい。そのため、定量的に厳密な値を用いて、実験事実と理論計算を結びつけるには至っていない。しかしながら、遷移金属ドープによって熱反応の効率が向上することをエントロピーやエンタルピーを算出し、ギブスの自由エネルギーから説明するといった研究は他ではなされていない。加えて、この研究では、Mn をドープすることによって熱反応がピュアセリアよりも低温側で進行することを明らかにするに至っており、この結果は実験事実と対応する結果となった。そのため、単に計算を行うだけではなく、実際の実験結果に帰着できるような考察は十分に行えたと考える。

5.2.4 DV-X α 分子軌道法の計算結果と VASP の計算結果を比較して

以上の内容から、VASP 計算を利用し、遷移金属ドーブ時のエントロピーを算出することで、遷移金属ドーブによる熱力学的な効果を明らかにするに至った。また、DV-X α 分子軌道法と VASP の両方の視点を鑑みた際に、遷移金属ドーブによってエントロピーが大きくなる原因として、イオン結合間の強弱が大きく関係していると考えられた。遷移金属ドーブによって、Ce イオンと酸素イオンからなる一様な結合状態が大きく変化し、セリアにおける結合状態の強弱が明瞭となったことは第四章にて述べた通りである。そのため、セリア中の結合状態を一種の状態数と見るならば、遷移金属のドーブ操作は結合状態の状態数を増加させる要因となり、エントロピー効果を助長させたと考察された。そのため、遷移金属ドーブによって、イオン間（ドーブ金属イオンと酸素イオン間）の結合度合いの変化というミクロな領域の事象が、エントロピー効果の増大というマクロな領域の事象に影響を与えたと考察された。また、その結果として、熱反応の進行に必要な温度の低下を促し、より低温で熱反応が進行することに由来して、熱反応の効率が向上したと考えるに至った。この考察に際して、イオン間の結合状態というミクロな領域を DV-X α 分子軌道法によって、振動エントロピー（熱力学的な観点）というマクロな領域を VASP によって各々算出するという部外では例を見ない試みを実施したため、導出できた結論である。

5.3 計算結果 ～ エンタルピー ～

5.2 節では、遷移金属ドーブ時の熱力学的な変化を捉えるにあたって、振動エントロピーやギブスの自由エネルギーに着眼点を置いた。本来であれば、種々の遷移金属ドーブ時のギブスの自由エネルギーを算出し、熱反応が進行しやすいドーブ材料なのか、そうでないドーブ材料なのかを判断したいと考えていた。しかしながら、VASP を用いた振動エントロピーの算出にあたっては、多大な時間を要するため、これを断念するに至った。そこで、エントロピーの算出と比較すると少ない時間で算出可能なエンタルピーを取り上げ、金属ドーブによる効果に関する考察を行った。

先にも述べたが、遷移金属ドーブによるエンタルピー変化に関しては、次章の第六章にて説明する。ここでは、遷移金属ドーブの位置や酸素欠陥の位置を変えることによって生じるエンタルピーの変化について説明する。これは、配置エンタルピーの差を観察することに相当し、遷移金属ドーブ配置や酸素欠陥位置の特徴から、遷移金属ドーブ時の効果について考察した。

5.3.1 金属ドーブ位置の違いによるエンタルピー変化

(i) 理論計算に際して

金属ドーブの配置によって生じるエンタルピー変化を観察するために使用した計算モデ

ルは次の通りである。Ce₁₆O₃₂ 結晶構造を作成し（セリアの基本格子における 2*2*1 のスーパーセル）、2つの Ce イオンを別の遷移金属イオン（M）に置き換えた Ce₁₄M₂O₃₂ 結晶構造（M = Mn, Fe）を金属ドープセリアのモデルとした。このとき、2つの Ce イオンを金属イオン（M）に置き換えたモデルを合計 8 種類作成し、置き換えた金属ドープ位置に近い順に # 1 から # 8 の番号をそれぞれ割り振っている。Fig. 5-3 では、Ce₁₆O₃₂ 結晶構造中の Ce イオンを 16 個取り出した様子を示しており、Fig. 5-4 では、金属置換の位置が異なる計 8 種類のモデルに関して、1 つ目の金属置換の位置を橙色で、2 つ目の金属置換の位置を紫色でそれぞれ示している。Fig. 5-4 では、一見すると複数の金属イオンを置換しているように見えるものの、幾つかの金属イオンは結晶格子上に存在していることに留意して作図した。また、2つの Ce イオンを別の遷移金属イオン（M）に置き換えた Ce₁₄M₂O₃₂ 結晶構造（M = Mn, Fe）は、実験的にはセリア中に 12.50 % の金属ドープ操作を行ったことに相当する。

計算条件に関しては、Density functional function (GGA-PBE 汎関数) を選択し、0.001 eV/Ang (Convergence), 1.0 × 10⁻⁷ eV (SCF convergence), 500 eV (cutoff), Accurate (Precision), 3*3*2 (k-mesh), Specific Potentials per Element 及び Strong Correlation の値は 5.2.2 節で示した論文値を元に実行した。

この時、VASP の構造最適化計算によって算出されるのは、内部エネルギー (U) である。しかしながら酸化物において、圧力変化に伴う体積変化 (PV) は無視できることに加えて、化学反応における熱の出入りの指標となる熱力学パラメーターはエンタルピーであるため、ここでは内部エネルギー (U) をエンタルピー (H) として取り扱った。

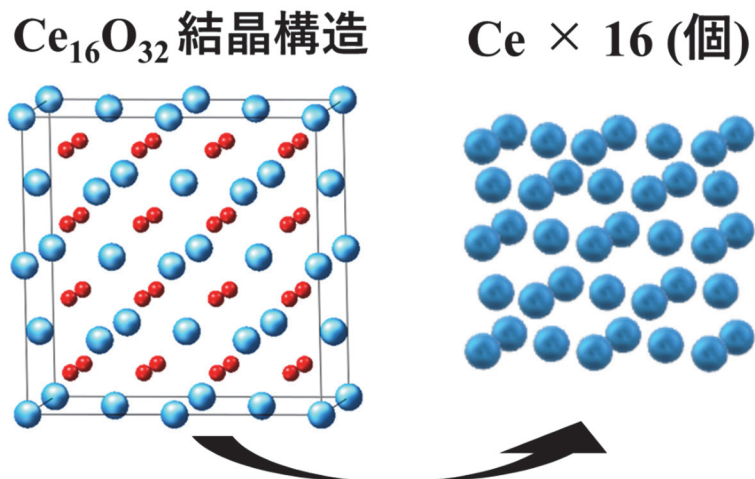


Figure 5-3. Ce₁₆O₃₂ 結晶構造 (左) とその結晶格子に含まれる Ce イオンを 16 個分取り出した様子 (右)。

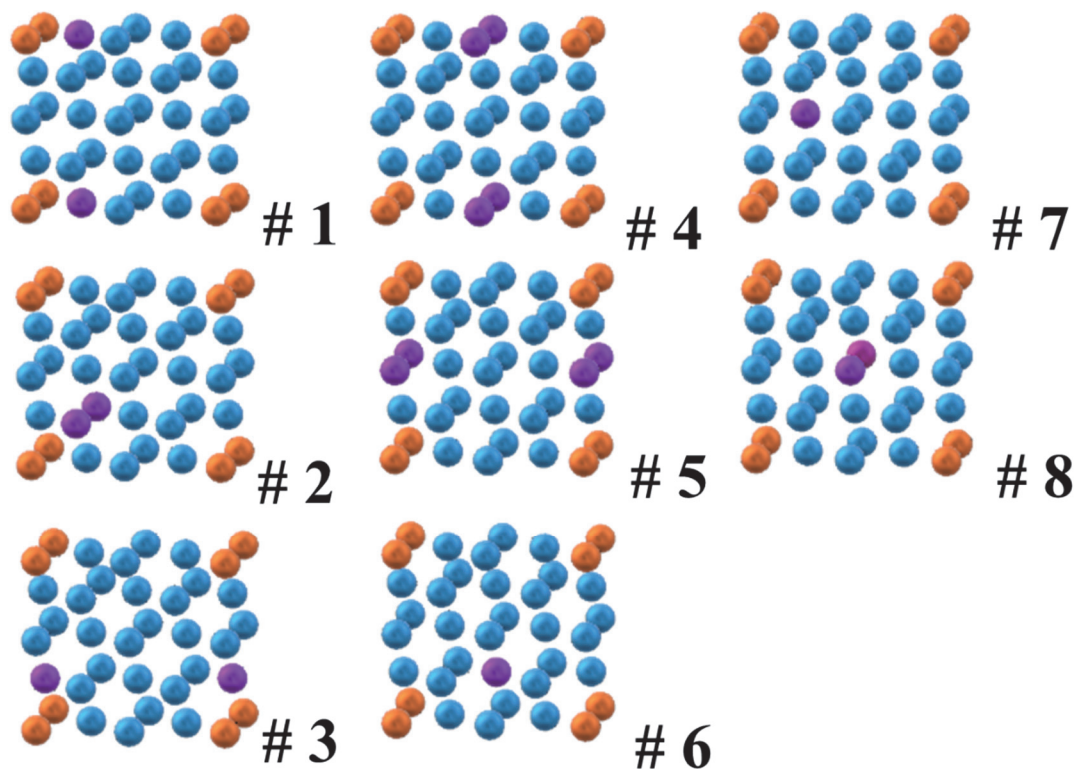


Figure 5-4. $\text{Ce}_{16}\text{O}_{32}$ 結晶格子中の 2 つ Ce イオンを別の金属イオンに置き換えた際の各計算モデル。1 つ目の置換位置を橙色で、2 つ目の置換位置を紫色でそれぞれ示している。複数の金属イオンを置換しているように見えるが、これは幾つかの金属イオンが結晶格子上に存在していることに由来する。

(ii) 計算結果と考察

VASP 計算によって算出された 12.50 % 遷移金属ドーパセリア (Mn, Fe) における金属配置の異なる場合を考慮したエンタルピーの結果は Table 5-5 に示している。また、値の変化を見やすくするために、Table 5-5 の結果を Fig. 5-5 にて図示した。加えて、Table 5-5 や Fig. 5-5 におけるナンバリング (#1 ~ #9) は Fig. 5-4 と同一である。

Table 5-5. Ce₁₄M₂O₃₂ 結晶構造において遷移金属イオン (Mn, Fe) をドーブした酸化セリウムにおいて、異なる金属配置をとった場合の各エンタルピーの値。

	Entalpy (KJ/mol)	
	Mn-doped	Fe-doped
# 1	-2243.3	-2220.0
# 2	-2243.7	-2220.2
# 3	-2243.3	-2220.0
# 4	-2241.1	-2217.4
# 5	-2241.4	-2217.2
# 6	-2241.3	-2219.0
# 7	-2241.3	-2219.0
# 8	-2241.2	-2217.8

Table 5-5 (Fig. 5-5) の結果から、遷移金属イオンの配置が異なる際に、その遷移金属ドーブセリアの安定性は微小に変化することが明らかとなった。この時、結晶構造が最も安定だった配置は、Mn をドーブした場合も Fe をドーブした場合も同様の結果となり、#2 の金属配置が最も安定となった。また、最も不安定な配置は、Mn をドーブした場合には #4 の金属配置で、Fe をドーブした場合は #5 の金属配置となった。そして、金属配置が異なると、Mn をドーブした場合には 2.609 (KJ/mol)、Fe をドーブした場合には 2.818 (KJ/mol) のエンタルピー差が生じていた。これらのエンタルピー差は各ドーブセリアにおけるエンタルピー値と比較すると小さな値である。ただし、小さな変化であったとしても、5.2.3 節での説明で挙げた数値のように、遷移金属ドーブ効果の一端であることに変わりはない。また、金属ドーブ位置の効果が表れている他の例として、金属イオンの隣接位置に近い #1 ~ #3 の金属配置の場合にエンタルピー値が安定化することが挙げられる。Mn や Fe をドーブした両方の場合において確認されており、遷移金属の隣接位置に近い場合にエンタルピーが安定化する理由について考察した。

ここで、各金属ドーブセリアにおける遷移金属 (Mn, Fe) の Magnetic moment を Table 5-6 で示した。各遷移金属の Magnetic moment を比較すると、Fe ドーブの #2 を除く、Mn ドーブの #1 ~ #3、Fe ドーブの #1 と #3 の場合で、遷移金属の Magnetic moment が小さいことが見て取れた。そのため、遷移金属ドーブ時のセリア結晶構造における金属位置は、遷移金属の Magnetic moment が小さくなるような配置を取ると考察された。また、遷移金属の Magnetic moment が小さくなる際にエンタルピーが安定化する理由として、ピュアセリアはもともと Magnetic moment を持たないため、遷移金属ドーブ時に金属ドーブセリア全体の Magnetic moment が増加しない場合に、金属ドーブセリアの結晶構造が安定化する傾向があると考察された。

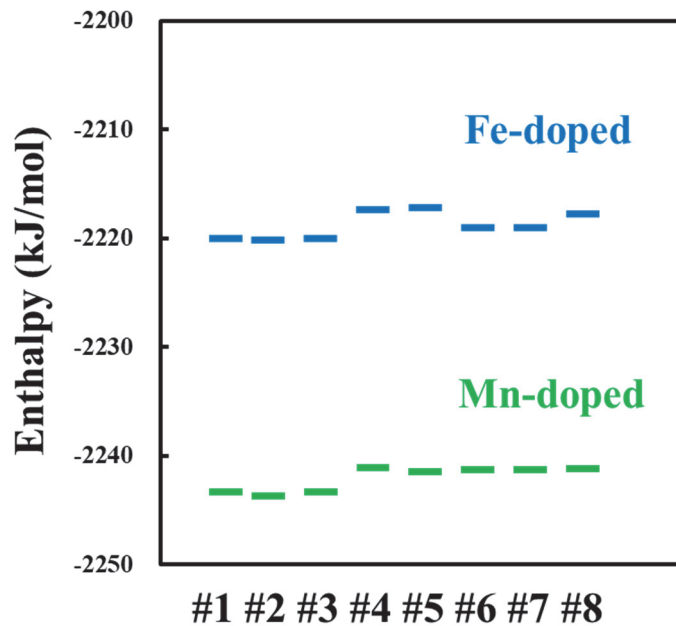


Figure 5-5. $Ce_{14}M_2O_{32}$ 結晶構造において遷移金属イオン (Mn, Fe) をドーブした酸化セリウムにおいて、異なる金属配置をとった場合の各エンタルピーのプロット。

Table 5-6. $Ce_{14}M_2O_{32}$ 結晶構造において遷移金属イオン (Mn, Fe) をドーブした酸化セリウムにおいて、異なる金属配置をとった際の各遷移金属の Magnetic moment 値。

	Magnetic moment of the doped metal	
	Mn-doped	Fe-doped
# 1	4.177	4.104
# 2	3.961	4.134
# 3	4.177	4.104
# 4	4.232	4.161
# 5	4.233	4.159
# 6	4.205	4.123
# 7	4.205	4.123
# 8	4.203	4.158

5.3.2 酸素欠陥の位置の違いによるエンタルピー変化

(i) 理論計算に際して

次に酸素欠陥の位置が異なることに起因したエンタルピー変化を観察した。使用した計算モデルは次の通りで、 $Ce_{32}O_{64}$ 結晶構造を作成し (セリアの基本格子における $2*2*2$ のス

一パーセル)、2つの酸素イオンを取り除いた $\text{Ce}_{32}\text{O}_{62}^{4+}$ 結晶構造モデル (酸素を取り除いた上で、4つの電子を取り除いた結晶構造) を合計9種類作成した。また、金属ドープ効果を調べるために、 $\text{Ce}_{32}\text{O}_{64}$ 結晶構造中の中央に位置する Ce イオンを Mn イオンに置き換えた $\text{Ce}_{31}\text{MnO}_{64}$ 結晶構造を用意した上で、9種類の酸素欠陥モデル ($\text{Ce}_{31}\text{MnO}_{62}^{4+}$ 結晶構造モデル) を作成し、計算を実施した。このとき、2つの酸素イオンを取り除いた位置に近い順に # 1 から # 9 の番号をそれぞれ割り振っている。Fig. 5-6 では、 $\text{Ce}_{32}\text{O}_{64}$ 結晶構造中の酸素イオン取り出した様子を示している他、Fig. 5-7 では、酸素欠陥位置が異なる計9種類のモデルに関して、1つ目の酸素欠陥位置を青色で、2つ目の酸素欠陥位置を紫色でそれぞれ示している。計算条件は、Density functional function (GGA-PBE 汎関数) を選択し、0.001 eV/Ang (Convergence), 1.0×10^{-8} eV (SCF convergence), 500 eV (cutoff), Accurate (Precision), $2 \times 2 \times 2$ (k-mesh), Specific Potentials per Element 及び Strong Correlation の値は 5.2.2 節で示した論文値を元に実行した。

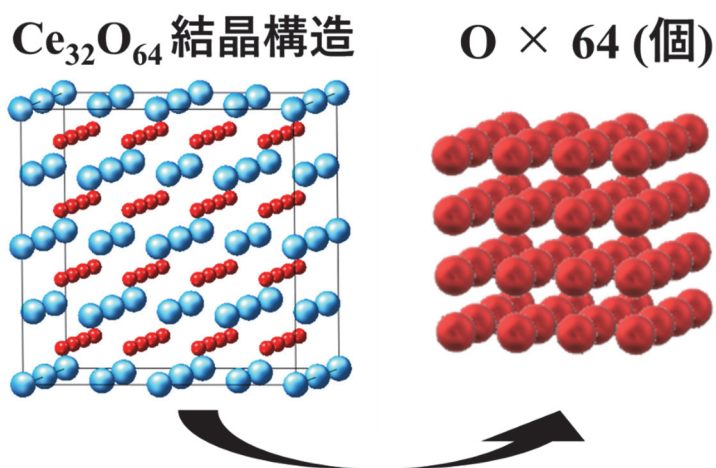


Figure 5-6. $\text{Ce}_{32}\text{O}_{64}$ 結晶構造 (左) とその結晶格子中に含まれる O イオンを 32 個分取り出した様子 (右)。

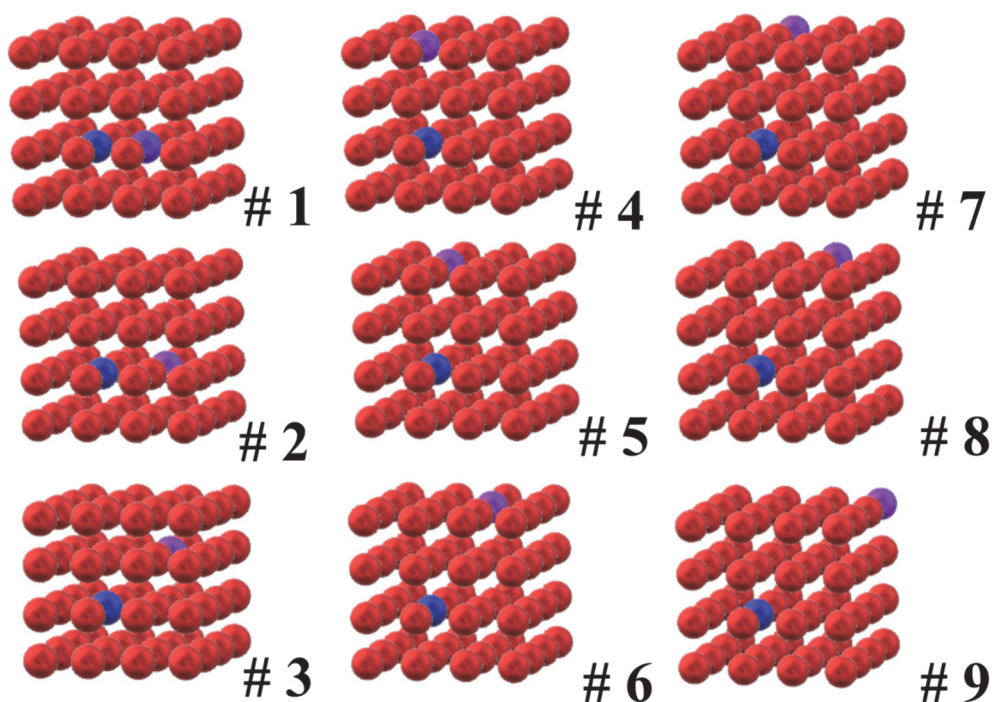


Figure 5-7. $\text{Ce}_{32}\text{O}_{64}$ 結晶格子中の 2 つ O イオンを別の金属イオンに置き換えた際の各計算モデルの模式図。1 つ目の置換位置を青色で、2 つ目の置換位置を紫色でそれぞれ示している。

(ii) 計算結果と考察

酸素欠陥位置を変えた $\text{Ce}_{32}\text{O}_{62}^{4+}$ と $\text{Ce}_{31}\text{MnO}_{62}^{4+}$ 結晶構造に関するエンタルピーの結果は Table 5-7 に示している。また、エンタルピーの変化を見やすくするために、Table 5-7 の結果を Figs. 5-8 and 5-9 にて図示した。Table 5-7 や Fig. 5-8 や Fig. 5-9 におけるナンバリング (#1 ~ #9) は Fig. 5-7 と同一である。

Table 5-7 (Fig. 5-8 と Fig. 5-9) の結果から、酸素イオン欠陥の配置が異なる際に、エンタルピーの安定性が異なることが明らかとなった。結晶構造が安定だった配置として、ドーピングしていないピュアセリアでは、#5, #6, #9 の酸素欠陥配置で、Mn をドーピングした場合には #2, #3 の酸素欠陥配置で結晶構造が安定となった。また、酸素欠陥配置が異なることで、ピュアセリアの場合には 2.715 (KJ/mol)、Mn をドーピングした場合には 4.855 (KJ/mol) のエンタルピー差が最大で生じていた。また、酸素欠陥位置の効果が表れている例として、ピュアセリアでは、酸素欠陥位置が比較的離れている #4, #5, #9 で結晶構造が安定だったのに対して、Mn をドーピングすることによって、酸素欠陥位置の近い #2, #3 の酸素欠陥配置を有する結晶構造時にエネルギーが安定になる結果となった。

Table 5-7. $\text{Ce}_{32}\text{O}_{62}^{4+}$ 結晶構造 (pure) と $\text{Ce}_{31}\text{MnO}_{62}^{4+}$ 結晶構造 (Mn-doped) において、酸素欠陥位置が異なる場合の各エンタルピーの値。

	Entalpy (KJ/mol)	
	Pure	Mn-doped
# 1	-2342.3	-2331.0
# 2	-2344.2	-2333.3
# 3	-2343.3	-2334.1
# 4	-2343.3	-2329.3
# 5	-2345.1	-2331.4
# 6	-2345.0	-2331.2
# 7	-2343.9	-2330.7
# 8	-2344.4	-2330.9
# 9	-2345.0	-2331.6

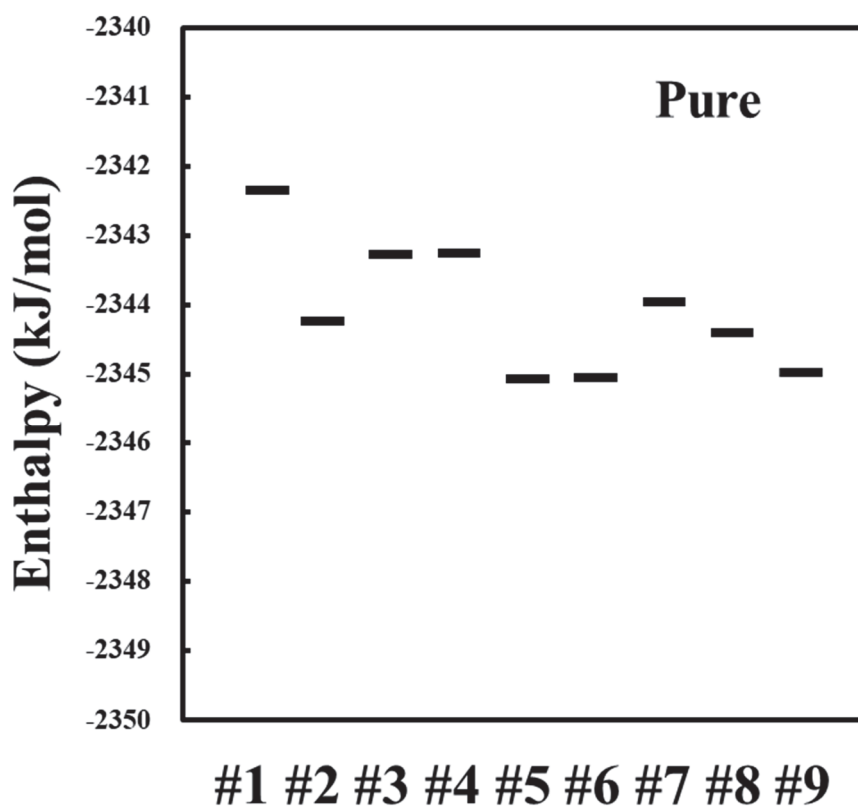


Figure. 5-8. $\text{Ce}_{32}\text{O}_{62}^{4+}$ 結晶構造において異なる酸素欠陥配置をとった場合の各エンタルピーのプロット。

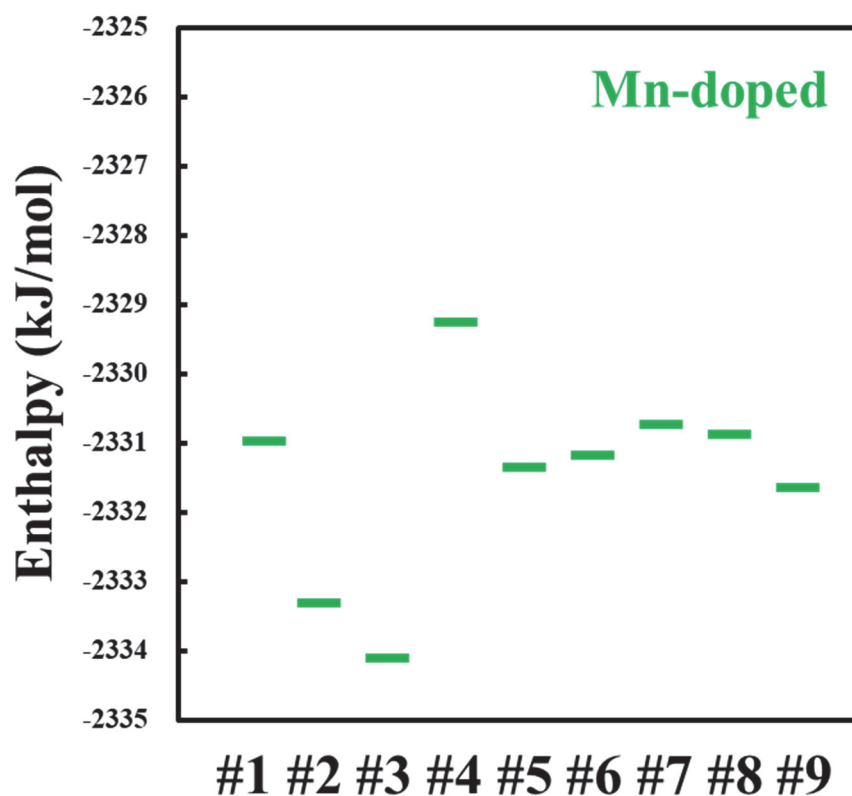


Figure 5-9. $\text{Ce}_{31}\text{MnO}_{62}^{4+}$ 結晶構造において異なる酸素欠陥配置をとった場合の各エンタールピーのプロット。

Table 5-8. $\text{Ce}_{31}\text{MnO}_{62}^{4+}$ 結晶構造 (Mn-doped) において異なる酸素欠陥配置をとった場合の各遷移金属の Magnetic moment 値と d 軌道上の電子数。

	Magnetic moment of the doped metal	Electron of d atomic orbitals
Mn-doped		
# 1	3.523	4.485
# 2	3.351	4.460
# 3	3.294	4.447
# 4	3.575	4.492
# 5	3.451	4.462
# 6	3.391	4.447
# 7	3.487	4.450
# 8	3.491	4.447
# 9	3.458	4.445

この理由を解明するべく、前述した金属配置が異なる場合と同様に、遷移金属の Magnetic moment に着目した。この時、ピュアセリアにおける Magnetic moment も計算したものの、Magnetic moment の値が全ての Ce イオンにおいて 0 であった。そのため、Mn をドーブした $\text{Ce}_{31}\text{MnO}_{62}^{4+}$ 結晶構造における Mn イオンの Magnetic moment のみを Table 5-8 に示している。また、Magnetic moment に影響を与えられた Mn イオンの d 軌道上に占有される電子数も Table 5-8 に併せて表記した。

各 Mn イオンにおいて、最も小さな Magnetic moment の値となったのは、#3 の酸素欠陥配置であり、これは結晶構造が安定となった酸素欠陥配置の#3 と対応していた。また、#3 の次に構造エネルギーが安定化した#2 の Mn イオンの Magnetic moment は、同様に#3 の次に小さな値を取っていた。そのため、金属配置が異なる場合と同様、遷移金属ドーブセリアにおける酸素欠陥の位置に関しても、遷移金属イオンの Magnetic moment が小さくなるような酸素欠陥の配置時に結晶構造エネルギーが安定化されると考察された。そのため、遷移金属ドーブ時には、遷移金属イオンの Magnetic moment 値が小さくなるような配置を取りやすい傾向があると考察された。

このように、Magnetic moment 値が変化している一方で、d 軌道上の電子数に大きな変化は見られなかった。これは、酸素欠陥の位置によって、Mn イオン周りの酸素イオンの配位環境が異なるとしても、d 軌道上の電子数は変化しないことを示唆する結果となった。この事実から、遷移金属イオン周囲の特定の酸素イオンが欠陥する際に、遷移金属イオンの d 軌道上の電子が遷移金属イオンの Magnetic moment を減少させる働きを持つと思われた。言い換えると、遷移金属周りの酸素イオンが脱離する際に、酸素イオンとの結合に使われていた遷移金属イオンの d 電子が他所に行かず、遷移金属イオンの d 軌道上に留まる結果、Magnetic moment が減少するのではないかと考察された。

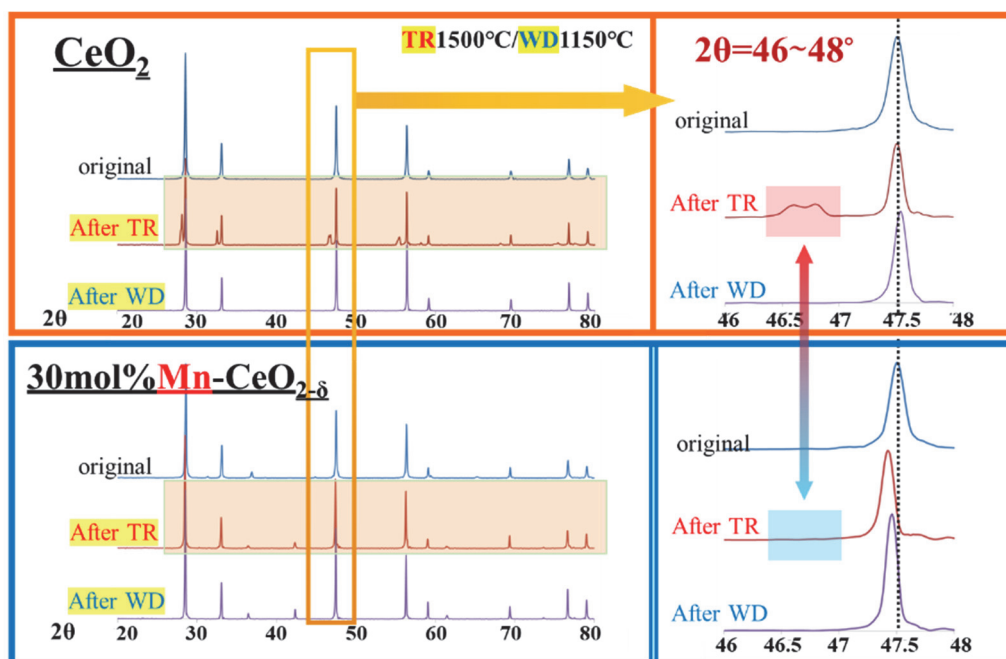
(iii) 酸素欠陥時のエンタルピー変化と実験事実との比較

酸素欠陥が異なる場合のエンタルピー変化に関しては上述した通りである。この時、酸素欠陥を考慮した各計算モデルは、実験における熱分解反応後のセリア結晶に相当する。そのため、ピュアセリアと Mn ドーブした際に生じた酸素欠陥配置の違いが、実際の熱反応ではどのように反映されているのかについての考察を行った。

実際の実験におけるセリアの結晶状態を説明するため、Fig. 5-10 にてドーブなしのピュアセリア (上) と 30 mol% の Mn ドーブセリア (下) における XRD (X-Ray Diffraction) ピークパターンを示している。ここで、Before TR (Before Thermal Reduction : 熱還元反応前)、After TR (After Thermal Reduction : 熱還元反応後)、After WD (After Water Decomposition : 水分分解反応前) についての XRD ピークパターンの結果となっていることに留意して頂きたい。

ここで、ピュアセリアにおける After TR 後のピークにおいて、新しいパターンのピークが形成されていることが判別できる。これは、酸素欠陥を伴う反応 (TR 反応) によって新

しい結晶系が形成された(赤色ハイライト)ことを示す結果である。一方で、Mn を 30 mol % ドープした場合には、ピュアセリア時で見られたピークは形成されていない(青色ハイライト)。



20(Cu-Kα)/deg XRD Pattern Profiles TR1500°C/WD1150°C T. Kodama, Nigata University

Figure 5-10. ドープなしのピュアセリア (上) と 30 mol % の Mn ドープセリア (下) における XRD (X-Ray Diffraction) ピークパターン結果。Before TR (Before Thermal Reduction : 熱還元反応前)、After TR (After Thermal Reduction : 熱還元反応後)、After WD (After Water Decomposition : 水分解反応前)である。ピュアセリア XRD パターンの結果は、【Gokon_1 2015】で報告された Fig. 6 の(a)に、また 30 mol % の Mn ドープ時の XRD パターンの結果は、【Gokon_2 2015】で報告された Fig. 6 に相当する。

そこで、この新しく形成されたピークの起源を特定することを試みた。結晶系のピーク区分については、解析ソフト「Crystal Diffraction」を用いたピークプロファイルのシミュレーションを Fig. 5-11 にて示している。Figure 5-11 における<①+②>のピークは、ピーク<①>とピーク<②>の線形結合によって表現される。また、ピーク<①>は Ce_2O_3 結晶で、ピーク<②>は CeO_2 結晶であり、混晶系<①+②>における比率は、ピーク<①> : ピーク<②> = 3 : 7 で表現している。この時、<①+②>のピークが、Fig. 5-10 中のピュアセリアにおける After TR 後のピークと類似しており、このことから新しく形成されたピークは、 Ce_2O_3 結晶であることが推定された。

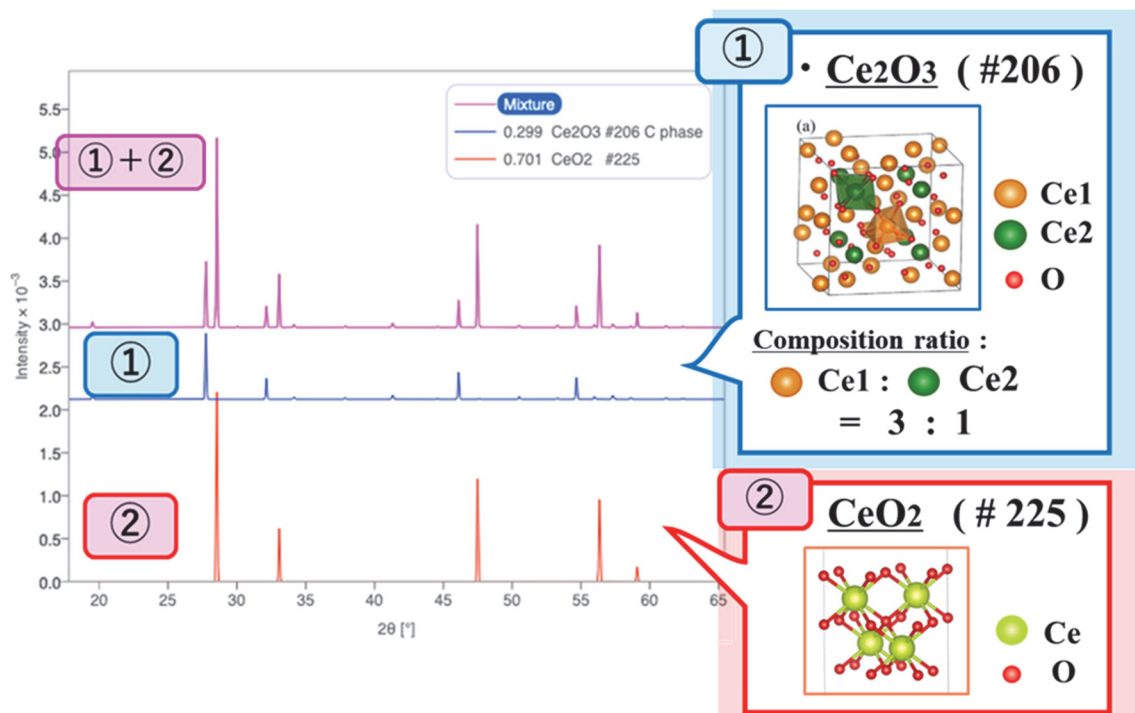


Figure 5-11. 解析ソフト「Crystal Diffraction」を用いたシミュレーション結果。<①+②>のピークパターンが実験から得られた XRD ピークパターン (Fig.5-10 中のピュア酸化セリウム : After TR) に相当する。また図中の Ce₂O₃ 結晶構造については、【Richard 2016】を参照している。

この事実を踏まえた上で、1998 年に Chemistry Review において G. Adachi らが報告した論文を参照した【Richard 2016】。この論文中では、CeO₂ 結晶構造が Ce₂O₃ 結晶構造に変化する際に、ピュアセリアの結晶中の対角線となる<1 1 1>方向上の酸素イオンが脱離することが報告されている。

ここで、異なる酸素欠陥の配置をとった際の Mn をドーピングした影響について再び説明する。Figure 5-7 で示した、各セリア結晶において酸素欠陥が異なる際に特に安定した酸素欠陥配置は、ピュアセリアでは、#4, #5, #9 で、また Mn をドーピングしたセリアでは、#3 の時に結晶構造エネルギーが安定となった。ピュアセリアにおいて3つの例を挙げたのは、結晶構造エネルギー (エンタルピー) の値がほぼ同一であったことを考慮してのことである。この時、ピュアセリアの#9の酸素欠陥配置と Mn ドーピング時の#3の酸素欠陥配置はともに、面指数<1 1 1>上の酸素イオンが脱離した配置である。そのため、各セリア結晶構造において<111>上の酸素イオンが脱離しやすいことが示唆された。ただし、遷移金属の Mn をドーピングした場合には、Mn イオンの周囲の酸素イオンが欠陥するのに対して、ピュアなセリアでは C₃₂O₆₄ 結晶構造を全体で捉えた<1 1 1>上の酸素イオンが欠陥している。別の表現をすると、遷移金属の Mn をドーピングしたセリアでは、Mn イオンがドーピングされた局所的な位置の酸素イオンが優先的に欠陥するため、他の Ce イオン周りの構造が変化せず、別の結晶

系が形成されにくいと考察された。今回の酸素欠陥配置に関する計算では、Mn ドープの量は 3.125 % で少ないドープ量を考察しているため、より多くのドープ量の場合では、金属ドープセリア中の酸素イオンが $\langle 111 \rangle$ 上で欠陥しないことが予想された。一方、ピュアセリアでは、同じ $\langle 111 \rangle$ 上であっても、セリア結晶全体において $\langle 111 \rangle$ 上の酸素イオンが欠陥し、より多くの Ce イオン周りの酸素イオンが脱離することが示された。そのため、もともと結合の弱い Ce イオンと O イオン間の結合が崩れ、 Ce_2O_3 結晶構造が形成されたと考察された。

これらの酸素欠陥配置時のエンタルピーに関する考察によって、遷移金属として Mn をドープした場合、 Ce_2O_3 構造への構造変化が抑制され、 CeO_2 構造を保つ傾向があることを示した。また、ピュアセリアでは、 CeO_2 構造から Ce_2O_3 構造への構造変化が生じやすいことを理論的に明示し、実験事実に向合う考察を行うに至った。

5.4 まとめ

本章ではまず、配置エントロピー ($S_{\text{配置}}$) と振動エントロピー ($\Delta S_{\text{振動}}$) の違いについて述べた。その中で、セリア中に遷移金属を 3.125 % ドープした配置エントロピーは $S_{\text{配置}} \doteq 1.1562$ (J/K/mol) であり、VASP 計算で算出した遷移金属ドープ (遷移金属: Mn, Fe, Co, Ni) を 3.125 % ドープしたセリア中の振動エントロピーの結果と比較すると、 $S_{\text{配置}} \sim \Delta S_{\text{振動}}$ で同程度の大きさをもつことが明らかとなり、振動エントロピーを考慮する必要性について言及した。

次に、その振動エントロピーを用いたギブスの自由エネルギー (G) を算出することで、ピュアセリアと Mn ドープセリア (3.125 % ドープ) を対象とした、酸素欠陥を伴う熱反応の反応進行温度の推定を行った。その結果、 $\Delta G < 0$ となり熱反応が自発的に進行すると推定された温度は、ピュアセリアで 1600 ~ 1700 K、Mn ドープセリアでは、500 ~ 600 K だと算出された。そのため、Mn ドープによって、より低い温度環境で酸素欠陥を伴う反応が進行することが明示され、Mn をドープすることによる熱反応の効率が向上する実験事実に向合う結果を示した。

別途、同じドープ量の場合に、ドープした遷移金属が異なる配置をとることが想定されたため、異なる金属配置となる金属ドープセリアの計算も実施した。計算モデルとして、遷移金属である Mn と Fe を 12.50 % ドープしたセリア結晶構造を利用した。計算結果から明らかになった事実として、同じ量のドープ時に、結晶構造が安定化するのには、遷移金属の配置が近くなる場合であり、ドープした遷移金属の Magnetic moment がより小さくなる金属配置となることが明らかとなった。加えて、酸素欠陥の配置が異なる場合の各セリア結晶構造のエンタルピーを確認することで、酸素欠陥時の安定化に差があることが判明した。遷移金属のドープセリアとピュアセリアを比較すると、ピュアセリアでは、酸素欠陥の位置がセリア結晶構造中で遠くなるような場合に結晶構造が安定化する一方で、遷移金属の Mn をドープした場合には、ドープセリア中で、Mn イオン周りの酸素イオンが脱離した場合に結

晶構造が安定化していた。この時、面指数 $\langle 111 \rangle$ 上の酸素欠陥に着目すると、 CeO_2 構造から Ce_2O_3 構造への構造変化が生じやすいのはピュアセリアだと結論付けられた。また実験結果でも、 CeO_2 構造から Ce_2O_3 構造への構造変化が確認されており、酸素欠陥の配置エントロピーの違いを観察することによって、熱反応の反応過程の一端を明らかにした。

第6章 熱二段階反応を高効率化するドーピング金属の理論的な考察

6.1 適切なドーピング金属の推定に関して

5.2.3 節では、遷移金属ドーピング (Mn ドーピング) によって、熱化学反応に必要な温度が低下する結果、反応効率が向上することを理論計算の観点から説明した。その中で、遷移金属ドーピングによって、金属ドーピングセリア結晶中の振動エントロピーの値が、ピュアセリア結晶よりも大きな値をもつことが明示された。ただし、反応前後における双方の振動エントロピーの差を比較したところ、大きな変化は見られないことが判明した。つまり、金属ドーピング操作の如何に拘わらず、反応前後における振動エントロピーに関して、反応効率を向上させる程の顕著な差は生じなかった。その一方で、金属ドーピングによって、熱化学反応前後におけるエンタルピーの差が異なることが示された。具体的には、金属ドーピングによって、熱反応前後のエンタルピーが縮小するため ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ における ΔH の値が減少する)、反応が自発的に進行する ($\Delta G < 0$) ために必要なエントロピー項 ($-T\Delta S$) が減少する結果、熱反応効率が向上することが明らかとなった。そのため、金属ドーピング操作によって熱反応の効率が向上するか否かは、エンタルピー差を確認することによって判別できると考察した。

また、前章では既に論文で報告されている遷移金属ドーピングセリアに関する理論計算を行っていた。実験事実を理論計算の観点から理論的に説明することは非常に重要である。ただし、その域に留まるのではなく、理論計算を元にした熱反応効率を向上させる金属ドーピング材の探求という次の段階の研究も博士研究の中で実施したいと考えていた。そのため、熱反応効率や水素生産能力の高いドーピングセリア開発を見据え、熱反応を効率化させるドーピング金属種とドーピング量に関する計算結果について紹介する。

6.2 二段階の熱反応前後の計算結果

6.2.1 二段階反応前後のエンタルピー変化 ～ 12.50 %金属ドーピングセリア ～

(i) 理論計算に際して

金属ドーピング種の違いによって生じるエンタルピー変化を観察するために使用した計算モデルは、Fig. 6-1 で示している。ここでは、 Ce_8O_{16} 結晶構造を作成し (セリアの基本格子における $1*1*2$ のスーパーセル)、結晶中央の Ce イオンを別の遷移金属イオン (M) に置き換えた $\text{Ce}_7\text{MO}_{16}$ 結晶構造 (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf) を遷移金属ドーピングセリアの計算モデルとした。この遷移金属をドーピングしたセリアは遷移金属を 12.50 % ドーピングした場合に相当する。また、酸素欠陥を含む計算モデルに関しては、置換した遷移金属に隣接する酸素イオンを取り出した $\text{Ce}_7\text{MO}_{15}$ 結晶構造を作成した。計算条件は、Density functional function (GGA-PBE 汎関数) を選択し、0.001 eV/Ang (Convergence), 1.0×10^{-8} eV (SCF convergence), 500 eV (cutoff), Accurate (Precision),

3*3*2 (k-mesh), Specific Potentials per Element 及び Strong Correlation の値は 5.2.2 節で示した論文値を元に実行した。

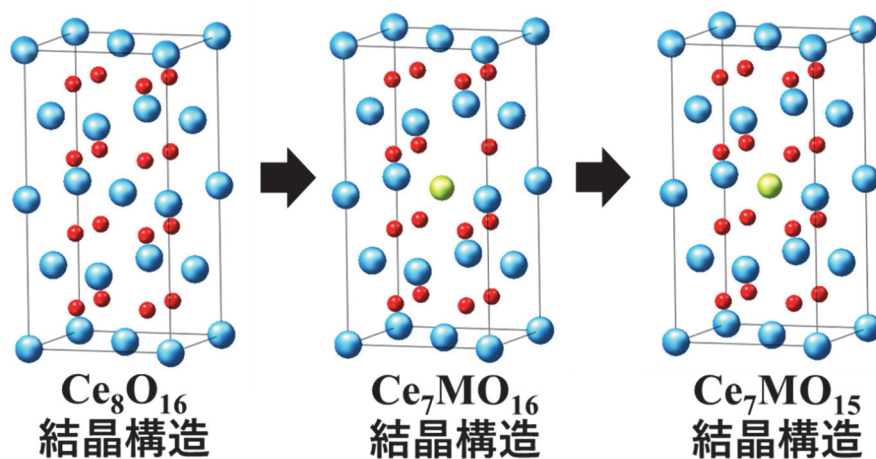


Figure 6-1. Ce_8O_{16} 結晶構造 (左) とその結晶格子の中央に位置する Ce イオンを遷移金属イオン (M) で置換した $\text{Ce}_7\text{MO}_{16}$ 結晶構造 (中央) と $\text{Ce}_7\text{MO}_{16}$ 結晶構造中の遷移金属に隣接する酸素イオンを取り除いた $\text{Ce}_7\text{MO}_{15}$ 結晶構造 (右)。

(ii) 計算結果と考察

遷移金属ドーブを加味した $\text{Ce}_7\text{MO}_{16}$ 結晶構造と $\text{Ce}_7\text{MO}_{15}$ 結晶構造に関するエンタルピーの結果は Table 6-1 に示している。また、エンタルピーの変化を見やすくするために、Table 6-1 の結果を Fig. 6-2 にて図示した。

Table 6-1 と Fig. 6-2 の結果から、酸素欠陥なしの場合 ($\text{Ce}_7\text{MO}_{16}$ 結晶構造) と酸素欠陥ありの場合 ($\text{Ce}_7\text{MO}_{15}$ 結晶構造) のエンタルピー差が、遷移金属ドーブによって縮小していることが判明した。具体的には、ピュアセリアでは、2つの結晶構造におけるエンタルピー差は、85.980 (kJ/mol) であったのに対して、Mn ドープ時には 66.781 (kJ/mol)、Fe ドープ時には 63.480 (kJ/mol)、Co ドープ時には 46.914 (kJ/mol)、Ni ドープ時には 44.377 (kJ/mol) であった。ただし、Zr のドーブ時には 85.192 (kJ/mol)、Hf のドーブ時には 84.068 (kJ/mol) であったため、ピュアセリアのエンタルピー差との変化量は小さなものであった。また、12.50 % ドープ時の遷移金属ドーブ時に最もエンタルピーの差が縮小したのは、Ni をドーブした場合となった。

Table 6-1. $\text{Ce}_7\text{MO}_{16}$ 結晶モデルと $\text{Ce}_7\text{MO}_{15}$ 結晶モデルにおける各エンタルピー値と2つの結晶モデルのエントロピー差。

M (Metal)	Enthalpy (kJ/mol)		Δ Enthalpy (kJ/mol)
	12.50 % doped		
Ce (Pure)	-2307.1	-2221.1	85.980
Ti	-2283.2	-2209.6	73.671
V	-2270.9	-2208.9	62.021
Cr	-2253.0	-2174.7	78.335
Mn	-2241.1	-2174.3	66.781
Fe	-2217.7	-2154.2	63.480
Co	-2178.5	-2131.6	46.914
Ni	-2148.8	-2104.5	44.377
Cu	-2129.5	-2081.4	48.129
Zn	-2138.5	-2093.5	45.037
Zr	-2357.6	-2272.4	85.192
Nb	-2319.6	-2265.5	54.124
Mo	-2291.7	-2236.6	55.177
Ru	-2212.5	-2147.0	65.437
Rh	-2180.4	-2110.9	69.540
Pd	-2151.6	-2091.8	59.860
Hf	-2376.2	-2292.1	84.068

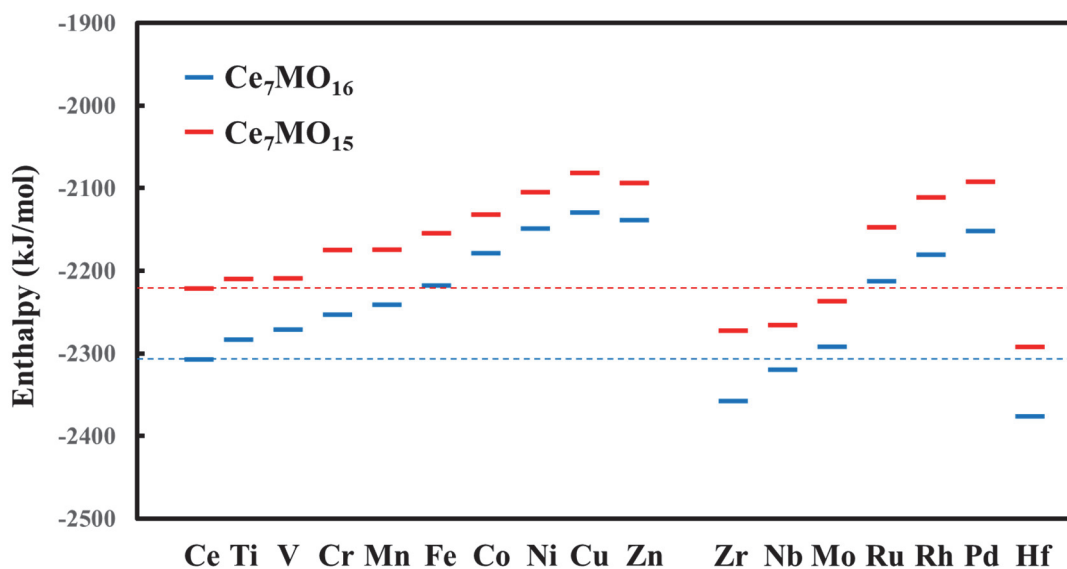


Figure 6-2. $\text{Ce}_7\text{MO}_{16}$ 結晶モデルと $\text{Ce}_7\text{MO}_{15}$ 結晶モデルにおける各エンタルピー値 (M = Ce, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf)。点線はピュアセリアにおける Ce_8O_{16} 結晶モデルと Ce_8O_{15} 結晶モデルにおける各エンタルピー値に相当する。

加えて Fig. 6-2 から見て取れるように、 Ce_7MO_{16} 結晶モデルと Ce_7MO_{15} 結晶モデルにおける各エンタルピー値は、ドーピングした遷移金属に由来して、周期的に変化していることが示唆された。ドーピングした遷移金属イオンの中で、最もエネルギーレベルの高い軌道は最外殻軌道の d 軌道である。つまり、ドーピングした遷移金属が同じ周期の場合、 d 軌道上により多くの電子が占有されることによって、より高いエネルギー準位に電子が占有され、結晶構造が不安定化すると考察された。

6.2.2 二段階反応前後のエンタルピー変化 ～ 25.00 %金属ドーピングセリア ～

(i) 理論計算に際して

金属ドーピング種の違いによって生じるエンタルピー変化を観察するために使用した計算モデルは、Fig. 6-3 で示している。ここでは、 Ce_8O_{16} 結晶構造を作成し（セリアの基本格子における $1 \times 1 \times 2$ のスーパーセル）、結晶中央の Ce イオンと Ce_8O_{16} 結晶格子の頂点に位置する Ce イオンを別の遷移金属イオン (M) に置き換えた $Ce_6M_2O_{16}$ 結晶構造 (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf, W) を遷移金属ドーピングセリアのモデルとした。この遷移金属をドーピングしたセリアは遷移金属を 25.00 % ドーピングした場合に相当する。また、酸素欠陥を含む計算モデルに関しては、置換した遷移金属に隣接する酸素イオンを取り出した $Ce_6M_2O_{15}$ 結晶構造を作成した。計算条件は、Density functional function (GGA-PBE 汎関数) を選択し、0.001 eV/Ang (Convergence), 1.0×10^{-8} eV (SCF convergence), 500 eV (cutoff), Accurate (Precision), $3 \times 3 \times 2$ (k-mesh), Specific Potentials per Element 及び Strong Correlation の値は 5.2.2 節で示した論文値を元に実行した。

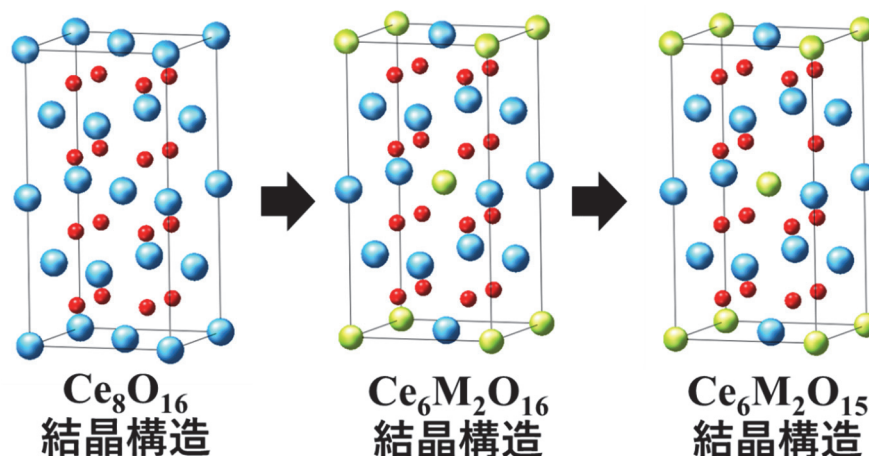


Figure 6-3. Ce_8O_{16} 結晶構造 (左) とその結晶格子の中央に位置する Ce イオンと結晶格子の頂点に位置する Ce イオンを遷移金属イオン (M) で置換した $Ce_6M_2O_{16}$ 結晶構造 (中央) と $Ce_6M_2O_{16}$ 結晶中の遷移金属に隣接する酸素イオンを取り除いた $Ce_6M_2O_{15}$ 結晶構造 (右)。

(ii) 計算結果と考察

遷移金属ドーブを加味した $\text{Ce}_6\text{M}_2\text{O}_{16}$ 結晶構造と $\text{Ce}_6\text{M}_2\text{O}_{15}$ 結晶構造に関するエンタルピーの結果は Table 6-2 に示している。また、エンタルピーの変化を見やすくするために、Table 6-2 の結果を Fig. 6-4 にて図示した。

Table 6-2 と Fig. 6-4 の結果から、酸素欠陥なし場合 ($\text{Ce}_6\text{M}_2\text{O}_{16}$ 結晶構造) と酸素欠陥ありの場合 ($\text{Ce}_6\text{M}_2\text{O}_{15}$ 結晶構造) のエンタルピー差は、多くのドーブ金属種において、12.50%ドーブした場合よりも縮小していることが判明した。具体的には、ピュアセリアでは、2つの結晶構造におけるエンタルピー差は 85.980 (kJ/mol) であったのに対して、Mn ドーブ時には 38.095 (kJ/mol)、Fe ドーブ時には 32.922 (kJ/mol)、Co ドーブ時には 20.467 (kJ/mol)、Ni ドーブ時には 36.770 (kJ/mol) であった。Table 6-1 と Table 6-2 を比較すると、3d 遷移金属をドーブしたセリアでは全ての金属種において、25.00%ドーブしたセリアの場合にエンタルピー値がより縮小していた。ただし、4d 遷移金属の Mo, Ru, Rh をドーブした場合には、25.00%ドーブした際にエンタルピー差が拡大する結果となった。

また Fig. 6-4 においても、Fig. 6-2 と同様に各エンタルピー値が周期的に変化していることが明らかとなった。ただ、周期的に変化しているといっても、金属種が異なることに由来するエンタルピーの変化量は 12.50%ドーブした場合よりも大きいことが見て取れた。これは、より多くの遷移金属がドーブされることによって、遷移金属ドーブセリアの結晶エネルギーがドーブされた遷移金属イオンの d 軌道に由来して、大きく変化することを示唆する結果となった。

Table 6-2. $\text{Ce}_6\text{M}_2\text{O}_{16}$ 結晶モデルと $\text{Ce}_6\text{M}_2\text{O}_{15}$ 結晶モデルにおける各エンタルピー値と 2 つの結晶モデルのエントロピー差。

M (Metal)	Enthalpy (kJ/mol)		Δ Enthalpy (kJ/mol)	
	25.00 % doped	$\text{Ce}_6\text{M}_2\text{O}_{16}$		$\text{Ce}_6\text{M}_2\text{O}_{15}$
Ce (Pure)		-2307.1	-2221.1	85.980
Ti		-2263.6	-2206.7	56.943
V		-2240.1	-2181.0	59.087
Cr		-2204.0	-2154.9	49.009
Mn		-2177.5	-2139.4	38.095
Fe		-2131.7	-2098.8	32.922
Co		-2045.9	-2025.4	20.467
Ni		-2001.5	-1964.7	36.770
Cu		-1954.5	-1938.7	15.803
Zn		-1973.0	-1941.4	31.579
Zr		-2409.9	-2327.4	82.452
Nb		-2334.7	-2307.0	27.713
Mo		-2279.8	-2201.5	78.314
Ru		-2138.8	-2059.5	79.213
Rh		-2081.9	-2005.3	76.570
Pd		-1998.0	-1951.2	46.750
Hf		-2448.7	-2368.5	80.171

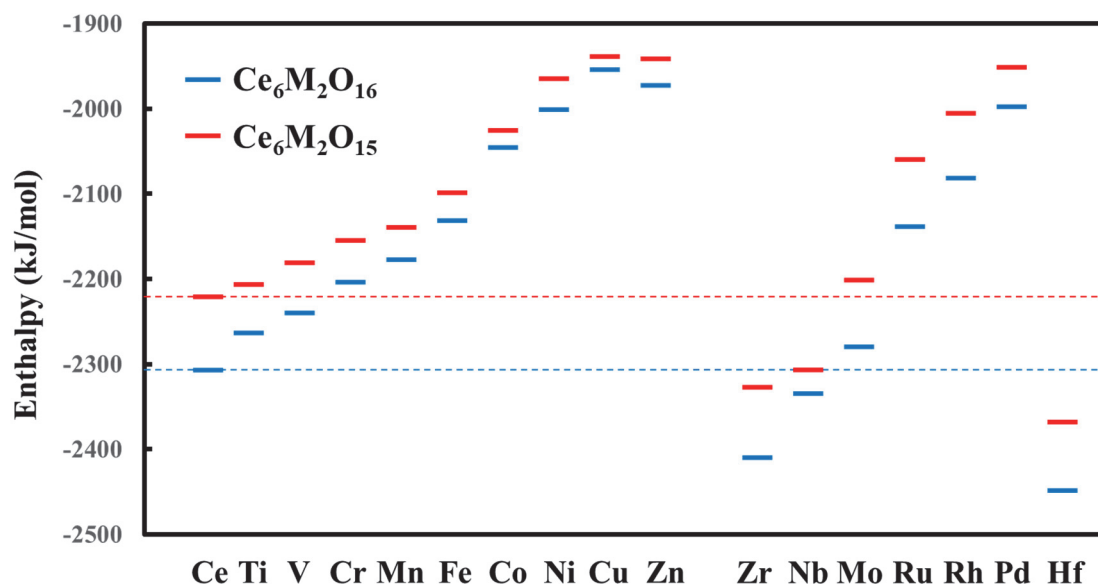
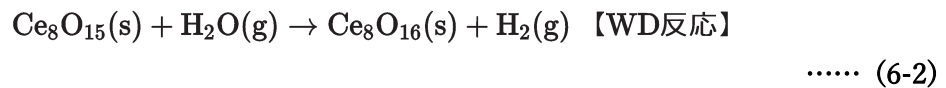
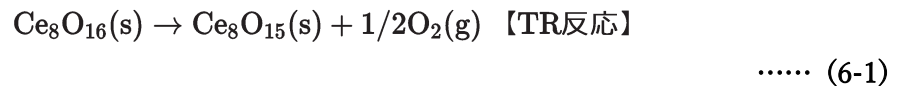


Figure 6-4. $\text{Ce}_6\text{M}_2\text{O}_{16}$ 結晶モデルと $\text{Ce}_6\text{M}_2\text{O}_{15}$ 結晶モデルにおける各エンタルピー値 (M = Ce, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf)。点線はピュアセリアにおける Ce_8O_{16} 結晶モデルと Ce_8O_{15} 結晶モデルにおける各エンタルピーに相当する。

6.2.3 エンタルピー値を利用した高効率反応となるドーピング金属の推定

前節では、単に酸素欠陥なしの結晶構造と酸素欠陥ありの結晶構造を比較することに留まっている。そのため、実験に即した説明を行うべく、ドーピングセリアにおける TR 反応（酸素脱離反応：熱還元反応）と WD 反応（水分解反応：熱酸化反応）におけるエンタルピー変化に関して説明する。ピュアセリアにおける 2 つの熱化学反応は、式 (6-1) と式 (6-2) に示している。また、酸素分子や水素分子、水分子における温度変化に伴う気体のエンタルピー値は、Janaf (DOI: 10.18434/T42S31) が提供している実験値を参照した他、ドーピングセリアのエンタルピー値は 6.2.2 節で明示した値を使用している。この時、金属酸化物の温度変化に伴う体積変化は無視できるものとし、ドーピングセリアのエンタルピーは一定の値とした。また、 CeO_2/mol 基準で考察すると、水素発生量は 0.125 mol を想定している。



12.50 % の遷移金属ドーピング時の TR 反応と WD 反応時のエンタルピー変化は Table 6-3 と Table 6-4 で示した。また、25.00 % の遷移金属ドーピング時の TR 反応と WD 反応時のエンタルピー変化は Table 6-5 と Table 6-6 に示した。この時、吸熱反応の場合は正の値となるように、発熱反応であれば負の値となるように表示した他、吸熱反応となる場合には赤色で、発熱反応であれば青色で各セルを着色した。

Table 6-3. 遷移金属ドーブを 12.50 % ドーブしたセリアにおける TR 反応 (熱還元反応) 時のエンタルピー変化量。吸熱反応の場合は正の値で、各セルを赤色で着色している。

TR (Thermal Reduction) enthalpy with temperature change in each 12.50 % transition metal doped ceria (kJ/mol)												
Doped metal	0 (K)	1000 (K)	1100 (K)	1200 (K)	1300 (K)	1400 (K)	1500 (K)	1600 (K)	1700 (K)	1800 (K)	1900 (K)	2000 (K)
Ce	85.4	87.4	87.6	87.8	88.1	88.3	88.5	88.7	89.0	89.2	89.4	89.7
Ti	73.1	75.1	75.3	75.5	75.8	76.0	76.2	76.4	76.7	76.9	77.1	77.4
V	61.5	63.4	63.7	63.9	64.1	64.3	64.6	64.8	65.0	65.3	65.5	65.7
Cr	77.8	79.8	80.0	80.2	80.4	80.6	80.9	81.1	81.3	81.6	81.8	82.0
Mn	66.2	68.2	68.4	68.6	68.9	69.1	69.3	69.5	69.8	70.0	70.2	70.5
Fe	62.9	64.9	65.1	65.3	65.6	65.8	66.0	66.2	66.5	66.7	66.9	67.2
Co	46.4	48.3	48.6	48.8	49.0	49.2	49.5	49.7	49.9	50.1	50.4	50.6
Ni	43.8	45.8	46.0	46.2	46.5	46.7	46.9	47.1	47.4	47.6	47.8	48.1
Cu	47.6	49.5	49.8	50.0	50.2	50.4	50.7	50.9	51.1	51.4	51.6	51.8
Zn	44.5	46.5	46.7	46.9	47.1	47.3	47.6	47.8	48.0	48.3	48.5	48.7
Zr	84.6	86.6	86.8	87.1	87.3	87.5	87.7	88.0	88.2	88.4	88.7	88.9
Nb	53.6	55.5	55.8	56.0	56.2	56.4	56.7	56.9	57.1	57.4	57.6	57.8
Mo	54.6	56.6	56.8	57.0	57.3	57.5	57.7	57.9	58.2	58.4	58.6	58.9
Ru	64.9	66.9	67.1	67.3	67.5	67.7	68.0	68.2	68.4	68.7	68.9	69.1
Rh	69.0	71.0	71.2	71.4	71.6	71.9	72.1	72.3	72.5	72.8	73.0	73.2
Pd	59.3	61.3	61.5	61.7	61.9	62.2	62.4	62.6	62.9	63.1	63.3	63.6
Hf	83.5	85.5	85.7	85.9	86.2	86.4	86.6	86.8	87.1	87.3	87.5	87.8

Table 6-4. 遷移金属ドーブを 12.50 % ドーブしたセリアにおける WD 反応 (水分解反応) 時のエンタルピー変化量。発熱反応の場合は負の値で、各セルを青色で着色している。

WD (Water Decomposition) enthalpy with temperature change in each 12.50 % transition metal doped ceria (kJ/mol)												
Doped metal	0 (K)	1000 (K)	1100 (K)	1200 (K)	1300 (K)	1400 (K)	1500 (K)	1600 (K)	1700 (K)	1800 (K)	1900 (K)	2000 (K)
Ce	-55.6	-56.4	-56.6	-56.7	-56.9	-57.1	-57.2	-57.4	-57.6	-57.8	-58.0	-58.2
Ti	-43.3	-44.1	-44.3	-44.4	-44.6	-44.7	-44.9	-45.1	-45.3	-45.5	-45.7	-45.9
V	-31.6	-32.5	-32.6	-32.8	-32.9	-33.1	-33.3	-33.5	-33.7	-33.9	-34.1	-34.3
Cr	-47.9	-48.8	-48.9	-49.1	-49.2	-49.4	-49.6	-49.8	-50.0	-50.2	-50.4	-50.6
Mn	-36.4	-37.2	-37.4	-37.5	-37.7	-37.9	-38.0	-38.2	-38.4	-38.6	-38.8	-39.0
Fe	-33.1	-33.9	-34.1	-34.2	-34.4	-34.6	-34.7	-34.9	-35.1	-35.3	-35.5	-35.7
Co	-16.5	-17.4	-17.5	-17.6	-17.8	-18.0	-18.2	-18.4	-18.6	-18.8	-19.0	-19.2
Ni	-14.0	-14.8	-15.0	-15.1	-15.3	-15.4	-15.6	-15.8	-16.0	-16.2	-16.4	-16.6
Cu	-17.7	-18.6	-18.7	-18.9	-19.0	-19.2	-19.4	-19.6	-19.8	-20.0	-20.2	-20.4
Zn	-14.6	-15.5	-15.6	-15.8	-15.9	-16.1	-16.3	-16.5	-16.7	-16.9	-17.1	-17.3
Zr	-54.8	-55.6	-55.8	-55.9	-56.1	-56.3	-56.4	-56.6	-56.8	-57.0	-57.2	-57.4
Nb	-23.7	-24.6	-24.7	-24.9	-25.0	-25.2	-25.4	-25.6	-25.8	-26.0	-26.2	-26.4
Mo	-24.8	-25.6	-25.8	-25.9	-26.1	-26.3	-26.4	-26.6	-26.8	-27.0	-27.2	-27.4
Ru	-35.0	-35.9	-36.0	-36.2	-36.3	-36.5	-36.7	-36.9	-37.1	-37.3	-37.5	-37.7
Rh	-39.1	-40.0	-40.1	-40.3	-40.4	-40.6	-40.8	-41.0	-41.2	-41.4	-41.6	-41.8
Pd	-29.5	-30.3	-30.4	-30.6	-30.8	-30.9	-31.1	-31.3	-31.5	-31.7	-31.9	-32.1
Hf	-53.7	-54.5	-54.6	-54.8	-55.0	-55.1	-55.3	-55.5	-55.7	-55.9	-56.1	-56.3

Table 6-5. 遷移金属ドーブを 25.00 % ドーブしたセリアにおける TR 反応 (熱還元反応) 時のエンタルピー変化量。吸熱反応の場合は正の値で、各セルを赤色で着色している。

TR (Theral Reduction) enthalpy with temperature change in each 25.00 % transition metal doped ceria (kJ/mol)												
Doped metal	0 (K)	1000 (K)	1100 (K)	1200 (K)	1300 (K)	1400 (K)	1500 (K)	1600 (K)	1700 (K)	1800 (K)	1900 (K)	2000 (K)
Ce	85.4	87.4	87.6	87.8	88.1	88.3	88.5	88.7	89.0	89.2	89.4	89.7
Ti	56.4	58.4	58.6	58.8	59.0	59.3	59.5	59.7	59.9	60.2	60.4	60.6
V	58.5	60.5	60.7	60.9	61.2	61.4	61.6	61.9	62.1	62.3	62.5	62.8
Cr	48.5	50.4	50.6	50.9	51.1	51.3	51.5	51.8	52.0	52.2	52.5	52.7
Mn	37.6	39.5	39.7	40.0	40.2	40.4	40.6	40.9	41.1	41.3	41.6	41.8
Fe	32.4	34.3	34.6	34.8	35.0	35.2	35.5	35.7	35.9	36.2	36.4	36.6
Co	19.9	21.9	22.1	22.3	22.6	22.8	23.0	23.2	23.5	23.7	23.9	24.2
Ni	36.2	38.2	38.4	38.6	38.9	39.1	39.3	39.5	39.8	40.0	40.2	40.5
Cu	15.3	17.2	17.4	17.7	17.9	18.1	18.3	18.6	18.8	19.0	19.3	19.5
Zn	31.0	33.0	33.2	33.4	33.7	33.9	34.1	34.3	34.6	34.8	35.0	35.3
Zr	81.9	83.9	84.1	84.3	84.5	84.8	85.0	85.2	85.4	85.7	85.9	86.2
Nb	27.2	29.1	29.4	29.6	29.8	30.0	30.3	30.5	30.7	30.9	31.2	31.4
Mo	77.8	79.7	80.0	80.2	80.4	80.6	80.9	81.1	81.3	81.5	81.8	82.0
Ru	78.7	80.6	80.9	81.1	81.3	81.5	81.8	82.0	82.2	82.4	82.7	82.9
Rh	76.0	78.0	78.2	78.4	78.7	78.9	79.1	79.3	79.6	79.8	80.0	80.3
Pd	46.2	48.2	48.4	48.6	48.8	49.1	49.3	49.5	49.7	50.0	50.2	50.4
Hf	79.6	81.6	81.8	82.0	82.3	82.5	82.7	82.9	83.2	83.4	83.6	83.9

Table 6-6. 遷移金属ドーブを 25.00 % ドーブしたセリアにおける WD 反応 (水分解反応) 時のエンタルピー変化量。吸熱反応の場合は正の値で、発熱反応の場合は負の値で示している他、吸熱反応であれば赤色で、発熱反応であれば青色で各セルを着色している。

WD (Water Decomposition) enthalpy with temperature change in each 25.00 % transition metal doped ceria (kJ/mol)												
Doped metal	0 (K)	1000 (K)	1100 (K)	1200 (K)	1300 (K)	1400 (K)	1500 (K)	1600 (K)	1700 (K)	1800 (K)	1900 (K)	2000 (K)
Ce	-55.6	-56.4	-56.6	-56.7	-56.9	-57.1	-57.2	-57.4	-57.6	-57.8	-58.0	-58.2
Ti	-26.5	-27.4	-27.5	-27.7	-27.8	-28.0	-28.2	-28.4	-28.6	-28.8	-29.0	-29.2
V	-28.7	-29.5	-29.7	-29.8	-30.0	-30.2	-30.3	-30.5	-30.7	-30.9	-31.1	-31.3
Cr	-18.6	-19.4	-19.6	-19.7	-19.9	-20.1	-20.3	-20.5	-20.6	-20.8	-21.1	-21.3
Mn	-7.7	-8.5	-8.7	-8.8	-9.0	-9.2	-9.3	-9.5	-9.7	-9.9	-10.1	-10.3
Fe	-2.5	-3.4	-3.5	-3.7	-3.8	-4.0	-4.2	-4.4	-4.6	-4.8	-5.0	-5.2
Co	9.9	9.1	9.0	8.8	8.6	8.5	8.3	8.1	7.9	7.7	7.5	7.3
Ni	-6.4	-7.2	-7.4	-7.5	-7.7	-7.8	-8.0	-8.2	-8.4	-8.6	-8.8	-9.0
Cu	14.6	13.8	13.6	13.5	13.3	13.1	12.9	12.8	12.6	12.4	12.2	11.9
Zn	-1.2	-2.0	-2.2	-2.3	-2.5	-2.7	-2.8	-3.0	-3.2	-3.4	-3.6	-3.8
Zr	-52.0	-52.9	-53.0	-53.2	-53.4	-53.5	-53.7	-53.9	-54.1	-54.3	-54.5	-54.7
Nb	2.7	1.9	1.7	1.6	1.4	1.2	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.0
Mo	-47.9	-48.8	-48.9	-49.0	-49.2	-49.4	-49.6	-49.8	-50.0	-50.2	-50.4	-50.6
Ru	-48.8	-49.6	-49.8	-49.9	-50.1	-50.3	-50.5	-50.7	-50.9	-51.1	-51.3	-51.5
Rh	-46.2	-47.0	-47.2	-47.3	-47.5	-47.6	-47.8	-48.0	-48.2	-48.4	-48.6	-48.8
Pd	-16.3	-17.2	-17.3	-17.5	-17.6	-17.8	-18.0	-18.2	-18.4	-18.6	-18.8	-19.0
Hf	-49.8	-50.6	-50.8	-50.9	-51.1	-51.2	-51.4	-51.6	-51.8	-52.0	-52.2	-52.4

まず、12.50 % の遷移金属をドーブした場合のエンタルピー変化に関して言及する。Table 6-3 と Table 6-4 の結果から、ピュアセリアと 12.50 % の遷移金属ドーブセリアを比較した際に、TR 反応と WD 反応において必要な熱量が減少することが判明した。具体的には、1500 (K) の温度環境下での TR 反応時には、ピュアセリアの場合に 88.5 (kJ/mol) の吸熱量が必要であるものの、Mn をドーブした場合には 69.3 (kJ/mol)、Fe をドーブした場合には 66.0 (kJ/mol)、Co をドーブした場合には 49.5 (kJ/mol)、Ni をドーブした場合には 46.9 (kJ/mol) と吸熱量が減少していた。また 1200 (K) の温度環境下での WD 反応時には、ピュアセリアの場合に -56.7 (kJ/mol) の発熱量が必要であるものの、Mn をドーブした場合には -37.5 (kJ/mol)、Fe をドーブした場合には -34.2 (kJ/mol)、Co をドーブした場合には -17.6 (kJ/mol)、Ni をドーブした場合には -15.1 (kJ/mol) であった。この結果から、5.2.3 節で述べたように、遷移金属によってエンタルピー差が縮小することによって、TR 反応と WD 反応の双方の熱反応は、より低温の温度環境でも進行することが予想された。

25.00 % の遷移金属をドーブした場合には、4d 遷移金属の Mo, Ru, Rh をドーブした場合を除いて、TR 反応と WD 反応において必要な熱量が 12.50 % の遷移金属ドーブセリアよりも減少する結果となった。Mn や Fe を 25.00 % ドーブした場合には、12.50 % ドーブした場合より、TR 反応では吸熱量が 30 (kJ/mol) 近く減少しており、WD 反応に際して発熱量も減少していた。

ここで、12.50 % と 25.00 % のドーブセリアにおけるエンタルピー変化量を比較した際に、25.00 % のドーブセリアにおいて、TR 反応（酸素脱離反応）時の吸熱量がより小さな結果となった。これは、25.00 % のドーブセリアにおいて、熱反応に必要な熱量が減少することを意味する。そのため、TR 反応が進行しやすいドーブ量は 25.00 % のドーブ時であることは予想に難くない。新潟大学の実験結果を参照しても【Gokon_1 2015, Gokon_2 2015】、15 mol % と 30 mol % ドーブしたセリア (Mn, Fe, Co) を比較した際に、30 mol % ドーブしたセリアの場合において、より多くの酸素が発生することが報告されている。

一方、WD 反応（水素発生反応）時では、15 mol % のドーブセリア (Mn, Fe, Co) は、30 mol % ドーブセリアよりも水素発生量が増加することが報告されている。Table 6-4 と Table 6-6 の計算結果を参照すると、Mn や Fe をドーブ時に、30 mol % ではなく 15 mol % ドーブした場合に、WD 反応時の発熱量が増加する結果となった。この事実は、WD 反応では、遷移金属ドーブセリアの結晶構造がより安定になる場合に、WD 反応が進行していることに相当する。そのため、WD 反応時の発熱量が少ない場合では、結晶構造を安定化させる度合いが小さくなる（WD 反応が進行する際のエネルギー利得が減少する）結果、水素発生能力が低下することが考察された。また実験結果と理論計算を参照した際に、ピュアセリアのように発熱量が多く、水分解反応時にエネルギーが安定化する度合いが大きい場合でも、水素生産能力は低いと思慮された。そのため、高効率な水素発生を目的とすると、WD 反応時の発熱量は少なすぎても多すぎても適切でないことが示唆された。これらの考察を

まとめると、1段階目の反応である TR 反応に際して吸熱量が少ないドーブセリアにおいて酸素脱離は進行しやすく、2段階目の WD 反応では、より多くの水素を発生させることを目的とすると、WD 反応時の発熱量は少なすぎることもなく、多すぎることもない遷移金属ドーブセリアであることが望ましいと考えられた。また、実験結果と理論計算を参照した結果、適切な発熱量となる金属ドーブセリアは、12.50 % の Mn や Fe、Co をドーブしたセリアの場合で、 -19.0 (kJ/mol) から -39.0 (kJ/mol) 程度の発熱量を有する場合に水素の発生能力が向上すると考察された。

別途、エンタルピーの値に関して、計算値と実験値との比較について述べる。J. R. Scheffe らが Energy & Fuels にて報告した論文によると、ピュアセリアが 1805.4 (K) にて 0.0500 mol の酸素発生時に、43.1 (kJ/mol) (0.0625 mol 換算で 53.9 (kJ/mol)) の吸熱反応であることが報告されている【Scheffe 2012】。今回の計算では 0.0625 mol の酸素発生を想定しており、ピュアセリアにおける 1800 (K) 時の TR 反応 (熱分解反応：酸素発生反応) において、吸熱量は 89.2 (kJ/mol) と算出された。そのため、35.3 (kJ/mol) の誤差が生じていることが導出された。ただこの誤差を考慮しても、この他の研究で様々な遷移金属をドーブしたセリアにおける熱力学特性は少なく、実験値と比較する際にエンタルピー変化の指標の 1 つになると考える。当初の博士論文では、論文参照を誤り、TR 反応のエンタルピー変化ではなく、WD 反応時のエンタルピー変化としていた点を改めて訂正する。

ただし、Co, Cu, Nb の金属を 25.00 % ドーブした場合では、本来であれば発熱反応となるべき WD 反応において、吸熱反応となる計算結果が示され、矛盾が生じた。この理由としては、VASP 計算において遷移金属の価数が正しく反映されていないことが挙げられた。この問題を解決するためには、第五章で示した Magnetic moment の値を計算投入前に指示するといった計算条件の操作や、計算モデルを $\text{Ce}_6\text{M}_2\text{O}_{16}$ 結晶構造モデルではなく、 $\text{Ce}_{24}\text{M}_8\text{O}_{16}$ 結晶構造のような大きな結晶モデルで計算するといった改善策が考えられた。ただし、遷移金属ドーブモデルの計算に際しては、試行回数を経る必要性があり、計算リソース (計算時間) の観点からこの試みは断念した。

6.3 まとめ

水素生産能力の高いドーブセリア開発を見据え、熱反応を効率化させるドーブ金属種とドーブ量に関する計算結果について紹介した。様々な金属を 12.50 % ドーブないし、25.00 % ドーブしたセリアを対象とし、酸素欠陥なしと酸素欠陥ありの場合でエンタルピーを算出した。計算の結果から、各ドーブセリアのエンタルピーは、酸素欠陥の如何に拘わらず、遷移金属の d 軌道に由来して、周期的にエンタルピーが変化することが示唆された。そのため、エンタルピー変化に関しても遷移金属ドーブの d 軌道が影響を与えていることが判明した。また、遷移金属のドーブ量が 12.50 % から 25.00 % に増加することによって、エンタルピー変化の度合いも大きくなる一方、反応前後におけるエンタルピーの差が小さくなる結果が得られた。

そして、酸素欠陥ありとなしの遷移金属ドーピングセリアをもとに TR 反応（酸素脱離反応：熱還元反応）と WD 反応（水分解反応：熱酸化反応）時の熱反応に要するエンタルピーの変化量について算出した。1 段階目の反応である TR 反応時は、吸熱量が少ない遷移金属ドーピングセリアにおいて熱反応が進行しやすく、2 段階目の WD 反応ではより多くの水素を発生させることを目的とすると、WD 反応時の発熱量は少なすぎることもなく、多すぎることもない遷移金属ドーピングセリアである必要性が、実験結果と計算結果を比較した際に考察された。また、この適切な発熱量となる金属ドーピングセリアは、12.50 % の Mn や Fe、Co をドーピングしたセリアの場合で、 -19.0 (kJ/mol) から -39.0 (kJ/mol) 程度の発熱量を有する場合だと考察された。

第7章 金属化合物中への遷移金属ドーピング効果

前章では、セリア（酸化セリウム）への遷移金属のドーピング効果に関して説明した。本章では視野を広げ、金属酸化物以外の金属化合物に対して、遷移金属をドーピングした際の影響に関して議論を行う。セリアへの金属ドーピング効果との関連については、ドーピングした遷移金属周りの環境が異なるだけで、遷移金属イオンの d 軌道上の電子が物性に与える影響を観察するという点で、共通の題材だと考えた。また、本研究の目的である金属ドーピング効果を多角的に議論することができ、遷移金属のドーピング効果に関する考察の幅を広げることを見据えた。

金属酸化物以外の計算対象として、金属超原子、金属、金属錯体がそれぞれ挙げられる。また、これらの金属化合物へ遷移金属をドーピングした場合の計算に際しては、DV- $X\alpha$ 分子軌道法を用いて電子状態計算を実施した。計算結果は後述するが、7.2 節の金属中への遷移金属のドーピング効果において、酸化セリウムへの遷移金属ドーピング効果と大きく関連する事項があることが判明した。金属超原子と金属錯体においては、酸化セリウムへの金属ドーピング効果とは更に異なる関連性が見いだされ、遷移金属ドーピング時に見られた特徴的な結果について述べる。これらの計算結果は、自身が行った計算の一例に過ぎないものの、計算結果を全て記載するよりも、遷移金属のドーピング効果を体系的に捉え、分かりやすく伝えることができると考えたため、紹介する内容を絞り込んだ。

ここで但し書きを以下に記す。本博士研究の題目では、金属イオンの d 軌道に着目すると記載した。この時、金属超原子や金属中では、（ドーピング操作時には、遷移金属は金属原子であるため、）ドーピング操作後の遷移金属が金属イオンとして振舞わないのではないかという反論に応えるべく、「金属イオン」という文言を用いて記した理由について説明する。金属超原子への遷移金属ドーピング操作時には、その遷移金属は金属イオンではなく金属原子、すなわち中性である。ただ、遷移金属原子をドーピングした後に、金属超原子の全体に広がる電子雲（ジェリウムモデル）との相互作用によって、ドーピングした遷移金属は、多かれ少なかれ必ず電子移動を伴うためにイオン化される。そのため、金属超原子への遷移金属ドーピング操作後は、実質的に金属イオンとして振舞うことから、「金属イオン」という文言を用いることは問題がないと考えた。一方、金属への遷移金属ドーピング操作に関しては、ドーピング操作後であっても、金属中での遷移金属は金属原子（中性）として振舞う。ただ、ドーピング操作という異種金属が隣接することによる影響を考察するために、便宜上、ドーピングした遷移金属を 0 価の金属イオンとして捉えていることをここに記す。

7.1 金属超原子材料

7.1.1 金属超原子に関して

超原子とは、複数の原子から構成されているクラスターであり、単に原子の集合体というだけではなく、「マジックナンバー」と称される特定の原子数が集合することで「価電子」

の数が 40 などの特別な数になった場合に、クラスターが安定に形成される【Heer 1993, Leuchtner 1989, Luo 2013, Brack 1993, Knight 1984】。この現象によって、クラスター構造が分解されにくく、エネルギー的に安定に存在し、「超原子」は「原子」と同様の化学的性質を示すことが、多数報告されている【Luo 2014, Bergeron_1 2004, Bergeron_2 2005】。また超原子には、超原子軌道と呼ばれる一般的な原子軌道とは異なる軌道が存在する。一般的な原子軌道では、1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d...などの原子軌道が存在している一方で、超原子軌道では、1S, 1P, 1D, 2S, 1F, 2P, 1F...などの軌道が存在する。この軌道はクラスターを形成する原子から供与された電子（超原子のクラスター内の自由電子）がジェリウムモデルと呼ばれるクラスター全体で、1つのユニットとして振る舞う軌道を形成した結果である。また、原子軌道が小文字で表記されるのに対して、超原子軌道は大文字で表記される。そして、原子軌道と超原子軌道を比較した際に、原子軌道の場合には方位量子数 (ℓ) が主量子数 (n) (ここでも小文字で記す) を超えることはないが、超原子軌道の場合では、方位量子数 (L) が主量子数 (N) (ここでも大文字で記す) を超えることが認められるため、1P や 1D といった原子軌道では存在しない軌道が金属超原子では確認されることが大きな特徴として挙げられる。

本項では、遷移金属等を金属クラスター内にドーブした際の電子構造の変化を捉えることを目的とした。また、金属超原子の計算対象として、1原子あたり3つの価電子を有する Ga 原子から構成される金属超原子 Ga_{13} を選択した。金属超原子 Ga_{13} はハロゲンに分類される I (ヨウ素) 原子の化学的性質を模倣することが確認されており、金属超原子である Al_{13} と同様に広く研究されているが、超原子軌道などの電子状態についての研究があまりなされていないことを踏まえ、本研究の計算対象とした。

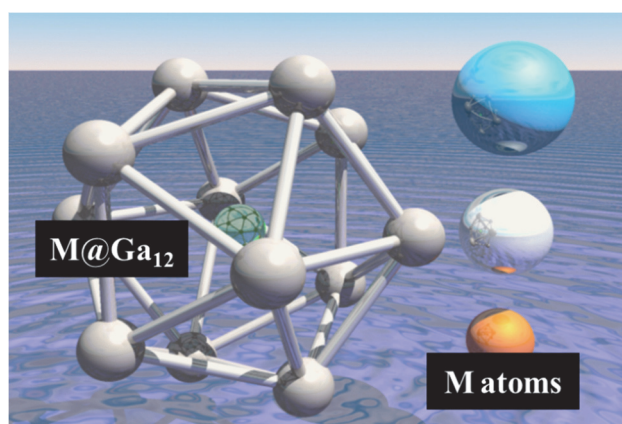


Figure 7-1. 金属超原子である M@Ga_{12} クラスター ($\text{M} = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) において、 Ga_{12} ケージとドーブする金属原子を示したモデル図。

13 個の Ga 原子から構成された Ga_{13} は、中心に位置する 1 つの Ga 原子の周囲に 12 個の Ga 原子から構成されるケージに囲まれており、正二十面体構造 (I_h) という高い対称性

を持つ。過去の論文で報告された $X@Ga_{12}$ クラスタ ($X = C, Si, Ge, Sn, Pb$) において、中心原子 (X) と周囲の Ga 原子との原子間距離が、最も安定な結合距離であると報告されている 2.547 \AA を参照し、計算モデルを作成した【Yuan 2011】。Figure 7-1 で示しているように、 Ga_{13} クラスタの外側に位置する Ga_{12} ケージ中へ遷移金属原子 (M) をドーブした $M@Ga_{12}$ クラスタ ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) を用意し、金属ドーブ効果に関する考察を試みた。加えて、遷移金属ドーブ効果を明示するために、遷移金属でない原子 (X) をドーブした $X@Ga_{12}$ クラスタ ($X = Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr$) の計算結果も併せて説明する。計算に際しては、SCF 法によって、cvj パラメーター (計算の収束設定) を 0.00010 (electron) として Convergence 値が収束するまで DV- $X\alpha$ 分子軌道法による電子状態計算を実行した。

7.1.2 金属超原子へのドーブ効果 ～ 遷移金属以外のドーブ ～

まず、金属超原子である Ga_{13} クラスタを例に挙げ、超原子軌道の波動関数と原子軌道の混成割合を調べた。この時、電子状態計算によって得られた Ga_{13} クラスタのエネルギー準位と各エネルギー準位における超原子軌道の波動関数を可視化したものを Fig. 7-2 に示している。この時、超原子軌道の波動関数を可視化の際に、三次元可視化ソフトの VESTA を用いて確認した【Momma 2011】。

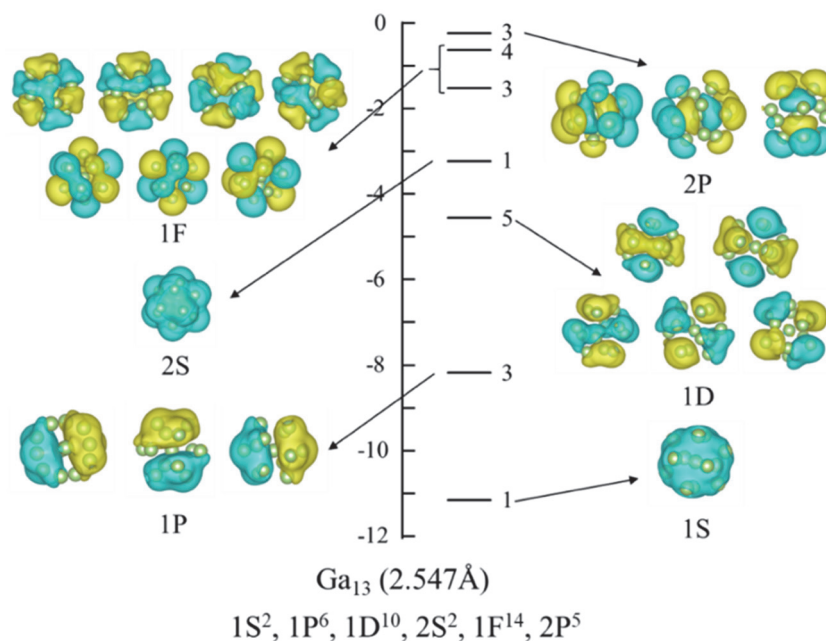


Figure 7-2. 金属超原子である Ga_{13} クラスタにおけるエネルギー準位と超原子軌道の波動関数を可視化した図表。

Figure 7-2 では、 Ga_{13} クラスタのエネルギー準位と超原子軌道に加え、各エネルギー

レベルにおける縮重度を図示している。計算の結果から、各超原子軌道は、エネルギーが低い方から順番に 1S, 1P, 1D, 2S, 1F, 2P 軌道に対応することを波動関数の三次元可視化によって判断した。また、エネルギー準位の低い超分子軌道に 39 個の価電子 (13 個の各 Ga において、価電子を 3 つ有する) が占有されるため、この場合における電子配置は $1S^2, 1P^6, 1D^{10}, 2S^2, 1F^{14}, 2P^5$ となる事実も確認した。化学的性質を模倣すると報告されている I (ヨウ素) 原子の電子配置は、 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^5$ であり、それぞれの最外殻軌道に着目すると、最外殻における 2P 軌道 (Ga_{13} クラスタ) と 5p 軌道 (原子 I) に 5 個の電子が入っており、ともにもう 1 つの電子を獲得することで閉殻構造を達成する。このような事実から、超原子軌道と原子軌道を比較すると、超原子軌道は、原子軌道と同様の電子配置を有し、原子軌道と同様の波動関数の空間的な広がりを見せるため、原子と同様の物理的、化学的性質の“同質性”を秘めていることが理解できる。加えて、スピン軌道相互作用や I_h 対称性からの歪みの効果などの影響により、本来は 7 重に縮退するはずの 1F 軌道が、3 重縮退 (分子軌道の番号: #193 ~ #195) と 4 重縮退 (分子軌道の番号: #196 ~ #199) の 2 つのグループに大きく分裂する傾向が見られたことは、原子のスピン軌道相互作用でも見られることから、原子との“同質性”の一例だと考えられた。

次に、これらの超原子軌道において、構成母体となる Ga 原子のどの原子軌道からどのような割合で構成されているのかを Mulliken population analysis で算出し、Fig. 7-3 にその結果を示した。横軸には、各原子軌道の相対的な割合を、縦軸には各超原子軌道に相当する分子軌道の通し番号をとった。例を挙げると、超原子軌道である 1S 軌道に相当する #183 の分子軌道は、外側の Ga (Ga_{12} ケージ中) の 4s 軌道 (約 57.5 %)、4p 軌道 (約 14.9 %)、金属超原子の中心に位置する Ga の 4s 軌道 (約 24 %) などの原子軌道によって構成される。つまり、超原子軌道の 1S 軌道や 2S 軌道には、中心に位置する Ga の原子軌道の 4s 軌道 (オレンジ) が含まれていた他、1P 軌道や 2P 軌道には、中心に位置する Ga の原子軌道である 4p 軌道 (紫) が含まれていた。この結果から、中心に位置する Ga の原子軌道の空間的な広がり (位相の対称性) が、超原子軌道の形成に大きく関わる事が予想され、 Ga_{12} ケージの中心に位置する金属の電子数や最外殻の軌道によって、金属超原子の性質が変化すると考えた。

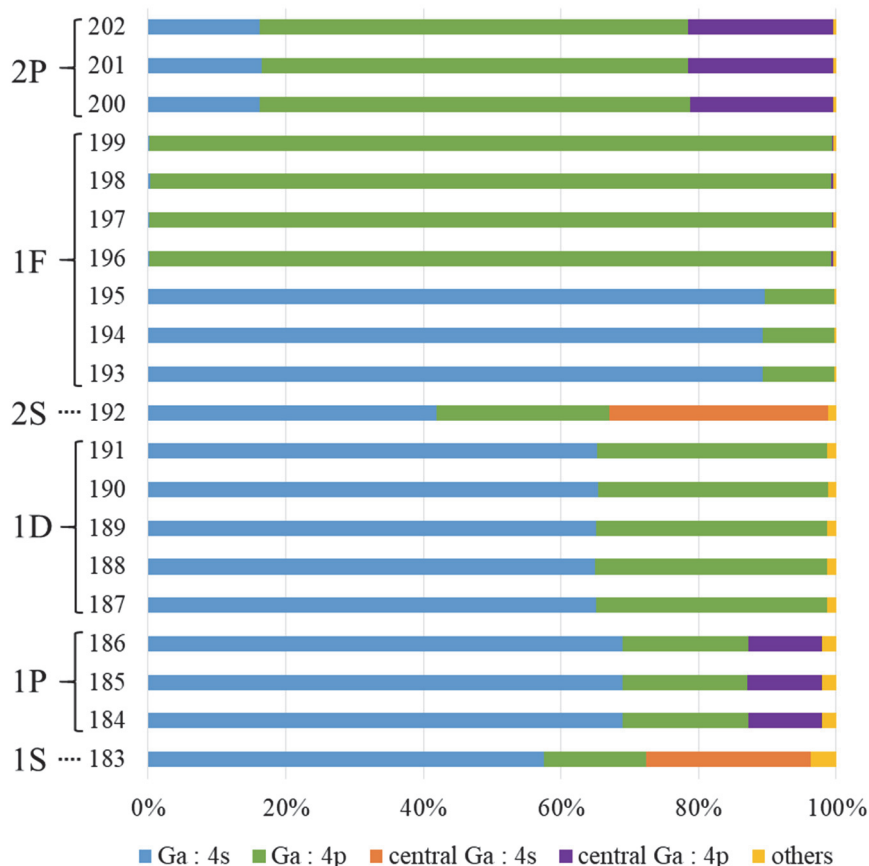


Figure 7-3. Mulliken population analysis によって算出した金属超原子の Ga_{13} クラスタ中の各超原子軌道における原子軌道の割合。

そこで、金属超原子 Ga_{13} へのドーブ効果について詳しく考察することにした。ここでは、遷移金属をドーブした金属超原子 (M@Ga_{12} クラスタ) に関する説明の前に、遷移金属以外の原子を Ga_{12} ケージ中へドーブした X@Ga_{12} クラスタについて説明する。

この時、周期表の第2周期から第4周期の原子を Ga_{13} クラスタへドーブした (中心の Ga を置換した) X@Ga_{12} クラスタ ($\text{X} = \text{Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr}$) の計算結果を例に挙げる。Figure 7-4 では、 X@Ga_{12} クラスタにおける超原子軌道 (1D, 1F, 2S, 2P 軌道) のエネルギー準位の変化を示している。この時、ドーブした原子種を横軸に、超原子軌道の軌道エネルギーを縦軸にとり、各超原子軌道のエネルギー準位をプロットした。この時、超原子軌道である 2P、1F、1D、2S 軌道のみをプロットしたが、超原子軌道である 1S 軌道と 1P 軌道は、2S 軌道や 2P 軌道などの他の超原子軌道に比べてエネルギーがとても低く、ドーブ原子が異なる場合でも軌道エネルギーの大小関係の入れ替わりには関与しないことから、図中にはプロットせずに省略した。

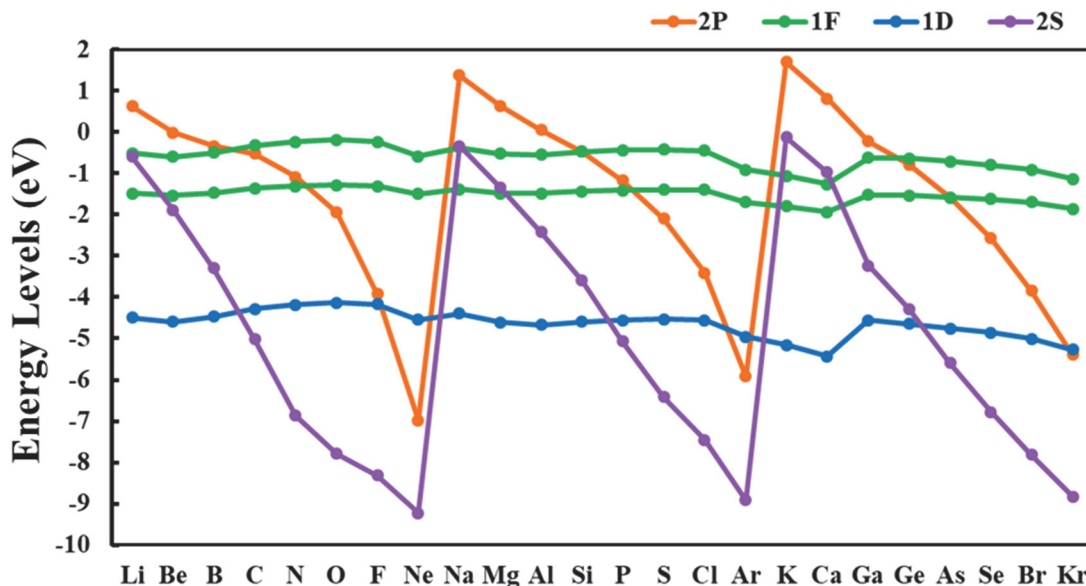


Figure 7-4. $X@Ga_{12}$ クラスタ (X = Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr) における各超原子軌道 (2P, 1F, 1D, 2S) のエネルギー準位。

Figure 7-4 の結果から、 $X@Ga_{12}$ クラスタへ、周期表の第 2 周期から第 4 周期の原子をドーピングすることによって、ドーピング原子の周期表上の周期を反映し、2S 軌道や 2P 軌道などの超原子軌道のエネルギー準位が周期的に入れ替わる現象が確認された。一方で、1D 軌道や 1F 軌道といった超原子軌道におけるエネルギー準位の変化は見られなかった。より詳細を確認すると、アルカリ金属である 1 族原子 (Li, Na, K) をドーピングした場合は、超原子軌道である 2P 軌道は 1F 軌道よりエネルギーが高くなる一方、超原子軌道である 2S 軌道は分裂した 2 つの 1F 軌道の間にはさまれる位置にある。しかし、ドーピングした中心原子 (X) の原子番号がアルカリ金属から順に増えるごとに超原子軌道である 2S 軌道も 2P 軌道もエネルギーが低くなり、希ガス原子 (Ne, Ar, Kr) がドーピングされた場合には、最もエネルギーが低下している。これは、Ne 原子や Ar 原子などの希ガスは、他の原子と比べると原子単体で安定に存在し、 $X@Ga_{12}$ クラスタへドーピングした場合、希ガス原子が周りの Ga_{12} ケージを構成する金属原子群の電子と相互作用せず、電子間反発が抑えられる為だと考えた。

7.1.3 金属超原子へのドーピング効果 ～ 遷移金属ドーピング ～

次に、金属超原子の Ga_{13} クラスタへ遷移金属原子をドーピングした (中心の Ga を第 3 周期の遷移金属原子に置換した) $M@Ga_{12}$ クラスタ ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) を取り上げ、金属超原子への遷移金属ドーピングの効果について考察した。Figure 7-4 と同様に、 $M@Ga_{12}$ クラスタの超原子軌道 (1D, 1F, 2S, 2P 軌道) のエネルギーレベルの変化を Fig. 7-5 に示す。

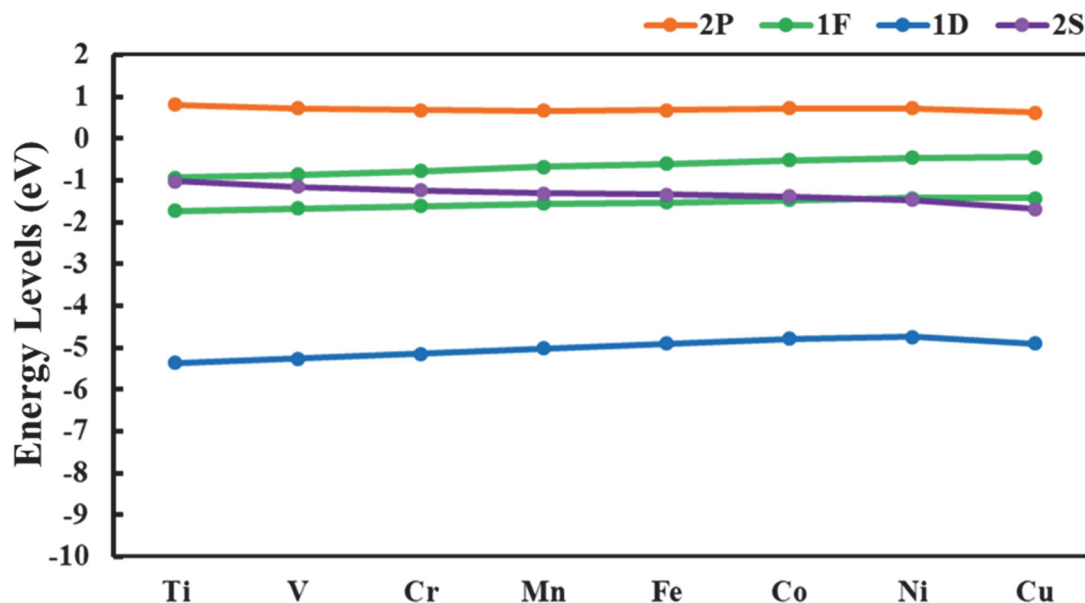


Figure 7-5. M@Ga₁₂ クラスタ (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) における各超原子軌道 (2P, 1F, 1D, 2S) のエネルギー準位。

Figure 7-5 の結果から、遷移金属をドーブした場合には 1F 軌道や 1D 軌道のみならず、2P 軌道や 2S 軌道などの超原子軌道において、Fig. 7-4 のような軌道の入れ替わりは確認されなかった。当初は、ドーブした遷移金属の 3d 軌道と周囲の超原子軌道との相互作用によって、超原子軌道のエネルギー準位は変化すると仮説を立てていた。ただ、Fig. 7-4 と Fig. 7-5 を比較して明らかなように、遷移金属をドーブした場合には、超原子軌道のエネルギー準位に変化が見られなかったことから、ドーブした遷移金属と周囲の超原子軌道との相互作用の変化が小さなものであることが示唆された。

ドーブした遷移金属と超原子軌道との相互作用の変化が小さい理由として、d 軌道の波動関数の空間的な広がり (空間的な異方性) から説明が可能だと考察された。より詳細に言及すると、以下の通りである。ドーブした遷移金属中の d 軌道と Ga₁₂ 周囲に形成される 1D 軌道は空間的な広がりには違いはあるものの、波動関数の節の数は同じで、空間的な位相は同じである。そのため、原子の d 軌道と超原子の 1D 軌道との相互作用は大きくなるように見られる。しかしながら、「d 軌道や 1D 軌道」の位相は複雑であり、同じ位相を有していたとしても、位相の角度にずれが生じているような場合、d 軌道と 1D 軌道との相互作用は小さくなると考察される。また、遷移金属の d 軌道と超原子軌道の 1F 軌道との相互作用が小さい理由も同様に考察され、複雑な位相に占有された電子が相互作用することは難しいため、相互作用が小さくなると考えられた。加えて、遷移金属の d 軌道と超原子軌道の 2S 軌道や 2P 軌道との相互作用に関しても、d 軌道と 2S 軌道や 2P 軌道との位相が合わない (空間的な異方性が異なる) ために、超原子軌道の形成に際して影響を与えることはなく、Fig. 7-5 で見られた結果のように、超原子軌道のエネルギー変化を引き起こされなかったと考察さ

れた。以上をまとめると、金属超原子において形成される超原子軌道は、遷移金属の d 軌道による影響を受けにくいことが考察された。これは、ドーピングした遷移金属の効果が発現するのは、遷移金属がドーピングされた位置の周囲に d 軌道の位相と合うような他の軌道が存在することの必要性を示す結果となった。

そうした中で、Fig. 7-4 で確認された超原子軌道の周期的な変化が見られた理由についても、ドーピングした原子の最外殻軌道の空間的な広がりから説明できると考えられた $X@Ga_{12}$ クラスタ中へドーピングした原子 ($X = Li - Kr$) は、周期表上では s ブロックもしくは p ブロックの原子であり、最外殻軌道は s 軌道、もしくは p 軌道である。s 軌道や p 軌道は対称性が高い軌道である（位相の異方性が小さい）ため、超原子軌道の 2S 軌道や 2P 軌道との相互作用が生じた結果、ドーピングした原子中の s 軌道や p 軌道に影響を受け、超原子軌道である 2S 軌道と 2P 軌道のエネルギー準位が周期的に変化したと考察された。

7.1.4 まとめ

金属超原子である Ga_{13} クラスタを元に、 Ga_{12} ケージ中へ遷移金属をドーピングした $M@Ga_{12}$ クラスタ ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) の他、遷移金属ドーピング効果を明示するために、 $X@Ga_{12}$ クラスタ ($X = Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr$) の計算を行うことで、金属超原子へ遷移金属をドーピングした際の効果について考察した。

計算結果から、遷移金属以外の原子をドーピングした $X@Ga_{12}$ クラスタにおいては、2S 軌道や 2P 軌道といった超原子軌道のエネルギー準位が周期的に変化していることが明らかとなった。この理由としては、ドーピングした原子の最外殻軌道である s 軌道や p 軌道と超原子軌道における 2S 軌道や 2P 軌道との間で相互作用が生じた結果だと考察された。その一方で、遷移金属をドーピングした $M@Ga_{12}$ クラスタでは、超原子軌道のエネルギー準位に変化は生じないことが示された。つまり、金属超原子のように金属クラスタ全体で一つの軌道（超原子軌道）を形成するジェリウムモデル中へ遷移金属をドーピングしたとしても、ドーピングした遷移金属の d 軌道と超原子軌道との間の相互作用は小さいことが示唆された。これは、ドーピングした遷移金属の効果が発現するのは、遷移金属がドーピングされた位置の周囲に d 軌道の位相と合うような他の軌道が必要であることを明示する結果となった。そのため、本博士研究では、金属超原子という題材を用いて、遷移金属ドーピング時に遷移金属のドーピング効果が発現するために必要な条件を明らかにしたと考える。

7.2 金属材料

7.2.1 金属に関して

金属の結晶構造（パッキング）は、温度環境や構成される金属種によって変化することが一般に知られている。そうした背景の下、水素吸蔵に関する金属の結晶構造に関する研究が

なされており、幾つかの金属ドーピングによって水素貯蔵能力の高い結晶構造となることが報告されている。そのため、金属へ別の金属をドーピングした際に、ドーピングされた構造状態がより安定となるのか、あるいは不安定な構造状態となるのかを理論的な立場から考察することは重要な議題になると考えた。

そこで本研究では、BCC (Body Center Cubic: 体心立方格子) や FCC (Face Center Cubic: 面心立方格子)、HCP (Hexagonal Closed Packing: 六方最密構造) を有した金属に対して遷移金属ドーピング時の金属パッキングの安定性に関する研究を行った。具体的には、遷移金属をドーピングした際に、ドーピングされた遷移金属原子と周囲の金属原子との結合状態を観察することで、結晶構造の安定性に関して考察した。本項は其中でも、BCC 構造への遷移金属ドーピングに効果について説明する。

計算に際しては、室温 (25 °C) で BCC 構造が安定となる Fe を計算対象とした。また、Fe の構造は実験で報告された結晶構造 (空間群 $Im\bar{3}m$ 、 $a = b = c = 2.8604 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$ 、DOI: 10.1063/1.1749562.) への金属ドーピング効果に関して説明する【Jette 1935】。計算モデルは Fig. 7-6 に示すように、Fe 原子が BCC パッキングされた Fe_{27} クラスタモデルを用意した。この時、中心の Fe 原子に隣接する Fe 原子は 8 配位された状態 (第一近接) で、その周りに Fe 原子が 18 個存在する (第二近接) ような計算モデルとした。遷移金属のドーピング操作は、 Fe_{27} クラスタモデルの中心に位置する Fe 原子を別の金属原子に置換した $M@Fe_{26}$ クラスタモデルを作成し、遷移金属ドーピングによる効果に関する考察を行った。計算に際しては、金属のスピン分極を加味した上で、 cvj パラメーター (計算の収束設定) を 0.00010 (electron) として、SCF 法によって Convergence 値が収束するまで DV-X α 分子軌道法による電子状態計算を実行した。ただし、収束の度合いが調節可能となる $sig1$ の値を 0.01000 と設定することで計算の収束を図った。

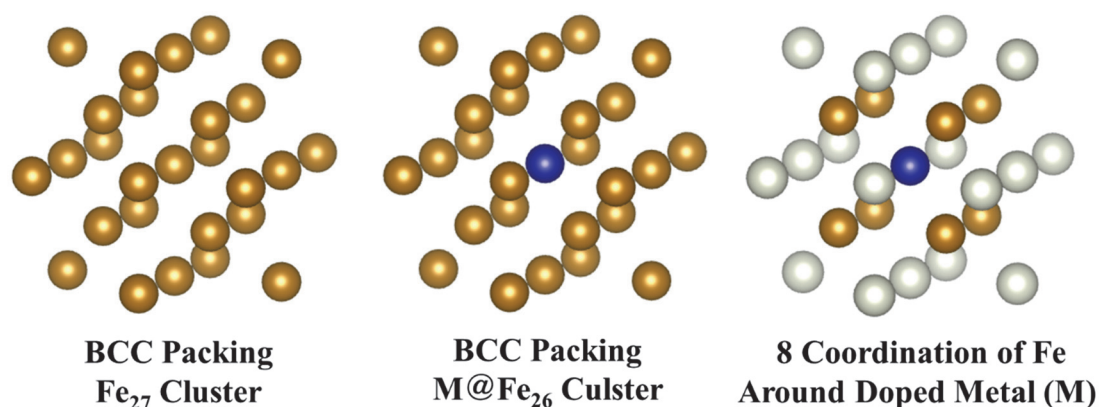


Figure 7-6. BCC 構造の Fe_{27} クラスタ (左) とモデルの中央に位置する Fe 原子を遷移金属原子 (M) で置換した $M@Fe_{26}$ クラスタ (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) のモデル図 (中央)。また、ドーピングした遷移金属原子 (M) の周囲に Fe 原子が 8 配位していることを図示している (右)。

7.2.2 BCC 構造を有する金属へのドーピング効果 ～ BOP ～

Fe 金属の BCC 構造へ遷移金属をドーピングした場合の影響について、第四章で用いた原子間共有結合電荷 (BOP) の結果を用いて説明する。BOP は結合強度のパラメーターで、この値が大きい場合には、波動関数の重なりが多くなることで強い結合が形成され、パッキング構造が安定化する。この事柄を踏まえて、下記の説明を行う。また、BCC 構造中へドーピングした遷移金属原子(M)と周囲の 8 つの Fe 原子 (8 配位された Fe 原子) の間に形成される結合に着目した。

Table 7-1. M@Fe₂₆ クラスタモデル (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) における BOP 値の表。

Bond Overlap Population Value (BOP) for the M@Fe ₂₇ cluster models								
Doped Metal (M)	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	1.996	2.232	2.154	2.051	2.061	1.995	1.872	1.750

M@Fe₂₆ クラスタモデル (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) における BOP 値 (結合における強弱の度合い) の結果を Table 7-1 に示している。Table 7-1 の結果から、BCC 構造が最も安定化するの V ドーピング (BOP: 2.232) で、最も不安定化するの Cu ドーピング (BOP: 1.750) となった。また、BOP の値を遷移金属のドーピングの有無で比較すると、Fe₂₇ クラスタよりも BOP の値が大きくなるのは V や Cr をドーピングした場合であり、Ti や Ni、Cu をドーピングした場合は BOP 値が小さくなることが示された。また Mn をドーピングした場合には、BOP 値の変化はあまりみられない結果となった。

この計算結果から、ドーピングなし (Fe@Fe₂₆ クラスタ) の BCC 構造が最も安定化するのではなく、特定の遷移金属をドーピングすることによって、より安定な結晶構造となることが判明した。また、BCC 構造の Fe 金属中に遷移金属をドーピングすることで、BCC 構造を保持しやすくすることも可能であり、BCC 構造を不安定化させ、別の結晶構造への変化を促すことも可能だと考察された。別の表現をすると、遷移金属のドーピングによって、BCC 構造中における安定化する度合いを操作できることが示唆された。

7.2.3 BCC 構造を有する金属へのドーピング効果 ～ 結合性軌道と反結合性軌道 ～

前節では、遷移金属のドーピングによって BCC 構造が安定化する度合いに変化が生じることを示した。ただし、より詳細な議論を行うべく、ドーピングした遷移金属と周囲の Fe 原子との間に形成される結合性軌道・反結合性軌道に着目した考察を本項で述べる。

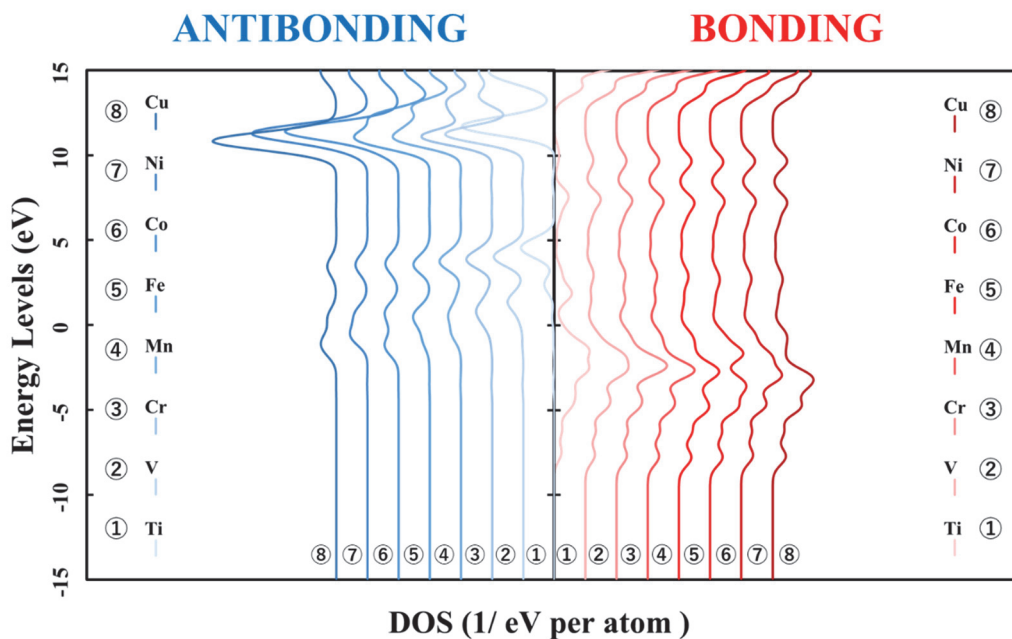


Figure 7-7. $M@Fe_{26}$ クラスターモデル ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) における HOMO レベルを基準としたドーピングした遷移金属原子と周囲の Fe 原子との結合における LVLBNDs プロット (結合性・反結合性分子軌道のエネルギーレベル)。右側 (赤) に結合性軌道成分 (BONDING) を、左側 (青) に反結合性軌道成分 (ANTIBONDING) を配置した。

Figure 7-7 では HOMO レベルを基準とし、各 $M@Fe_{26}$ クラスターモデルにおける結合性軌道と反結合性軌道に関して、結合性軌道成分を右側に、反結合性軌道成分を左側に記したものをドーピングした遷移金属種ごとにそれぞれ記している。Figure 7-7 において、HOMO レベル以下の結合性軌道成分における最も高いピークに着目すると、Ti ドーピングでは -2.40 (eV) の時に 0.1125 ($1/eV$)、遷移金属ドーピングなし (Fe ドーピング) では -2.80 (eV) の時に 0.1284 ($1/eV$)、Co ドーピングでは -3.60 (eV) の時に 0.1162 ($1/eV$)、Cu ドーピングでは -3.20 (eV) の時に 0.1306 ($1/eV$) となった。この他の遷移金属をドーピングした場合を確認しても、 -2.40 から -3.60 (eV) の位置に結合性軌道成分のピークが集中している結果となった。この結果から、ドーピングする遷移金属が入れ替わったとしても、ドーピングした遷移金属原子と周囲の Fe 原子との結合を強める要素が大きく変化するわけではないと考察された。一方で、反結合性成分に着目した際に、HOMO レベル付近で反結合性軌道成分のピークが低エネルギー側へ若干ながらシフトしていることが確かめられた。これは、ドーピングした遷移金属原子 (M) の原子番号が大きくなる際に、反結合成分の軌道が HOMO レベル以下に、より多く占有されることを意味する。そのため、Table 7-1 で示された結果において、遷移金属原子の原子番号が増加した際に BOP 値が減少した理由に相当すると考察された。また、Ti ドーピング時に BOP の値が小さくなった理由としては、上述したように結合性軌道成分が他の遷移金属ドーピングよりも小さな値を取っていたことに起因すると考えられた。

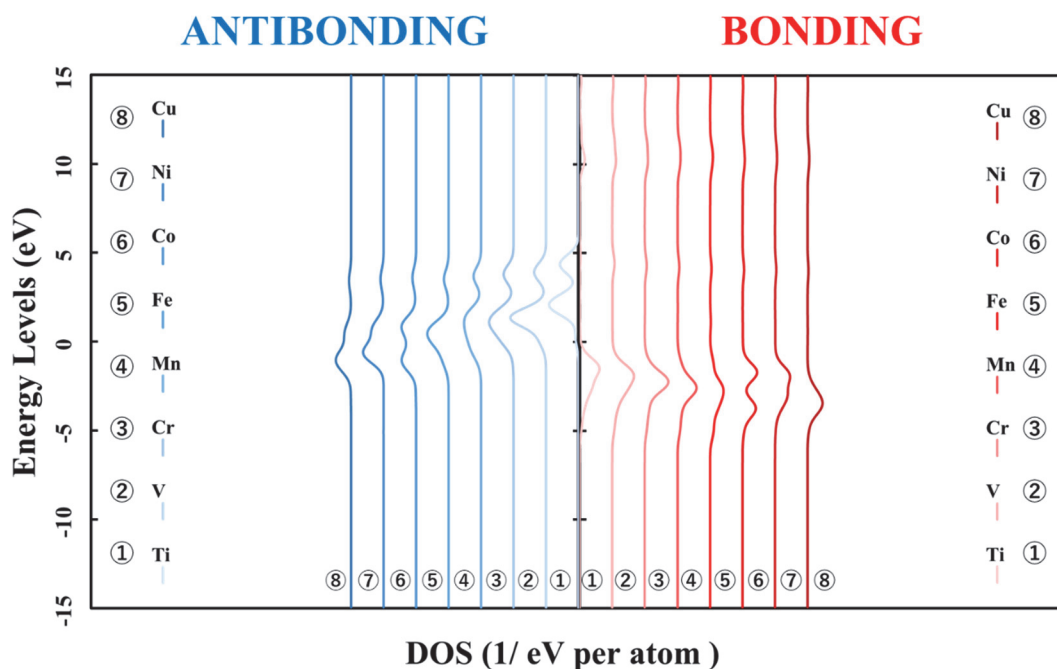


Figure 7-8. $M@Fe_{26}$ クラスターモデル ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) における HOMO レベルを基準としたドーピングした遷移金属原子の 3d 軌道とドーピング周囲の Fe 原子の 3d 軌道との結合における LVLBNDs プロット (結合性・反結合性分子軌道のエネルギーレベル)。右側に結合性軌道成分(BONDING)を、左側に反結合性軌道成分(ANTIBONDING)を配置した。

また、ドーピングした遷移金属原子と周囲の Fe 原子との結合を弱める反結合性軌道成分がどの分子軌道に由来するのかについても併せて調べた。Figure 7-8 では、ドーピングした遷移金属原子の 3d 軌道と周囲の Fe 原子の 3d 軌道との間で形成された分子軌道の結合性軌道・反結合性軌道のエネルギーレベルをプロットしたものである。その結果、ドーピングした遷移金属原子中の 3d 軌道と周囲の Fe 原子中の 3d 軌道との間で形成される分子軌道が反結合性軌道成分に関与していることが判明した。これらの結果から、BCC 構造へ遷移金属をドーピングする効果は、遷移金属中の d 軌道 (3d 軌道) に起因しており、ドーピングした金属周りとの結合強弱が変化することで、BCC 構造の安定性を変えることが明らかとなった。

7.2.4 BCC パッキング金属と酸化セリウムにおける電子状態の比較

ここで、遷移金属をドーピングした際の BCC パッキング金属と酸化セリウムの結合状態 (結合性軌道・反結合性軌道のエネルギー分布の形状) が非常に類似する結果となり、遷移金属 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) のドーピング効果に共通性が見られた。具体的には、BCC 構造の Fe 金属中へ遷移金属をドーピングした際の Fig. 7-4 における結合状態と酸化セリウム中へ遷移金属をドーピングした際の Fig. 4-7 (第四章) における結合状態を比較した際に判明した。

遷移金属をドーブした酸化セリウム中での結合状態は、ドーブした遷移金属イオンの $3d$ 軌道が反結合性軌道のピークシフトに対応し、遷移金属イオン周囲の酸素イオンの $2p$ 軌道が結合性軌道のピークに影響していた。

ここで、ドーブした遷移金属原子中の $3d$ 軌道（最外殻軌道）とその周囲に 8 配位した Fe 原子中の $3d$ 軌道（最外殻軌道）における p-DOS の結果を Fig. 7-9 と Fig. 7-10 にそれぞれ示す。このとき、金属中のスピン分極を考慮しており、右側に UP スピンを、左側に DOWN スピンを配置した。Figure 7-9 で示したドーブした遷移金属原子の $3d$ 軌道の状態密度において、遷移金属原子の原子番号が増加するに従って、UP スピンと DOWN スピンのエネルギー分布が HOMO 以下にシフトしていることが見て取れた。また、Fig. 7-10 で示した遷移金属原子に隣接した（8 配位された）Fe 原子の $3d$ 軌道では、HOMO レベル以下における UP スピンと DOWN スピンのエネルギー分布は同程度のエネルギー状態で分布していることが判明した。そのため、BCC 構造の Fe 金属への遷移金属ドーブによる結合状態の変化に関して、ドーブした遷移金属原子の $3d$ 軌道が Fig. 7-8 における反結合性軌道成分に影響を与えるとともに（Fig. 7-8 と Fig. 7-9 を参照）、ドーブした遷移金属に隣接した Fe 原子の $3d$ 軌道が Fig. 7-8 における結合性軌道成分に寄与していることが確認された（Fig. 7-8 と Fig. 7-10 を参照）。

よって、BCC 構造の Fe 金属へのドーブ効果は、酸化セリウム中の金属ドーブ効果の内容と対応していることは明白であり、異なる 2 つの金属化合物中の電子状態が類似する理由として、ドーブ金属周りに存在する金属（金属構造中）ないしイオン（酸化セリウム中）の配位位置（配位環境）であることが考えられた。別の表現をすると、ドーブした遷移金属の周囲が同じ 8 配位 6 面体の環境であったため、金属ドーブによる結合状態の変化が類似する結果になったと考察された。ドーブした遷移金属の周囲が 8 配位 6 面体の環境となる際には、ドーブした遷移金属の $d(3d)$ 軌道が結晶子場分裂に由来して、 t_{2g} 軌道が形成される。遷移金属中の t_{2g} 軌道の主成分は、 d_{yz} , d_{xy} , d_{zx} であり、これらの d 軌道の位相と合う軌道が隣接している場合に、遷移金属のドーブ効果が発現すると思われた。この時、酸化セリウム中では酸素イオンの $2p$ 軌道が、Fe 金属（BCC 構造）中では Fe 原子の $3d$ 軌道が、ドーブした遷移金属中の d_{yz} , d_{xy} , d_{zx} と相互作用し、 t_{2g} 軌道という同じ分子軌道を形成したため、ドーブ金属原子中の d 軌道の振る舞いが類似し、同様な遷移金属ドーブの効果が見出されたと考察した。

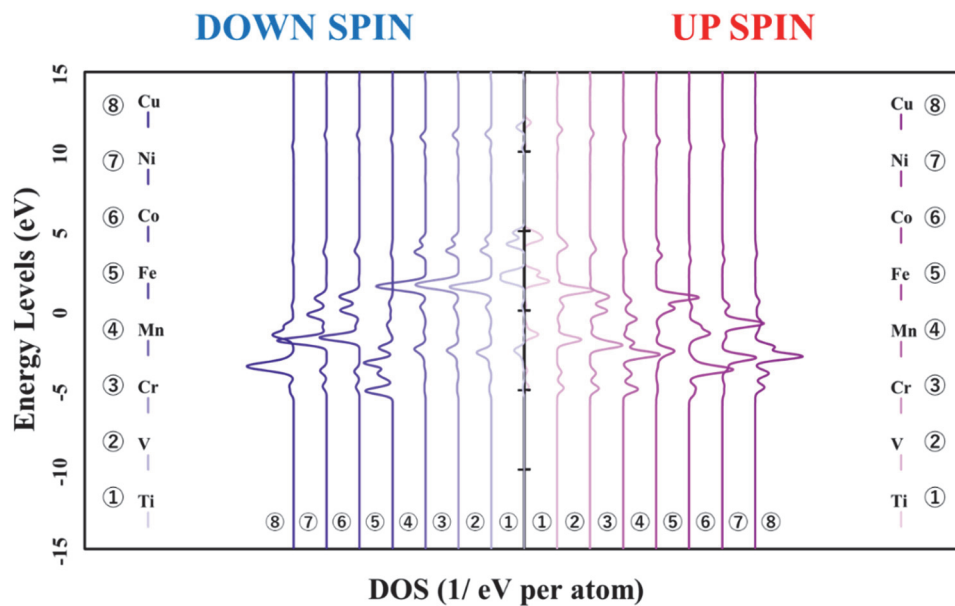


Figure 7-9. $M@Fe_{26}$ クラスタモデル ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) における HOMO レベルを基準としたドーブした遷移金属原子に 8 配位した Fe 原子中の 3d 軌道に関する p-DOS。金属中のスピンの分極を考慮しており、右側に UP SPIN を、また左側に DOWN スピンを配置した。

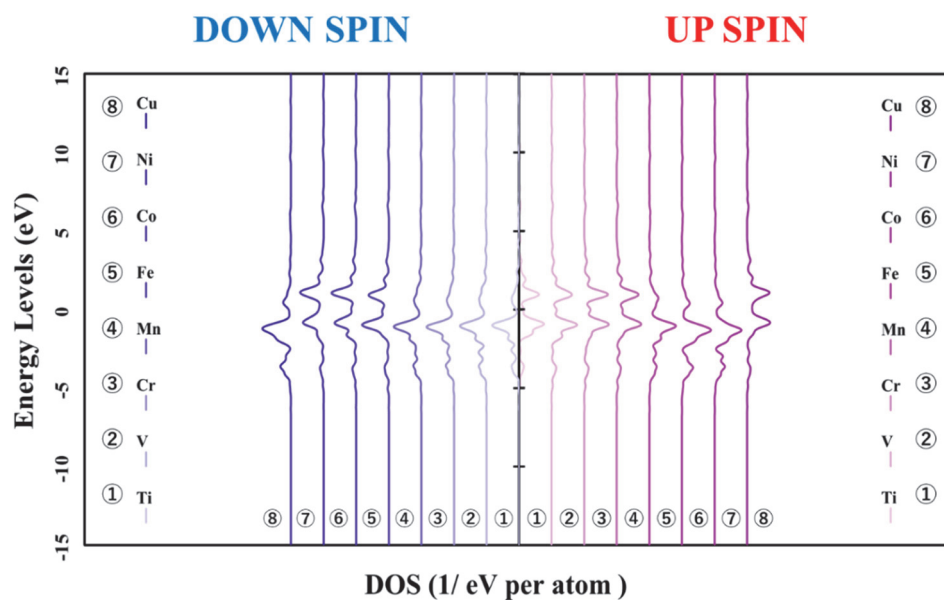


Figure 7-10. $M@Fe_{26}$ クラスタモデル ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) における HOMO レベルを基準としたドーブした遷移金属原子中の 3d 軌道に関する p-DOS。金属中のスピンの分極を考慮しており、右側に UP SPIN を、また左側に DOWN スピンを配置した。

またこの事実から、遷移金属のドーピングの効果は、ドーピングした遷移金属における周囲の配位位置に大きく由来すると考えられた。別の言葉で表現すると、ドーピングする遷移金属が原子かイオンであるのかという差異は遷移金属のドーピング効果に影響を与える要因とはならない上、ドーピング遷移金属周りに配位した（隣接した）物質に関しても、ドーピングした遷移金属の d 軌道（最外殻軌道）と位相が合うのであれば、原子でもイオンでもドーピング効果は発現し、物質の配位位置が遷移金属のドーピング効果を決定づける大きな要因であると考察された。また、これらの考察を通して、金属を題材とした遷移金属のドーピング効果を明示するとともに、遷移金属のドーピング効果が引き起こされる原因の一端を捉えることができたと考える。

7.2.4 まとめ

本項では BCC 構造を例に挙げ、 Fe_{27} クラスター中の Fe 原子を遷移金属原子 (M) で入れ替えるドーピング操作によって作成した M@Fe_{26} クラスター (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) に関して説明を行った。そして、ドーピングされた遷移金属原子と周囲の Fe 原子との結合状態を観察することで、BCC 構造の安定性に関して議論し、金属へ遷移金属をドーピングした際の効果について考察した。

計算結果から、遷移金属をドーピングすることによって、ドーピングした金属周りの結合の強弱が変化し、BCC 構造の安定性が変化することが明らかとなった。具体的には、V や Cr をドーピングした場合には BCC 構造が安定化し、一方、Ti や Ni、Cu をドーピングした場合には BCC 構造が不安定化することが明らかとなった。また、BCC 構造へ遷移金属をドーピングした場合の影響は、遷移金属中の d 軌道 (3d 軌道) に起因しており、 M@Fe_{26} クラスター中の結合性軌道成分・反結合性軌道成分と各金属原子中の 3d 軌道における p-DOS を比較することによって、ドーピングした遷移金属に隣接する Fe 原子の 3d 軌道が結合性軌道に成分寄与していることが確認された。またこの結果は、酸化セリウム中の金属ドーピング効果の内容と対応しており、異なる 2 つの金属化合物中の電子状態が類似する理由として、ドーピング遷移金属周りの配位位置に依存した結果であると結論付けられた。そのため、遷移金属ドーピングの効果はドーピングした遷移金属の周囲の配位位置（配位環境）に由来し、発現すると考えられた。逆に言えば、ドーピングする遷移金属が原子かイオンなのかという差異は遷移金属のドーピング効果に影響を与える要因とはならない上、ドーピング遷移金属周りに配位した（隣接した）物質に関しても、ドーピングした遷移金属の軌道の位相が合うのであれば、原子でもイオンでも構わないことを示唆する結果となった。そして、本博士研究においては金属という題材を通して、本博士研究においては遷移金属ドーピング時に遷移金属のドーピング効果が発現する原因の一端を電子論的な立場から明示できたと考える。

7.3 金属錯体材料

7.3.1 金属錯体に関して

金属錯体は、磁性・伝導性・光応答性などの様々な機能性を有する【Casas 2000, Lin 2012, Cotton_1 1994, Cotton_2 1999】。金属錯体における物性は配位子場分裂に依存していることが多いものの、配位子場分裂のエネルギーの大きさを制御することは難しく、錯体研究における難点の1つに挙げられる。本研究では、金属錯体における遷移金属を別の遷移金属に入れ替えることを遷移金属ドーピングとみなし、遷移金属の種類と配位子の種類、2つのパラメータを変化させた際の配位子場分裂の大きさをまとめることで、金属錯体への遷移金属のドーピング効果について考察することとした。

また、金属錯体への遷移金属のドーピング効果に関する先行研究として、2009年に T. Ishii が RSC Dalton にて発表したユニバーサルな 2 次元分光化学系列の作成が挙げられる【Ishii 2009】。この論文では、エネルギー準位の分裂差を金属錯体中の金属と周囲の配位子との相互作用を定性的に捉える手法が紹介されている。本項では、金属錯体の中で最も報告例の多い 8 面体 6 配位錯体化合物に着目し、金属イオンと配位子との相互作用による配位子場分裂への影響について、先行研究で発表されていない遷移金属と配位子との組み合わせについて考察するとともに、指標の作成を通して、金属錯体への遷移金属のドーピング効果（金属錯体中の遷移金属の種類を変えた場合の影響）に関する考察を行った。

また、6 配位金属錯体を対象とした計算では、実際に合成された 6 配位金属錯体を CSD から参照し【Allen 2002】、実験で報告されている金属錯体の構造データから計算モデルの作成を行なった。そして、DV- $X\alpha$ 分子軌道法を用いた計算においては、SCF 法に基づく計算によって、cvj パラメータ（計算の収束設定）を 0.00010 (electron) として Convergence 値が収束するまで計算を実行した。本博士研究を遂行するにあたり、その一部は、平成 24 年に香川大学を終了した松嶋領修士の計算結果を参照し、本博士研究で追加したデータとともに全体を取りまとめている。

7.3.2 中性金属原子と配位子との関係性

T. Ishii らが発表した論文では、中性の遷移金属原子 ($_{21}\text{Sc}$ – $_{30}\text{Zn}$) と配位子における軌道のエネルギー準位のエネルギーの位置関係から配位子場分裂の大きさを予想する内容について報告されている。しかしこれは定性的には実験結果をよく再現するものの、定量的な議論を行うことは難しかった。

そこで、未だに論文報告されていない遷移金属原子 ($_{39}\text{Y}$ – $_{48}\text{Cd}$, $_{72}\text{Hf}$ – $_{80}\text{Hg}$) について、同様の指標を作成することで、遷移金属の種類が異なることで変化する金属錯体中の電子状態の特徴や傾向を捉えることとした。ただし、本博士研究をまとめるためにも、遷移金属原子 ($_{21}\text{Sc}$ – $_{30}\text{Zn}$) の結果についても本項で併せて紹介する。

また、金属錯体中では遷移金属は金属イオンとして振舞うが、本項では遷移金属を中性の金属原子として計算している(次節の 7.3.3 節では遷移金属イオンとして計算を実行した)。各遷移金属イオンのエネルギー準位について考察する必要があるように見えるが、本項では遷移金属原子のエネルギー準位を参照している。これは、6 配位 8 面体錯体の中央に位置する金属は、配位子が配位された状態でなければ中性の原子として振舞うものの、配位子

が遷移金属の周囲に配位されることで、遷移金属は金属イオンとして振舞うことを考慮した。本項では、金属錯体が形成される前段階の遷移金属原子と配位子との相互作用の度合い（遷移金属のドープ効果）をエネルギー準位の観点から定性的に示すことを目的としている。そのため、遷移金属を金属原子として取り扱い、周囲の配位子のエネルギー準位を算出している。

以下の Fig. 7-11–Fig. 7-13 では、 $_{21}\text{Sc}$ – $_{30}\text{Zn}$ (Fig. 7-11) と $_{39}\text{Y}$ – $_{48}\text{Cd}$ (Fig. 7-12) および $_{72}\text{Hf}$ – $_{80}\text{Hg}$ (Fig. 7-13) における遷移金属原子の d 軌道のエネルギー準位と各遷移金属における原子最外殻に位置する s 軌道のエネルギー準位の計算結果を示している。ここでは、 $_{21}\text{Sc}$ – $_{30}\text{Zn}$ に関しては 3d 軌道と 4s 軌道について、 $_{39}\text{Y}$ – $_{48}\text{Cd}$ に関しては 4d 軌道と 5s 軌道について、 $_{72}\text{Hf}$ – $_{80}\text{Hg}$ に関しては 5d 軌道と 6s 軌道におけるのエネルギー準位の変化を示している。この時の各軌道におけるエネルギー準位の値は、真空準位を 0 (eV) とした際の値を示している。

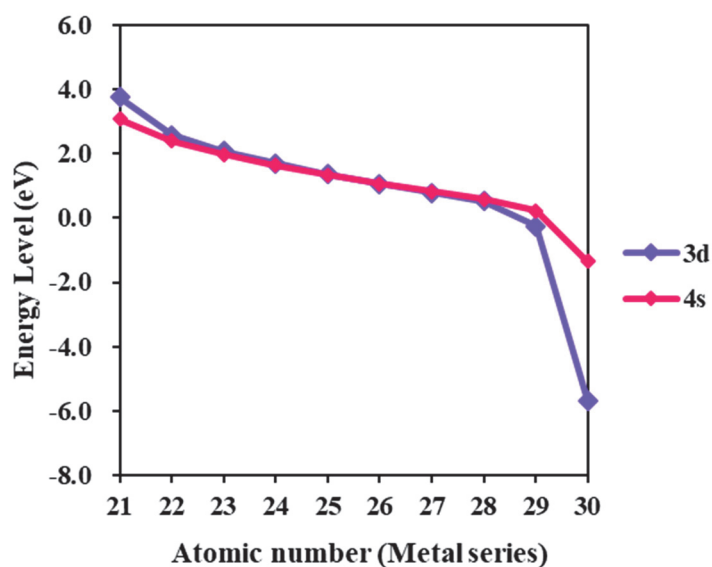


Figure 7-11. $_{21}\text{Sc}$ – $_{30}\text{Zn}$ における遷移金属原子の 3d 軌道と 4s 軌道のエネルギー準位。

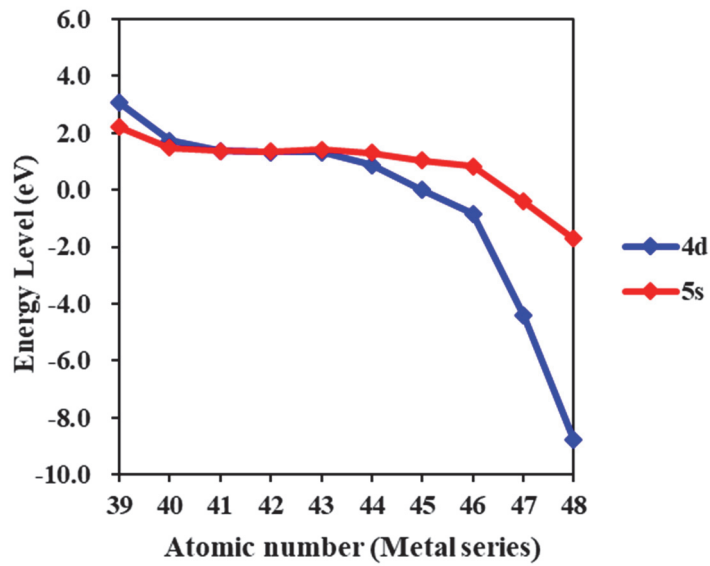


Figure 7-12. ${}_{39}\text{Y}-{}_{48}\text{Cd}$ における遷移金属原子の 4d 軌道と 5s 軌道のエネルギー準位。

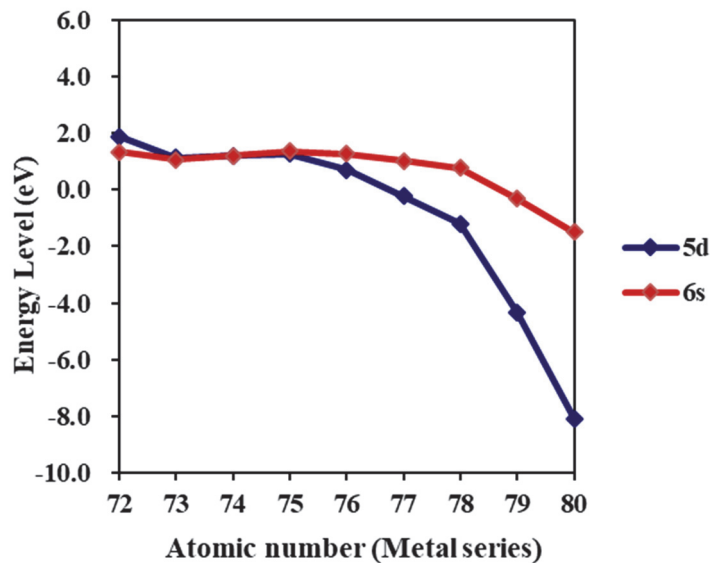


Figure 7-13. ${}_{72}\text{Hf}-{}_{80}\text{Hg}$ における遷移金属原子の 5d 軌道と 6s 軌道のエネルギー準位。

Figure 7-11 から Fig. 7-13 の結果を見比べた際に、 ${}_{21}\text{Sc}-{}_{30}\text{Zn}$ 、 ${}_{39}\text{Y}-{}_{48}\text{Cd}$ 、 ${}_{72}\text{Hf}-{}_{80}\text{Hg}$ におけるエネルギー準位の変化傾向は類似していることが見て取れた。ここで、各遷移金属の d 軌道のエネルギー変化について、周期表上の同族の遷移金属種を例に挙げて説明する。遷移金属原子の ${}_{21}\text{Sc}-{}_{30}\text{Zn}$ 間の $3d$ 軌道の変化は Ti : 2.57 (eV)、Zn : -5.68 (eV) であったため、8.25 (eV) のエネルギー変化であった。また、遷移金属原子の ${}_{39}\text{Y}-{}_{48}\text{Cd}$ 間の $4d$ 軌道の変化は Zr : 1.73 (eV)、Cd : -8.80 (eV) であり、10.53 (eV) のエネルギー変化が生

じた。そして、遷移金属原子の ${}_{72}\text{Hf}$ – ${}_{80}\text{Hg}$ 間の $5d$ 軌道の変化は $\text{Hf} : 1.89$ (eV)、 $\text{Hg} : -8.08$ (eV) であったため、 9.97 (eV) のエネルギー変化であった。この事実から、最もエネルギー変化の度合いが大きくなった遷移金属は $4d$ 遷移金属であることが判明した。

これらの結果を踏まえ、 6 配位金属錯体における配位子場分裂を定性的に推量する指標を作成した。Fig. 7-14 には ${}_{21}\text{Sc}$ – ${}_{30}\text{Zn}$ 、Fig. 7-15 には ${}_{39}\text{Y}$ – ${}_{48}\text{Cd}$ 、Fig. 7-16 では ${}_{72}\text{Hf}$ – ${}_{80}\text{Hg}$ に関する遷移金属原子の d 軌道のエネルギーレベルを各図中の右側に配置した。また配位子については、 π 、 π^* 、 σ 軌道におけるエネルギー準位を各図中の左側に配置しており、各軌道のエネルギー準位は、上述した先行研究を参考にしている。

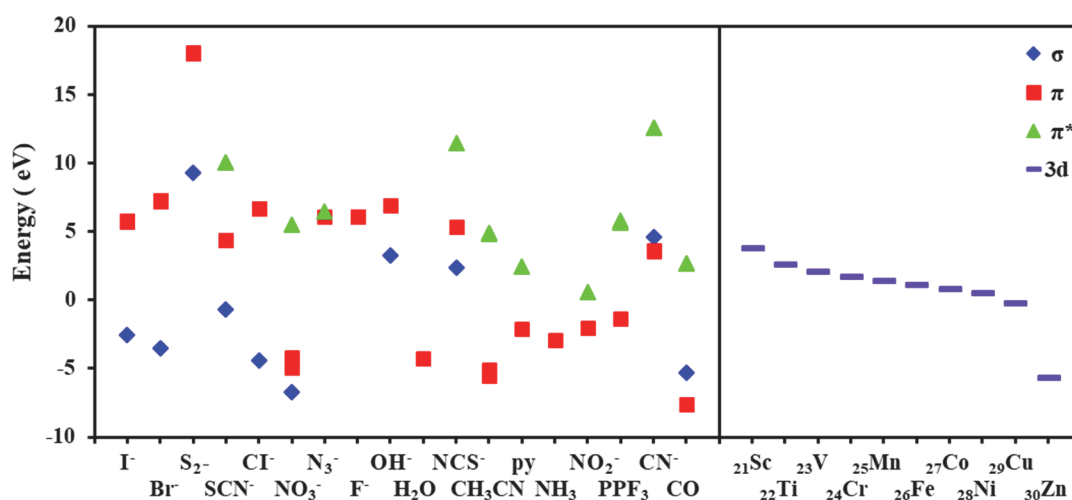


Figure 7-14. 遷移金属原子 ${}_{21}\text{Sc}$ – ${}_{30}\text{Zn}$ における $3d$ 軌道のエネルギーレベルを右側に、配位子の π 、 π^* 、 σ 軌道におけるエネルギーレベルを左側に配置した相対的なエネルギー準位図。

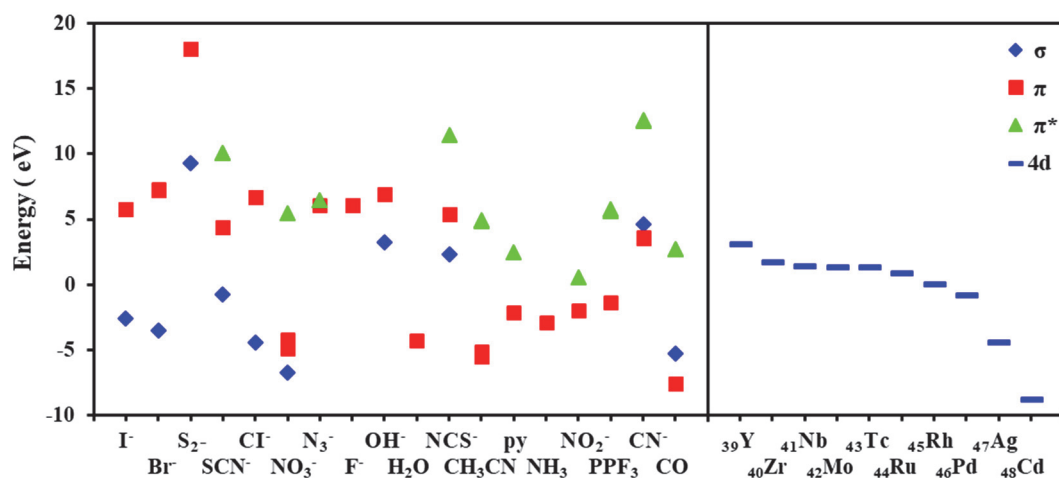


Figure 7-15. 遷移金属原子 ${}_{39}\text{Y}$ – ${}_{48}\text{Cd}$ における $4d$ 軌道のエネルギーレベルを右側に、配位子の π 、 π^* 、 σ 軌道におけるエネルギーレベルを左側に配置した相対的なエネルギー準位図。

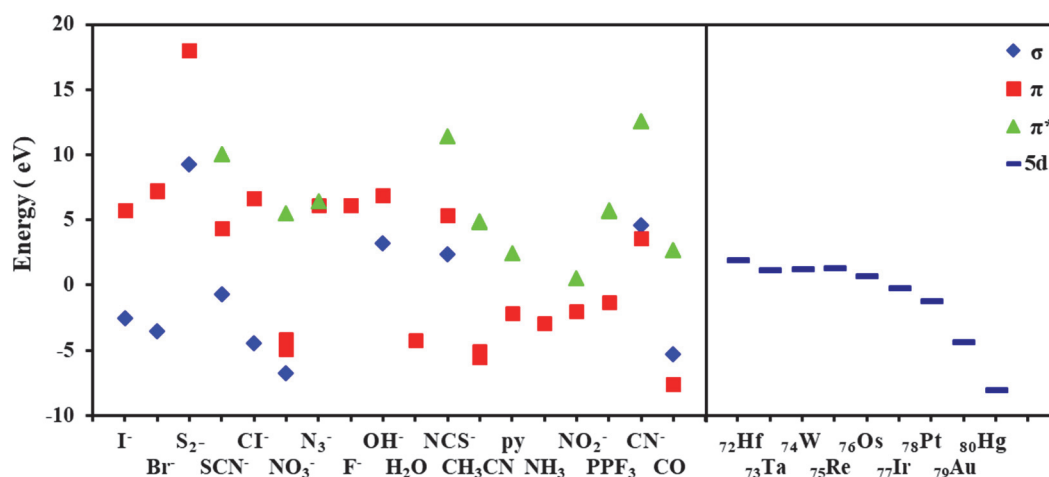


Figure 7-16. 遷移金属原子 ${}_{72}\text{Hf}$ – ${}_{80}\text{Hg}$ における 5d 軌道のエネルギーレベルを右側に、配位子の π , π^* , σ 軌道におけるエネルギーレベルを左側に配置した相対的なエネルギー準位図。

ここで、各エネルギーの相対的な位置関係から以下の内容が考察された。遷移金属原子の d 軌道のエネルギー準位と配位子のエネルギー準位の差が小さい場合は、波動関数の重なりが生じた際に、結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差が大きくなるため、配位子場分割も大きくなると考えられた。逆に、2つのエネルギー準位の差が大きい場合に、波動関数の重なりが生じる際には、結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差が小さくなるため、配位子場分裂も小さくなると考察された。そのため、逆説的に言葉を選ぶと、配位子場分裂が大きい場合には配位子のエネルギー準位と遷移金属原子における d 軌道のエネルギー準位との差は小さくなり、配位子場分裂が小さいと遷移金属原子における d 軌道とのエネルギー差は大きくなるといえる。ただし、遷移金属原子と配位子との相互作用は、遷移金属の d 軌道と配位子の波動関数の 3 次元的な空間的広がり依存する。そのため、各配位子の波動関数の広がり指標に織り込まれた上で、配位子場分裂の大きさが、遷移金属の種類に依存していること（金属錯体中への金属ドープ効果）をより簡略に明示できるような指標作成の必要性を感じるに至った。

7.3.3 遷移金属イオンと配位子が変化した際の影響

先の表現では、配位子場分裂についてのおおよその傾向を与えることから、配位子場分裂を捉える上で有用な指標となる。ただし、あくまでも定性的な議論に留まるため、直接的な説明を行なうことができるような別の指標を作成した。別の指標の作成にあたっては、配位子場分裂の大きさを 1 つのパラメーターとして取り入れることによって、エネルギー分裂（配位子場分裂）の傾向を捉えやすくなるよう工夫した。この考えの元、6 配位金属錯体を対象として、配位子 29 種類、遷移金属イオン 17 種類に関して作成した 29×17 のマトリッ

クス系列を、新たに「2次元分光化学系列」と称した。この時、29×17マトリックスの2次元プロット図では、6配位遷移金属錯体における配位子場分裂の大きさに応じて色分けし、6配位遷移金属錯体について配位子場分裂の大きさを視覚的に捉えやすくした。また、取り扱う配位子や遷移金属の種類が多いため、配位子場に影響を与える能力が小さい順にそれぞれ並べている。

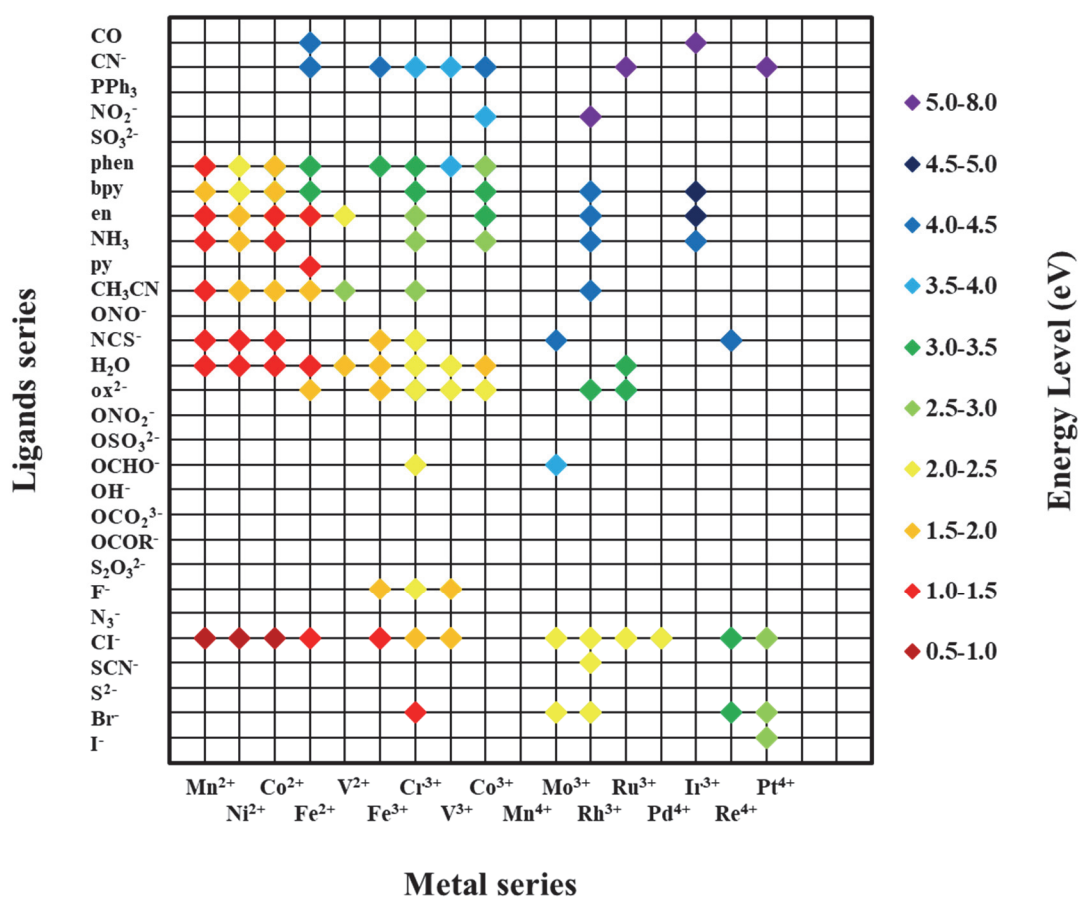
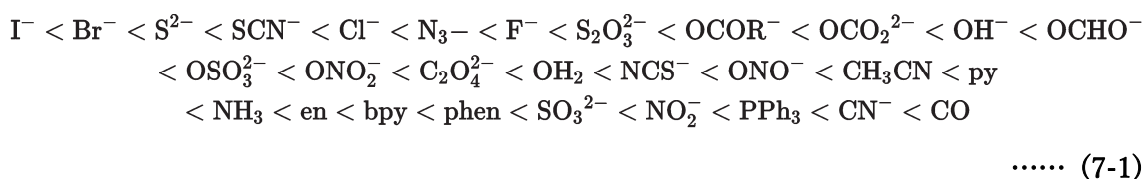


Figure 7-17. 6配位金属錯体における配位子場分裂の大きさを、29種類の配位子と17種類の遷移金属イオン別にプロットした2次元分光化学系列(29×17のマトリックス)。ここで、配位子場分裂の大きさが大きければ紫色に、小さな場合は赤色になるように、カラーグラデーションを用いて着色した。

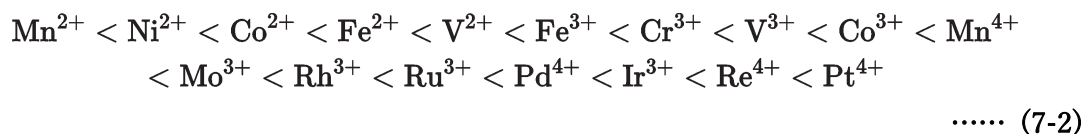
Figure7-17 を見て明らかなように、遷移金属イオンの系列が右側に、配位子の系列が上側にシフトするにつれて、プロットが赤色(配位子場分裂が小さい)から紫色(配位子場分裂が大きい)へ連続的に変化していることがわかる。

ここで、実験結果に関して説明する。配位子場分裂の大きさについての事実を指し示した

研究として、1955 年に槌田龍太郎によって提唱された”分光化学系列”が挙げられる【Tsuchida_1 1938, Tsuchida_2 1938, Tsuchida_3 1938, Shimura 1988】。これは、金属錯体中の遷移金属イオンとその配位子によって、配位子場分裂の大きさが傾向付けられることを報告するものであった。この傾向は 29 種類の配位子と 17 種類の金属イオンを別々の系列で表すものであり、配位子場分裂の大きさが増大する順で並べた場合、以下のようなになる。まず、29 種類の配位子について示すと、エネルギー分裂幅の大きさは式 (7-1) の通りである。



また、17 種類の遷移金属イオンで作られる系列については式 (7-2) のようになる。



この研究は配位子場分裂の大きさを示した有名な研究であり、実験的に得られた八面体 6 配位金属錯体における吸収スペクトルのピーク位置のシフト量の大小関係の順番を示したものである。こ。ただし、アミン錯体やアクア錯体を配位子とする 6 配位金属錯体や鉄系の金属錯体は、分光化学系列に即さないことも知られている。

この実験結果を踏まえて Fig. 7-17 を参照すると、6 配位金属錯体 Fe(II)–en, Fe(II)–NH₃, Co(II)–en, Co(II)–py, Mo(II)–OCHO⁻に関しては、Fig. 7-17 での配位子場分裂の大きさの傾向にそぐわない結果となり、必ずしも槌田の分光化学系列と一致しないことが理論計算の観点から示された。ただし、実験事実から槌田の分光系列に当てはまらない金属錯体の例も報告されているため、上記の例外は存在するものの、槌田の分光化学系列の傾向に従う結果となる事実を理論的に明示したと考えた。Figure 7-17 において、配位子場分裂が理論計算から視覚的に理解できることは、大きな特徴であり有用な指標であると思慮する。

ここで、本博士研究の題目である遷移金属のドープ効果に立ち返って、遷移金属のドープ効果（配位子場分裂をより大きくする効果）について考察すると、ドープ効果は式 (7-2) の遷移金属の順列に従うことが明らかとなった。つまり、遷移金属のドープ効果は遷移金属の原子番号が増加するに従って大きくなる傾向を示した。この事実が示す内容は以下に考察された。今回の 6 配位遷移金属錯体において、配位子場分裂が生じている原因は、中心に

位置する遷移金属イオンと周囲の6配位した配位子との波動関数の位相が合うためである。この時、原子番号が増加した遷移金属においては、5d軌道という、3dや4d軌道よりも波動関数の広がりが大きく、配位子との相互作用をより大きくする要因に従って、配位子場分裂が大きくなる結果が示された。よって、遷移金属の最外殻のd軌道のエネルギー準位もさることながら、最外殻のd軌道の波動関数の広がりという要素が配位子場分裂の大きさ（遷移金属のドープ効果の大きさ）に影響を与えている。別の表現をすると、遷移金属のドープ効果を引き起こす際に、見るべき内容の重要性は、（1）遷移金属の最外殻軌道であるd軌道と周囲に配位された物質との間で波動関数の位相が合うのか合わないのか、（2）ドープ遷移金属中のd軌道や配位された物質の波動関数の広がり大きいのか小さいのか、（3）遷移金属の最外殻軌道であるd軌道と周囲に配位された物質のエネルギー準位に関して、それぞれ参照すべき要素が格付けされると考察された。そしてこの内容は、金属錯体のみならず、金属酸化物、金属超原子、金属へのそれぞれ異なる金属化合物に対しても、遷移金属のドープ効果を議論する上で同様に当てはまる事実であることを明らかにしたと思慮する。

7.3.4 まとめ

本研究では、6配位8面体構造の金属錯体を対象とし、遷移金属と配位子の組み合わせに関する配位子場分裂の変化について紹介した。今までにCSDにて構造が報告されている金属錯体を対象として、配位子29種類、遷移金属17種類を用い、配位子場分裂のエネルギー分裂の大きさから構成される3つのパラメーターを2次元の系列で表現するために、配位子場分裂の大きさを色彩によって表現した。その結果、実験結果で報告されている槌田の分光化学系列に即した配位子場分裂の大きさを視覚的に感覚的に捉えることが可能となった。そのため、未だ合成されていない金属錯体についての配位子場分裂の大きさを把握する上で重要な指標を作成できたと考察する。

また、本博士研究の題目である遷移金属のドープ効果に立ち返って、遷移金属のドープ効果（配位子場分裂をより大きくする効果）について考察すると、ドープ効果は遷移金属の原子番号が増加するに従って大きくなることが明らかとなった。これらの結果から、遷移金属のドープ効果を引き起こす際に、見るべき内容の重要性は、（1）遷移金属の最外殻軌道であるd軌道と周囲に配位された物質との間で波動関数の位相が合うのか合わないのか、（2）ドープ遷移金属中のd軌道や配位された物質の波動関数の広がり大きいのか小さいのか、（3）遷移金属の最外殻軌道であるd軌道と周囲に配位された物質のエネルギー準位に関して、それぞれ参照すべきだと考察された。以上から、本研究では、金属錯体を題材として、遷移金属が及ぼすドープ効果を明示できたと考える。

第八章 総まとめ

本博士研究の目的は、遷移金属イオンの d 軌道に着目することで、遷移金属のドーピング効果を解明することであり、金属酸化物や金属超原子、金属、金属錯体といった種々の金属化合物をターゲットとして、遷移金属イオンの d 軌道が及ぼす影響に関して電子論的な立場と熱力学的な視点から説明した。

金属酸化物である酸化セリウムへの遷移金属のドーピング効果に関する研究に関しては、新潟大学の児玉グループとの共同研究に位置付けられ、遷移金属をドーピングした酸化セリウムの熱反応効率や水素発生量が向上する理由を理論的な立場から明らかにすることを目的とした。そして、酸化セリウムへの遷移金属ドーピングの効果による影響を電子状態（マイクロレベル）と熱力学（マクロレベル）の2つの視点から確認し、熱反応効率が向上する原因を特定した。

まず、DV-X α 分子軌道法を使用して、酸化セリウム中の遷移金属イオンと周囲の酸素イオン間の結合状態（マイクロレベル）に着目することで、遷移金属のドーピング効果に関して考察した。その結果、酸化セリウム中へ遷移金属をドーピングすると遷移金属イオンと酸素イオン間に形成される結合が強くなることが明らかとなった。また、遷移金属の中でも周期表上の5族や6族、7族に分類される遷移金属をドーピングすることによって、ドーピング遷移金属イオンと酸素イオン間の結合が他の遷移金属種よりも強くなることも判明した。そのため、ドーピングした遷移金属イオン中の最外殻軌道の d 軌道と第一近接した酸素イオンの最外殻軌道の 2p 軌道との波動関数の重なりに依存して、ドーピングされた酸化セリウム結晶中の2つのイオン間における結合の強弱が変化すると考察された。

また、遷移金属イオンと酸素イオンとの間で形成される分子軌道が、結合性軌道に分類されるのか、あるいは反結合性軌道に分類されるのかを観察することで、遷移金属ドーピングの効果の考察を深めた。その結果、遷移金属をドーピングした酸化セリウム中での結合状態は、ドーピングした遷移金属イオンの 3d 軌道が結合を弱める反結合性軌道成分に対応し、遷移金属イオン周囲の酸素イオンの 2p 軌道が結合を強める結合性軌道成分に対応していることが判明した。また、酸化セリウムの結晶構造を安定化させるドーピングセリアに関しては、熱反応中に結晶構造が崩れない、二段階熱反応のサイクル性を向上させ、水素発生材料として機能することが予想された。

次に、酸化セリウムへの遷移金属ドーピング効果に関して、熱力学的な視点から考察した。熱力学パラメーターであるエントロピーに関して言及すると、従来の論文報告では配置エントロピーを用いた説明がなされていたが、本研究では水素発生材料において従来の論文では報告されていない振動エントロピーを用いた考察を行った。まず、配置エントロピー ($S_{\text{配置}}$) と振動エントロピー ($\Delta S_{\text{振動}}$: ドーピングありとドーピングなしのそれぞれの振動エントロピー差) を算出した。この時、酸化セリウム中に遷移金属を 3.125 % ドーピングした配置エントロピーが $S_{\text{配置}} \doteq 1.1562$ (J/K/mol) となり、遷移金属 (Mn, Fe, Co, Ni) を 3.125 % ドーピング

した場合の振動エントロピー ($\Delta S_{\text{振動}}$) は、0.844 ~ 1.669 (J/K/mol) であることが判明した。この結果から、 $S_{\text{配置}} \sim \Delta S_{\text{振動}}$ で同程度の大きさをもつことが示された。ただし、配置エントロピーの概念では説明が難しい、遷移金属の種類や温度変化が反映されたエントロピーの算出が可能となったため、振動エントロピーを考慮する必要性が示された。

そして、振動エントロピーを用いたギブスの自由エネルギー (G) を算出することで、ドーブなしの酸化セリウムと Mn をドーブした酸化セリウム (3.125%ドーブ) を対象とした、酸素欠陥を伴う熱反応の反応進行温度の推定を行った。その結果、 $\Delta G < 0$ となり熱反応が自発的に進行すると推定された温度は、ドーブなしの酸化セリウムで 1600 ~ 1700 K、Mn をドーブした酸化セリウムでは、500 ~ 600 K だと算出された。そのため、Mn ドーブによって、より低い温度環境で酸素欠陥を伴う反応が進行することが明示され、Mn をドーブすることによる熱反応の効率が向上する実験事実に合う結果を示した。

また、マイクロレベルとマクロレベルの両方の視点を鑑みた際に、遷移金属ドーブによってエントロピーが大きくなる原因として、イオン結合間の強弱が大きく関係していると考えられた。遷移金属ドーブによって、セリウムイオンと酸素イオンからなる一様な結合状態が大きく変化し、セリアにおける結合状態の強弱が明瞭となったため、セリア中の結合状態を一種の状態数と見るならば、遷移金属のドーブ操作は結合状態の状態数を増加させる要因となり、エントロピー効果を助長させたと考察された。そのため、遷移金属ドーブによって、イオン間 (ドーブ金属イオンと酸素イオン間) の結合度合いの変化というマイクロな領域の事象が、エントロピー効果の増大というマクロな領域の事象に影響を与えたと考察された。

また、エンタルピーの計算を通して酸化セリウム結晶の安定性に関する考察も行った。同じドーブ量の場合、ドーブした遷移金属が異なる配置をとることが想定されたためである。計算結果から、同量の遷移金属ドーブ時に、結晶構造が安定化するのには、遷移金属同士の配置が近くなる場合であり、ドーブした遷移金属の Magnetic moment がより小さくなる金属配置となることが明らかとなった。

さらに、酸素欠陥の配置が異なる場合の各酸化セリウムのエンタルピーを確認することで、酸素欠陥時の安定化に差異があることが判明した。遷移金属をドーブした酸化セリウムとドーブなしの酸化セリウムを比較すると、ドーブなしの酸化セリウムでは、酸素イオンの欠陥位置が酸化セリウム構造中で距離が離れているような場合に結晶構造が安定化する一方で、遷移金属の Mn をドーブした場合には、Mn イオン周りの酸素イオンが脱離した場合に結晶構造が安定化していた。この時、面指数 $\langle 111 \rangle$ 上の酸素イオンの欠陥に着目すると、 CeO_2 構造から Ce_2O_3 構造への構造変化が生じやすいのはピュアセリアだと結論付けられた。粉末 X 線構造解析の回折パターンの実験結果でも、 CeO_2 構造から Ce_2O_3 構造への構造変化が確認されており、酸素欠陥の配置エンタルピーの違いを観察することによって、熱反応の反応過程の一端を明らかにした【Gokon_1 2015, Gokon_2 2015, Richard 2016】。

最後に、酸素欠陥ありとなしの遷移金属をドーブした酸化セリウムの各エンタルピー値から、TR 反応 (酸素脱離反応：熱還元反応) と WD 反応 (水分解反応：熱酸化反応) 時の

熱反応に要するエンタルピーの変化量を示した。実験結果と計算結果を比較した際に【Gokon_1 2015】、1段階目の反応である TR 反応時は、吸熱量が少ない遷移金属ドーピングセリアにおいて熱反応が進行しやすく、2段階目の WD 反応では、より多くの水素を発生させることを目的とすると、WD 反応時の発熱量は少なすぎることもなく、多すぎることもない遷移金属ドーピングセリアである必要性が考察された。また、この適切な発熱量となる遷移金属ドーピングセリアは、12.50%の Mn や Fe、Co をドーピングしたセリアの場合で、 -19.0 (kJ/mol) から -39.0 (kJ/mol) 程度の発熱量を有する場合だと考察された。

また、TR 時のエントロピーの値に関して、計算値と実験値との比較を行ったところ、ドーピングなしの酸化セリウムが 1805.4 (K) にて 0.0500 mol の酸素発生時に、43.1 (kJ/mol) (0.0625 mol 換算で 53.9 (kJ/mol)) の吸熱反応であることが報告されている【Scheffe 2012】。0.0625 mol の酸素発生を想定した、ドーピングなしの酸化セリウムにおける 1800 (K) 時において、TR 反応時の吸熱量は 89.2 (kJ/mol) と算出された。そのため、35.3 (kJ/mol) の誤差が生じていることが導出された。ただし、この誤差を考慮しても、この他の研究で様々な遷移金属をドーピングしたセリアにおける熱力学特性は少なく、実験値と比較する際にエンタルピー変化の指標の 1 つになると考えた。

以上の研究から、酸化セリウムへの遷移金属のドーピングによって電子状態 (マイクロレベル) と熱力学特性 (マクロレベル) の変化に関する考察を行うとともに、遷移金属ドーピングによって、熱反応が高効率化する理由や熱化学反応中の反応過程について実験事実を交えながら説明した。

そして、金属酸化物以外の金属化合物 (金属超原子、金属、金属錯体) に対して、遷移金属をドーピングした際の影響についても議論を行った。酸化セリウムへの金属ドーピング効果との関連については、ドーピングした遷移金属周りの環境が異なるだけで、遷移金属イオンの d 軌道上の電子が物性に与える影響を観察するという点で、本研究の目的である遷移金属ドーピング効果を多角的に議論することができるためである。

金属超原子へ遷移金属をドーピングした $M@Ga_{12}$ クラスターでは、遷移金属原子をドーピングしても超原子軌道のエネルギー準位に周期的な変化は生じないことが示された。つまり、金属超原子のように金属クラスター全体で一つの軌道 (超原子軌道) を形成するジェリウムモデル中へ遷移金属をドーピングしたとしても、ドーピングした遷移金属の d 軌道と超原子軌道との間の相互作用は小さいことが示唆された。これは、ドーピングした遷移金属の効果が発現するのは、遷移金属がドーピングされた位置の周囲に d 軌道の位相と合うような他の軌道が必要であると考察した。

BCC 構造を有する Fe_{27} クラスター中へ遷移金属原子 (M) をドーピングした $M@Fe_{26}$ クラスター (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) では、ドーピングした遷移金属周りの結合強弱が変化し、BCC 構造の安定性が変化することが明らかとなった。具体的には、V や Cr をドーピングした場合は BCC 構造が安定化し、Ti や Ni、Cu をドーピングした場合は BCC 構造が不安定化することが明らかとなった。また、遷移金属原子中の 3d 軌道が反結合性軌道成分に寄与

する一方で、ドーブした遷移金属に隣接する Fe 原子の 3d 軌道が結合性軌道成分に寄与していることが確認された。この結果は、酸化セリウムにおける遷移金属のドーブ効果の内容と対応しており、異なる 2 つの金属化合物中の電子状態が類似する理由として、ドーブした遷移金属周りの配位位置に依存した結果であると結論付けられた。そのため、遷移金属のドーブの効果は、ドーブした遷移金属の周囲の配位位置に由来し発現すると考えられた。

6 配位金属錯体では、遷移金属イオンと配位子の組み合わせによる配位子場分裂の変化について紹介した。CSD にて構造が報告されている金属錯体を対象として、配位子 29 種類、遷移金属 17 種類、配位子場分裂のエネルギー分裂の大きさから構成される 3 つのパラメータを 2 次元の系列で表現した。その結果、実験結果で報告されている槌田の分光系列に即した配位子場分裂の大きさを視覚的に感覚的に捉えることが可能となり、遷移金属のドーブ効果は遷移金属の原子番号が増加するに従って大きくなる傾向を示した。配位子場分裂の原因は、遷移金属イオンと周囲の 6 配位した配位子における各々の波動関数の位相が合うことにあり、原子番号が大きい遷移金属においては、5d 軌道という 3d や 4d 軌道よりも波動関数の広がりが大きく、配位子との相互作用がより大きくなるため、配位子場分裂が大きくなると考察された。

また、本博士研究の題目である遷移金属のドーブ効果に立ち返って、金属酸化物、金属超原子、金属、金属錯体のすべての金属化合物において共通する内容として、

(1) 遷移金属イオンの最外殻軌道である d 軌道と周囲に配位された物質との間で波動関数の位相が合うのか合わないのか、

(2) ドーブされた遷移金属イオン中の d 軌道や配位物質の波動関数の広がり大きいのか小さいのか、

(3) 遷移金属イオンの最外殻軌道である d 軌道と周囲に配位された物質のエネルギー準位がどの程度の大きさなのか、

以上、3 点の評価項目を順番に参照することで、遷移金属をドーブした際の物性の変化を説明できることを見出した。よって、本研究では遷移金属が及ぼすドーブ効果を明示できたと考える。

以上、本博士研究では、金属化合物への遷移金属のドーブ効果に関して、遷移金属イオンの d 軌道が及ぼす影響を明らかにし、実験で確かめられた遷移金属のドーブ効果を理論的に説明できることを見出した。

参考文献

- 【Abdin 2021】 Abdin, Z., Tang, C., Liu, Y., & Catchpole, K., "Large-scale stationary hydrogen storage via liquid organic hydrogen carriers." *Iscience*, **24**(9), 102966, 2021.
- 【Abe 2019】 Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., & Popoola, O. M., "Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation." *International journal of hydrogen energy*. **44**(29), 15072-15086, 2019.
- 【Achkari 2020】 Achkari, O., & El Fadar, A., "Latest developments on TES and CSP technologies—Energy and environmental issues, applications and research trends." *Applied Thermal Engineering*, **167**, 114806, 2020.
- 【Adachi 1978】 Adachi, H., Tsukada, M. & Satoko, C., "Discrete variational $X\alpha$ cluster calculations. I. Application to metal clusters." *Journal of the Physical Society of Japan*, **45**, 875–883, 1978.
- 【Adachi 1979】 Adachi, H., Shiokawa, S., Tsukada, M., Satoko, C. & Sugano, S., "Discrete variational $X\alpha$ cluster calculations. III. Application to transition metal complexes." *Journal of the Physical Society of Japan*, **47**, 1528–1537, 1979.
- 【Adachi 1980】 Adachi, H. & Taniguchi, K., "Discrete variational $X\alpha$ cluster calculations. IV. Application to x-ray emission study." *Journal of the Physical Society of Japan*, **49**, 1944–1953, 1980.
- 【Adachi 2005】 Adachi, H., Mukoyama, T. & Kawai, J., "Te DV- $X\alpha$ Method for Design and Characterization of Materials, in Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science." *Springer Series in Materials Science* (ISBN 978-3540312970), **84**, 2005.
- 【Adachi 2017】 Adachi, H., "量子材料化学の基礎" 2017. (ISBN 978-4782707661)
- 【Allen 2002】 Allen, F. H., "The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising." *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **58**(3), 380-388, 2002.
- 【Ashikaga 2021】 Ashikaga, M., Yamaguchi, M., Ogino, T., Horikawa, A., & Aoki, S., "Development of 1MW Class Hydrogen Gas Turbine Cogeneration System and Demonstration of Supplying Heat and Power in City Area." *International Conference on Power Engineering-2021(ICOPE-2021)*, 2021.
- 【Bella 2022】 Di Bella, G., Flanagan, M. J., Foda, K., Maslova, S., Pienkowski, A., Stuermer, M., & Toscani, F. G., "Natural Gas in Europe: The Potential Impact of Disruptions to Supply." *IMF Working Papers*, **2022**(145), 2022.
- 【Bergeron_1 2004】 Bergeron, D. E., Castleman Jr, A. W., Morisato, T., & Khanna, S. N., "Formation of $Al_{13}I^-$: Evidence for the superhalogen character of Al_{13} ." *Science*, **304**(5667), 84-87, 2004.
- 【Bergeron_2 2005】 Bergeron, D. E., Roach, P. J., Castleman Jr, A. W., Jones, N. O., & Khanna, S. N., "Al cluster superatoms as halogens in polyhalides and as alkaline earths in iodide salts." *Science*, **307**(5707), 231-235, 2005.
- 【Born 1955】 Born, M., Huang, K., & Lax, M., "Dynamical theory of crystal lattices." *American Journal of Physics*, **23**(7), 474-474, 1955.
- 【Brack 1993】 Brack, M., "The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches." *Reviews of modern physics*, **65**(3), 677, 1993.
- 【Burton 2021】 Burton, N. A., Padilla, R. V., Rose, A., & Habibullah, H., "Increasing the efficiency of hydrogen production from solar powered water electrolysis." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **135**, 110255, 2021.
- 【Calderon 2015】 Calderon, C. E., Plata, J. J., Toher, C., Oses, C., Levy, O., Fornari, M., Natan, A., Mehl, M. J., Hart, G., Buongiorno, N. M., & Curtarolo, S., "The AFLOW standard for high-throughput materials science calculations." *Computational Materials Science*, **108**, 233-238, 2015.
- 【Casas 2000】 Casas, J. S., Garcia-Tasende, M. S., & Sordo, J., "Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review." *Coordination Chemistry Reviews*, **209**, 1, 197-261, 2000.
- 【Centobelli 2018】 Centobelli, P., Cerchione, R., & Esposito, E., "Environmental sustainability and energy-efficient supply chain management: A review of research trends and proposed guidelines." *Energies*, **11**(2), 275, 2018.

- 【Chen 2017】 Chen, S., Takata, T., & Domen, K., "Particulate photocatalysts for overall water splitting." *Nature Reviews Materials*, **2**(10), 1-17, 2017.
- 【Chi 2018】 Chi, J., & Yu, H., "Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production." *Chinese Journal of Catalysis*, **39**(3), 390-394, 2018.
- 【Cotton_1 1994】 Cotton, F. A., Wilkinson, G., & Gaus, P. L., "Basic Inorganic Chemistry." 3rd Ed., 1994. (ISBN-13 978-04711505327)
- 【Cotton_2 1999】 Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., & Bochmann, M., "Advance Inorganic Chemistry.", 6th Ed., 1999. (ISBN 978-0471199571)
- 【Cristinel 2010】 Mortici, C., "Ramanujan formula for the generalized Stirling approximation." *Applied mathematics and computation*, **217**(6), 2579-2585, 2010.
- 【Ding 2018】 Ding, X., Zhang, L., Wang, Y., Liu, A., & Gao, Y., "Design of photoanode-based dye-sensitized photoelectrochemical cells assembling with transition metal complexes for visible light-induced water splitting." *Coordination Chemistry Reviews*, **357**, 130-143, 2018.
- 【Dove 1993】 Dove, M. T., "Introduction to lattice dynamics." *Cambridge university press*, 1993. (ISBN 978-0511619885)
- 【Emery 2016】 Emery, A. A., Saal, J. E., Kirklin, S., Hegde, V. I., & Wolverton, C., "High-throughput computational screening of perovskites for thermochemical water splitting applications." *Chemistry of Materials*, **28**(16), 5621-5634, 2016.
- 【Energy 2022】 Monthly Energy Review_The U.S. Energy Information Administration (EIA) collects_ (<https://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/index.php>).
- 【Fernández 2019】 Fernández, A. G., Gomez-Vidal, J., Oró, E., Kruiženga, A., Solé, A., & Cabeza, L. F., "Mainstreaming commercial CSP systems: A technology review." *Renewable energy*, **140**, 152-176, 2019.
- 【Fouquet 2012】 Fouquet, R., & Pearson, P. J., "Past and prospective energy transitions: Insights from history." *Energy policy*, **50**, 1-7, 2012.
- 【Fujishima 1972】 Fujishima, A., & Honda, K., "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." *Nature*, **238**(5358), 37-38, 1972.
- 【Gibbs 1878】 Gibbs, J. W., "On the equilibrium of heterogeneous substances." *American Journal of Science*, **3**(96), 441-458, 1878.
- 【Gokon_1 2015】 Gokon, N., Suda, T., & Kodama, T., "Thermochemical reactivity of 5–15 mol% Fe, Co, Ni, Mn-doped cerium oxides in two-step water-splitting cycle for solar hydrogen production." *Thermochimica Acta*, **617**, 179-190, 2015.
- 【Gokon_2 2015】 Gokon, N., Suda, T., & Kodama, T., "Oxygen and hydrogen productivities and repeatable reactivity of 30-mol%-Fe-, Co-, Ni-, Mn-doped CeO_{2-δ} for thermochemical two-step water-splitting cycle." *Energy*, **90**, 1280-1289, 2015.
- 【Guan 2022】 Guan, J., Pal, T., Kamiya, K., Fukui, N., Maeda, H., Sato, T., Suzuki, H., Tomita, O., Nishihara, H., Abe, R., & Sakamoto, R., "Two-Dimensional Metal–Organic Framework Acts as a Hydrogen Evolution Cocatalyst for Overall Photocatalytic Water Splitting." *ACS Catalysis*, **12**(7), 3881-3889, 2022.
- 【Hafner 2008】 Hafner, J., "Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond." *Journal of computational chemistry*, **29**(13), 2044-2078, 2008.
- 【Hartree_1 1928】 Hartree, D. R., "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods." *In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge university press*, **24**(1), 89-11, 1928.
- 【Hartree_2 1928】 Hartree, D. R., "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion." *In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge University Press*, **24**(1), 111-132, 1928.
- 【Heer 1993】 De Heer, W. A., "The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models." *Reviews of Modern Physics*, **65**(3), 611, 1993.
- 【Hohenberg 1964】 Hohenberg, P. & Kohn, W., "Inhomogeneous electron gas." *Physical Review*, **136**(3B), B864, 1964.

- 【Holladay 2009】 Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y., "An overview of hydrogen production technologies." *Catalysis today*, **139**(4), 244-260, 2009.
- 【Horiuchi 2012】 Horiuchi, Y., Toyao, T., Saito, M., Mochizuki, K., Iwata, M., Higashimura, H., Anpo, M., & Matsuoka, M. Visible-light-promoted photocatalytic hydrogen production by using an amino-functionalized Ti (IV) metal-organic framework. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**(39), 20848-20853, 2012.
- 【IEA】 IEA – International Energy Agency, World Balance Database. (available at <https://www.iea.org/sankey/#?c=World&s=Balance>)
- 【Ishii 2009】 Ishii, T., Tsuboi, S., Sakane, G., Yamashita, M., & Breedlove, B. K., "Universal spectrochemical series of six-coordinate octahedral metal complexes for modifying the ligand field splitting." *Dalton Transactions*, **4**, 680-687, 2009.
- 【Islam 2018】 Islam, M. T., Huda, N., Abdullah, A. B., & Saidur, R., "A comprehensive review of state-of-the-art concentrating solar power (CSP) technologies: Current status and research trends." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **91**, 987-1018, 2018.
- 【Jaryal 2020】 Jaryal, R., Kumar, R., & Khullar, S., "Mixed metal-metal organic frameworks (MM-MOFs) and their use as efficient photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting reactions." *Coordination Chemistry Reviews*, **464**, 214542, 2020.
- 【Jette 1935】 Jette, E. R., & Foote, F., "Precision determination of lattice constants." *Journal of Chemical Physics*, **3**(10), 605 - 616, 1935.
- 【Joya 2013】 Joya, K. S., Joya, Y. F., Ocakoglu, K., & van de Krol, R., "Water-splitting catalysis and solar fuel devices: artificial leaves on the move." *Angewandte Chemie International Edition*, **52**(40), 10426-10437, 2013.
- 【Kakoulaki 2021】 Kakoulaki, G., Kougias, I., Taylor, N., Dolci, F., Moya, J., & Jäger-Waldau, A., "Green hydrogen in Europe—A regional assessment: Substituting existing production with electrolysis powered by renewables." *Energy Conversion and Management*, **228**, 113649, 2021.
- 【Kannan 2016】 Kannan, N., & Vakeesan, D., "Solar energy for future world:A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **62**, 1092-1105, 2016.
- 【Kirkwood 1961】 Kirkwood, J. G., & Oppenheim, I., "Chemical thermodynamics." McGraw-Hill, 1961.
- 【Knight 1984】 Knight, W. D., Clemenger, K., de Heer, W. A., Saunders, W. A., Chou, M. Y., & Cohen, M. L., "Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters." *Physical review letters*, **52**, 2141–2143, 1984.
- 【Kobayashi 2018】 Kobayashi, S., Nakazawa, K., Osada, N., Yoshino, M., Kameda, T., & Yamada, M., "DEVELOPMENT OF SOEC STACK FOR HYDROGEN PRODUCTION." *In Grand Renewable Energy proceedings Japan council for Renewable Energy*, **2018**, 223, 2018.
- 【Kodama 2007】 Kodama, T., & Gokon, N., "Thermochemical cycles for high-temperature solar hydrogen production." *Chemical reviews*, **107**(10), 4048-4077, 2007.
- 【Kohn 1965】 Kohn, W. & Sham, L. J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical Review*, **140**, A1133, 1965.
- 【Kresse 1993】 Kresse, G., & Hafner, J. J. P. R. B., "Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals." *Physical Review B*, **48**(17), 13115, 1993.
- 【Kresse 1994】 Kresse, G., & Hafner, J., "Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements." *Journal of Physics: Condensed Matter*, **6**(40), 8245, 1994.
- 【Kresse 1999】 Kresse, G., & Joubert, D., "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method." *Physical Review B*, **59**(3), 1758, 1999.
- 【Kresse_1 1996】 Kresse, G., & Furthmüller, J., "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set." *Computational materials science*, **6**(1), 15-50, 1996.
- 【Kresse_2 1996】 Kresse, G., & Furthmüller, J., "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set." *Physical review B*, **54**(16), 11169, 1996.

- 【Kumar 2019】 Kumar, S. S., & Himabindu, V., "Hydrogen production by PEM water electrolysis—A review." *Materials Science for Energy Technologies*, **2**(3), 442-454, 2019.
- 【Laguna-Bercero 2012】 Laguna-Bercero, M. A., "Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review." *Journal of Power sources*, **203**, 4-16, 2012.
- 【Leonard 2018】 Leonard, K., Okuyama, Y., Takamura, Y., Lee, Y. S., Miyazaki, K., Ivanova, M. E., Meulenberg, W. A., & Matsumoto, H., "Efficient intermediate-temperature steam electrolysis with Y: SrZrO₃-SrCeO₃ and Y: BaZrO₃-BaCeO₃ proton conducting perovskites." *Journal of Materials Chemistry A*, **6**(39), 19113-19124, 2018.
- 【Leuchtner 1989】 Leuchtner, R. E., Harms, A. C., & Castleman Jr, A. W., "Thermal Metal Cluster Anion Reactions - Behavior of Aluminum Clusters with Oxygen." *The Journal of chemical physics*, **91**, 2753-2754, 1989.
- 【Leung 2008】 Leung, M. K., Ni, M., & Leung, D. Y., "Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)." *International journal of hydrogen energy*, **33**(9), 2337-2354, 2008.
- 【Li 2022】 Li, Q., Lin, X., Luo, Q., Chen, Y., Wang, J., Jiang, B., & Pan, F., "Kinetics of the hydrogen absorption and desorption processes of hydrogen storage alloys: A review." *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, **29**(1), 32-48, 2022.
- 【Lin 2012】 Lin, J. B., Xue, W., Wang, B. Y., Tao, J., Zhang, W. X., Zhang, J. P., & Chen, X. M., "Chemical/physical pressure tunable spin-transition temperature and hysteresis in a two-step spin crossover porous coordination framework." *Inorganic Chemistry*, **51**(17), 9423-9430, 2012
- 【Lugar 1999】 Lugar, R. G., & Woolsey, R. J., "The new petroleum." *Foreign Affairs*. **78**(1), 88-102, 1999.
- 【Luo 2013】 Luo, Z., Grover, C. J., Reber, A. C., Khanna, S. N., & Castleman Jr, A. W., "Probing the Magic Numbers of Aluminum-Magnesium Cluster Anions and Their Reactivity toward Oxygen." *Journal of the American Chemical Society*, **135**(11), 4307-4313, 2013.
- 【Luo 2014】 Luo, Z., & Castleman, A. W., "Special and general superatoms." *Accounts of Chemical Research*, **47**(10), 2931-2940, 2014
- 【Makepeace 2019】 Makepeace, J. W., He, T., Weidenthaler, C., Jensen, T. R., Chang, F., Vegge, T., Ngene, P., Kojima, Y., Jongh, P. E., Chen, P., & David, W. I. F., "Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high-density hydrogen storage: Recent progress." *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**(15), 7746-7767, 2019.
- 【Mao 2020】 Mao, Y., Gao, Y., Dong, W., Wu, H., Song, Z., Zhao, X., Sun, J., & Wang, W., "Hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on metal oxide—A review." *Applied energy*, **267**, 114860, 2020.
- 【Marbán 2007】 Marbán, G., & Valdés-Solís, T., "Towards the hydrogen economy?" *International journal of hydrogen energy*, **32**(12), 1625-1637, 2007.
- 【Marchi 2017】 Marchi, B., & Zaroni, S., "Supply chain management for improved energy efficiency: Review and opportunities." *Energies*, **10**(10), 1618, 2017.
- 【Marques 2021】 Marques, F., Balcerzak, M., Winkelmann, F., Zepon, G., & Felderhoff, M., "Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage." *Energy & Environmental Science*, **14**(10), 5191-5227, 2021.
- 【Mehrabani 2020】 Mehrabani, S., Bikas, R., Zand, Z., Mousazade, Y., Allakhverdiev, S. I., & Najafpour, M. M., "Water splitting by a pentanuclear iron complex." *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**(35), 17434-17443, 2020.
- 【Mitsushita 2017】 Mitsushita, S., & Fujita, S., "1. 水電解による水素製造の現状と展望." *Electrochemistry*, **85**(1), 28-33, 2017.
- 【Momma 2011】 Momma, K., & Izumi, F., "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data." *Journal of applied crystallography*, **44**(6), 1272-1276, 2011.
- 【Muhich 2016】 Muhich, C. L., Ehrhart, B. D., Al-Shankiti, I., Ward, B. J., Musgrave, C. B., & Weimer, A. W., "A review and perspective of efficient hydrogen generation via

solar thermal water splitting." *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, **5**(3), 261-287, 2016.

- 【Muller 2012】 Muller, R. A., "Energy for future presidents: the science behind the headlines." 2012. (ISBN 978-0393345100)
- 【Mulliken 1962】 Mulliken, R. S., "Criteria for the construction of good self-consistent-field molecular orbital wave functions, and the significance of ICAO-MO population analysis." *The Journal of Chemical Physics*, **36**(12), 3428-3439, 1962.
- 【Mulliken_1 1955】 Mulliken, R. S., "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I." *The Journal of Chemical Physics*, **23**(10), 1833-1840, 1955.
- 【Mulliken_2 1955】 Mulliken, R. S., "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies." *The Journal of Chemical Physics*, **23**(10), 1841-1846., 1955.
- 【Mulliken_3 1955】 Mulliken, R. S., "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. III. Effects of hybridization on overlap and gross AO populations." *The Journal of Chemical Physics*, **23**(12), 2338-2342, 1955.
- 【Mulliken_4 1955】 Mulliken, R. S., "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. IV. Bonding and antibonding in LCAO and valence-bond theories." *The Journal of Chemical Physics*, **23**(12), 2343-2346, 1955.
- 【Noussan 2020】 Noussan, M., Raimondi, P. P., Scita, R., & Hafner, M., "The role of green and blue hydrogen in the energy transition—A technological and geopolitical perspective." *Sustainability*, **13**(1), 298, 2020.
- 【Owusu 2016】 Owusu, P. A., & Asumadu-Sarkodie, S., "A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation." *Cogent Engineering*, **3**(1), 1167990, 2016.
- 【Pachfule 2016】 He, T., Pachfule, P., Wu, H., Xu, Q., & Chen, P., "Hydrogen carriers." *Nature Reviews Materials*, **1**(12), 1-17, 2016.
- 【Pandiyani 2019】 Pandiyani, A., Uthayakumar, A., Subrayan, R., Cha, S. W., & Krishna Moorthy, S. B., "Review of solid oxide electrolysis cells: a clean energy strategy for hydrogen generation." *Nanomaterials and Energy*, **8**(1), 2-22, 2019.
- 【Paranos 2021】 Kovač, A., Paranos, M., & Marciuš, D., "Hydrogen in energy transition: A review." *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**(16), 10016-10035, 2021.
- 【Richard 2016】 Richard, D., Errico, L. A., & Rentería, M., "Structural properties and the pressure-induced C→A phase transition of lanthanide sesquioxides from DFT and DFT+U calculations." *Journal of Alloys and Compounds*, **664**, 580-589, 2016.
- 【Rost 2015】 Rost, C. M., Sachet, E., Borman, T., Moballegh, A., Dickey, E. C., Hou, D., Jones, D. H., Curtarolo, S., & Maria, J. P., "Entropy-stabilized oxides." *Nature communications*, **6**(1), 1-8, 2015.
- 【Sartbaeva 2009】 Sartbaeva, A., Kuznetsov, V. L., Wells, S. A., & Edwards, P. P., "Hydrogen nexus in a sustainable energy future." *Energy & Environmental Science*, **1**(1), 79-85, 2009.
- 【Sasaki 2013】 Sasaki, Y., Kato, H., & Kudo, A., "[Co (bpy)₃]^{3+/2+} and [Co (phen)₃]^{3+/2+} electron mediators for overall water splitting under sunlight irradiation using Z-scheme photocatalyst system." *Journal of the American Chemical Society*, **135**(14), 5441-5449, 2013.
- 【Satoko 1978】 Satoko, C., Tsukada, M. & Adachi, H., "Discrete variational X α cluster calculations. II. Application to the surface electronic structure of MgO." *Journal of the Physical Society of Japan*, **45**(4), 1333-1340, 1978.
- 【Scheffe 2012】 Scheffe, J. R., & Steinfeld, A., "Thermodynamic analysis of cerium-based oxides for solar thermochemical fuel production." *Energy & Fuels*, **26**(3), 1928-1936, 2012.
- 【Schrödinger 1926】 Schrödinger, E., "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules." *Physical review*, **28**(6), 1049, 1926.
- 【Shang 2010】 Shang, S. L., Wang, Y., Kim, D., & Liu, Z. K., "First-principles thermodynamics from phonon and Debye model: Application to Ni and Ni₃Al." *Computational Materials Science*, **47**(4), 1040-1048, 2010.
- 【Shen 2018】 Sun, Y., Shen, C., Lai, Q., Liu, W., Wang, D. W., & Aguey-Zinsou, K. F., "Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art." *Energy Storage Materials*, **10**, 168-198, 2018.

- 【Shimura 1988】 Shimura, Y., "A quantitative scale of the spectrochemical series for the mixed ligand complexes of d6 metals." *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **61**(3), 693-698, 1988.
- 【Slater 1951】 Slater, J. C., "A Simplification of the Hartree-Fock method." *Physical review*, **81**, 385, 1951.
- 【Stigka 2014】 Stigka, E. K., Paravantis, J. A., & Mihalakakou, G. K., "Social acceptance of renewable energy sources: A review of contingent valuation applications." *Renewable and sustainable energy Reviews*, **32**, 100-106, 2014.
- 【Takano 2018】 Takano, S., Hasegawa, S., Suyama, M., & Tsukuda, T., "Hydride doping of chemically modified gold-based superatoms." *Accounts of Chemical Research*, **51**(12), 3074-3083, 2018.
- 【Thirugnanasambandam 2010】 Thirugnanasambandam, M., Iniyan, S., & Goic, R., "A review of solar thermal technologies." *Renewable and sustainable energy reviews*, **14**(1), 312-322, 2010.
- 【Tian 2013】 Tian, Y., & Zhao, C. Y., "A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications." *Applied energy*, **104**, 538-553, 2013.
- 【Trencher 2019】 Trencher, G., & van der Heijden, J., "Contradictory but also complementary: National and local imaginaries in Japan and Fukushima around transitions to hydrogen and renewables." *Energy Research & Social Science*, **49**, 209-218, 2019.
- 【Tsuchida_1 1938】 Tsuchida, R., "Absorption spectra of co-ordination compounds. I." *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **13**(5), 388-400, 1938.
- 【Tsuchida_2 1938】 Tsuchida, R., "Absorption spectra of co-ordination compounds. II." *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **13**(6), 436-450, 1938.
- 【Tsuchida_3 1938】 Tsuchida, R., & Kobayashi, M., "Absorption spectra of co-ordination compounds. iii. special bands of chromium complexes." *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **13**(7), 471-480, 1938.
- 【Valentin 2016】 Valenti, G., "Hydrogen liquefaction and liquid hydrogen storage." *In Compendium of hydrogen energy*, **2**, 27-51, 2016.
- 【Wang 2014】 Wang, M., Wang, Z., Gong, X., & Guo, Z., "The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production—A review." *Renewable and sustainable energy reviews*, **29**, 573-588, 2014.
- 【Wnag 2020】 Wang, Y., Li, W., Ma, L., Li, W., & Liu, X., "Degradation of solid oxide electrolysis cells: Phenomena, mechanisms, and emerging mitigation strategies—A review." *Journal of Materials Science & Technology*, **55**, 35-55, 2020.
- 【Yang 2016】 Liu, Y., Yang, Y., Gao, M., & Pan, H., "Tailoring thermodynamics and kinetics for hydrogen storage in complex hydrides towards applications." *The Chemical Record*, **16**(1), 189-204, 2016.
- 【Yin 2021】 Yin, B., & Luo, Z., "Coinage metal clusters: From superatom chemistry to genetic materials." *Coordination Chemistry Reviews*, **429**, 213643, 2021.
- 【Yuan 2011】 Yuan, G., Lu, P., Han, L., Yu, Z., Shen, Y., Zhao, L., & Liu, Y., "Structural and electronic properties of neutral clusters Ga₁₂X (X = C, Si, Ge, Sn, and Pb) and their anions from first principles", *Physica B*, **406**, 3498–3501, 2011.
- 【Zeng 2010】 Zeng, K., & Zhang, D., "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications." *Progress in energy and combustion science*, **36**(3), 307-326, 2010.
- 【Zhang 2013】 Zhang, H. L., Baeyens, J., Degrève, J., & Cacères, G., "Concentrated solar power plants: Review and design methodology." *Renewable and sustainable energy reviews*, **22**, 466-481, 2013.
- 【Zhang 2021】 Zhang, H., Zhang, M., Jia, Y., Geng, L., Yin, B., Li, S., Luo, Z., & Pan, F., "Vanadium cluster neutrals reacting with water: Superatomic features and hydrogen evolution in a fishing mode." *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**(6), 1593-1600, 2021.

謝辞

本博士研究を遂行するにあたり、ご指導して頂きました石井知彦教授に深く御礼を申し上げます。石井教授には、学部時代から、修士課程、そして博士課程を通して、研究者としての心構えや素質について、学術的なご指導もさることながら、教育的なご指導を多く賜る機会を頂戴しました。研究を通して、多くの経験と学びを得られたことは、感謝にたえません。また、共同研究という形で、実証実験等の多くの知見を提供して頂くとともに、自身が一年間の新潟大学への国内留学の許可をお与えして頂きました新潟大学の児玉竜也教授に、この場をお借りして御礼申し上げます。自身の理論研究に際して、必要な計算リソースが不足した際には、研究資金 (JSPS KAKENHI grant 20H00362) を提供して頂いた上、多忙の中であってもご指導して頂きましたこと、誠にありがとうございました。また、新潟への国内留学に際して、不慣れな自分を補佐して頂きました、簗町剛様、児玉研究室の皆様、萩野亜紀子様にご礼申し上げます。昨年まで新潟大学に在籍されていた Cho Hyun Seok 先生にも、Solar PACES 2019 (Deagu) や研究室訪問の際には大変お世話になりました。重ねて御礼申し上げます。

電子状態計算の実行に際しては、DV- $X\alpha$ 分子軌道法の使用を許可して頂きました足立裕彦先生、DV- $X\alpha$ 研究協会の皆様に、感謝の意を申し上げます。そして論文執筆に際しては、坂根弦太先生から多くの助言を頂きました。また、泉富士夫先生、門馬綱一先生が携わった VESTA を本研究に際しては、多々使用させて頂きました。そして、VASP での計算に際しては、千葉貢治様 (株式会社モルシス) に、自身の疑問点を解決して頂くとともに、phonon 計算等の計算も執り行って頂きました。千葉様のご協力の元、本章の第五章、第六章を取りまとめることができましたこと、御礼申し上げます。

また、自身の博士研究の副審査を担当して頂きました、舟橋正浩教授、鶴町徳昭教授には、予備審査に際して、有意義なご意見、ご指摘を投げかけて頂きましたこと、御礼申し上げます。そして、石井研究室の皆様方が優しく接して下さるとともに、自身が博士課程へ進学することを理解して頂いた家族の協力があつたため、研究を遂行する事が出来ました。

皆様、ありがとうございました。