

審査の結果の要旨

氏名 金子 正徳

本論文は「第一原理計算と機械学習に基づくペロブスカイト型酸（窒）化物の構造と電子状態に関する研究」と題し、全6章からなる。本論文では、ペロブスカイト型酸化物および酸窒化物材料に焦点を当て第一原理計算を用いて、原子の配置や化学組成、欠陥、表面構造と電氣的・光学的な物性に関わる電子状態を関連付ける事により、電氣的・光学的機能を有する材料の設計指針を提示している。酸窒化物材料において、機械学習を用いて密度汎関数法では実現が困難なサイズの安定なアニオン配置候補を高速に探索しバンドギャップを予測する手法を提案し、現実系における原子配置の最適化手法を提示している。

第1章は緒言であり、まず、現在の人間社会が抱える化石燃料枯渇などのエネルギー問題から、水素製造技術として水分解光触媒が有望であることを説明している。そこで、水分解光触媒としてよく知られている TiO_2 電極などについて解説している。次に、ペロブスカイト材料について述べ、この物質が電氣的・磁氣的に様々な物性を取りうること、また特に、光触媒や光電極などとして研究されているペロブスカイト型酸化物および酸窒化物に焦点を当て、光触媒を含めた様々なアプリケーションとして有用であることを説明している。ペロブスカイト型化合物は、原子の配置や化学組成など柔軟にとれるため、多様であり物性を幅広く制御できるが、多様ゆえに複数の因子が絡み合い、実験的な測定での物性との関連づけが難しいことを説明している。特にペロブスカイト型酸窒化物においては、O/Nアニオン配置が無数に存在するが、安定なアニオン配置は不明であるという課題について提起しており、これらに対して第一原理計算を用いた研究が有効であると言及している。

第2章では、固体の電子状態の第一原理計算に関する理論と、機械学習の手法を解説している。第一原理計算について、多体の電子状態の方程式であるシュレーディンガー方程式、密度汎関数理論(DFT)を説明し、これら理論計算法の結晶への適応について説明している。機械学習については、与えられたデータセットから物性などの値を予測する際に利用する「教師あり学習」について解説している。機械学習モデルのうち線形回帰および非線形回帰モデルを取り上げ、過学習せず妥当なモデルが得られていることを検証するために利用する手法について説明している。

第3章では、ペロブスカイト型酸化物のうち、導電性をもちつつ赤色に呈色している水分解光触媒 SrNbO_3 に着目し、電子状態や光吸収の観点から、この光触媒材料の光吸収のメカニズムを、また欠陥構造・カチオン置換による光吸収の制御について検討している。光吸収に相当する誘電関数の虚部の計算から、フェルミ準位上のバンドからエネルギーの高

い空軌道へ遷移する光吸収により、実験結果と類似した光学ギャップが生じると予測され、また、欠陥をもつ構造の光学ギャップの計算から、Sr 欠陥や酸素空孔によりフェルミ準位がシフトすることで光学ギャップを調整できることを提案している。一方、カチオン置換をした場合にも同様に光学ギャップが存在することから、カチオン置換した化合物についても類似した光学的性質を示すと予測している。

第 4 章では、水分解光触媒のペロブスカイト酸化物 SrNbO_3 について計算を行い、 d^1 系電子状態のペロブスカイト型酸化物における表面構造と電気的物性・電子状態との関係を議論している。スラブモデルを用いた DFT 計算により、 NbO_2 終端の場合、酸素が吸着した方が安定化し、仕事関数が上昇することが示唆され、このような表面の酸化により、 SrNbO_3 は光学遷移により水分解が可能になると予測している。また酸素が吸着した場合には電気伝導度が低下し、一方、 $\text{NbO}_2\text{-OH}$ 終端とすることで比較的高い仕事関数と電気伝導度を両立し得ることを予測している。

第 5 章では、光電極 SrNbO_2N および光触媒 BaNbO_2N について着目し、ペロブスカイト型酸窒化物の電子状態と安定構造探索について述べている。 $0/\text{N}$ アニオン比による物性の幅広い調節性について、 $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) を用いて異なるアニオン比における電子状態を計算し、 $x=0$ では金属的なバンド構造をとるのに対して、 $x=0.25$ ではフェルミ準位がシフトし $\text{N } 2p$ 軌道によりバンドギャップが縮小することから、 N 原子の量により光吸収や電気伝導度が調整できると予測している。ペロブスカイト型酸窒化物は $0/\text{N}$ の配置が無数に存在し、どのようなアニオン配置が安定か分からないため、密度汎関数法により網羅的に構造最適化するのは困難である。これを解決するために、 BaNbO_2N についてランダムに作成したアニオン配置について DFT 計算を行い、機械学習により全エネルギーおよびバンドギャップを予測する手法を適用し、 BaNbO_2N におけるアニオン配置はシス型 3 次元構造をとると結論している。

第 6 章は結言であり、総括として本論文の結果をまとめ、更なる理論的研究の展望を述べている。

以上のように本論文は、ペロブスカイト型酸化物・酸窒化物材料における原子配置や化学組成、欠陥、表面構造と電気的・光学的な物性に関わる電子状態とを関連付ける事により、電気的・光学的機能を有する材料の設計指針を提示している。加えて、第一原理計算と機械学習を組み合わせることで、現実系材料における原子配置の最適化手法および構造予測の方法論を提示している。本論文で得られた理論的知見は、計算科学による材料設計および化学システム工学に大きく貢献する。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。